

Efek *Doping* Senyawa Alkali Terhadap Celah Pita Energi Nanopartikel ZnO

Ira Olimpiani^{*}, Astuti

Jurusan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Universitas Andalas

Kampus Unand Limau Manis, Padang-25163

^{*}irahafidzhah@gmail.com

ABSTRAK

Penelitian tentang efek *doping* senyawa alkali terhadap celah pita energi nanopartikel ZnO telah dilakukan. Sintesis nanopartikel ZnO dilakukan dengan metode sol-gel dengan *doping* senyawa alkali yaitu Li_2CO_3 , Na_2CO_3 dan K_2CO_3 . Hasil sintesis dikarakterisasi dengan *X-Ray Diffraction* untuk mengetahui struktur dan ukuran kristal, *UV-Vis Spectrometry* untuk menentukan celah pita energi dan *Scanning Electron Microscope* untuk mengetahui morfologi. Struktur kristal yang terbentuk dari ZnO yang di-*doping* adalah *hexagonal zincite*. Ukuran kristal yang didapatkan dari ZnO tanpa *doping* adalah 84,31 nm dan ZnO yang di-*doping* senyawa alkali yaitu 37,76 nm; 26,57 nm dan 52,78 nm. ZnO yang di-*doping* senyawa alkali memiliki nilai celah pita energi dengan nilai yang lebih kecil yaitu 3,46 eV; 3,54 eV; dan 3,46 eV. ZnO tanpa *doping* terlihat memiliki jumlah butiran partikel yang sedikit dan menggumpal, sedangkan ZnO yang di-*doping* dengan logam alkali memperlihatkan ukuran partikel yang tidak seragam dan bentuk partikel yang menggumpal.

Kata kunci: celah pita energi, *doping*, senyawa alkali, ZnO

ABSTRACT

The research on the effects of alkali compound doped on the optical properties of ZnO nanoparticles has been performed. This research aims to synthesize ZnO nanoparticles used by sol-gel method doped by alkali compound was Li_2CO_3 , Na_2CO_3 and K_2CO_3 . Synthesis product was characterized by *X-Ray Diffraction* (XRD) to determine the structure and size of the crystal, *UV-Vis spectrometry* to determine the energy band gap and *Scanning Electron Microscope* (SEM) to determine the morphology. Crystal structure was formed from the ZnO doped by alkali metal is *hexagonal zincite*. The size of the crystals from the ZnO undoped is 84,31 nm and ZnO doped with alkali compound is 37.76 nm; 26.57 nm and 52.78 nm. ZnO doped by alkali compound has been the value of the energy band gap is smaller. The value are 3.46 eV; 3.54 eV; and 3.46 eV. ZnO without doping seems to have a little amount of granular particles and agglomerate, whereas the ZnO doping with alkali compound showing to have a many of a granular particles and particle size varied then form agglomerate.

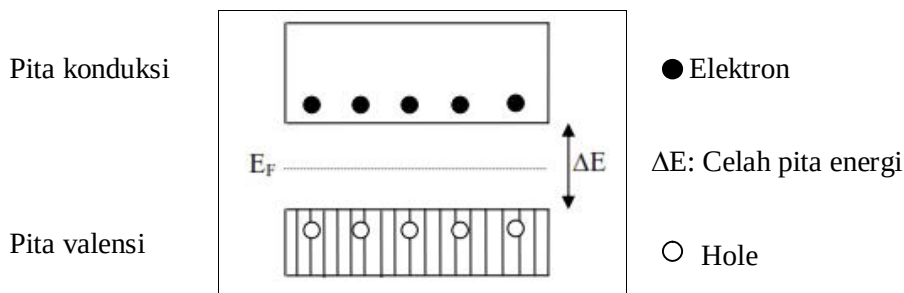
Keywords: alkali compound, doping, energy band gap, ZnO

I. PENDAHULUAN

Beberapa dekade terakhir material dengan berukuran nanometer telah banyak menarik perhatian peneliti. Perkembangan ini menimbulkan minat yang tinggi pada penelitian yang berhubungan dengan sifat optik material, seperti sifat luminisensnya. Zink oksida (ZnO) merupakan salah satu semikonduktor yang sangat berpotensi untuk dikembangkan sebagai nanomaterial luminisens. Luminisens adalah perpendaran atau pemancaran cahaya dari suatu bahan setelah dilakukan penyinaran. Panjang gelombang luminisens yang dipancarkan oleh ZnO dapat diatur dengan mengubah celah pita energinya. Besar celah pita energi ZnO tergantung pada ukuran partikelnya dalam orde nanometer. Pada ukuran besar ZnO memiliki celah pita energi 3,4 eV (Abdullah, dkk., 2002). Nilai celah pita energi ini kurang sesuai apabila diaplikasikan pada cahaya tampak (Coleman dan Jagadish, 2006). Oleh karena itu, untuk memaksimalkan sifat dari ZnO maka perlu dilakukan pen-*doping*-an untuk menurunkan nilai celah pita energinya.

Doping adalah salah satu teknik yang digunakan untuk menambahkan sejumlah kecil atom pengotor ke dalam struktur kristal semikonduktor. Pada penelitian kali ini akan digunakan ZnO yang di-*doping* dengan logam alkali yaitu litium (Li), Natrium (Na) dan Kalium (K). Menurut Ardyanian dan Sedigh (2013) ZnO yang di-*doping* litium (Li) menggunakan metode *spray pyrolysis* dapat menurunkan celah pita energi. Hui, dkk (2014) juga melaporkan bahwa

litium (Li), natrium (Na) dan kalium (K) yang di-*doping* dengan ZnO menggunakan metode *solid-state reaction* dapat menaikkan kristalinitas material dan menurunkan celah pita energi.



Gambar 1 Struktur Pita Energi Semikonduktor

Gambar 1 menjelaskan bahwa elektron pada pita valensi pindah menuju pita konduksi, sehingga meninggalkan *hole* pada pita valensi. Celah pita energi yang semakin kecil, menyebabkan semakin mudahnya eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi (Ningsih, 2012).

Metode yang digunakan untuk mensintesis nanopartikel ZnO adalah metode larutan cair (*liquid solution*) khususnya metode sol gel. Keuntungan dari metode ini adalah memiliki tingkat stabilitas termal yang baik, stabilitas mekanik yang tinggi, dan daya tahan pelarut yang baik (Yuwono, 2011).

II. METODE

2.1 Sintesis Nanopartikel ZnO

Sintesis nanopartikel ZnO dilakukan dengan metode sol-gel. Pada metode ini ZnO disintesis dalam larutan etanol dan LiOH.H₂O sebagai agen hidrolisisnya. Zink asetat dihidrat {Zn(CH₃COOH)₂.2H₂O} sebanyak 1 gram dilarutkan dalam 42 mL etanol, setelah itu diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dan dipanaskan pada suhu 65°C selama 30 menit. Secara terpisah litium hidroksida monohidrat (LiOH.H₂O) berat 0,28 gram dicampur dengan 23 mL etanol dengan pengadukan dalam *ultrasonic bath* selama 16 menit hingga diperoleh larutan homogen.

Senyawa alkali disiapkan untuk pen-*doping*-an yaitu Li₂CO₃, Na₂CO₃ dan K₂CO₃ sebesar 10% mol terhadap Zn(CH₃COOH)₂.2H₂O. Selanjutnya, larutan Zn(CH₃COOH)₂.2H₂O dan LiOH.H₂O dicampur disertai dengan penambahan senyawa alkali sebagai pen-*doping*-nya menggunakan *magnetic stirrer* dengan suhu 65°C sampai larutan berubah menjadi warna putih susu. Larutan ini sudah terbentuk dalam sol. Selanjutnya dilakukan proses *ageing* (pematangan) selama satu hari. Setelah itu, untuk mendapatkan ZnO dalam bentuk gel dilakukan sentrifugasi 4000 rpm selama 10 menit. ZnO dalam bentuk gel akan dikeringkan pada suhu 140°C untuk memperoleh serbuk ZnO. Serbuk ZnO dikarakterisasi dengan XRD dan SEM untuk menentukan struktur dan ukuran kristal serta morfologi partikel.

2.2 Karakterisasi Nanopartikel ZnO

2.2.1 X-Ray Diffraction (XRD) dan Scanning Electron Microscope (SEM)

XRD digunakan untuk menentukan ukuran dan struktur Kristal dan SEM untuk mengetahui morfologi dari partikel ZnO. Sampel yang digunakan untuk analisis XRD dan SEM berbentuk serbuk (*powder*). Fase serbuk dari ZnO diperoleh dengan cara mengeringkan gel ZnO menggunakan oven pada temperatur 140°C selama 2 jam.

2.2.2 UV-Vis Spectrometry

UV-Vis Spectrometry digunakan untuk menentukan celah pita energi. Sampel yang digunakan untuk analisis *Uv-Vis Spectrometry* berbentuk fase larutan dengan konsentrasi 0,1 M larutan dan disimpan dalam *ultrasonic bath* dengan temperatur 27°C selama 30 menit.

2.3 Analisis

Data output dari XRD yang disebut sebagai difraktogram dianalisis dengan membandingkannya dengan pola difraksi standar yang terdapat pada data *International Center for Diffraction Database* (ICDD) dalam *Powder Diffraction File* (PDF), sedangkan untuk ukuran kristal ZnO didapatkan dari persamaan *Scherrer* (Persamaan 1).

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (1)$$

dengan D adalah ukuran kristal, K adalah nilai konstanta ZnO, λ adalah panjang gelombang radiasi sinar-X, B adalah lebar penuh garis difraksi pada saat intensitas setengah maksimum dan θ adalah sudut *Bragg*.

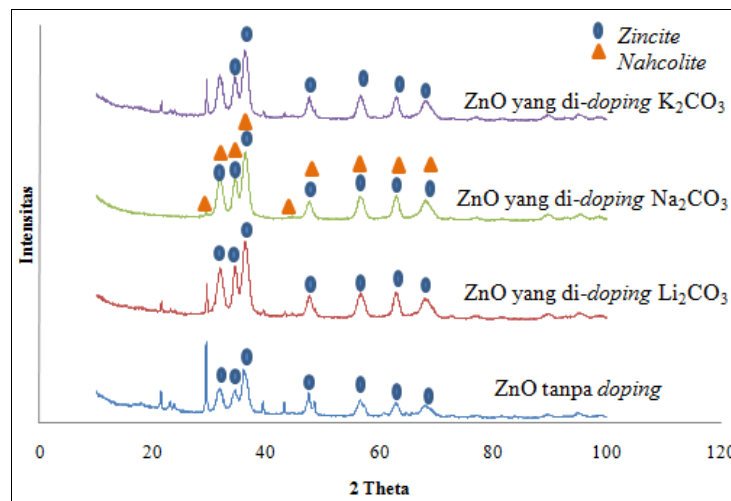
Hasil karakterisasi *UV-Vis Spectrometry* akan memperlihatkan spektrum absorpsi larutan nanopartikel ZnO yang terdiri dari sumbu x menerangkan panjang gelombang (nm) dan sumbu y menerangkan absorbansi (a.u). Penentuan nilai energi celah pita optik dianalisis menggunakan metode *Touch plot*. Metode ini ditentukan dengan menggunakan nilai transmitasi yang dihasilkan dari *UV-Vis Spectrometry* dengan menarik ekstrapolasi pada daerah linier dari grafik hubungan $h\nu$ dan $(Ah\nu)^2$ hingga memotong sumbu energi. h adalah konstanta Planck, ν adalah frekuensi dengan $\nu = c/\lambda$ dan A adalah nilai absorbansi. Dari grafik hubungan $h\nu$ dan $(Ah\nu)^2$ dapat ditarik garis yang bersinggungan dengan titik belok pada kurva, serta nilai $h\nu$ dari sumbu horizontal adalah nilai celah pita energinya.

III. HASIL DAN DISKUSI

3.1 Analisis Struktur dan Ukuran Kristal

3.1.1 Analisis Struktur Kristal

Pola difraksi hasil karakterisasi XRD dari ZnO tanpa dan yang di-*doping* dengan Li_2CO_3 , Na_2CO_3 dan K_2CO_3 dapat dilihat pada Gambar 2. Pola difraksi yang didapatkan dari hasil karakterisasi dibandingkan dengan pola difraksi standar yang terdapat pada data *International Center for Diffraction Database* (ICDD) dalam *Powder Diffraction File* (PDF).



Gambar 2 Spektrum ZnO tanpa dan yang di-*doping* dengan Li_2CO_3 , Na_2CO_3 dan K_2CO_3

Gambar 2 menjelaskan bahwa ZnO tanpa *doping* dengan puncak yang tertinggi berada pada sudut 2θ yaitu $29,4^\circ$ dan senyawa yang terbentuk adalah *zincite*. Hasil sintesis ZnO tanpa *doping* ini dibandingkan dengan data ICDD dengan kode referensi 96-900-4181. Data ICDD menunjukkan bahwa puncak tertinggi senyawa *zincite* berada pada sudut 2θ yaitu $36,3^\circ$. Hal ini menandakan adanya pergeseran puncak difraksi dari hasil karakterisasi ZnO tanpa *doping* ke intensitas yang lebih rendah.

ZnO yang di-*doping* dengan Li_2CO_3 dengan puncak tertinggi berada pada sudut 2θ yaitu $35,9^\circ$ dan senyawa yang terbentuk adalah *zincite*. Perbedaan sudut 2θ antara hasil sintesis dan data ICDD tidak terlalu signifikan, sehingga sampel ZnO yang di-*doping* dengan Li_2CO_3 mempunyai struktur kristal *hexagonal*.

Puncak tertinggi difraksi sinar-X dari ZnO yang di-*doping* dengan Na_2CO_3 berada pada sudut 2θ yaitu $36,2^\circ$. Sudut 2θ antara hasil sintesis dan data ICDD kode referensi 96-901-1663 sangat cocok. ZnO yang di-*doping* dengan Na_2CO_3 mempunyai struktur kristal *hexagonal*. Selain senyawa *zincite*, ZnO yang di-*doping* dengan Na_2CO_3 membentuk senyawa *nahcolite* (natrium bikarbonat). *Nahcolite* tergolong ke dalam struktur kristal *monoclinic*. Pola difraksi dari data ICDD kode referensi 96-91-1049 dengan puncak tertinggi berada pada sudut 2θ $30,3^\circ$. Hal ini menandakan adanya pergeseran puncak difraksi pada senyawa *nahcolite* ke intensitas yang lebih rendah.

ZnO yang di-*doping* dengan K_2CO_3 dengan puncak tertinggi berada pada sudut 2θ $36,2^\circ$ dan senyawa yang terbentuk adalah *zincite*. Sudut 2θ antara hasil sintesis dan data ICDD kode referensi 96-901-1663 sangat cocok. ZnO yang di-*doping* dengan K_2CO_3 mempunyai struktur kristal *hexagonal*.

3.1.2 Analisis Ukuran Kristal

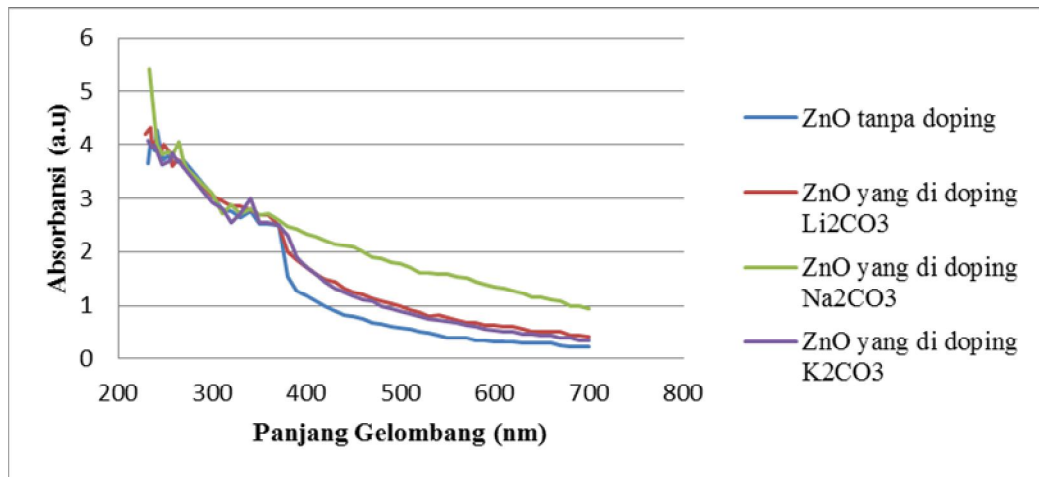
Ukuran kristal ZnO tanpa doping dan ZnO yang di-*doping* dengan Li_2CO_3 , Na_2CO_3 dan K_2CO_3 yang ditentukan menggunakan persamaan *Scherrer* (Persamaan 1) dapat dilihat dalam Tabel 1. Dari Tabel 1 dapat dilihat bahwa ukuran kristal ZnO yang di-*doping* dengan logam alkali mengalami penurunan. Hal ini disebabkan karena pengaruh dari jari-jari ion penyusun kristal. ZnO yang di-*doping* Na_2CO_3 terbentuk 2 fasa kristal yang mengakibatkan jari-jari ion yang dimilikinya lebih kecil. Jari-jari ion yang kecil mengakibatkan ukuran kristal yang dihasilkan lebih kecil. Kristal yang berukuran kecil atau nano disebut dengan nanokristal yang mana memiliki area permukaan yang besar daripada kristal berukuran besar. Hal ini dapat meningkatkan reaktivitas kimia dan meningkatkan kekuatan sifat optiknya.

Tabel 1 Ukuran kristal ZnO tanpa dan yang di-*doping* dengan Li_2CO_3 , Na_2CO_3 dan K_2CO_3

Variasi	λ (nm)	B (rad)	$\cos \theta$	D (nm)
ZnO tanpa <i>doping</i>	0,15406	0,0017	0,9673	84,31
ZnO <i>doping</i> dengan Li_2CO_3	0,15406	0,00386	0,9512	37,76
ZnO <i>doping</i> dengan Na_2CO_3	0,15406	0,00549	0,9504	26,57
ZnO <i>doping</i> dengan K_2CO_3	0,15406	0,00275	0,9499	52,78

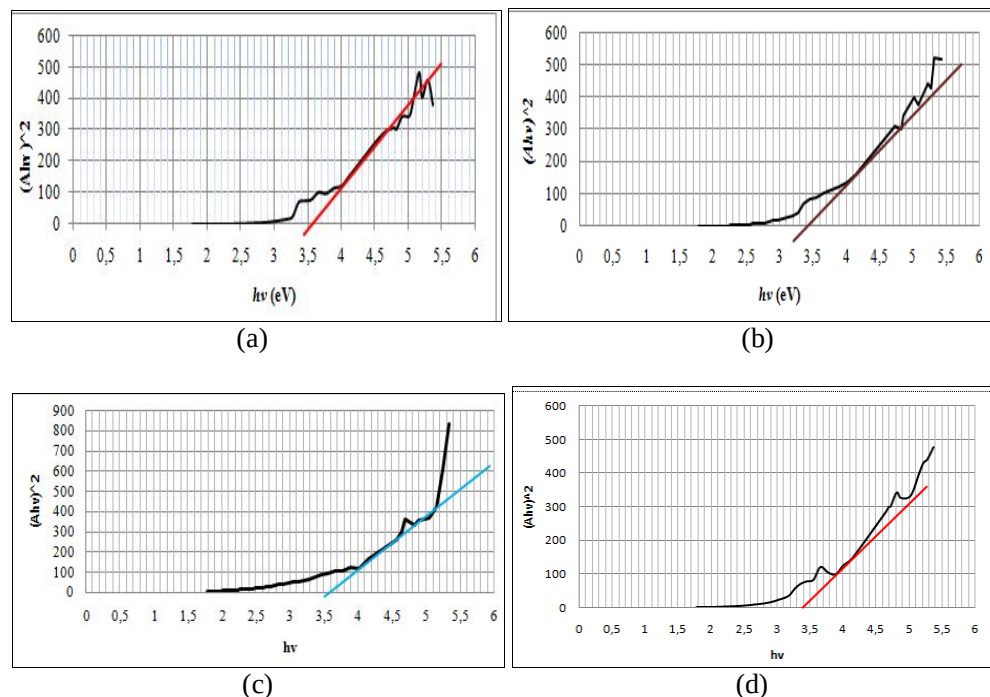
3.2 Analisis Celah Pita Energi

Berdasarkan data *UV-Vis Spectrometry* diperoleh panjang gelombang (λ) dengan absorbansi. Spektrum *UV-Vis Spectrometry* yang diperoleh diolah menggunakan metode *Touch Plot* untuk mendapatkan celah pita energi.



Gambar 2 Hasil UV-Vis

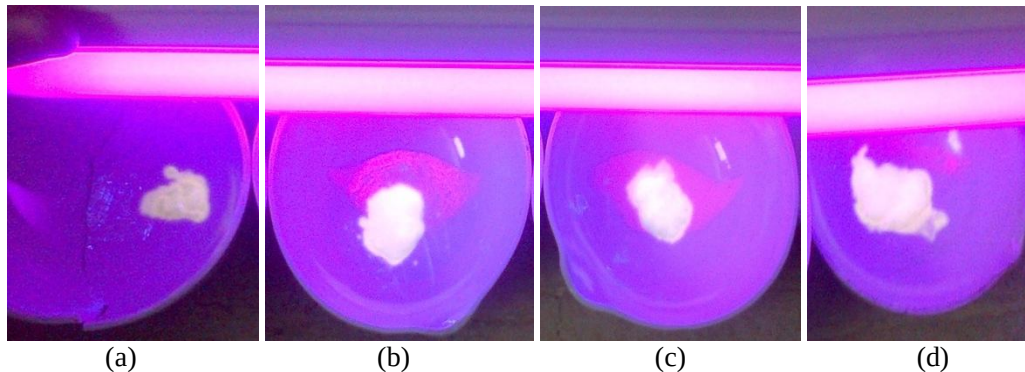
Dari Gambar 2 dapat dilihat bahwa pada rentang nilai panjang gelombang 370-700 nm, nilai absorbansi semakin turun, dimana panjang gelombang ini terdapat pada daerah sinar cahaya tampak (*Visible*). Nilai panjang gelombang pada panjang gelombang terpanjang dari ZnO tanpa dan yang di-doping dengan Li_2CO_3 , Na_2CO_3 dan K_2CO_3 berturut-turut adalah 258 nm, 258,03 nm, 272,60 nm dan 267 nm. Artinya, terjadinya pergeseran puncak absorpsi sampel ke panjang gelombang yang lebih panjang, dalam rentang gelombang ultraviolet yang mendekati panjang gelombang cahaya tampak.



Gambar 3 (a) ZnO Tanpa doping, (b) ZnO yang di-doping Li_2CO_3 , (c) ZnO yang di-doping Na_2CO_3 (d) ZnO yang di-doping K_2CO_3

Gambar 3 menjelaskan bahwa nilai celah pita energi yang didapatkan dari ZnO tanpa doping adalah 3,56 eV, sedangkan ZnO yang di-doping dengan Li_2CO_3 , Na_2CO_3 dan K_2CO_3 adalah 3,46 eV; 3,52 eV dan 3,46 eV. Pertambahan doping menyebabkan terjadinya penurunan celah pita energi atau energi gap. Penurunan celah pita energi yang dihasilkan diakibatkan oleh pengaruh nilai celah pita energi yang dimiliki oleh pen-doping dalam keadaan murni. Dimana pen-doping memiliki celah pita energi yang lebih kecil dari ZnO yaitu 2,8 eV. Penurunan celah pita energi material luminisens, dapat memperbesar aplikasinya baik dalam bidang optik,

optoelektronik maupun untuk sel surya. Celah pita energi yang kecil dapat mempermudah elektron tereksitasi, karena energi yang dibutuhkan lebih kecil.

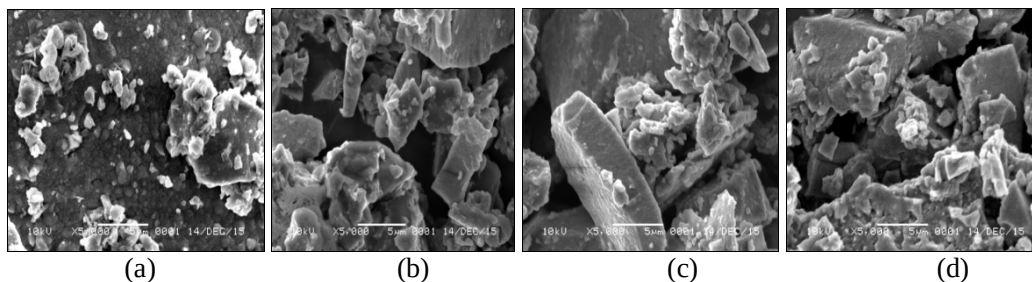


Gambar 4 Cahaya luminisens sampel (a) ZnO tanpa *doping*, (b) ZnO yang di-*doping* dengan Li_2CO_3 , (c) ZnO yang di-*doping* dengan Na_2CO_3 (d) ZnO yang di-*doping* dengan K_2CO_3

Semua sampel diberi paparan lampu UV. Setelah di beri paparan, ZnO yang di-*doping* menghasilkan cahaya luminisens yang lebih terang, seperti yang terlihat pada Gambar 4. Hal ini disebabkan oleh mudahnya terjadi eksitasi dan emisi e^- oleh lampu UV terhadap sampel ZnO yang mempunyai celah pita energi yang lebih kecil.

3.3 Analisis Morfologi

Pengamatan morfologi partikel ZnO hasil sintesis dilakukan menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) dengan perbesaran 5000 x. Hasil uji SEM dapat dilihat pada Gambar 5. Gambar 5 memperlihatkan adanya perbedaan bentuk dan ukuran partikel yang dihasilkan oleh masing-masing sampel. ZnO tanpa *doping* terlihat memiliki jumlah butiran partikel yang sedikit dan menggumpal serta memiliki ukuran yang tidak seragam. ZnO yang di-*doping* dengan senyawa alkali memperlihatkan jumlah butiran yang lebih banyak dan ukuran partikel yang tidak seragam serta menggumpal. Hal ini mengakibatkan sulitnya mengukur ukuran butiran partikel dari masing-masing sampel.



Gambar 5 Hasil uji SEM perbesaran 5.000 x (a) ZnO tanpa *doping* (b) ZnO yang di-*doping* dengan Li_2CO_3 (c) ZnO yang di-*doping* dengan Na_2CO_3 (d) ZnO yang di-*doping* dengan K_2CO_3

IV. KESIMPULAN

Dari penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa struktur kristal yang terbentuk dari hasil pen-*doping*-an ZnO dengan senyawa alkali (Li_2CO_3 , Na_2CO_3 dan K_2CO_3) adalah *hexagonal* dan puncak difraksi terdapat pada sudut 2θ : $36,2^\circ$. ZnO tanpa *doping* terlihat memiliki jumlah butiran partikel yang sedikit dan menggumpal serta memiliki ukuran yang tidak seragam. ZnO yang di-*doping* dengan senyawa alkali memperlihatkan jumlah butiran yang lebih banyak dan ukuran partikel yang tidak seragam serta menggumpal. ZnO yang di-*doping* dengan senyawa alkali memiliki celah pita energi yaitu 3,56 eV dan ZnO yang di-*doping* Li_2CO_3 , Na_2CO_3 dan K_2CO_3 berturut-turut adalah 3,46 eV; 3,52 eV dan 3,46 eV.

DAFTAR PUSTAKA

- Abdullah, M., Lenggoro, I.W., Okuyama, K. dan Shi, F.G., Journal of The Electrochemical Society, **149**, 107-112 (2002).
- Ardyanian, M. dan Sedigh, N., "Heavy Lithium Doped ZnO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Method", Skripsi S1, Damghan University, 2013.
- Coleman, V. A., dan Jagadish, C., "Basic and Properties ZnO," in *Zinc Oxide Bulk, Thin Film and Nanostructures* diedit oleh Jagadish, C. dan Pearton, S. (Elsevier Science, Canberra, 2006), hal. 1-17.
- Hui, L.H., Xia, H.Y., Min, L.Z. Hua, Y.Y. dan Yuan, Z.S, Journal Central University, **21**, 3449-3455 (2014).
- Ningsih, T.S., "Sintesis dan Karakteristik Fotokatalis Ni²⁺-ZnO Berbasis Zeolit Alam", Skripsi S1, Universitas Indonesia, 2012.
- Yuwono, A. H., Jurnal Material dan Energi Indonesia, **01**, 127-140 (2011).