

Efek Konsentrasi Doping Mangan (Mn) Terhadap Ukuran Butir dan Struktur Kristal Partikel Nano $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x$ ($x=0; 0,02; 0,03$)

Heru Harsono^{1,2*}, I.N.G.Wardana², A.A.Sonief², Darminto³

1 Jurusan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya, Malang 65145

2 Jurusan Teknik Mesin, Fakultas Teknik, Universitas Brawijaya, Malang 65145

3 Jurusan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya 60111

* E-mail : heru_har@ub.ac.id

Abstrak. Semikonduktor ferromagnetik masih menjadi fokus utama dalam dunia sains maupun dunia teknologi. Investigasi sifat ferromagnetik dalam material *Diluted Magnetic Semiconductors* (DMS) menjadi inspirasi banyak penelitian di bidang aplikasi spintronik. Dalam aplikasinya, material ini dimanfaatkan dalam proses pengolahan data dan penyimpanan data dalam komputer. Senyawa ZnO telah mendapat banyak perhatian dalam beberapa tahun terakhir karena prediksi teoritis sifat semikonduktor ferromagnetik dengan temperatur Curie (T_c) di atas temperatur ruang. Banyak penelitian intensif pada ZnO doping logam transisi sebagai material DMS. Logam transisi yang di implankan pada ZnO diharapkan dapat memainkan peran penting dalam sifat baru material khususnya untuk perangkat spintronik masa depan.

Pada penelitian ini, ZnO didoping dengan Mn dalam bentuk $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}$ ($x=0; 0,02$ dan $0,03$). Bahan dasar yang digunakan adalah $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PA $\geq 99\%$), $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (PA $\geq 99\%$), NH_4OH 25% dan HCl 37%. Metode sintesis yang digunakan adalah metode kopresipitasi. Karakterisasi struktur kristal menggunakan XRD, dianalisis dengan *software* Rietica. Sedangkan morfologi dikarakterisasi dengan menggunakan SEM.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa nanopartikel $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}$ telah berhasil disintesis dengan ukuran butir kristal berkisar antara 35,13 nm hingga 81,90 nm. Hasil analisis dengan program Rietica menunjukkan bahwa peningkatan komposisi doping Mn^{2+} , sesuai dengan peningkatan parameter kisi dan volume kristal senyawa nanopartikel $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}$. Hal ini disebabkan oleh jari-jari ion Mn^{2+} yang lebih besar menggantikan posisi ion Zn^{2+} .

Kata Kunci: Doping Mn, Partikel Nano $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}$ ($x=0;0,02;0,03$), Struktur Kristal, Ukuran Butir

1. Pendahuluan

Partikel nano magnetik merupakan salah satu obyek penelitian yang saat ini banyak dikaji oleh para peneliti karena mempunyai sifat fisis dan kimia yang berbeda dengan material bulknya. Perbedaan sifat fisis dan sifat kimia ini terkait dengan keberadaan efek ukuran kuantum pada material [1]. Salah satu partikel nano magnetik yang saat ini banyak diteliti adalah ZnO. Sintesis partikel nano ZnO dan doping ion-ion logam transisi pada ZnO, dalam beberapa tahun terakhir, telah dikerjakan secara mendunia dalam menyongsong teknologi nano [2] dengan berbagai metode, seperti, *mechanical milling* [3], mekanokimia [4], kimia basah [5], sol-gel [6], dan kopresipitasi [7]. Di antara sekian banyak metode tersebut, metode kopresipitasi memberikan kontrol yang baik pada ukuran dan morfologi partikel berorde nanometer. Dalam artikel ini, metode kopresipitasi yang sederhana digunakan untuk memfabrikasi nanopartikel $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}$ ($x=0; 0,02; 0,03$). Analisis konsentrasi doping Mn terhadap kristalografi dan morfologi dari nanopartikel ZnO diinvestigasi.

2. Eksperimen

2.1 Bahan-Bahan

Bahan dasar utama yang digunakan adalah serbuk *zinc acetate dihydrate* atau $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dengan kemurnian $\geq 99\%$ produk *Merck Germany*, *manganese (II) acetate tetrahydrate* atau $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dengan kemurnian $\geq 99\%$, produk *Aldrich Chemistry Germany* dan larutan HCl 37% (pro-analisis) produk *Merck Germany*, NH_4OH 25% produk *Merck Germany*, *aquades* dan kertas saring.

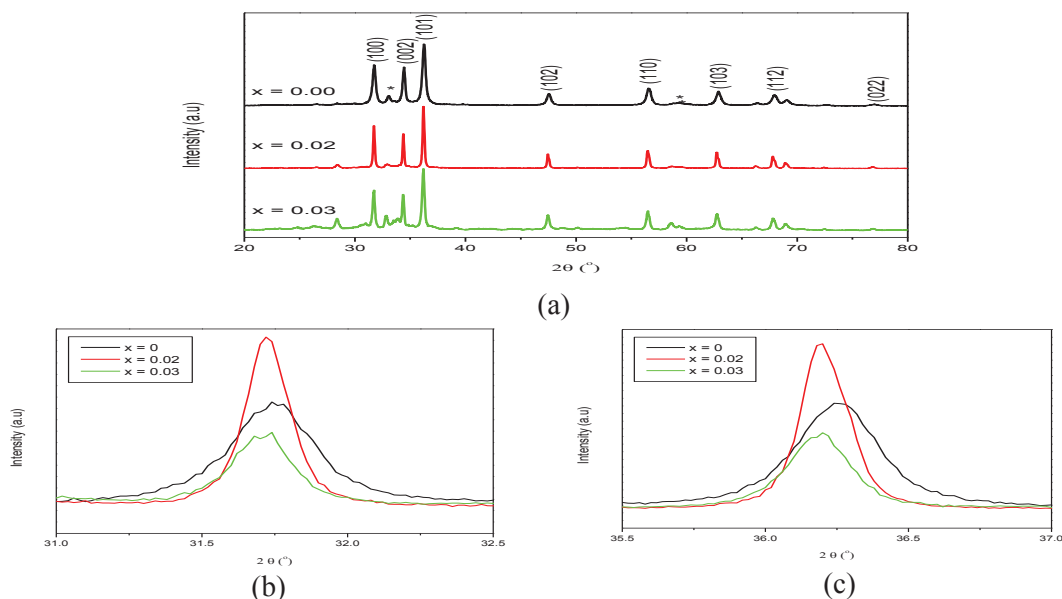
2.2 Prosedur Sintesis

Bahan-bahan awal penyusun partikel nano $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}$ ($x=0;0,02;0,03$) ditimbang sesuai dengan komposisi molar senyawa. Semua sampel partikel nano $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}$ ($x=0;0,02;0,03$) disintesis dengan metode kopresipitasi. Proses sintesis semua sampel sama, yang membedakan adalah variasi konsentrasi doping atom mangan. Serbuk *zinc acetate dehydrate* dan *manganese (II) acetate tetrahydrate* dilarutkan dalam HCl (molaritas=0,5M), kemudian ditambahkan agen pengendap berupa basa NH_4OH (molaritas=3M) ke dalam larutan dengan cara meneteskan pelan-pelan larutan NH_4OH (molaritas=3M) kedalam prekursor hingga dicapai pH larutan 9 yang menyebabkan larutan berwarna bening dan transparan berubah menjadi berwarna putih susu. Agar reaksi berjalan sempurna maka proses pengadukan dilakukan dalam *hot plate stirrer* selama 6 jam pada temperatur 85 °C. Setelah larutan terbentuk dilakukan pencucian dengan *aquades* berulang-ulang sampai bersih dari pengotornya dan penyaringan dengan kertas saring untuk memisahkan endapan dari larutannya. Pada proses pencucian akan terbentuk tiga lapisan yaitu bening, transparan dan putih susu pada sisi bawah. Hasil penyaringan yang telah dicuci dan disaring berulang-ulang berupa serbuk basah, kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 100 °C selama 3 jam

2.3 Karakterisasi

Karakterisasi sampel dilakukan dengan menggunakan *X-ray Diffractometer* (XRD) *Phillips X'pert Powder diffractometer* dengan sumber radiasi $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$). Analisis ukuran butir dan struktur kristal dilakukan dengan program *X'Pert High Score Plus*, penghalusan Rietveld menggunakan metode Rietica. Pengujian struktur permukaan dari sampel partikel nano $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}$ ($0,00 \leq x \leq 0,25$) dilakukan dengan menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM, TM 300)

3. Hasil dan Pembahasan



Gambar 1. (a) Profil Pola XRD $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}$ dan perbesarannya pada puncak bidang (b) (100), dan (c) (101)

Semua pola difraksi menunjukkan dominasi struktur heksagonal *wurzite* ZnO. Masuknya doping ion Mn^{2+} ke ion Zn^{2+} ditandai dengan bergesernya pola difraksi, Gambar 1 (b) dan (c). Ukuran kristal juga dapat ditengarai dari pola pelebaran puncak-puncak difraksi (Gambar 1 (b) dan (c)). Secara kualitatif, Gambar 1 (b) dan (c) mengindikasikan bahwa seiring bertambahnya doping berakibat parameter kisi, volume, dan ukuran kristal membesar ($x = 0,02$) lalu mengecil ($x = 0,03$). Secara kuantitatif, hasil analisis kuantitatif tertuang dalam Tabel 1. Perubahan parameter kisi kristal $Zn_{(1-x)}Mn_xO$ tergantung pada jari-jari ion Mn^{2+} dan ion Zn^{2+} .

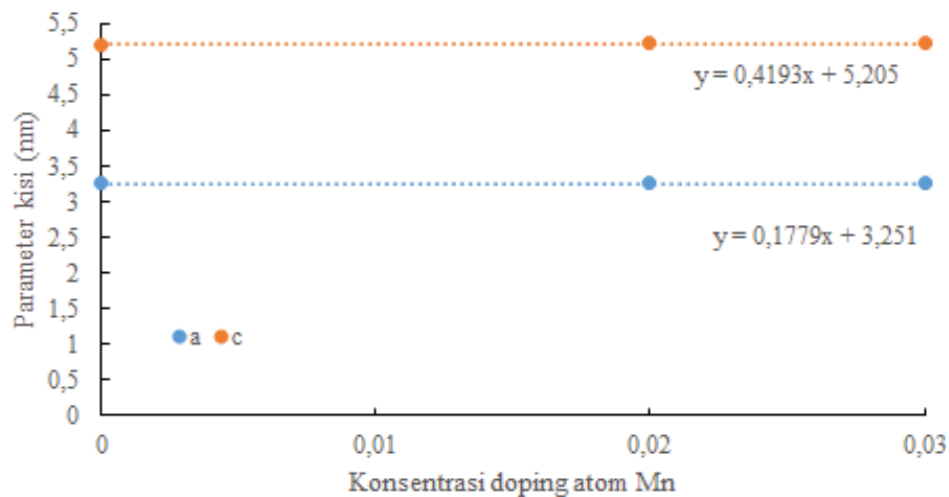
Tabel 1. Parameter Kisi, Volume, Ukuran, dan Densitas Kristal, serta *Atomic Packing Factor* $Zn_{1-x}Mn_xO$ Berdasarkan Hasil Analisis Rietveld

Kons. (x)	a (nm)	c (nm)	V ($\text{\AA}^3$)	Densitas Kristal	Ukuran Kristal (nm)	APF
0	3,2504	5,2040	47,6150	5,674	35,13	0,75558
0,02	3,2565	5,2163	47,9071	5,625	81,90	0,75520
0,03	3,2551	5,2156	47,8599	5,623	54,08	0,75498

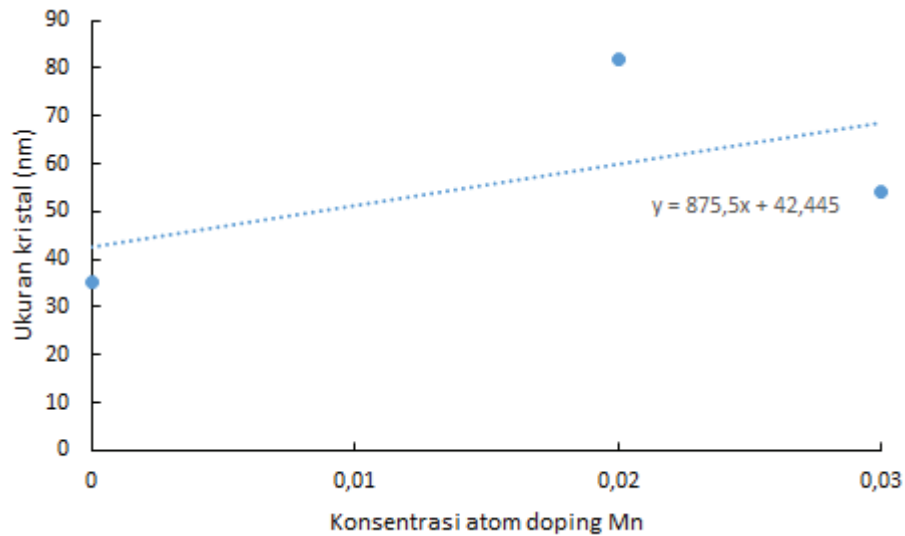
APF untuk sistem $Zn_{(1-x)}Mn_xO$ dihitung dengan menurunkan persamaan matematis :

$$APF = \frac{2\pi a}{3\sqrt{3}c} \quad (1)$$

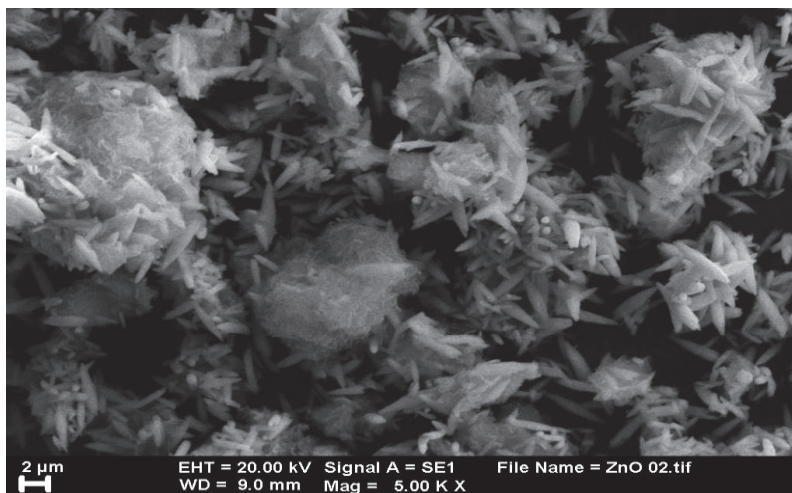
a dan c adalah parameter kisi yang diperoleh dari hasil analisis Rietveld.



Gambar 2. Kurva konsentrasi doping atom Mn terhadap parameter kisi partikel nano $Zn_{(1-x)}Mn_xO$ ($x=0;0,02;0,03$)



Gambar 3. Kurva konsentrasi doping atom Mn terhadap ukuran kristal partikel nano $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}$ ($x=0;0,02;0,03$)



Gambar 4. Foto SEM partikel nano ZnO

Hasil SEM ditunjukkan dalam Gambar 4. Ukuran partikel dari semua sampel ada dalam orde nanometer. Pertumbuhan butir *wurtzite* dihalangi oleh inkorporasi ion Mn^{2+} , namun demikian ukuran butir $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}$ ($x=0,00;0,02;0,03$) secara relatif stabil. Foto SEM dengan jelas menggambarkan bahwa morfologi sampel berkarakter tidak homogen dengan distribusi yang tak seragam dan dimensi sekitar 80 nm. Partikel-partikel yang berbeda tidak dapat dibedakan dengan sangat jelas disebabkan oleh bertumbuhnya butir.

4. Kesimpulan

Metode kopresipitasi sederhana telah secara sukses digunakan untuk memproduksi nanopartikel ZnO dengan variasi konsentrasi doping Mn dari 0 – 0,03. Pola difraksi sampel yang diperoleh sesuai dengan struktur heksagonal *wurtzite* serupa dengan ZnO tanpa doping. Karakterisasi XRD menunjukkan bahwa doping Mn ke dalam ZnO tidak mengubah struktur *wurtzite*, tetapi memberikan parameter kristalografi yang berbeda akibat meningkatnya konsentrasi doping Mn. Lebih lanjut, analisis SEM mengkonfirmasi terbentuknya kristal ZnO dan ZnO berdoping ion Mn^{2+} .

5. Daftar Referensi

- [1] S. P. Gubin, Y.A. Koksharov, G.B. Khumotov, G.Y. Yurkov, "Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties", *Russian Chemical Reviews*, 6, 2005, pp.489-520.
- [2] M.E. Abrishami, S.M. Hosseini, E.A. Kakhki, A. Kompany, M. Ghasemifard, "Synthesis and structure of pure and Mn-doped zinc oxide nanopowders", *International Journal of Nanoscience*, 9 (1 & 2), 2010, 19–28.
- [3] L.C. Damonte, Z. Mendoza, B.M. Soucase, M.A.H. Fenollosa, "Nanoparticles of ZnO obtained by mechanical milling", *Powder Technology* 148, 2004, 15-19.
- [4] R. He, R.K. Hocking, T. Tuzuki, "Local structure and photocatalytic property of mechanochemical synthesized ZnO doped with transition metal oxides", *Journal of the Australian Ceramic Society* 49 (1), 2013, 70–75.
- [5] B.B. Straumal, S.G. Protasova, A.A. Mazilkin, A.A. Myatiev, P.B. Straumal, G. Schütz, E. Goering, B. Baretzky, "Ferromagnetic properties of the Mn-doped nanograined ZnO films", *Journal of Applied Physics* 108, 2010, 073923(1-6).
- [6] B.N. Dole, V.D. Mote, V.R. Huse, Y. Purushotham, M.K. Lande, K.M. Jadhav, S.S. Shah, "Structural studies of Mn doped ZnO nanoparticles", *Current Applied Physics*, 11, 2011, 762-766.
- [7] S. Bagheri, K.G. Chandrappa, S.B.A. Hamid, "Facile synthesis of nano-sized ZnO by direct precipitation method", *Der Pharma Chemica* 5 (3), 2013, 265-270.