

PENGARUH KONSENTRASI GALIUM PADA SIFAT FISIS NANOROD ZnO DI-CO-DOPING GALIUM-BORON (Ga-B) DENGAN METODE HIDROTERMAL

Iwantono^{1*}, Fera Anggelina^{1*}, Saddiah¹, Akrajas Ali Umar², Awitdrus¹

¹Jurusan Fisika FMIPA Universitas Riau, Jl. H. S. Soebrantas KM 12,5 Pekanbaru

²Institute of Microengineering and Nanoelectronics (IMEN), Universiti Kebangsaan Malaysia (UKM), Bangi, 43600, Selangor, Malaysia

*iwan_tono@yahoo.co.uk (Iwantono) dan fera.angelina@yahoo.com (Fera Anggelina)

Abstract

Gallium -Boron (Ga-B) co-doped ZnO nanorods have been grown onto Fluorine Tin Oxide substrates by using hydrothermal at a temperature of 90°C for 8 hours. A various concentration percentages of Ga of 1%, 1.5%, 2% and 3% at constant concentration of B of 1% has been carried out in order to evaluate the effect of Ga concentration to physical, optical and morphological properties of ZnO nanorods. Characterizations of the samples have been performed by Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), X-Ray Diffraction (XRD), UV-Vis spectroscopy. FESEM photographs of the samples showed hexagonal face-shape of ZnO nanorods with their diameter in the range of 84-430 nm. The cross-section FESEM photograph of the samples showed the height of the ZnO films decreased as percentage of Ga increased, it was also observed that the orientation of the nanorods tended to better arrangement (vertical). Five XRD peaks of 2θ: 31.22°, 34.47°, 36.05°, 47.02° and 55.08° have been observed on the XRD pattern from all samples, with their crystal plane orientation of (100), (002), (101), (102) and (110), respectively. It was concluded that the crystal structure of the samples was not affected by various concentration of Ga. UV-Vis absorption spectra observed the maximum absorption was occurred at the wavelength of 300-380 nm. The 1.5% Ga and 1% B sample produced the strongest absorption at the UV spectrum compared to other samples. Whereas, on the visible spectrum, the 1% Ga-1% B sample was the best sample. Based on the results, it is suggested that the both samples are potential candidates for the active materials of Dye Sensitized Solar Cells (DSSC).

Keywords: co-doping Ga-B, ZnO nanorods, hydrothermal

1. PENDAHULUAN

Nanopartikel ZnO dapat disintesis dengan beberapa metode, seperti metode sonokimia [1], *mechanochemical* [2], metode presipitasi kimia [3] dan metode hidrotermal [4]. Metode hidrotermal yaitu suatu metode sintesis material yang bekerja dengan memanfaatkan uap air pada tekanan tinggi di dalam suatu wadah tertutup yang bertujuan untuk meningkatkan kristalisasi dari nanostruktur ZnO [5].

ZnO merupakan semikonduktor tipe-n baik dalam keadaan murni maupun setelah diberi pen-*doping* atau pengotor zat lain. Semikonduktor ZnO memiliki sifat-sifat yang menguntungkan, seperti transparansi yang baik, mobilitas elektron tinggi, celah pita energi yang lebar dan luminisen pada suhu kamar yang kuat. Sifat-sifat tersebut menjadikan ZnO berpotensi dapat digunakan dalam berbagai aplikasi, seperti elektroda transparan pada sel surya, perangkat penghemat energi dan aplikasi-aplikasi dibidang elektronik sebagai film tipis pada

transistor dan *light emitting diode* (LED) [6]. Menurut penelitian yang telah dilakukan oleh Iwantono[7] pada penumbuhan nanorod ZnO menggunakan metode hidrotermal, sampel terbaik (densitas tinggi dan ukuran seragam) dihasilkan pada konsentrasi larutan penumbuh 0,1 M dan suhu penumbuhan 90°C selama 8 jam. Hasil penelitian tersebut menjadi acuan dalam penelitian ini, dengan memberikan tambahan perlakuan berupa penambahan dua atom pengotor (*co-doping*) guna mendapatkan nanorod ZnO yang lebih homogen, densitas yang tinggi, ukuran yang seragam serta meningkatkan sifat listrik dan optik. Galium memiliki sifat optik dan listrik yang cukup baik karena reaktivitas oksigen yang rendah serta memiliki jari-jari atom lebih kecil, yaitu sebesar 0,062 nm dibandingkan Zn²⁺ sebesar 0,083 nm[8]. Boron termasuk unsur semi-logam, penggunaan boron dipertimbangkan sebagai bahan pengotor ZnO agar dihasilkan ZnO yang memiliki transparansi optimum pada cahaya tampak, stabilitas dan konduktivitas yang tinggi, jari-jari atom boron lebih kecil dibandingkan dengan Galium, yaitu 0,02 nm.

2. METODE PENELITIAN

Penelitian ini dilakukan dalam 2 tahapan yaitu sintesis nanorod ZnO yang di-co-doping Ga-B dan karakterisasi sampel. Sintesis nanorod ZnO dilakukan melalui dua langkah, yaitu proses pembenihan dan dilanjutkan dengan proses penumbuhan nanorod ZnO. Sedangkan karakterisasi sampel dilakukan dengan menggunakan metode FESEM, XRD, dan spektroskopi UV-Vis. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu: Zinc Acetate dihidrat (ZAD), Hexamethylenetetramine (HMT), Zinc nitrat hexahydrate (ZNH), Galium (III) nitrate hydrate (GNH), dan Trimethyl Borate (TB). Larutan pembenih dibuat dengan melarutkan ZAD 0,01M ke dalam 10 mL ethanol. Proses pembenihan dilakukan dengan menggunakan spin coating dengan kecepatan putar 3000 RPM selama 30 detik. Setelah itu, sampel dipanaskan di atas *hot plate* dengan suhu 100°C selama 15 menit, terakhir sampel di-*annealing* dalam furnace dengan suhu 350°C selama 1 jam [9]. Sedangkan proses penumbuhan dimulai dengan membuat larutan penumbuh dengan mencampurkan ZNH 0,1 M dan HMT 0,1 M dalam 20 mL *DI Water*. Selanjutnya menyiapkan larutan pendoping galium dan boron. Persentase larutan boron adalah 1% [10] dari larutan penumbuh, sedangkan persentase larutan galium adalah 1%; 1,5%; 2% dan 3%. Substrat yang telah dibenihkan kemudian dimasukkan ke dalam campuran larutan penumbuh dan larutan pendoping, kemudian dimasukkan ke dalam oven selama 8 jam pada suhu 90°C. Sampel selanjutnya dikarakterisasi dengan metode FESEM, XRD dan UV-Vis. Karakterisasi FESEM dilakukan dengan menggunakan alat FESEM tipe ZEISS (MERLIN, Compact Co.Ltd.), karakterisasi XRD menggunakan Difraktometer tipe BRUKER EIXS yang dioperasikan dengan software *Eva Diffraction Plus Evaluation 10.03.03* dan Spektroskopi UV-Vis dilakukan dengan menggunakan alat spektrofotometer tipe U-3900H dengan panjang gelombang 300-800 nm.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

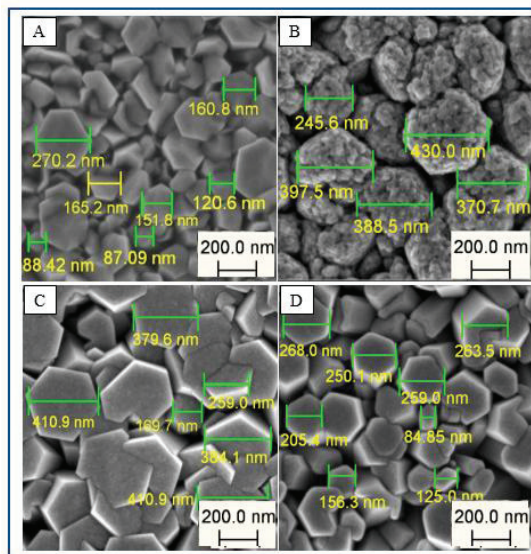
Foto FESEM dari empat sampel dengan variasi persentase atom pen-*doping* galium yaitu 1%; 1,5%; 2% dan 3% dan pen-*doping* boron 1% diperlihatkan pada Gambar 1. Foto FESEM tersebut menunjukkan bahwa nanorod

ZnO tumbuh di atas permukaan FTO dengan bentuk penampang heksagonal (segi enam) yang memiliki ukuran diameter bervariasi. Ukuran diameter yang dihasilkan berturut-turut berkisar antara 87-270 nm, 245-430 nm, 169-410 nm dan 84-268 nm.

Foto *cross section* FESEM dari sampel pada Gambar 2 menunjukkan bahwa dengan meningkatnya persentase atom galium, maka nanorod ZnO yang tumbuh semakin padat, namun nanorod ZnO cenderung condong terhadap substrat dan selain itu nanorod ZnO yang dihasilkan juga semakin pendek.

Pendeknya nanorod ZnO yang dihasilkan disebabkan oleh kehadiran ion Ga^{3+} trivalen pada sampel yang mengakibatkan menurunnya ion Zn^{2+} untuk mengimbangi perbedaan muatan dari atom galium, sehingga dapat menekan atau menahan pertumbuhan dari nanorod ZnO.

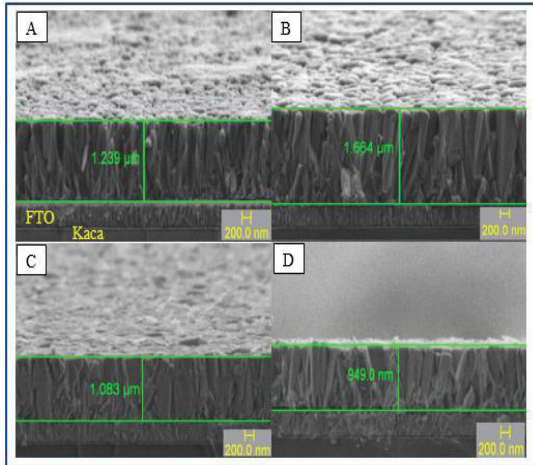
Semakin tinggi persen galium maka semakin besar perbedaan muatan yang akan diimbangi oleh ion Zn^{2+} . Hasil ini sama dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh Ginting [11] yang memvariasikan persentase atom pen-*doping* galium sebesar 1%, 2% dan 3%.



Gambar 1. Hasil pemindaian FESEM nanorod ZnO dengan variasi persentase galium (a) 1% (b) 1,5% (c) 2% (d) 3% pada perbesaran 50.000X dengan skala bar 200 nm

Tabel 1. menunjukkan ketebalan dari nanorod ZnO berdasarkan variasi persentase atom pen-*doping* galium. Berdasarkan Gambar 2 dapat dijelaskan bahwa nanorod ZnO dengan penambahan galium sebesar 1,5% memiliki

ketebalan yang lebih tinggi daripada nanorod ZnO dengan persentase lainnya.



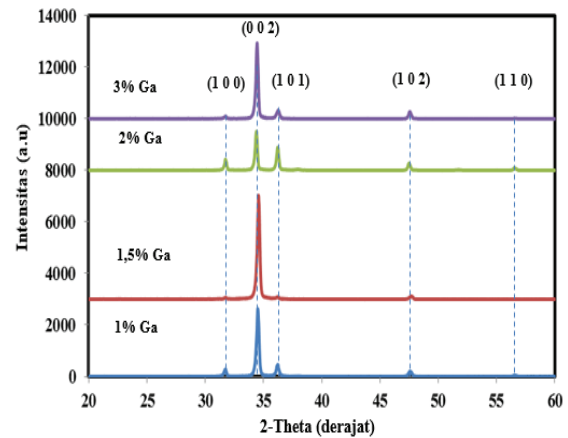
Gambar 2.Tampilan *cross-sectional* FESEM nanorod ZnO dengan variasi *doping* galium (a) 1% (b) 1,5% (c) 2% (d) 3% pada perbesaran 20.000X dengan skala bar 200 nm

Tabel 1. Ketebalan nanorod ZnO dengan variasi persentaseatom galium

Persentase galium	Ketebalan (μm)
1%	1,239
1,5%	1,664
2%	1,083
3%	0,949

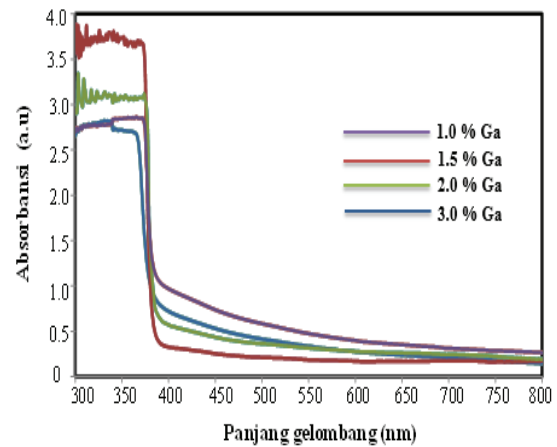
Gambar 3 memperlihatkan pola XRD yang menghasilkan lima puncak difraksi pada sudut 2θ : $31,22^\circ$; $34,47^\circ$; $36,05^\circ$, $47,02^\circ$ dan $55,08^\circ$ dengan orientasi bidang kristal *hkl* (100), (002), (101), (102) dan (110).

Puncak difraksi dan kisi yang dihasilkan menunjukkan bahwa material ZnO di-*doping* atom galium-boron merupakan jenis wurtzite heksagonal tanpa adanya puncak lain selain puncak Zn dan O. Hal ini menunjukkan bahwa dengan penambahan atom galium-boron pada nanorod ZnO tidak mengubah struktur kristal nanorod ZnO[12].Pola yang dihasilkan menunjukkan bahwa puncak kristal tertinggi yaitu (002) yang merepresentasikan bahwa orientasi pertumbuhan nanomaterial ZnO sejajar dengan sumbu c yang tegak lurus pada permukaan substrat, sedangkan puncak lainnya menunjukkan kristal terorientasi dengan sumbu c yang sejajar pada permukaan substrat [13].



Gambar 3.Pola XRD nanorod ZnO dengan variasi persentase galium

Gambar 4 menunjukkan puncak serapan dari empat sampel yang di-*doping* galium-boron dengan variasi persentase galium sebesar 1%; 1,5%; 2%; 3% dan persentase boron 1% pada rentang panjang gelombang 300-800 nm.



Gambar 4. Spektrum absorpsi UV-Vis nanorod ZnO dengan variasi *doping* galium

Tingkat absorpsi sampel dengan persentase atom boron 1%, galium 1% ; 1,5%; 2% dan 3% masing-masing berada pada nilai 2,789 a.u; 3,659 a.u; 3,045 a.u dan 2,617 a.u, sehingga dapat disimpulkan bahwa dengan semakin meningkatnya jumlah persentase atom pen-*doping* galium maka tingkat absorpsi sampel akan semakin menurun.Spektrum absorpsi UV-Vis memperlihatkan bahwa serapan tertinggi berada pada rentang panjang gelombang 300-380 nm, sampel Ga 1,5%-B 1% adalah sampel yang memiliki tingkat absorpsi tertinggi dan mampu menyerap cahaya UV lebih banyak dibandingkan dengan sampel lainnya. Sedangkan pada rentang cahaya tampak (400-700 nm), absorpsi sampel

Ga 1%-B 1% cenderung lebih tinggi dibandingkan dengan sampel lainnya. Karakteristik ini sangat baik jika diaplikasikan sebagai material aktif elektroda kerja pada Dye Sensitized Solar Cells (DSSC), karena mampu menyerap cahaya tampak dan UV lebih banyak dibandingkan dengan sampel lainnya.

4. KESIMPULAN

Nanorod ZnO berhasil ditumbuhkan pada FTO menggunakan metode hidrotermal. Foto FESEM menunjukkan bahwa nanorod ZnO yang tumbuh memiliki diameter yang bervariasi untuk setiap sampel. Penambahan persentase galium menunjukkan bahwa struktur heksagonal nanorod ZnO yang tumbuh semakin rapat, namun dari foto *cross section* tampak bahwa nanorod yang tumbuh semakin pendek. Hasil *cross section* menunjukkan pada variasi galium 1,5% lebih tinggi dari variasi lainnya. Pola XRD menunjukkan bahwa nanorod ZnO yang tumbuh merupakan jenis wurtzite heksagonal dengan puncak tertinggi yaitu pada bidang kristal (002). Pengukuran absorpsi menunjukkan bahwa sampel dengan penyerapan kuat berada pada panjang gelombang 300-380 nm. Sampel Ga 1,5%-B 1% adalah sampel yang memiliki tingkat absorpsi tertinggi dan mampu menyerap cahaya UV lebih banyak dibandingkan dengan sampel lainnya. Sedangkan pada rentang cahaya tampak (400-700 nm), sampel Ga 1%-B 1% cenderung lebih tinggi dibandingkan dengan sampel lainnya. Jika sampel diaplikasikan sebagai material aktif elektroda kerja pada Dye Sensitized Solar Cells (DSSC), sampel Ga 1%-B 1% merupakan pilihan yang tepat untuk dikembangkan, karena mampu menyerap cahaya tampak lebih banyak dibandingkan dengan sampel lainnya.

5. UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi Kementerian Riset Teknologi dan Pendidikan Tinggi, yang telah menadai penelitian ini melalui dana Hibah Kerjasama Luar Negeri (KLN) Tahun 2015 atas nama Dr. Iwantono, nomor kontrak: 550/UN.19.1/LPPM/2015

6. REFERENSI

[1] Wahab, R., S. G. Ansari., Young-Soon, K., Hyung-kee, S. & Hyung-Shik, S. 2007. Room Temperature Synthesis of Needle-

Shaped ZnO Nanorods Via Sonochemical Method. *Applied Surface Science*. 253: 7622-7626.

- [2] Maryanti, E., Sal Prima Y. S. & Fadli. 2014. Sintesis Mikro Partikel ZnO Terdoping Sulfur Alam (ZnO:S) Melalui Metode Mechanochemical. *Prosiding Semirata FMIPA Universitas Lampung*. Hal: 137-141.
- [3] Malviya, R. K., Manish, V & Vinay, Y. 2013. Preparation And Characterization Of Zinc Oxide Nanofluid In Organic Components. *Science Technology & Management Journal*. AISECT University.
- [4] Geetha, D. & T. Thilagavathi. 2010. Hydrothermal Synthesis Of Nano ZnO Structures From Citrus Peel. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 5 (1): 297-301.
- [5] Iwantono, Anggelina, F., Taer, E., dan Taslim, R. 2014(a). Sel Surya Fotoelektrokimia dengan Nanopartikel ZnO Sebagai material Aktif Elektroda Kerja dan Nanopartikel Platinum Sebagai Elektroda Lawan. *Semirata, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Institut Pertanian Bogor* : 518-524.
- [6] Witjaksono, A. 2011. Karakterisasi Nanokristalin ZnO Hasil Presipitasi dengan Perlakuan Pengeringan, Anil dan Pasca Hidrotermal, Tesis Metalurgi dan Material Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, Depok.
- [7] Iwantono, Oktorina, E., Taer, E., dan Taslim, R. 2014(b). Karakterisasi dan Penumbuhan Nanopartikel Zink-Oksida (ZnO) Di Atas Substrat Padat dengan Metode Hidrotermal. *Semirata, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Institut Pertanian Bogor* : 510-517.
- [8] Rao, T. P., Kumar, M. C. S., Hussain, N. J. 2012. Effects of thickness and atmospheric annealing on structural, electrical and optical properties of GZO thin films by spray pyrolysis. *Journal of Alloys and Compounds* 541 (2012) 495-504.
- [9] Ridha N. J., Mohammad, H. H. J., Umar. A. A., and Alosfur. F. 2013. Defects-controlled ZnO Nanorods with High Aspect Ratio for Ethanol Detection. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 ; 4583 - 4594.
- [10] Pawar, B. N., Jadkar, S. R., Takwale, M. G. 2005. Deposition and characterization of transparent and conductive sprayed ZnO : B thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66 : 1779-1782.
- [11] Ginting, R. T., 2014. Peningkatan Prestasi Sel Surya Organik Jenis Songsang dengan Pendopan Mg dan Ga ke dalam Tatasusunan Nanorod ZnO, Tesis, Fakultas Sains dan

- Teknologi Universiti kebangsaan Malaysia, Bangi.
- [12] Rusdi, R., Rahman, A. A., Mohammed, N. S., Kamarudin, N., Kamarulzaman, N. 2011. Preparation and band gap energies of ZnO nanotubes, nanorods and spherical nanostructures. *Power Technol.* 210 : 18-12
- [13] Wasa, K and Hayakawa, S. 1992. Hand Book Of Sputtering Deposition Tecnology. Principles, Technology and Appllication. Park Ridge. New Jersey. USA Noyes Publication.