

## Efek Dopan Mangan (Mn) Terhadap Struktur dan Sifat Optik Nanopartikel $Zn_{1-x}Mn_xO$

Pelangi Eka Yuwita<sup>1</sup>, Aprillia Dwi Ardianti<sup>2</sup>

Department of Mechanical Engineering, Faculty of Science and Technology, Universitas Nahdlatul Ulama Sunan Giri, Bojonegoro 62111, Indonesia<sup>1</sup>, pelangi.ardata@gmail.com<sup>1</sup>

Department of Mechanical Engineering, Faculty of Science and Technology, Universitas Nahdlatul Ulama Sunan Giri, Bojonegoro 62111, Indonesia<sup>2</sup>, aprillia.unesa@gmail.com<sup>2</sup>

### Abstract

The  $Zn_{1-x}Mn_xO$  nanoparticles have successfully been synthesized by coprecipitation methods. The research was conducted by using Zinc Acetate Dihydrate powder, Mangan powders were employed using HCl and  $NH_4OH$  as the solvent and precipitating agents respectively. Synthesis of  $Zn_{1-x}Mn_xO$  nanoparticles was carried out with the variation of Mn doping ( $x = 0 - 0,03$ ) in the precursor solution. Structural characterization using X-Ray Diffractometer (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) was then performed. From XRD data analysis, the  $Zn_{1-x}Mn_xO$  crystal size decreases with increasing of Mn ion dopant. While testing the optical properties using Genesys 10S Spectrophotometer UV-vis then the transmission spectrum obtained is processed to obtain the optical band gap. The results show that the increasing of Mn dopant ion in  $Zn_{1-x}Mn_xO$  nanoparticles decreases the gap energy ( $E_g$ )  $Zn_{1-x}Mn_xO$ .

*Keywords: Synthesis, Coprecipitation, Nanoparticle.*

### Abstrak

Nanopartikel  $Zn_{1-x}Mn_xO$  berhasil dibuat melalui metode kopresipitasi. Penelitian dilakukan dengan menggunakan bahan serbuk Zinc Acetat Dihydrate, serbuk Mn, pelarut HCl, dan agen pengendap  $NH_4OH$ . Sintesis nanopartikel  $Zn_{1-x}Mn_xO$  dilakukan dengan variasi doping Mn ( $x=0; 0,01; 0,02; 0,03$ ) pada larutan prekursor. Kemudian dilakukan karakterisasi struktur dengan menggunakan pengujian Difraktometer Sinar-X (XRD) dan Scanning Electron Microscopy (SEM). Dari analisis data XRD dihasilkan ukuran kristal  $Zn_{1-x}Mn_xO$  menurun seiring dengan peningkatan dopan ion Mn. Sedangkan pengujian sifat optik dengan menggunakan Genesys 10S Spectrophotometer UV-vis. Kemudian spektrum transmisi yang diperoleh diolah untuk mendapatkan celah pita optik. Sehingga didapatkan hasil yang menunjukkan bahwa dengan peningkatan dopan ion Mn pada nanopartikel  $Zn_{1-x}Mn_xO$  menurunkan energi gap ( $E_g$ )  $Zn_{1-x}Mn_xO$ .

*Kata Kunci: Sintesis, Kopresipitasi, Nanopartikel.*

## 1. Pendahuluan

*Diluted Magnetic Semiconductors* (DMS) banyak menarik perhatian peneliti karena memiliki sifat optik dan magnetik sehingga memiliki potensi aplikasi pada piranti spintronik [1]. Salah satu material yang menjadi perhatian adalah fase wurtzite

seng oksida dengan band gap yang lebar. Telah dilakukan penelitian karakterisasi sifat optik ZnO sehingga energi gapnya diketahui sebesar 3,30 eV. Hal yang sama juga telah dilaporkan nilai energi gap yang ditemukan pada sampel lapisan tipis multilayers  $Zn_{1-x}Mn_xO$  yang menurun dari 3,30 eV sampai 3,18eV dengan bertambahnya konsentrasi

Mn [2]. Dari keseluruhan logam transisi doping Mn pada ZnO memberikan hasil yang paling baik, karena Mn memiliki momen magnetik tertinggi dan memiliki daerah polarisasi paling stabil. Beberapa Zn dapat digantikan dengan ion Mn yang dapat memberikan sifat feromagnetik[2], [3]. Banyak penelitian telah dilakukan untuk menghasilkan ZnO termasuk dalam bentuk bubuk dan film. Secara umum, substitusi Mn menjadi ZnO dapat dibentuk dalam sistem  $Zn_{1-x}Mn_xO$

Mengenai sintesis nanopartikel, kopresipitasi telah dipilih oleh banyak peneliti karena sifatnya yang sangat baik dibandingkan dengan metode lain. kopresipitasi merupakan metode yang memiliki proses sederhana dengan biaya rendah untuk produksi skala besar jika dibandingkan dengan metode sintesis lainnya. Kopresipitasi juga merupakan metode yang menggunakan suhu rendah dalam prosesnya serta dapat menghasilkan ukuran partikel yang kecil. Sehingga diharapkan dari metode kopresipitasi ini dihasilkan ukuran partikel yang lebih kecil dan lebih homogen dibandingkan dengan metode *solid state* [4]. Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis nanopowder  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $x = 0 - 0,03$ ) menggunakan metode kopresipitasi. Pengaruh variasi komposisi doping Mn pada karakterisasi struktur dan sifat optik kemagnetan pada  $Zn_{1-x}Mn_xO$  akan ditunjukkan dan dibahas pada penelitian ini. Mengingat pentingnya sifat-sifat tersebut untuk aplikasi dalam perangkat *spin-optoelectronic* di masa depan.

## 2. Metode

Dalam penelitian ini dilakukan proses sintesis  $Zn_{1-x}Mn_xO$  dengan metode kopresipitasi. Proses pertama yaitu pelarutan serbuk  $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$  dan serbuk Mn ( $x = 0 - 0,03$ ) dilakukan dengan menambahkan larutan HCl 37% yang telah diencerkan menjadi larutan HCl 0,5 M. Selanjutnya larutan tersebut diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* sampai

larutan menjadi homogen. Kemudian pada larutan yang telah diaduk dilakukan penambahan larutan  $NH_4OH$  0,5 M dengan metode titrasi sehingga larutan bercampur. Setelah itu larutan prekursor diuji pH-nya dengan menggunakan kertas uji (indikator universal). Penambahan larutan  $NH_4OH$  pekat dilakukan hingga tercapai pH larutan prekursor yang diinginkan. Penelitian ini menggunakan pH prekursor 9.

Setelah larutan prekursor berada pada pH yang diinginkan, maka langkah selanjutnya yaitu mengaduk larutan prekursor menggunakan *magnetic stirrer* beberapa saat. Setelah itu dilakukan penyaringan endapan yang terbentuk. Setelah disaring endapan yang terbentuk dicuci dengan menggunakan larutan aquades dan dilakukan proses pengeringan dalam oven dengan suhu sebesar  $100^\circ C$ . Setelah proses pengeringan kemudian serbuk dikalsinasi pada suhu  $400^\circ C$  selama 3 jam. Pada nanopartikel  $Zn_{1-x}Mn_xO$  dilakukan karakterisasi struktur dan sifat optiknya. Karakterisasi dilakukan dengan menggunakan difraksi sinar-X (XRD) untuk mengetahui struktur kristal nanopartikel  $Zn_{1-x}Mn_xO$  dan UV-Vis untuk mengetahui energi gap ( $E_g$ ), serta *Scanning Electron Microscope* (SEM) untuk mengetahui bentuk partikel dari sampel  $Zn_{1-x}Mn_xO$ .

## 3. Pembahasan

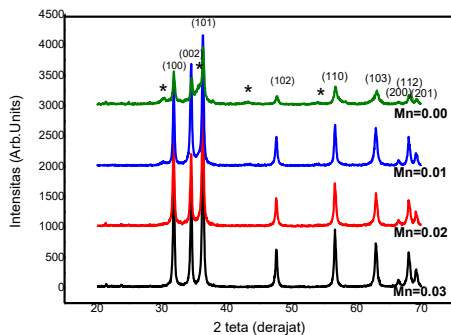
### 2.1 Pola Difraksi XRD $Zn_{1-x}Mn_xO$ ( $x = 0; 0,01; 0,02; 0,03$ )

Pola difraksi sinar-X dari sampel  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $x = 0 - 0,03$ ) pada Gambar 1. menunjukkan pada posisi puncak  $2\theta$  yang terletak pada sudut  $31,59^\circ$ ,  $34,29^\circ$ ,  $36,08^\circ$ ,  $47,40^\circ$ ,  $56,39^\circ$ ,  $62,70^\circ$ ,  $66,19^\circ$ ,  $67,77^\circ$  dan  $68,98^\circ$  mengindikasikan terbentuk kesesuaian puncak hasil difraksi dengan data PDF (*Powder Diffraction File*) 00-079-0207 dari fasa ZnO yaitu pada (hkl) (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), dan (201). Selain itu tampak juga pergeseran parameter kisi pada masing-masing pola difraksi grafik ZnO yang didoping Mn. Hal

ini mengindikasikan keberhasilan doping Mn masuk pada senyawa induk ZnO.

Dari pola difraksi yang dihasilkan pada grafik ZnO yang didoping Mn  $x=0,03$  terdapat adanya fasa baru yang terbentuk. Hal ini dapat terlihat dari puncak-puncak difraksinya mengalami *overlap* dan ada puncak-puncak (yang bertanda +) yang tumbuh selain dari puncak ZnO sebagai database. Dari hasil pencocokan puncak-puncak tersebut sesuai dengan data PDF (*Powder Diffraction File*) 00-028-1468 yaitu fasa  $ZnMnO_3$  [5]. Hal ini mengindikasikan bahwa pada doping Mn  $x=0,03$  sudah terdapat impuritas di dalamnya.

Parameter kisi  $a$ ,  $b$ , dan  $c$  berubah dengan bertambahnya doping, meskipun perbedaannya sangat kecil. Pada doping Mn dengan  $x=0,01$ , dan  $0,02$  parameter kisi  $a$ ,  $b$ , dan  $c$  berubah semakin besar. Hal ini juga menyebabkan *volume cell* semakin besar. Pergeseran kisi ini mengindikasikan bahwa doping  $Mn^{2+}$  telah masuk pada senyawa induk ZnO dan menggantikan sebagian posisi dari ion  $Zn^{2+}$  pada komposisi senyawa  $Zn_{1-x}Mn_xO$ . Selain itu juga dapat dijelaskan dengan meninjau jari-jari doping ion  $Mn^{2+}$  ( $r=0,83 \text{ \AA}$ ) lebih besar dari jari-jari basis ion  $Zn^{2+}$  ( $r=0,74 \text{ \AA}$ ) sehingga terjadi perenggangan jarak antar atomnya. Karena jari-jari ion pendoping lebih besar, akibatnya *volume cell* senyawa bahan akan ikut bertambah.



**Gambar 1.** Pola difraksi hasil sintesis nanopartikel  $Zn_{1-x}Mn_xO$  dengan variasi doping Mn berturut-turut ( $x=0-0,03$ )

**Tabel 1** Data hasil analisis parameter kisi menggunakan *Rietica*

Parameter Kisi	$x=0,00$	$x=0,01$	$x=0,02$	$x=0,03$
----------------	----------	----------	----------	----------

	$x=0,00$	$x=0,01$	$x=0,02$	$x=0,03$
$a=b$ (Å)	3,2478	3,2494	3,2509	3,2449
$c$ (Å)	5,1995	5,1998	5,2056	5,1863
$\alpha=\beta$ (°)	90	90	90	90
$\gamma$ (°)	120	120	120	120
Vol. cell	47,4981	47,5488	47,6452	47,2947

Namun, pada doping Mn dengan  $x=0,03$  parameter kisi dan *volume cell*nya semakin kecil. Dari pola difraksi yang dihasilkan pada grafik ZnO yang didoping Mn  $x=0,03$  terdapat adanya fasa baru yang terbentuk. Hal ini dapat terlihat dari puncak-puncak difraksinya mengalami *overlap* dan ada puncak-puncak (yang bertanda +) yang tumbuh selain dari puncak ZnO sebagai database.

Dari hasil analisis menggunakan MAUD, dengan penambahan doping terjadi perubahan ukuran kristal. Dengan bertambahnya doping membuat ukuran kristal semakin kecil. Ukuran kristal yang besar mengindikasikan bahwa kristal tersebut sempurna dan memiliki puncak difraksi yang tinggi. Jika dopan Mn yang diberikan terlalu besar dalam senyawa induk ZnO ini dapat membuat kristal pecah dan ukuran kristalnya menjadi kecil-kecil karena adanya penambahan doping yang lebih banyak dan ukuran jari-jari ion pendoping juga lebih besar.

**Tabel 2.** Ukuran kristal  $Zn_{1-x}Mn_xO$  untuk variasi komposisi dopan ion  $Mn^{2+}$

No	Komposisi dopan $Mn^{2+}$ (x)	Ukuran Kristal (Å)
1	0,00	612,15
2	0,01	514,60
3	0,02	477,99
4	0,03	ZnO = 252,89 ZnMnO <sub>3</sub> = 907,07

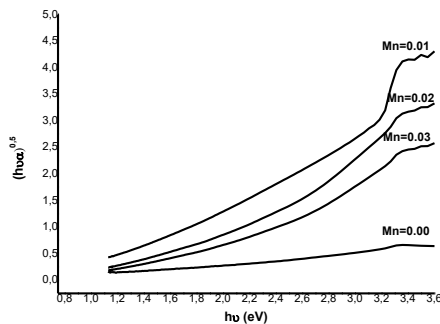
## 2.2 Menentukan Energi Celah Pita Optik ( $E_g$ )

Penentuan nilai energi celah pita optik menggunakan metode *tauc plot* [6] dengan menggunakan persamaan dibawah :

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

Pada penelitian ini dilaporkan hasil energi gap pada  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $x=0-0,03$ ) yang ditunjukkan pada Gambar 2. Pada Gambar 2. dapat diketahui bahwa nilai energi gap ( $E_g$ ) dari masing-masing sampel menurun dari 3,28 eV sampai 3,05 eV seiring dengan meningkatnya konsentrasi Mn sebagai atom *dopant*. Hal ini dapat dijelaskan karena adanya interaksi *exchange sp-d* yang

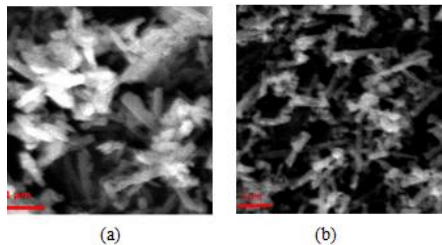
kuat antara pembawa muatan (elektron) yang berada di sekitar kulit sp dengan elektron yang terlokalisasi pada kulit d dari atom *dopant*, yaitu Mn sebagai hasil dari bergabungnya ion Mn pada posisi Zn di kisi ZnO. Nilai energi gap yang dihasilkan ini bersesuaian dengan penelitian sebelumnya yang telah melaporkan hasil energi gap pada ZnO adalah sebesar 3,3 eV [7].



**Gambar 2** Hubungan antara  $h\nu$  dan  $(h\nu\alpha)^{1/2}$  untuk menentukan nilai energi celah pita optik pada  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $x=0 - 0,03$ )

### 2.3 Hasil Pengujian SEM $Zn_{1-x}Mn_xO$

Bentuk morfologis partikel  $Zn_{1-x}Mn_xO$  tanpa doping ion  $Mn^{2+}$  dan  $Zn_{1-x}Mn_xO$  doping ion  $Mn^{2+}$  ditunjukkan pada Gambar 3.



**Gambar 3.** Hasil uji SEM (a)  $Zn_{1-x}Mn_xO$  tanpa komposisi dopan ion  $Mn^{2+}$  (b)  $Zn_{1-x}Mn_xO$  dengan komposisi dopan ion  $Mn^{2+}$  dengan perbesaran 27.500 kali

Berdasarkan hasil pengujian SEM, dapat dilihat bahwa bentuk morfologis partikel  $Zn_{1-x}Mn_xO$ , yaitu *nano wire*. Morfologi permukaan (3.a) tanpa doping dan (3.b) Mn-doped sebagian besar dalam bentuk batang dengan ukuran rata-rata batang sekitar 1 nm (diameter) x 1 m (panjang). Dari hasil SEM ditunjukkan bahwa dengan semakin banyak komposisi doping Mn yang diberikan, morfologi yang

dihasilkan semakin halus. Hal ini karena ukuran partikel  $Zn_{1-x}Mn_xO$  semakin kecil dengan bertambahnya doping. Fenomena penurunan ukuran  $Zn_{1-x}Mn_xO$  dengan peningkatan dopan Mn dari gambar SEM juga diperoleh dari analisis sinar-X.

### 4. Kesimpulan

Peningkatan dopan ion  $Mn^{2+}$  pada Nanopartikel  $Zn_{1-x}Mn_xO$  meningkatkan parameter kisi  $a$ ,  $b$ , dan  $c$ . Sehingga volume sel satuan pun juga meningkat seiring penambahan doping. Hal ini terjadi karena jari-jari ion  $Mn^{2+}$  lebih besar daripada jari-jari ion  $Zn^{2+}$ . Namun ukuran kristal  $Zn_{1-x}Mn_xO$  menurun seiring dengan peningkatan dopan ion  $Mn^{2+}$ . Peningkatan dopan ion  $Mn^{2+}$  pada nanopartikel  $Zn_{1-x}Mn_xO$  juga menurunkan energi gap ( $E_g$ )  $Zn_{1-x}Mn_xO$ . Berdasarkan hasil pengujian SEM dapat diketahui bahwa bentuk morfologi dari partikel  $Zn_{1-x}Mn_xO$  yaitu *nano wire* dengan ukuran rata-rata batang sekitar 1 nm (diameter) x 1 m (panjang) dan ditunjukkan bahwa dengan semakin banyak komposisi doping Mn yang diberikan, morfologi yang dihasilkan semakin halus. Hal ini karena ukuran partikel  $Zn_{1-x}Mn_xO$  semakin kecil dengan bertambahnya doping.

### Referensi

- [1] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and e D. Ferrand, "Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors," *Science* (80-. ), vol. 287, no. 5455, pp. 1019–1022, 2000.
- [2] S. W. Jung, S.-J. An, G.-C. Yi, C. U. Jung, S.-I. Lee, and S. Cho, "Ferromagnetic properties of  $Zn_{1-x}Mn_xO$  epitaxial thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 24, pp. 4561–4563, 2002.
- [3] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, "Material design for transparent ferromagnets with ZnO-based magnetic semiconductors," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 6B, p. L555, 2000.
- [4] K. J. Kim and Y. R. Park, "Spectroscopic

ellipsometry study of optical transitions in Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O alloys,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 8, pp. 1420–1422, 2002.

- [5] A. N. Fauzana, B. Z. Azmi, M. G. M. Sabri, W. R. Wan Abdullah, and M. Hashim, “Microstructural and nonlinear electrical properties of ZnO ceramics with small amount of MnO<sub>2</sub> dopant,” *Sains Malaysiana*, vol. 42, no. 8, pp. 1139–1144, 2013.
- [6] J. Tauc and F. Abeles, “Optical Properties of Solids. 1972.” North-Holland. Amsterdam.
- [7] J. Mera *et al.*, “Applicability of the polymeric precursor method to the synthesis of nanometric single-and multi-layers of Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O (x= 0–0.3),” *J. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 19, pp. 5398–5405, 2010.