

**T E S I S**

**STUDI PENGARUH KOMPOSISI Au-Ag *NANOALLOY* MENGGUNAKAN  
*LASER ABLATION SYNTHESIS IN SOLUTION (LASiS)* TERHADAP  
PENINGKATAN KINERJA *LASER INDUCED BREAKDOWN*  
*SPECTROSCOPY (LIBS)***

**ANDI ANUGRAH CAEZAR TENRIBALI**

**H032 2020 10**



**PROGRAM STUDI MAGISTER FISIKA  
DEPARTEMEN FISIKA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS HASANUDDIN  
MAKASSAR  
2023**

**STUDI PENGARUH KOMPOSISI Au-Ag NANOALLOY MENGGUNAKAN  
LASER ABLATION SYNTHESIS IN SOLUTION (LASiS) TERHADAP  
PENINGKATAN KINERJA LASER INDUCED BREAKDOWN  
SPECTROSCOPY (LIBS)**

**TESIS**

*Diajukan Sebagai Salah Satu Syarat  
Memperoleh Gelar Magister Sains  
pada Program Studi Magister Fisika Departemen Fisika  
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
UNIVERSITAS HASANUDDIN  
Universitas Hasanuddin*

**ANDI ANUGRAH CAEZAR TENRIBALI  
H032 2020 10**

**PROGRAM STUDI MAGISTER FISIKA  
DEPARTEMEN FISIKA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS HASANUDDIN  
MAKASSAR**

**2023**

**LEMBAR PENGESAHAN TESIS**

**STUDI PENGARUH KOMPOSISI Au-Ag *NANOALLOY* MENGGUNAKAN  
LASER ABLATION SYNTHESIS IN SOLUTION (*LASIS*) TERHADAP  
PENINGKATAN KINERJA LASER INDUCED BREAKDOWN  
SPECTROSCOPY (*LIBS*)**

Disusun dan diajukan oleh

**ANDI ANUGRAH CAEZAR TENRIBALI**

**H032 2020 10**

Telah dipertahankan di hadapan Panitia Ujian yang dibentuk dalam rangka penyelesaian studi Program Magister Program Studi Fisika Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Hasanuddin  
Pada tanggal 2022  
Dan dinyatakan telah memenuhi syarat kelulusan



Pembimbing Utama,

Prof. Dr. Dahlang Fahir, M.Si  
NIP. 19750907 200003 1 006

Pembimbing Pendamping,

Dr. Muhandis Shiddiq, M.Sc  
NIP. 19870723 201801 1 001

Ketua Program Studi,

Dr. Ir. Bidayatul Armynah, MT  
NIP. 19630830 18903 2 001

Dekan Fakultas,



Dr. Eng. Amiruddin, M.Si  
NIP. 19720515 199702 1 002

## PERNYATAAN KEASLIAN

Yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Andi Anugrah Caezar Tenribali  
NIM : H032202010  
Program Studi : Fisika  
Jenjang : S2

Menyatakan dengan ini bahwa karya tulisan saya berjudul

**STUDI PENGARUH KOMPOSISI Au-Ag *NANOALLOY* MENGGUNAKAN  
*LASER ABLATION SYNTHESIS IN SOLUTION (LASIS)* TERHADAP  
PENINGKATAN KINERJA *LASER INDUCED BREAKDOWN  
SPECTROSCOPY (LIBS)***

Adalah karya tulisan saya sendiri, bukan merupakan pengambilan alihan tulisan orang lain dan bahwa tesis yang saya tulis ini benar-benar merupakan hasil karya saya sendiri.

Apabila dikemudian hari terbukti atau dapat dibuktikan bahwa sebagian atau keseluruhan isi tesis ini hasil karya orang lain, maka saya bersedia menerima sanksi atas perbuatan tersebut,

Makassar, 06 Desember 2023

Yang Menyatakan



ANDI ANUGRAH CAEZAR TENRIBALI

### Abstrak

**Tujuan** - Telah banyak manipulasi yang dilakukan sebelumnya untuk menguatkan sinyal dari *laser induced breakdown spectroscopy* (LIBS) termasuk baru-baru ini dikembangkan adalah *nanoparticle enhanced LIBS* (NELIBS). Pada penelitian kali ini dilakukan studi NELIBS menggunakan nanopartikel Au, Ag serta AuAg nanoalloy untuk melihat bagaimana kinerja peningkatan NELIBS, khususnya pada penggunaan AuAg nanoalloy. **Material & Metode** - Au dan Ag nanopartikel serta juga AuAg nanoalloy disintesis menggunakan teknik laser ablasi dalam medium liquid, dalam hal ini menggunakan *pure water*. Au dan Ag plat akan di iradiasi menggunakan laser nanosecond Nd:YAG untuk menghasilkan Au dan Ag nanopartikel, lalu dicampurkan dengan perbandingan 3:7, 5:5, dan 7:3 lalu di iradiasi kembali menggunakan laser femtosecond Ti:Sapphire. Nanopartikel dan Nanoalloy yang diperoleh kemudian di karakterisasi menggunakan UV-Vis spektroskopi dan TEM. Uji NELIBS dilakukan pada plat tembaga untuk melihat magnitudo maksimum pada peningkatan sinyal dari penambahan nanopartikel dan nanoalloy dan hasil kinerja dibandingkan dengan hasil standar LIBS. **Hasil** - Nanopartikel Au dan Ag terkonfirmasi terbentuk dengan indikasi warna merah ruby dan kuning menyala serta puncak serapan pada 515 nm dan 407 nm untuk masing-masing. AuAg nanoalloy juga berhasil disintesis dengan indikasi warna yang berbeda dari kedua nanopartikel penyusunnya serta hanya memiliki satu puncak serapan pada 425 nm, 447 nm, dan 482 nm untuk tiap komposisi 3:7, 5:5, dan 7:3 yang menandakan bahwa yang terbentuk merupakan nanoalloy dan bukan struktur core-shell yang juga dibuktikan pada hasil TEM yang berbentuk spherical. Pada Uji NELIBS ditemukan bahwa peningkatan Ag nanopartikel sebesar 5 kali, Au nanopartikel sebesar 8.1 kali, dan AuAg nanoalloy sebesar 6, 6.2, dan 6.7 kali untuk tiap komposisi 3:7, 5:5, dan 7:3. **Kesimpulan** - Peningkatan LIBS melalui metode NELIBS menggunakan AuAg nanoalloy menunjukkan hasil yang lebih besar dari Ag nanopartikel namun tidak lebih tinggi dari Au nanopartikel.

**Kata kunci:** Nanomaterial, Au, Ag, Au-Ag, Nanopartikel, Laser Ablasi, NELIBS.

### Abstract

**Objective** - Many manipulations have been carried out previously to enhance the signal from laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) including the recently developed nanoparticle enhanced LIBS (NELIBS). In this study, a NELIBS study was carried out using Au, Ag and AuAg nanoalloy nanoparticles to see how the performance of NELIBS enhancement was carried out, especially in the use of AuAg nanoalloys. **Material & Method** - Au and Ag nanoparticles as well as AuAg nanoalloy were synthesized using laser ablation technique in liquid medium, in this case using pure water. Au and Ag plates will be irradiated using a nanosecond Nd:YAG laser to produce Au and Ag nanoparticles, then mixed in a ratio of 3:7,5:5, and 7:3 and then irradiated again using a femtosecond Ti:Sapphire laser. The obtained nanoparticles and nanoalloys were then characterized using UV-Vis spectroscopy and TEM. The NELIBS test was carried out on copper plates to see the maximum magnitude of the signal enhancement from the addition of nanoparticles and nanoalloys and the performance results were compared with the standard LIBS results. **Result** - Au and Ag nanoparticles were confirmed to be formed with indications of ruby red and bright yellow colors and absorption peaks at 515 nm and 407 nm for each. AuAg nanoalloy was also successfully synthesized with different color indications from the two constituent nanoparticles and only had one absorption peak at 425 nm, 447 nm, and 482 nm for composition ratio of 3:7,5:5, and 7:3 respectively which indicated that what was formed was a nanoalloy and not a core-shell structure which was also proven in the TEM results which were spherical in shape. In the NELIBS test, it was found that the increase in Ag nanoparticles was 5 times, Au nanoparticles were 8.1 times, and AuAg nanoalloys were 6, 6.2, and 6.7 times for composition ratio of 3:7,5:5, and 7:3 respectively. **Conclusion** - The increase in LIBS through the NELIBS method using AuAg nanoalloys showed higher yields than Ag nanoparticles but not higher than Au nanoparticles.

**Keywords:** Nanomaterial, Au, Ag, Au-Ag, Nanoparticle, Laser Ablation, NELIBS.

## KATA PENGANTAR

Alhamdulillah, segala puji dan syukur penulis panjatkan atas kehadiran Allah SWT yang senantiasa melimpahkan rahmat dan karunia-Nya, sehingga penulis dapat menyelesaikan dengan judul “**STUDI PENGARUH KOMPOSISI Au-Ag NANOALLOY MENGGUNAKAN LASER ABLATION SYNTHESIS IN SOLUTION (LASiS) TERHADAP PENINGKATAN KINERJA LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS)**” sebagai salah satu persyaratan untuk menempuh gelar magister sains.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa tesis ini jauh dari kesempurnaan dan dalam proses penelitian hingga perampungan penulisan tesis banyak kesulitan dan hambatan yang penulis temui. Berkat pertolongan Allah Subhana wata'ala dan bantuan dari berbagai pihak, sehingga penulis dapat menyelesaikan penyusunan tesis ini. Oleh karena itu, dengan penuh kerendahan hati, penulis ingin mengucapkan terima kasih, rasa hormat, dan penghargaan yang sebesar-besarnya kepada:

1. Kedua orang tua, ayah **Drs. Andi Mattingara**, ibu **Dra. Andi Rahmawati SP., MM.**, Adik penulis **drg. Andi Nurul Azizah Tenrilili** serta seluruh keluarga besar, penulis hanturkan terima kasih atas curahan kasih sayang, dorongan do'a, nasihat, motivasi, dan dukungan moril maupun materil. Kalian adalah segalanya bagi penulis.
2. Bapak **Prof. Dr. Dahlang Tahir, M.Si** selaku pembimbing utama penulis dan Bapak **Dr. Muhandis Shiddiq, S.Si. M.Sc.**, selaku pembimbing pertama penulis. Terima kasih atas arahan, nasihat, motivasi yang bermanfaat dalam penyelesaian tesis ini. Serta waktu luang dan kesabaran membimbing penulis dalam menyelesaikan tesis ini.
3. Ibu **Prof. Dr. Paulus Lobo Gareso, M. Sc**, Ibu **Dr. Ir. Bidayatul Armynah, M. T** dan Ibu **Dr. Nurlaela Rauf, M. Sc** sebagai Tim penguji tesis fisika yang telah banyak memberikan masukan dan saran yang membangun untuk kesempurnaan tesis ini.

4. Seluruh **Dosen Departemen Fisika** yang telah memberikan dan mengajarkan ilmunya kepada penulis dan seluruh **Pegawai dan Jajaran Staf FMIPA**. Terima kasih atas bantuannya yang membantu penulis dalam mengurus administrasi selama ini.
5. Seluruh Peneliti dan Research Assistant dalam kelompok peneliti Laser, Pusat Peneliti Fisika Badan Riset dan Inovasi Nasional (P2F- BRIN) yang senantiasa memberikan arahan dan motivasi kepada penulis.
6. Terima kasih kepada “**TEAMUSKETEARS**” saudara-saudara saya, **A. Muh. Yusuf S.Pd.** dan **Andi Fadhil Machmud Al Gazali, S.H** Terima kasih telah mendengar keluh kesah, mendo’akan dan mensupportnya penulis.
7. Terima kasih kepada keluarga besar saya “**AMANDA GENERATION**” terkhusus “**AMANDA GENERATION 2nd**” saudara persepupuan saya terkhusus, **Andi Sayyidatun Ufairah Anto, S.Ak, A. Muh. Yusuf S.Pd., Andi Fadhil Machmud Al Gazali, S.H, Andi Cantika Putri Balkis, S.Farm, Andi Muhammad Farhan, Andi Lutfi Palutturi, Andi Aulia Fajrin,** dan **Andi Sultan Mahmud Pewadjoji,** Terimakasih telah berbagi situasi, keluh kesah, dan mensupportnya penulis.
8. Terkhusus untuk **Ainun Jariah, S.Si., M.Si., Nurul Mutmainnah, S. Si, Fatmawati Sudarman, S.Si, Titin Fatmawati Pannu, S.Pd** dan **Ainun Novianti Zahrah, S.Si** sebagai teman yang menemani penulis baik suka maupun duka selama menempuh penelitian di Pusat Peneliti Fisika Badan Riset dan Inovasi Nasional (P2F- BRIN).
9. Terima kasih kepada **Teman-teman seperjuangan Magister Fisika angkatan 2020(2)** terkhusus **Ainun Jariah, S.Si., M.Si., Ainun Novianti Zahrah, S.Si, Fatmawati Sudarman, S.Si, Nurul Mutmainnah Amal, S.Si, Ida Laila, S.Si., M.Si, Nurul Magfirawati, S.Si, Titin Fatmawati Pannu, S.Pd, Ansar, S.Si,** dan **kak Era Jumiati, S.Si** yang telah menemani penulis baik suka dan duka selama menempuh pendidikan di Departemen Fisika Unhas.

10. Seluruh anggota **Laboratorium Material dan Energi** dan adik-adik **Laboratorium Teori dan Komputasi**, yang menghibur penulisan dalam proses penyelesaian tesis. Terima kasih teman-teman
11. Terima kasih kepada **Teman-teman seperjuangan Pendidikan Profesi Guru Prodi Fisika Gelombang 2 Tahun 2022**. Kepada **Resky Perdana Yanti, S.Si. Gr., Asmarita Sari, S.Si. Gr., Emy Narti Hadis, S.Pd. Gr., Adriani, S.Pd. Gr., Muhammad Kahar, S.Pd. Gr., Muhammad Rasikh Ilmi, B.Ed. Gr., Nurfaida, S.Pd. Gr., Nadira, S.Pd. M.Pd. Gr., Ayu Safitri, B.Ed. Gr., Nursarita, S.Pd. Gr., Nurrahmatullah, S.Pd. M.Pd. Gr., Tedi Sahrin, S.Pd. Gr., Hasrah, S.Pd. Gr., Nur Alyah Afdaliya Bages, S.Pd. Gr., Desi Astika, S.Pd. M.Pd. Gr., Dindi Akhlakul Karimah, B.Ed. Gr., Dian Ariani, S.Pd. Gr., Nurul Qisthi, S.Pd. Gr., Nur Diana, S.Pd. M.Pd. Gr., Dodi Saputra, S.Pd. Gr., Muh. Asrarul Qayyum, S.Pd. Gr., Rafifah Salsabila Suwardi, S.Pd. Gr., Nur Isna Humairah, S.Pd. Gr., Muhajirin Makkawaru Dg.Lewa, S.Pd. Gr., Rosmiati, S.Pd. Gr., Weli Awalia Putri, S.Pd. Gr., Usnul Khatimah, S.Pd. Gr., Olivia Betricha Gare, S.Pd. Gr., Nur Alam Jamaluddin, S.Pd. M.Pd. Gr., Anisfaizurrahmah, S.Pd. Gr. M.Si.**, yang telah menemani penulis baik suka dan duka selama menempuh pendidikan profesi guru di Universitas Negeri Makassar yang berjalan paralel dengan studi penulis di Universitas Hasanuddin. Terimakasih telah membantu penulis untuk banyak belajar mengenai dunia Pendidikan.
12. Terkhusus untuk **Resky Perdana Yanti, S.Si. Gr., Nurfaida, S.Pd. Gr., Nadira, S.Pd. M.Pd. Gr., Ayu Safitri, B.Ed. Gr., Dindi Akhlakul Karimah, B.Ed. Gr.** Serta **Adriani, S.Pd. Gr., Muhammad Rasikh Ilmi, B.Ed. Gr., Nursarita, S.Pd. Gr., Tedi Sahrin, S.Pd. Gr., Nur Diana, S.Pd. M.Pd. Gr.**, sebagai teman di SMADA BATALYON yang menemani penulis baik suka maupun duka serta selalu mensupport penulis selama menempuh perkuliahan serta pelaksanaan PPL di SMAN 2 Makassar hingga penyelesaian studi PPG.

13. Semua pihak yang tidak dapat penulis sebutkan satu persatu, yang telah memberikan kontribusi dalam penyelesaian tesis ini. Semoga karya tulis ini dapat bermanfaat bagi penulis dan para pembacanya,

Akhir kata, penulis mengucapkan terima kasih banyak kepada semua pihak yang telah membantu dan semoga Allah SWT melimpahkan karunia-Nya dalam setiap amal kebaikan dan diberikan balasan. Aamiin.

Makassar, 6 Desember 2023



ANDI ANUGRAH CAEZAR TENRIBALI

## DAFTAR ISI

<b>SAMPUL</b> .....	i
<b>HALAMAN JUDUL</b> .....	ii
<b>HALAMAN PENGESAHAN</b> .....	iii
<b>PERNYATAAN KEASLIAN</b> .....	iv
<b>ABSTRAK</b> .....	v
<b>ABSTRACT</b> .....	vi
<b>KATA PENGANTAR</b> .....	vii
<b>DAFTAR ISI</b> .....	xi
<b>DAFTAR GAMBAR</b> .....	xiii
<b>DAFTAR TABEL</b> .....	xv
<b>BAB I PENDAHULUAN</b> .....	<b>1</b>
I.1 Latar Belakang .....	1
I.2 Rumusan Masalah .....	3
I.3 Tujuan Penelitian.....	3
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA</b> .....	<b>4</b>
II.1 Konsep Dasar .....	4
II.2 Luas Permukaan Nanopartikel.....	4
II.3 Karakteristik Metal Nanopartikel .....	6
II.3.1 Sifat Optik .....	6
II.4 Interaksi Antara Cahaya dan Metal Nanopartikel.....	7
II.4.1 Model Drude pada Interaksi Gelombang Elektromagnet.....	8
II.4.2 <i>Surface Plasmon Resonance (SPR) in Metal</i> .....	9
II.5 <i>Laser Ablation Synthesis in Solution</i> .....	12
II.6 Aplikasi Nanopartikel .....	13
II.6.1 <i>Nanoparticle Enhanced Laser Induced Breakdown Spectroscopy</i> ..	13
<b>BAB III METODOLOGI PENELITIAN</b> .....	<b>17</b>
III.1 <i>Laser System</i> .....	17
III.1.1 <i>Laser Ablation</i> .....	17
III.1.2 <i>Laser Induced Breakdown Spectroscopy</i> .....	17
III.2 Rancangan Penelitian .....	18

III.3 Alat dan Bahan .....	19
III.3.1 Alat Penelitian .....	19
III.3.2 Bahan Penelitian.....	19
III.4 Variabel Penelitian .....	19
III.5 Prosedur Sintesis .....	27
III.5.1 Sintesis Nanopartikel Au dengan Metode Laser Ablasi .....	27
III.5.2 Sintesis Nanopartikel Ag dengan Metode Laser Ablasi .....	27
III.5.3 Sintesis Nanopartikel Au Ag Alloy.....	28
III.6 Instrumen Karakterisasi .....	28
III.6.1 Spektrometer Ultraviolet-Visible (UV-Vis).....	28
III.6.2 <i>Transmission Electron Microscopy</i> (TEM) .....	29
III.7 Prosedur Uji Kinerja LIBS .....	29
III.8 Perangkat Lunak Analisis Data .....	30
III.9 Diagram Alir Penelitian.....	31
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....</b>	<b>32</b>
IV.1 Sintesis Nanopartikel Au-Ag Alloy .....	32
IV.2 Hasil Karakterisasi .....	33
IV.2.1 Karakterisasi <i>Transmission Electron Microscopy</i> (TEM) .....	33
IV.2.2 Karakterisasi UV-Vis.....	35
IV.3 Pengujian <i>nanoparticle enhanced laser induced breakdown spectroscopy</i> (NELIBS) .....	37
<b>BAB V PENUTUP .....</b>	<b>40</b>
V.1 Kesimpulan.....	40
V.2 Saran.....	40
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>41</b>
<b>LAMPIRAN .....</b>	<b>46</b>

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Permukaan <i>Spherical</i> Nanopartikel.....	5
Gambar 2.2 Grafik Luas Permukaan dari Nanopartikel GaAs terhadap ukurannya.....	5
Gambar 2.3 Kebergantungan Sifat Optik Nanopartikel. Hasil TEM (a) Au Nanosphere, (b) Au Nanorods, (c) Au Nanopolyhedral. Tampilan Kebergantungan Warna Koloid Nanopartikel (d) Au-Ag Nanoalloy Akibat penambahan Konsentrasi Au, (e) Au Nanorod Akibat Penambahan Rasio Panjang, (f) Ag Nanopolyhedral Akibat Penambahan Ukuran Lateralnya .....	6
Gambar 2.4 Gerakan Elektron Model Drude .....	8
Gambar 2.5 Fenomena <i>Surface Plasmon Resonance</i> Akibat Pengaruh Gelombang Elektromagnet. ....	10
Gambar 2.6 (a) Interaksi Antara Cahaya dan Metal Nanopartikel ( $\lambda \gg R$ ), (b) Radiasi Partikel Dipolar, (c) Radiasi Partikel Quadrapolar.....	12
Gambar 3.1 Diagram Skematik Sintesis Nanopartikel Menggunakan Metode Laser Ablasi .....	17
Gambar 3.2 Diagram Pengambilan Data Laser Enhanced Breakdown Spectroscopy .....	18
Gambar 3.3 Bagan Alir Penelitian .....	31
Gambar 4.1 Larutan Nanopartikel Au-Ag Alloy dengan variasi rasio komposisi Au:Ag (a) 0:10, (b) 3:7, (c) 5:5, (d) 7:3, dan (e) 10:0.....	33
Gambar 4.2 Struktur morfologi dan persebaran ukuran nanopartikel untuk variasi rasio komposisi Au:Ag (a) 0:10, (b) 3:7, (c) 5:5, (d) 7:3, dan (e) 10:0. .....	34
Gambar 4.3 Grafik spektrum UV-Vis Au, Ag dan campuran AuAg sebelum dilaser .....	35
Gambar 4.4 Grafik Spektrum UV-Vis AuAg nanoalloy dengan variasi komposisi	35

Gambar 4.5 Spektrum sinyal kandungan unsur pada plat (a) Cu, (b) Cu + Ag, (c) Cu + AuAg 3:7, (d) Cu + AuAg 5:5, (e) Cu + AuAg 7:3, dan (f) Cu + Au.....	37
Gambar 4.6 Grafik peningkatan kinerja LIBS berdasarkan penambahan komposisi Au.....	38

**DAFTAR TABEL**

Tabel 4.1 Rentang Waktu Sintesis AuNPs dan AgNPs .....	33
--	----

# **BAB I**

## **PENDAHULUAN**

### **I.1 Latar Belakang**

Nanomaterial seperti nanopartikel dan nanoalloy, dapat disintesis melalui berbagai metode. Ada dua klasifikasi utama metode sintesis berdasarkan prosesnya: top-down dan bottom-up. Metode top-down melibatkan penguraian material besar menjadi ukuran nanometer, tetapi menghadapi tantangan seperti ketidaksempurnaan struktur permukaan dan kerusakan kristalografi atom. Metode ini memiliki potensi untuk produksi massal. Metode bottom-up melibatkan pembangunan material dari atom, molekul, atau kluster-kluster ke ukuran nanometer [1].

Metode terkenal untuk memproduksi nanopartikel logam dan nanoalloy adalah laser ablasi [2]. Awalnya digunakan dalam inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) oleh Gray (1985) untuk mendeteksi massa atom material, laser ablasi bekerja dengan menembakkan laser energi tinggi ke permukaan target material sehingga atom pada permukaan terlepas, menguap, dan masuk ke dalam detektor [3].

Laser ablasi kemudian digunakan dalam fabrikasi nanomaterial dengan metode yang mengontrol hasilnya lebih baik daripada metode top-down lainnya. Salah satu metode ini adalah Laser Ablation Synthesis in Solution (LASiS) atau Pulsed Laser Ablation in Liquid (PLAL), di mana laser digunakan untuk memproduksi nanopartikel dalam larutan medium, yang mencegah atom hasil laser menguap seperti pada metode vakum atau gas [2].

Penggunaan laser mencakup sintesis dan karakterisasi, seperti dalam laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). LIBS adalah teknik spektroskopi kimia berbasis laser yang menciptakan mikro-plasma pada sampel untuk analisis unsur. Interaksi sinar laser dengan sampel menghasilkan plasma yang kemudian diukur intensitasnya dengan spektrometer. LIBS memiliki keunggulan, seperti persiapan sederhana dan pengukuran cepat, tetapi memiliki sensitivitas dan batas deteksi yang rendah, terutama untuk unsur logam berat [4].

Untuk meningkatkan batas deteksi LIBS, penelitian fokus pada penggunaan nanopartikel logam. Sifat optik, seperti surface plasmon resonance (SPR), dari nanopartikel logam dan nanoalloy digunakan untuk meningkatkan sensitivitas, dikenal sebagai nanoparticle enhanced laser induced breakdown spectroscopy (NELIBS) [4].

Beberapa penelitian terkait dengan sintesis nanopartikel dan nanoalloy menggunakan laser ablasi serta aplikasi nanopartikel dalam meningkatkan sensitivitas LIBS telah dilakukan selama beberapa tahun terakhir. Sebuah penelitian oleh Menendez et al. pada tahun 2011 menyintesis nanopartikel emas (Au) menggunakan laser ablasi dari plat emas di dalam air murni, menghasilkan nanopartikel dengan distribusi ukuran yang berubah seiring dengan peningkatan konsentrasi koloid yang terbentuk [5].

Polavarapu pada tahun 2009 membandingkan sintesis nanopartikel emas dengan menggunakan laser femtosecond dan nanosecond. Ditemukan bahwa efisiensi fabrikasi dengan femtosecond pulses lebih rendah daripada dengan nanosecond pulses [6]. Selanjutnya, dua penelitian pada tahun 2018 mengenai sintesis nanoalloy emas-perak (Au-Ag) dilakukan, satu dengan laser nanosecond Nd:YAG dan yang lain dengan laser femtosecond. Hasilnya menunjukkan bahwa struktur Au-Ag nanoalloy berhasil dibuat hanya dengan laser femtosecond, sementara laser nanosecond menghasilkan struktur core-shell Au/Ag yang merupakan salah satu jenis nanokomposit, bukan nanoalloy [7] [8].

Penelitian oleh Csapo pada tahun 2012 membandingkan sifat optik struktur Au-Ag alloy dan struktur Au-Ag core-shell. Ditemukan bahwa struktur core-shell memiliki dua puncak Surface Plasmon Resonance (SPR), yang menunjukkan bahwa nanopartikel Au dan Ag tidak terpisah dan membentuk paduan Au-Ag nanoalloy. Struktur Au-Ag alloy hanya memiliki satu puncak SPR, menunjukkan bahwa Au dan Ag nanopartikel telah menjadi logam paduan Au-Ag nanoalloy dengan puncak SPR berkisar antara 408-525 nm, tergantung pada komposisi Au-Ag nanoalloy [9].

Studi lain oleh Qayyum et al. pada tahun 2019 melibatkan sintesis nanopartikel emas (Au) dan perak (Ag) menggunakan laser ablasi untuk aplikasi

NELIBS dengan laser nanosecond Nd:YAG. Hasilnya menunjukkan puncak SPR untuk nanopartikel Au berada pada panjang gelombang 524 nm dan untuk nanopartikel Ag berada pada panjang gelombang 405 nm [10]. Selain itu, studi ini mencatat bahwa nanopartikel Ag memiliki distribusi ukuran yang lebih luas daripada nanopartikel Au, meskipun disintesis dalam kondisi yang sama. Namun, hasil peningkatan NELIBS dengan nanopartikel Au lebih baik daripada dengan nanopartikel Ag.

Berdasarkan pemaparan diatas, penelitian sebelumnya telah berhasil membentuk AuAg nanoalloy dengan menggunakan metode laser ablasi dari campuran AuNPs dan AgNPs. Namun penelitian mengenai NELIBS baru menggunakan AuNPs dan AgNPs saja. Maka dari itu penelitian ini mencoba berfokus pada kajian mengenai NELIBS menggunakan AuAg nanoalloy dengan judul “Studi Pengaruh Komposisi Au-Ag *Nanoalloy* Menggunakan *Laser Ablation Synthesis In Solution (LASiS)* Terhadap Peningkatan Kinerja *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)*”. Pada studi ini akan digunakan beberapa teknik karakterisasi menggunakan TEM serta UV-Vis untuk melihat karakteristik serta perilaku sampel yang dihasilkan.

## **I.2 Rumusan Masalah**

Rumusan masalah yang menjadi fokus pada penelitian ini dinyatakan sebagai berikut:

1. Bagaimana rasio komposisi efektif Au dan Ag pada sintesis Au-Ag *nanoalloy* serta pengaruhnya terhadap sifat optik dari fenomena SPR?
2. Bagaimana pengaruh dari Au-Ag *nanoalloy* terhadap kinerja LIBS?

## **I.3 Tujuan Penelitian**

Adapun tujuan dari penelitian ini diantaranya:

1. Menganalisis komposisi efektif untuk sintesis Au-Ag *nanoalloy* dan pengaruhnya terhadap sifat optik dari fenomena SPR yang dihasilkan.
2. Menganalisis pengaruh yang terjadi pada kinerja LIBS setelah pemberian perlakuan dari Au-Ag *nanoalloy*.

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **II.1 Konsep Dasar**

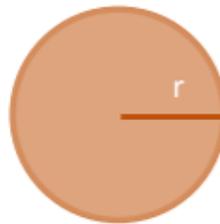
Nanomaterial anorganik seperti metal nanomaterial, semikonduktor maupun oksida dapat diaplikasikan ke berbagai bidang terutama bidang optoelectronic dikarenakan sifat optik dan elektriknya yang menarik. Seperti telah dipaparkan pada bab sebelumnya, sifat nanomaterial termasuk yang anorganik bergantung dari morfologi serta ukurannya yang dapat diatur bergantung teknik sintesis nanomaterialnya.

Perbedaan mendasar mengenai material bulk dibandingkan struktur nanonya yakni pada material bulk memiliki karakteristik yang tetap dan konstan tanpa memperhatikan ukurannya. Namun tidak begitu halnya pada material skala nano. Kebergantungan sifat terhadap ukuran sangat mempengaruhi material tersebut. Hingga kini fenomena yang teramati mengenai sifat nanomaterial seperti *quantum confinement* pada nanopartikel semi konduktor, superparamagnetik pada material magnetik, serta *surface plasmon resonance* pada metal nanopartikel [11,12].

#### **II.2 Luas Permukaan Nanopartikel**

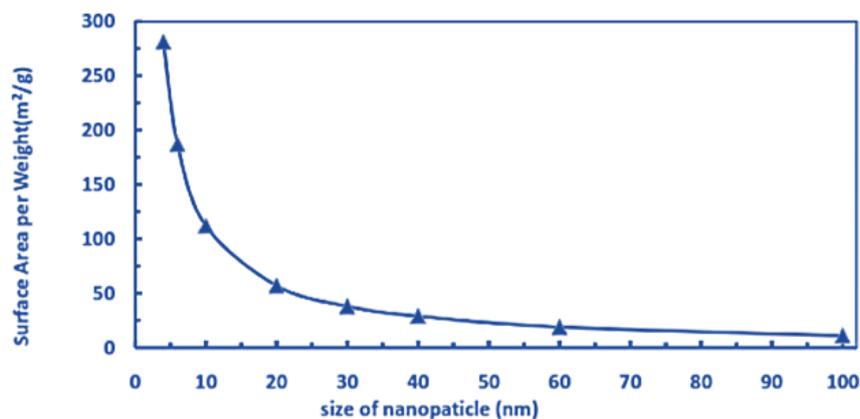
Uniknya berbagai sifat dari nanomaterial dipengaruhi oleh ukuran nanomaterial tersebut. Ukuran menjadi faktor yang penting disebabkan karena semakin kecil ukuran bahan, maka akan mempengaruhi luas permukaan bahan tersebut. Pada volume yang sebanding, material yang tersusun dari nanopartikel akan memiliki permukaan yang relatif lebih luas dibandingkan dengan material dengan volume yang sama yang tersusun dari partikel yang lebih besar. Dengan demikian, rasio permukaan bahan terhadap volume bahan tersebut akan mempengaruhi sifat-sifat bahan secara signifikan [5]. Sebagai contoh pada gambar 2.1 jika sebuah nanopartikel dengan morfologi berbentuk bola (*spherical*) dengan radius sebesar  $r$ , maka akan memiliki luas permukaan sebesar  $4\pi r^2$  dan volume sebesar  $\frac{4}{3}\pi r^3$ . Sehingga rasio permukaan terhadap volumenya sebesar  $\frac{3}{r}$ . Hal ini berarti rasio ini akan naik dengan berkurangnya ukuran radius dari nanopartikel

dan sebaliknya rasionya akan turun dengan bertambahnya ukuran radius nanopartikel. Sehingga dapat dikatakan material dengan ukuran pada skala nano akan memiliki lebih banyak luas permukaan dibandingkan dengan material yang tersusun pada skala partikel yang lebih besar. Ini akan merujuk pada kesimpulan bahwa nanomaterial akan lebih reaktif secara sifat kimia, mengingat reaksi kimia terjadi pada permukaan atom [13]. Dengan demikian, material yang sulit bereaksi (*inert*) seperti emas (Au) akan menjadi lebih reaktif ketika berada pada skala nanometer.



**Gambar 2.1.** Permukaan *Spherical* Nanopartikel.

Selain itu, misalnya pada penggunaan material sebagai katalis kimia. Luas permukaan nanopartikel yang tinggi memungkinkan material berfungsi sebagai katalis yang efisien. Gambar 2.2 menunjukkan pertambahan luas permukaan bahan terhadap ukuran nanopartikel. Pada kesimpulannya, teknik yang efisien untuk menambah luas permukaan suatu material adalah dengan menurunkan ukurannya ataupun mengubah morfologinya [13].

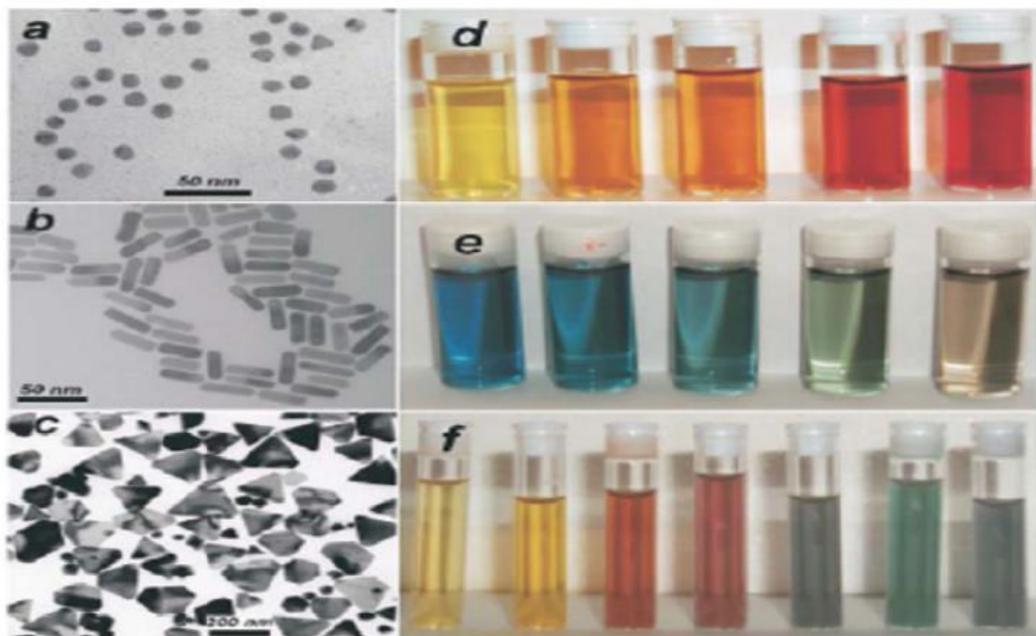


**Gambar 2.2.** Luas Permukaan dari nanopartikel GaAs terhadap ukurannya [13].

## II.3 Karakteristik Metal Nanopartikel

### II.3.1 Sifat Optik

Partikel yang berada pada skala nanometrik akibat dari efek pengurangan dimensi akan memiliki sifat optik yang khas. Emisi dan absorpsi optik bergantung pada transisi antara pita energinya, dalam hal ini pita valensi dan pita konduksinya; semikonduktor dan logam khususnya, menunjukkan perubahan besar dalam sifat optik, seperti warna sebagai fungsi dari ukuran partikel. Larutan koloid dari nanopartikel emas memiliki warna merah tua yang menjadi semakin kuning seiring dengan bertambahnya ukuran partikel. Gambar 2.3 menunjukkan gambar untuk nanopartikel emas dan perak koloid dengan berbagai bentuk dan ukuran. Sifat lain yang mungkin terpengaruh oleh pengurangan dimensi termasuk: fotokatalisis, fotokonduktivitas, fotoemisi, dan elektroluminesensi [14-17]



**Gambar 2.3.** Kebergantungan Sifat Optik Nanopartikel. Hasil TEM (a) Au Nanosphere, (b) Au Nanorods, (c) Au Nanopolyhedral. Tampilan Kebergantungan Warna Koloid Nanopartikel (d) Au-Ag Nanoalloy Akibat penambahan Konsentrasi Au, (e) Au Nanorod Akibat Penambahan Rasio Panjang, (f) Ag Nanopolyhedral Akibat Penambahan Ukuran Lateralnya [18].

## II.4 Interaksi Antara Cahaya dan Metal Nanopartikel

Sifat dari logam termasuk mengenai respon dari logam terhadap gelombang elektromagnetik yang datang mengenai logam tersebut telah banyak dikaji sebelumnya. Fenomena logam berinteraksi dengan gelombang elektromagnetik dalam hal ini adalah cahaya berfrekuensi rendah seperti inframerah ke bawah, maka logam akan memantulkan cahaya tersebut. Namun pada frekuensi dalam rentang antara inframerah dan cahaya tampak, maka sebagian gelombang elektromagnetik akan diserap oleh logam. Selanjutnya jika frekuensi tinggi seperti UV, maka cahaya akan lebih banyak ditransmisikan melewati logam. Bergantung jenis logamnya, maka interaksi dengan cahaya juga akan bervariasi. Seperti pada logam golongan alkali, logam cenderung mentransmisikan cahaya UV yang datang. Berbeda dengan logam mulia, cahaya UV yang datang akan lebih banyak diserap oleh permukaan logam [19,20].

Intensitas cahaya yang merambat melalui medium yang mengandung partikel akan berkurang akibat efek dengan hamburan (*scattering*) dan penyerapan (*absorption*). Proses menghilangnya (*extinction*) sinar cahaya ini digambarkan dalam persamaan [21]:

$$I(z) = I_0 \exp(-n_0 \sigma_{ext} z) \quad (1)$$

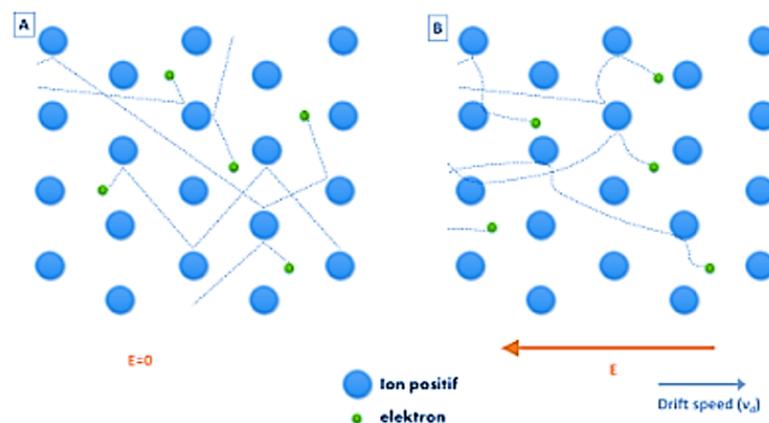
di mana  $I(z)$  adalah intensitas sinar yang datang pada jarak  $z$ ,  $n_0$  jumlah partikel per satuan volume dan  $\sigma_{ext}$  adalah *extinction cross section* dari partikel tunggal. Dimana [21]:

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{sca} \quad (2)$$

di mana  $\sigma_{abs}$  dan  $\sigma_{sca}$  masing-masing adalah *cross section absorption* dan *scattering* dari satu partikel. *cross section* merupakan ukuran probabilitas ketika akan terjadi beberapa jenis eksitasi radiasi yang berpotongan dengan partikel. Sifat optik dari partikel tersebut yang terjadi akibatnya dimensinya yang tereduksi, akan didominasi oleh osilasi kolektif koheren dari elektron yang terdapat pada pita konduksinya. Akibatnya, *cross section absorption* yang berskala dengan volume, dapat mencapai nilai beberapa kali lipat lebih besar dibandingkan dengan molekul secara umum. Osilasi kolektif seperti itu dikenal sebagai *surface plasmon resonance* (SPR)[21].

### II.4.1 Model Drude pada Interaksi Gelombang Elektromagnet

Secara umum interaksi gelombang elektromagnetik dengan spektrum frekuensi yang luas dapat dijelaskan dengan model plasma. Pemodelan plasma menganggap bahwa elektron-elektron pada logam sebagai awan elektron (*electron cloud*) yang bertindak sebagai plasma. Model ini digambarkan sebagai ion plasma dari elektron bebas pada awan elektron dapat bergerak secara bebas sepanjang material bahan dengan ion positif dari inti atom sebagai *background* yang tetap tidak bergerak dan menerapkan persamaan gerak osilasi teredam. Model ini menggambarkan pergerakan elektron dalam bingkai fisika klasik. Model ini dikenal sebagai model Drude setelah diperkenalkan oleh Paul Drude pada tahun 1900 [22].



**Gambar 2.4** Gerakan Elektron Model Drude [23]

Penerapan ini didasarkan atas model plasma, dimana gas elektron bebas (*free electron gas*) dengan rapat muatan (densitas) sebesar  $n$  bergerak didalam *background* inti atom. Maka dihasilkan persamaan osilasi teredam sebagai berikut[22]:

$$m_e \frac{\partial^2 r}{\partial t^2} + m_e \gamma_d \frac{\partial r}{\partial t} = e E_0 e^{-i\omega t} \quad (3)$$

Dimana  $m_e$  merupakan massa efektif elektron bebas,  $\gamma_d$  adalah konstanta redaman,  $e$  adalah elektron bermuatan,  $\omega$  dan  $E_0$  adalah frekuensi dan medan listrik yang diberikan.

Dari persamaan (3), didapati bahwa plasma dapat berosilasi. Peristiwa ini dikenal sebagai *plasma oscillation* (plasmon). Frekuensi dari plasmon yang disimbolkan  $\omega_p$  sebagai digambarkan sebagai [22]:

$$\omega_p^2 = 4\pi n_e e^2 / m_e \quad (4)$$

dimana logam akan selalu memenuhi fungsi dielektrik yang biasa disebut fungsi dielektrik kompleks yang merupakan fungsi  $\omega$  [22]:

$$\varepsilon_d(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_d\omega} = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (5)$$

Nilai  $\varepsilon_1$  dan  $\varepsilon_2$  adalah [22]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2\tau^2}{1+\omega^2\tau^2} \text{ dan } \varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2\tau}{\omega(1+\omega^2\tau^2)} \quad (6)$$

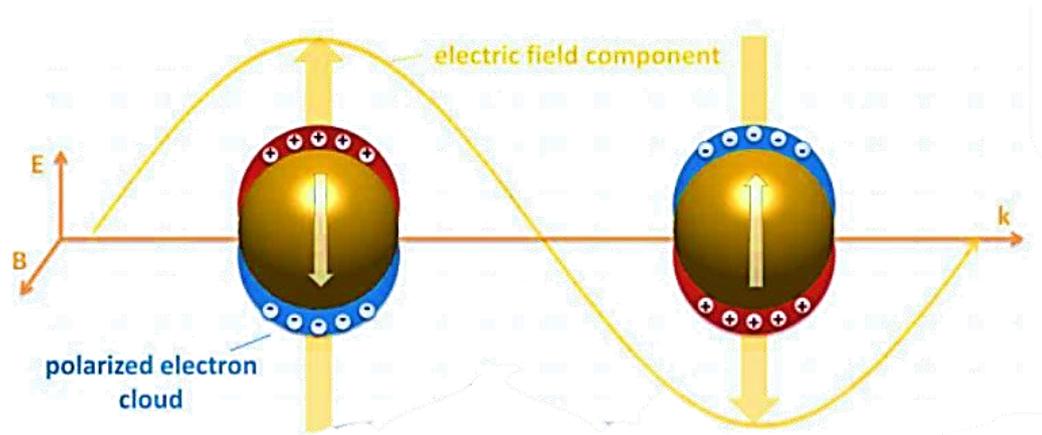
Dengan  $\omega_p$  adalah frekuensi volume (bulk) plasma,  $n_e$  adalah densitas elektron  $\varepsilon_\infty$  menggambarkan *background* ionik pada metal.  $\varepsilon_1$  dan  $\varepsilon_2$  adalah elemen real dan imajiner dari fungsi dielektrik. Dengan mengabaikan faktor konstanta redaman  $\gamma_d$  dan *background*  $\varepsilon_\infty$ , secara sederhana fungsi dielektrik model Drude menjadi [22]:

$$\varepsilon_d(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (7)$$

sehingga fungsi dielektrik dapat dibedakan menjadi dua bagian, yaitu jika  $\omega$  lebih besar dibandingkan  $\omega_p$ ,  $\varepsilon_d$  akan bernilai positif. Sehingga indeks bias  $n = \sqrt{\varepsilon_d}$  akan bernilai real. Sedangkan jika  $\omega$  lebih kecil dibandingkan  $\omega_p$ ,  $\varepsilon_d$  akan bernilai negatif. Sehingga indeks bias  $n$  akan menjadi imajiner. Nilai  $n$  yang imajiner menunjukkan bahwa gelombang elektromagnetik tidak merambat melalui medium. Nilai  $\omega_p$  dari kebanyakan logam secara spesifik berada pada daerah UV [24].

#### II.4.2 Surface Plasmon Resonance (SPR) in Metal

Fenomena plasmon dipermukaan (*surface plasmon*) ini dapat teramati pada *interface* antara permukaan logam dengan medium dielektrik. Apabila *interface* berbentuk bidang (*plane*), maka fenomena *surface plasmon* yang diamati dikenal sebagai *surface plasmon polaritons* (SPPs). Dengan SPPs merupakan eksitasi yang terjadi dan merambat pada *interface* tersebut. Sedangkan jika *surface plasmon* teramati pada *interface* yang dibatasi pada permukaan nanopartikel dari logam, maka eksitasi ini dikenal sebagai *localized surface plasmon* (LSP) [17,25].



**Gambar 2.5.** Fenomena *Surface Plasmon Resonance* Akibat Pengaruh Gelombang Elektromagnet

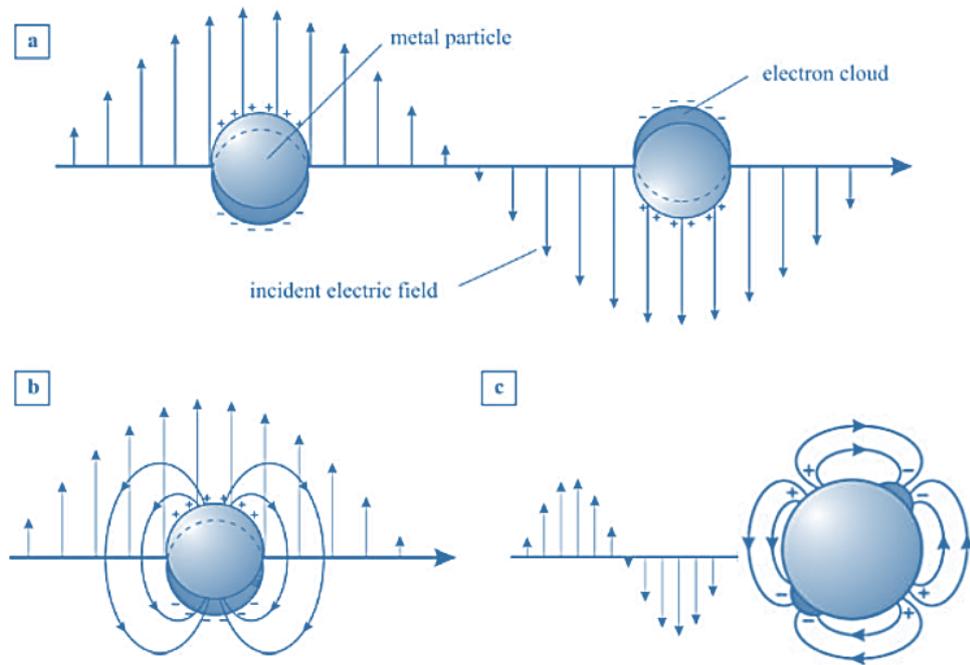
Istilah plasmon digunakan untuk merujuk pada osilasi plasma (*plasma oscillation*) pada logam yaitu osilasi kolektif elektron konduktif akibat pengaruh cahaya. Maksud dari resonansi (*resonance*) mengacu pada osilasi plasma yang dieksitasi oleh gelombang elektromagnetik dalam hal ini adalah cahaya serta istilah permukaan (*surface*) digunakan karena osilasi plasma terjadi akibat polarisasi permukaan bahan [26]. Dengan demikian, *Surface Plasmon Resonance* (SPR) pada logam adalah osilasi plasma akibat menyerap (*absorb*) atau menghamburkan (*scatter*) cahaya secara simultan pada panjang gelombang tertentu. Selain itu juga dikenal sebagai *surface plasmon extinction* (SPE), *localized surface plasmon resonance* (LSPR), resonansi polariton, maupun Mie resonansi (*Mie resonance*).

Untuk gelombang elektromagnetik pada frekuensi tertentu ( $\nu$ ) yang berinteraksi pada bola nanopartikel jauh lebih kecil dari panjang gelombang cahaya ( $\lambda \gg R$ ), mengakibatkan resonansi sehingga elektron bebas dari logam nanopartikel berosilasi secara koheren yang digambarkan pada gambar 2.4 dan gambar 2.5a. Karena diameter partikel berada pada skala beberapa nanometer, dan kedalaman penetrasi gelombang elektromagnetisme dalam logam adalah sekitar 30 nm, maka cahaya datang dapat merambat melalui partikel. Medan listrik yang merambat di dalam partikel menggerakkan elektron pada pita konduksi secara kolektif pada kondisi dengan ion positif tetap pada kisi. Akibatnya, perbedaan muatan muncul pada permukaan di satu sisi partikel. Daya tariknya dengan ion kisi di sisi yang berlawanan mengarah ke gaya pemulih. Frekuensi resonansi terutama ditentukan oleh kekuatan gaya pemulih. Gaya ini tergantung pada perbedaan muatan

permukaan, yaitu dimensi partikel dan polarisasi antara medium dan muatan. Dengan kata lain, frekuensi, intensitas dan lebar pita (*bandwidth*) dari SPR *absorb* dan *scattering* tergantung pada gelombang yang datang, komposisi logam, ukuran dan bentuk partikel nano, sifat dielektrik sekitarnya medium/substrat [24], interaksi antara *particle space* dan partikel serta interaksi antar partikel [27].

Sebuah foton yang dibatasi akibat ukuran kecil dari nanostruktur, menyebabkan medan listrik yang kuat di sekitar partikel. SPR meluruh (*decay*) dengan memancarkan energinya menghasilkan cahaya hamburan atau peluruhan non-radiatif sebagai akibat dari konversi cahaya yang diserap menjadi panas. Muatan bolak-balik pada permukaan membentuk dipol berosilasi, yang memancarkan gelombang elektromagnetik. Osilasi ini dikenal sebagai SPR (SPE), resonansi terletak pada frekuensi cahaya tampak untuk logam mulia seperti Au dan Ag. Karena interaksi unik dengan cahaya, maka akan memberikan warna-warna intens dan sifat optik yang menarik yang dipantulkan. Proses pelepasan beberapa foton dengan frekuensi yang sama ke segala arah dikenal sebagai hamburan (*scattering*). Pada pada saat yang sama, beberapa foton akan diubah menjadi fonon atau getaran kisi dan proses ini disebut sebagai penyerapan (*absorbption*). Secara umum, puncak SPR dari struktur logam nanopartikel akan mencakup hamburan dan penyerapan. Jika frekuensi dari cahaya beresonansi dengan ini SPR dari elektron pada logam, maka akan meningkatkan daya penyerapan dan hamburan dari radiasi elektromagnetik [21].

Model sederhana untuk plasmon dari partikel ini dimodelkan pada seperti antena optik (*optical antenna*) sedemikian sehingga semua elektron pada pita konduksi bergerak dalam fase yang menghasilkan tipe dipol osilasi yang ditunjukkan oleh satu puncak sempit dalam spektrum SPR. Dengan bertambahnya ukuran, medan yang melintasi partikel menjadi tidak seragam, dan akibatnya fase ini memperluas resonansi dipol dan meingkat menjadi resonansi multipol yang lebih tinggi, seperti quadrupole, octupole, dll. yang mengarahkan ke beberapa puncak dalam spektrum [37,43].



**Gambar 2.6.** (a) Interaksi Antara Cahaya dan Metal Nanopartikel ( $\lambda \gg R$ ), (b) Radiasi Partikel Dipolar, (c) Radiasi Partikel Quadrapolar [21]

## II.5 Laser Ablation Synthesis in Solution

*Laser ablation synthesis in solution* (LASiS) saat ini mulai diterapkan sebagai strategi sintesis nanopartikel logam dengan metode top-down yang menjanjikan [28]. Keunggulan metode ini adalah dengan tidak adanya bahan kimia tambahan yang terlibat sehingga pada dasarnya bebas dari kontaminan serta impuritas sehingga dapat menghasilkan nanopartikel tanpa *counter-ion* atau zat aktif pada permukaan nanopartikel yang dihasilkan [29]. Ketika *pulse* dari sinar laser dengan daya tinggi mengenai logam target yang berada pada medium cair yang tak berwarna (transparan) seperti *pure water*, plasma dengan super tinggi suhu (sekitar 6000 K) dan tekanan tinggi (sekitar 1 GPa)[30] akan langsung dihasilkan pada *interface* mediumnya. Dan dengan cepat padam setelah satu *pulse* akibat proses adiabatik antara interaksi plasma dengan medium sekitarnya. Seluruh proses selesai dalam beberapa mikrodetik. Ketebalan lapisan cair pada target sekitar 300 nm [30]. Pembentukan struktur nano dapat terjadi melalui serangkaian proses yakni dengan kombinasi pendinginan plasma panas yang sangat cepat yang dihasilkan melalui

penguapan lapisan tipis cair dan interaksinya dengan medium sekitarnya [31]. Sehingga nanopartikel dapat dihasilkan dengan kecepatan sekitar 200 m/s [32].

## II.6 Application of Nanoparticle

Nanopartikel emas dan perak menunjukkan sifat optik yang kuat pada panjang gelombang cahaya tampak dan panjang gelombang inframerah-dekat bergantung pada ukuran nanopartikelnya. Dengan mempertimbangkan keunggulan seperti hasil sintesis tinggi, stabil, fungsionalisasi dan biokompatibel, nanopartikel emas dan perak menjadi nanomaterial yang semakin banyak diaplikasikan. Salah satunya untuk meningkatkan sensitifitas dari spektroskopi seperti LIBS [21,33].

### II.6.1 Nanoparticle Enhanced Laser Induced Breakdown Spectroscopy

Struktur dari logam nanopartikel serta sifat plasmoniknya telah banyak digunakan dalam spektroskopi berbasis laser karena memungkinkan modulasi distribusi medan elektromagnetik insiden dan pada gilirannya mereka menciptakan Resonansi Plasmon Permukaan (SPR) yang terlokalisasi. Selain itu, dimungkinkan untuk sangat meningkatkan respons optiknya dengan menyetel geometri dan sifat optiknya [34,35]. Potensi unik dari nanopartikel ini, ketika diterapkan pada teknik spektroskopi tradisional menghasilkan peningkatan sensitivitas dan selektivitas yang ekstrem. Penggunaan karakteristik plasmonik dari nanopartikel dapat menjadi penentu dalam mengendalikan interaksi materi laser, karena mereka secara langsung mempengaruhi kopling medan elektromagnetik laser yang masuk ke dalam bahan yang diiradiasi. Dalam praktiknya, telah dilakukan pada beberapa perangkat karakterisasi seperti misalnya pada Raman spektroskopi yang dikenal sebagai *surface-enhanced Raman spectroscopy* (SERS) [36] dan *nanoparticle enhanced fluorescence* [37]. Penggunaan lainnya telah diusulkan untuk meningkatkan teknik ablasi laser dan khususnya *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* (LIBS) yang dikenal sebagai *Nanoparticle Enhanced Laser Induced Breakdown Spectroscopy* (NELIBS) [38].

*Laser-Induced Breakdown spectroscopy* (LIBS) merupakan salah satu teknik spektroskopi emisi atomik yang menggunakan laser sebagai sumber energi

ablasi. Bila laser difokuskan pada permukaan sampel, maka sebagian dari sampel ( $\sim 0.01$  mg) akan terablasi dan terbentuk plasma yang mana berisikan ion-ion, elektron-elektron, atom-atom netral dan atom-atom tereksitasi. Atom-atom yang tereksitasi akan mengemisikan photon dengan intensitas dan panjang gelombang tertentu yang merupakan karakterisasi dari atom atau unsur tersebut. Emisi ini ditangkap spektrometer dan ditampilkan intensitas sebagai fungsi panjang gelombang. Nilai panjang gelombang digunakan untuk analisis jenis-jenis unsurnya (analisis kualitatif), sedangkan besarnya intensitas sebanding dengan jumlah atom (konsentrasi) dalam sampel tersebut (analisis kuantitatif). Untuk menjaga keakuratan analisis baik kualitatif maupun kuantitatif, maka perlu diperhatikan komponen-komponen atau parameter-parameter utama yang mempengaruhi dalam pembentukan plasma dengan LIBS ini yaitu parameter Laser (energi, panjang gelombang dan lebar pulsa), jenis bahan, tekanan dan jenis gas penyangga disekitar sampel. Selain parameter-parameter tersebut, teknik pengambilan data dan resolusi spektrometer (monokromator) juga sangat menentukan keakuratan dalam analisis baik kualitatif maupun kuantitatif. Teknik pengambilan data diantaranya teknik waktu tunda (delay time) atau dengan memperhatikan umur plasma. Diagnostik utama plasma yaitu mencari hubungan antara sifat-sifat atau keadaan plasma terhadap karakteristik garis spektrum. Beberapa karakteristik spektrum yang terdeteksi seperti lebar tengah spektra / *full width at half maximum* (FWHM), intensitas dan signal latar (background) yang mana berhubungan erat dengan keadaan kerapatan dan temperatur plasma yang tinggi [39].

Profil pelebaran garis spektra (seperti bentuk garis spektra dan pergeseran garis spektrum pada FWHM) dapat didiagnostik dengan prinsip pelebaran mekanika tumbukan (*principal broadening mechanism*). Karena kerapatan plasma yang tinggi, atom-atom netral atau molekul-molekul bertumbukan (disebut *collision broadening*) yang menyebabkan terjadinya pelebaran spektrum FWHM, selain itu juga terjadi tumbukan antara ion-ion dan elektron-elektron (disebut *strak broadening*) yang menyebabkan terjadinya pergeseran garis spektrum atau spektrum yang tidak simetri. Nilai FWHM yang dihubungkan dengan *principal broadening mechanism* adalah murni menggunakan prinsip Doppler yang mana

hanya tergantung temperatur absolut plasma dan massa atom yang mengemisikan photon, dengan persamaan [40]:

$$\Delta\lambda_d = 7.2 \times 10^{-7} \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} \lambda_0 \quad (8)$$

Dimana  $\lambda_d$  merupakan lebar tengah spektrum (FWHM), M adalah massa atom  $\lambda_0$  panjang gelombang tengah garis spektrum.

Kerapatan plasma yang tinggi juga dapat menghasilkan intensitas emisi kontinu atau signal latar yang cukup tinggi. Intensitas ini terbentuk karena proses rekombinasi antara elektron-ion dan proses Bremstrahlung. Pada proses rekombinasi, elektron-elektron akan berkombinasi dengan ion-ion dan melepaskan foton dengan berbagai panjang gelombang yang tergantung dari level energi, sedangkan pada proses Bremstrahlung elektron-elektron dengan kecepatan tinggi akan menumbuk atom-atom dan elektron melepaskan sebagian energi kinetiknya dalam bentuk emisi foton dengan berbagai panjang gelombang.

Berdasarkan penjelasan tersebut, LIBS merupakan spektroskopi emisi plasma yang dihasilkan oleh interaksi antara materi dan laser. Bagaimanapun interaksi materi laser memainkan peran penting karena merupakan cara bagaimana pengambilan sampel dan induksi plasma terjadi. Seperti diketahui LIBS memiliki beberapa keunggulan antara lain respon cepat, preparasi sampel minimal atau tidak sama sekali, kemungkinan pendekatan bebas kalibrasi, pengaturan fleksibel, analisis multielemen dan batas deteksi atau *limit of detection* (LOD) dalam orde ppm [41]. Beberapa teknik telah diusulkan untuk meningkatkan sensitivitas LIBS seperti Double pulse LIBS [42], resonansi LIBS [43], penggunaan eksternal medan listrik atau magnet [44,45] dan LIF-LIBS, tetapi semua teknik ini memerlukan penggunaan sumber energi tambahan atau laser yang dapat diatur. Sebaliknya, NELIBS hanya membutuhkan preparasi sampel minimum yaitu deposisi nanopartikel pada permukaan sampel target.

Penggunaan logam nanopartikel yang diposisikan pada permukaan sampel dapat sangat mempengaruhi interaksi materi laser karena sebagian besar pulsa laser akan berinteraksi dengan nanopartikel [46]. Akibatnya, pulsa (*pulse*) laser

akan menginduksi osilasi koheren dan kolektif dari elektron logam nanopartikel pada pita konduksinya. Dan pada akhirnya akan memperkuat insiden dari medan elektromagnetik, meningkatkan medan listrik di dekat permukaan partikel dan di celah antara nanopartikel [47]. Peningkatan medan listrik menginduksi peningkatan intensitas sinar laser insiden beberapa kali lipat. Fenomena ini bisa sangat efektif untuk mengekstraksi elektron dari bahan konduktif [48] dan menginduksi lebih cepat daripada penguapan termal yang biasanya [46]. Di sisi lain, jika pulsa laser beresonansi dengan SPR dari logam nanopartikel yang disimpan pada sampel, sebagian besar energi laser diserap oleh nanopartikel. Energi kemudian secara termal dikirim dari nanopartikel ke sampel target, menginduksi penguapan sampel dan pada saat yang sama eksitasi plasma yang terjadi sangat efisien [48]. Banyak potensi lain dari nanopartikel yang dapat dieksplorasi tetapi penerapan nanoteknologi untuk teknik laser ablasi masih sangat baru serta interaksi antara materi dan laser pada skala nano masih merupakan bidang aplikasi yang sedang berkembang. Meskipun teknik ini relatif baru dan banyak variable yang perlu dipelajari lebih lanjut seperti optimasi preparasi sampel, durasi efek peningkatan, dll, NELIBS telah menunjukkan potensi besar dalam meningkatkan kinerja rata-rata LIBS tradisional dalam aplikasi laboratorium