

## Penumbuhan Nanostruktur ZnO yang di-doping Boron (B) Menggunakan Metode Hidrotermal dengan Variasi Suhu Annealing dan Efeknya pada Performansi DSSC

Iwantono<sup>1\*</sup>, Fera Anggelina<sup>1\*</sup>, Erawati Pajrin<sup>1</sup>, Akrajas A. Umar<sup>2</sup>, Awitdrus<sup>1</sup>

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

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

\*[iwan\\_tono@yahoo.co.uk](mailto:iwan_tono@yahoo.co.uk) (Iwantono) dan [fera.angelina@yahoo.com](mailto:fera.angelina@yahoo.com) (Fera Anggelina)

### Abstract

The growth of Boron (B) doped ZnO nanostructures has been carried out onto Fluorine Tin Oxide substrates by using hydrothermal method. In this current research, it was also analyzed the effect of annealing temperature to the physical characteristics of the grown ZnO nanostructures and to the performance of dye sensitized solar cells (DSSC). In order to analyze the physical properties, the ZnO nanostructures were characterized by using UV-Vis spectroscopy, FESEM (Field Emission Scanning Microscope), XRD (X-ray Diffraction), and EDX (Energy Dispersive X-ray). UV-Vis spectra of the samples showed the hexagonal face-shape of ZnO nanostructures was grown on the substrate. For all samples, the absorption was observed in the wavelength range of 315-550 nm and strong absorption was observed in the wavelength range of 300-380 nm. FESEM photographs of the samples showed the geometrical shapes of nanorods-nanotubes with their diameter of about 50-240 nm were shown in the figures for all samples. The XRD patterns showed four XRD peaks on  $2\theta$ :  $31.700^\circ$ ;  $34.422^\circ$ ;  $36.253^\circ$  and  $47.539^\circ$  represented to the crystal plane orientation of (100), (002), (101), and (102), respectively. EDX results confirmed the composition of the samples was dominated by the Zn and O atoms. B atom was also observed in the samples. The weight and atomic percentages of the atoms containing in the samples were 71,22 %; 3,72 %; 3,73 % and 21,33 % and 35,40 %; 11,18 %; 10,10 % and 43,32 %, respectively for Zn, O, C and B atoms. DSSC was fabricated by arranging the sandwich structure, containing ZnO nanostructures, electrolyte and counter electrodes. The performance of the cells was evaluated by performing the I-V characteristics in dark and under illumination of 100 mW/cm<sup>2</sup>. The measurements resulted the efficiency as high as 0.18% from the best sample of DSSC based on annealing temperature of 250 °C ZnO nanostructures sample. This value was higher than that of DSSC based on pure-ZnO nanostructure of 0.05%.

**Keywords:** ZnO nanostructures, B-doped, annealing temperature, DSSC

### 1. PENDAHULUAN

Dalam beberapa dekade terakhir, ZnO mendapat perhatian banyak peneliti, karena berbagai potensi aplikasinya, terutama untuk device berpanjang gelombang pendek. Dengan energy gap 3,3 eV [1], ZnO berpotensi menggantikan TiO<sub>2</sub> (E<sub>g</sub> = 3,2 eV) [2] sebagai material aktif sel surya [3]. ZnO memiliki beberapa kelebihan, diantaranya bersifat transparan, transmitansi tinggi, mudah ditumbuhkan pada banyak substrat [4]. ZnO dapat disintesis dalam berbagai bentuk morfologi nanomaterial, diantaranya nanowire [5], nanotube [6], nanosheets [7]. Beberapa parameter fisika perlu dikontrol dalam mensintesa nanomaterial ZnO untuk banyak aplikasi, seperti bentuk geometri, struktur kristal dan morfologi [8]. Beberapa upaya telah dan terus dilakukan dalam rangka meningkatkan sifat fisik nanostruktur ZnO dengan cara melakukan doping dengan

beberapa elemen, seperti In [9], Al [10], Ga [11] dan B [12]. Diantara elemen-elemen tersebut, nanostruktur ZnO yang didoping B mampu meningkatkan konduktivitas, mobilitas listrik dan menurunkan resistivitas [13].

Berbagai metode sintesis ZnO telah digunakan diantaranya pemanasan sederhana dalam larutan polimer, *colloid templating*, *metode polyol*, *metode spray*, *nanosphere lithography*, *sol-gel*, hidrotermal dan lain sebagainya. Dari sejumlah metode sintesis tersebut, hidrotermal sebagai salah satu teknik kimia basah dipilih untuk menumbuhkan nanostruktur ZnO. Metode ini memanfaatkan uap air bertekanan tinggi di dalam wadah tertutup dengan temperatur 150°C agar meningkatkan kristalisasi dari nanorod ZnO. Untuk memperoleh ukuran dan bentuk nanorod ZnO yang mudah dikarakterisasi dan dimodifikasi, maka perlu menumbuhkan nanorod ZnO di atas substrat fluorin timah

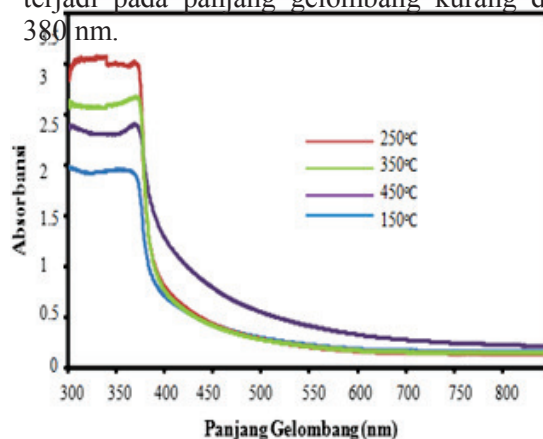
oksida (FTO) yang bersifat transparan dan konduktif. Pengontrolan ukuran dan bentuk ZnO dilakukan dengan memvariasikan konsentrasi dan suhu annealing, sehingga diharapkan nanorod ZnO yang diproduksi dapat dikarakterisasi dengan mudah dan dapat diaplikasikan sebagai material aktif pada elektroda kerja sel surya tersensitasi dye (DSSC).

## 2. METODE PENELITIAN

Penelitian ini bertujuan untuk menganalisa efek dari variasi suhu *annealing* terhadap penumbuhan nanostruktur ZnO pada FTO. Alat dan bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah FTO, Ultrasonic Bath, Petri Disk, Drier, Digital Balance, Mikropipet, Hot Plate, Spin Coater, Furnace, Zinc Acetate dihidrat (ZAD), Hexamethylenetetramine (HMT), Zinc nitrat hexahydrate (ZNH), dan Trimethyl Borate (TB). Penelitian ini diawali dengan penumbuhan *nanotube* ZnO dengan metode *hydrothermal* dan melalui dua tahap, yaitu: pembenihan dengan *spin coater* dan selanjutnya dilakukan penumbuhan *nanotube* ZnO yang di-*doping* boron menggunakan metode *hydrothermal*. Proses pembenihan dilakukan dengan melarutkan ZAD 0.01 M dalam 10 mL ethanol, *spin coater* dengan kecepatan putar 3000 RPM digunakan untuk membuat benih merata di atas permukaan FTO selama 30 detik. Selanjutnya, setelah dibenihkan sampel dipanaskan diatas *hotplate* pada suhu 100°C selama 15 menit, proses berulang sebanyak tiga kali. Terakhir sampel di-*annealing* selama 1 jam pada suhu 350°C [14]. *Nanotube* ZnO ditumbuhkan dengan mencampurkan Zinc Nitrate Hexahydrate dan HMT. kemudian larutan pendoping dimasukkan sebanyak 1% dari larutan penumbuh. Proses penumbuhan berlangsung di dalam oven selama 8 jam pada suhu 90°C [15], kemudian suhunya diturunkan 50°C selama 16 jam [16]. Untuk mengkaji sifat fisik dan optik, sampel nanostruktur ZnO dikarakterisasi dengan menggunakan Spektroskopi UV-Vis, FESEM (*Field Emission Scanning Microscope*), XRD (*X-ray Diffraction*), dan EDX (*Energy Dispersive X-ray*). Performansi sel diukur menggunakan Gamry.

## 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Spektrum absorpsi UV-Vis untuk semua sampel diperlihatkan pada Gambar 1. Absorpsi maksimum pada sampel terjadi pada rentang panjang gelombang 300-380 nm. Spektrum Uv-Vis yang dihasilkan serupa dengan hasil penelitian Roza, et al [16], yang menyatakan bahwa penyerapan lemah dari *nanotube* ZnO berkisar pada rentang cahaya tampak sampai infamerah dekat sedangkan absorpsi kuat terjadi pada panjang gelombang kurang dari 380 nm.



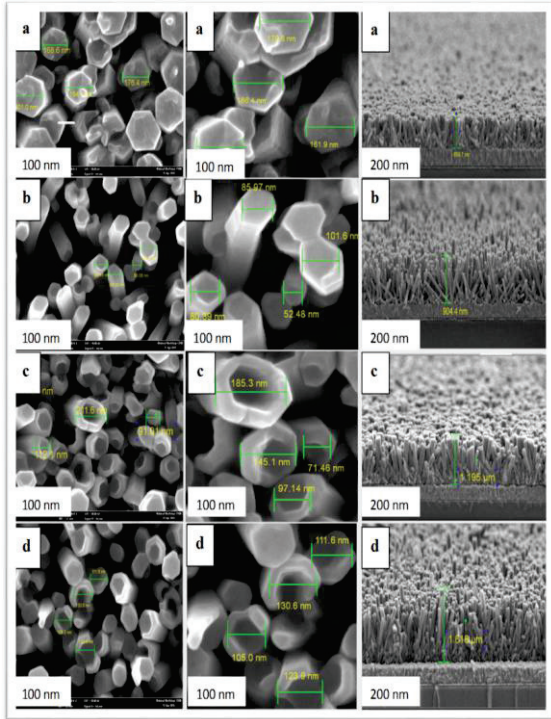
**Gambar 1.** Spektrum absorpsi dari *nanotube* ZnO doping boron dengan variasi suhu *annealing* 150°C, 250°C, 350°C, dan 450°C

Secara berurutan absorbansi meningkat dengan menurunnya suhu *annealing* (450°C, 350°C, dan 250°C), yaitu sebesar 2,63 a.u., 2,69 a.u., dan 2,97 a.u.

Foto FESEM memperlihatkan bahwa struktur *nanotube* yang berbeda dihasilkan pada sampel yang disiapkan dengan variasi suhu *annealing*. Gambar 2 memperlihatkan perbedaan morfologi yang dihasilkan dikarenakan oleh perbedaan suhu *annealing* dan pen-*doping*-an atom boron. Sampel yang di-*annealing* dengan suhu 150°C belum menghasilkan *nanotube* ZnO yang sempurna. *Nanotube* sempurna mulai terbentuk pada suhu *annealing* 250°C, namun belum semua rod mengalami transformasi menjadi *nanotube* ZnO.

Sampel dengan suhu *annealing* 350°C menghasilkan *nanotube* sempurna, seragam, dan merata tumbuh di atas FTO. *Nanotube* ZnO juga terbentuk pada suhu *annealing* 450°C, tapi terdapat kerusakan, akibatnya bentuk *nanotubenya* kurang sempurna. Diameter *nanotube* yang dihasilkan bervariasi, yaitu antara 50 sampai 240 nm untuk semua

sampel. Foto *cross section* FESEM dari sampel memperlihatkan peningkatan ketebalan seiring dengan kenaikan suhu *annealing* (150°C, 250°C, 350°C, dan 450°C), secara berurutan 591 nm, 831,8 nm, 1217 nm, dan 1418 nm.

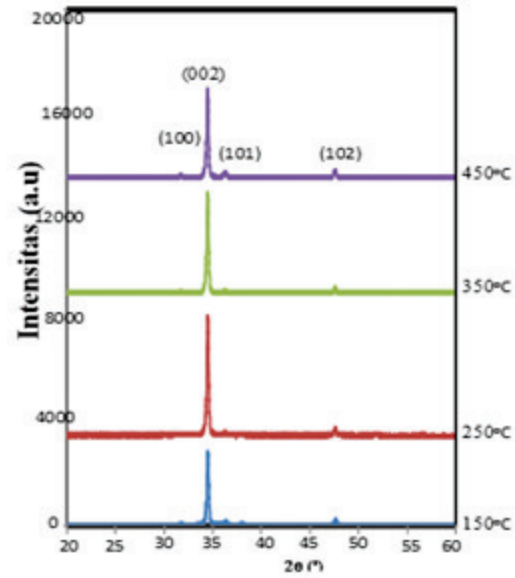


**Gambar 2.** Foto FESEM (ukuran diameter dan *cross section*) *nanotube* ZnO doping boron dengan variasi suhu *annealing* (a) 150°C (b) 250°C (c) 350°C (d) 450°C

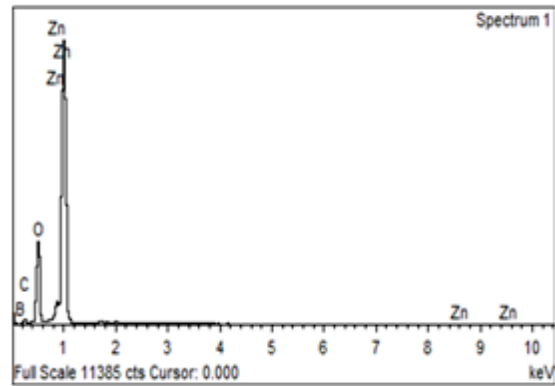
Analisa struktur *nanotube* ZnO diperkuat melalui Gambar 3 yang merupakan pola XRD dari *nanotube* ZnO yang di-*doping* boron dengan variasi suhu *annealing*. Menurut data JCPDS (file No. 036-1451) puncak *nanotube* ZnO terdeteksi pada sudut  $2\theta$  : 31,77°; 34,43°; 36,27°; dan 47,56° dengan bidang orientasi (110), (002), (101) dan (102). Puncak-puncak yang muncul pada sudut tersebut mengindikasikan bahwa struktur *nanotube* ZnO adalah heksagonal dengan sudut  $2\theta$  : 34,43° merupakan intensitas paling tinggi untuk semua variasi dibandingkan dengan bidang orientasi lainnya.

Gambar 4 menampilkan spektrum EDX dari *nanotube* pada suhu *annealing* 250°C yang menghasilkan *nanotube* ZnO dengan karakteristik optimum dibanding sampel lainnya, yaitu memiliki ukuran diameter yang hampir seragam, sebaran merata,

dimungkinkan memiliki luas permukaan yang tinggi dan memiliki densitas yang tinggi.



**Gambar 3.** Pola XRD dari *nanotube* ZnO doping boron dengan variasi suhu *annealing* 150°C, 250°C, 350°C, dan 450°C

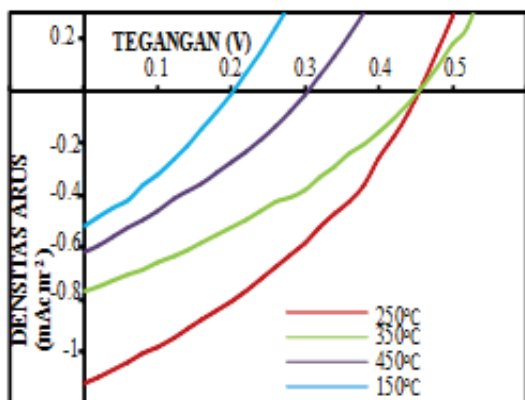


**Gambar 4.** Kurva EDX dari nanorod ZnO doping boron pada suhu *annealing* 250°C

Pada Gambar 4 terlihat ada lima puncak EDX yang menunjukkan keberadaan unsur Zn (Zink/Seng) dengan tiga puncak Zn pada 1 keV, satu puncak Zn pada 8,6 keV, dan satu puncak terakhir pada 9,6 keV, sedangkan unsur O (Oksigen), C (Carbon), dan B (Boron) secara berturut-turut keberadaannya terdeteksi pada energi 0,5 keV 0,3 keV, dan 0,2 keV.

Performansi DSSC berbasis elektroda kerja *nanotube* ZnO dan nanopartikel platinum sebagai katalis pada elektroda lawan ditampilkan pada Gambar 5. Sumber cahaya yang digunakan saat pengukuran sel memiliki

intensitas sebesar  $100 \text{ mWcm}^{-2}$ . Tabel 1 menampilkan parameter fisis sel hasil kurva J-V.



**Gambar 5.** Pengukuran performansi sel surya dari *nanotube ZnO doping boron* sebagai elektroda terjadinya variasi suhu *annealing*  $150^{\circ}\text{C}$ ,  $250^{\circ}\text{C}$ ,  $350^{\circ}\text{C}$ , dan  $450^{\circ}\text{C}$ .

**Tabel 1.** Parameter fisis dan perhitungan dari sel surya fotoelektrokimia berbasis *nanotube ZnO didoping boron* sebagai elektroda kerja

Sampel	$V_{oc}(\text{V})$	$J_{sc}(\text{mAcm}^{-2})$	FF	$\eta$ (%)
$150^{\circ}\text{C}$	0.46	0.78	0.31	0.14
$250^{\circ}\text{C}$	0.44	1.12	0.26	0.18
$350^{\circ}\text{C}$	0.40	0.95	0.23	0.17
$450^{\circ}\text{C}$	0.42	0.88	0.23	0.16

Nilai parameter fisis tersebut merupakan hasil perhitungan sederhana pada Gambar 5. Efisiensi tertinggi sel adalah sebesar 0.18%, yang diperoleh dari sel *nanotube ZnO* dengan suhu *annealing*  $250^{\circ}\text{C}$ . Sedangkan efisiensi paling rendah adalah sebesar 0,14 % yang diperoleh dari sel *nanotube ZnO* dengan suhu *annealing*  $150^{\circ}\text{C}$ . Nilai efisiensi sel untuk *nanotube ZnO* pada suhu *annealing*  $250^{\circ}\text{C}$  lebih tinggi dibandingkan dengan yang dihasilkan sebelumnya [16] dengan perlakuan yang sama tanpa *annealing* dan *doping*, yaitu sebesar 0,05 %. Kehadiran atom boron dan perlakuan *annealing* memberikan dampak meningkatnya efisiensi. Menurut Raoufi D and Raoufi T [17] dengan meningkatnya suhu *annealing* maka ukuran kristal meningkat dan menjadi lebih padat, sehingga resistivitas

menurun. Nilai resistivitas juga dipengaruhi oleh pendopan atom boron yang juga mampu memperkecil nilai resistivitas dan meningkatkan nilai konduktivitas. Sehingga jumlah elektron yang terionisasi meningkat, akibatnya efisiensi yang dihasilkan lebih tinggi.

#### 4. KESIMPULAN

Nanotube *ZnO* yang *didoping boron* variasi suhu *annealing* telah berhasil ditumbuhkan di atas FTO dengan metode hidrotermal, waktu penumbuhan 8 jam pada suhu  $90^{\circ}\text{C}$  dan dilakukan penurunan suhu  $50^{\circ}\text{C}$  selama 16 jam. Efek variasi suhu *annealing* berpengaruh terhadap morfologi, sifat optik, dan sifat listrik dari nanotube *ZnO*. Berdasarkan hasil analisa kurva absorpsi Uv-Vis, foto FESEM, pola XRD, dan uji EDX nanotube *ZnO* optimum (sebaran merata, densitas tinggi, kristalinitas tinggi pada sudut  $2\theta : 34,43^{\circ}$  dengan bidang orientasi (002), nilai absorpsi yang tinggi sebesar 2,97 a.u, dan jumlah elektron yang terionisasi meningkat) diperoleh pada nanotube *ZnO didoping boron* dengan suhu *annealing*  $250^{\circ}\text{C}$ . Analisa tersebut konsisten dengan efisiensi maksimum sel yang diperoleh, yaitu sebesar 0,18%. Efek *pendopingan* memberikan pengaruh terhadap sifat listrik dari nanotube *ZnO*.

#### 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. Iwantonono, nomor kontrak: 550/UN.19.1/LPPM/2015

#### 6. REFERENSI

- [1] Cembrero, J., Elmanouni, A., Hartiti, B., Mollar, M., dan Mari, B. 2004. Nanocolumnar *ZnO* films for photovoltaic applications. *Thin Solid Films* 451-452, 198-202.
- [2] Gao, H., Fang, G., Wang, M., Liu, N., Yuan, L., Li, C., Ai, L., Zhang, J., Zhou, C., Wu, S., dan Zhao, X. 2008. The effect of growth conditions on the properties of *ZnO* nanorod dye-sensitized solar cells. *Materials Research Bulletin* 43: 3345-3351.
- [3] Witjaksono, A. 2011. Karakterisasi Nanokristalin *ZnO* Hasil Presipitasi dengan Perlakuan Pengeringan, Anil dan Pasca Hidrotermal, Tesis Metalurgi dan Material

- Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, Depok.
- [4] Rakhshani, A. E. 2005. Thin ZnO films prepared by chemical solution deposition on glass and flexible conducting substrate. *Appl. Phys. A* 81:1497- 1502.
- [5] Nakamura, Y. 2006. Solution-growth of Zinc Oxide nanowires for dye-sensitized solar cells. *Research Accomplishments*, 74.
- [6] Zhang, Q., Dandeneau C. S., Zhou, X., dan Cao, G. 2009. ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Mater* 21: 4087–4108.
- [7] Suliman, A.E., Tang, Y.W., dan Xu, L. 2007. Preparation of ZnO nanoparticles and nanosheets and their application to dye-sensitized solar cells, *Sol. Energ. Mat. Sc* 91: 1658.
- [8] Wang, H., Baek, S., Song, J., Lee, J., dan Lim, S. 2008. Microstructural and optical characteristic of solution-grown Ga-Doped ZnO nanorod arrays. *Nanotechnology* 19: 075607.
- [9] Park, Y. R., Nam, E., Jung, D., Suh, S. J., dan Kim, Y. S., 2007. Hydrogenated In-Doped ZnO Thin Films For The New Anode Material Of Organic Light Emitting Devices: Synthesis And Application Test. *Journal Bull. Korean Chem. Soc* 28: 12
- [10] Prajapati, C. S., Kushwana, A., dan Sahay, P. P. 2013. Effect of Al dopants on the structural, optical and gas sensing Properties Of Spray-Deposited ZnO Thin Films. *Journal Materials Chemistry and Physics* 142: 276-285
- [11] Hsiao, C. H., Huang, C. S., Young, S. J., Member, IEEE. Chang S.J., *Senior Member, IEEE*, Guo, J. J., Liu, C. W., dan Yang, T. Y. 2013. Field-Emission and Photoelectrical Characteristics of Ga-ZnO Nanorods Photodetector. *IEEE Transactions On Electron Devices* 60.
- [12] Yadav, S. C., dan Uplane, M. D. 2012. Synthesis and properties of Boron doped ZnO thin films by spray CVD technique at low substrate temperature. *Journal of Engineering Science and Technology (IJEST)*.
- [13] Adriyanto, A., Santoso, U., dan Riyatun. 2002. Efek Doping Boron Terhadap Sifat Optik dan Struktur dari Lapisan Tipis ZnO yang Ditumbuhkan dengan Metode Metalorganic Chemical Vapor Deposition. Pertemuan dan Presentasi Ilmiah Penelitian Dasar Ilmu Pengetahuan dan Teknologi Nuklir, Yogyakarta: 64-68.
- [14] Ridha, N. J., Jumali, M. H. H., Umar, A. A., and Alosfur, F. 2013. Defect Controlled ZnO Nanorods with High Aspect Ratio for Ethanol Detection. *International Journal of Electrochemical Science*. 8: 4583-4594.
- [15] Iwantono, Taer, E., Taslim, R. 2013. Optimalisasi Penggunaan Nanopartikel Platinum untuk Aplikasi Sel Surya Fotoelektrokimia. Laporan Akhir (Tahun-1) Penelitian Hibah Stranas – DP2M Dikti.
- [16] L. Roza, M. Y. A. Rahman, A. A. Umar, M. M. Salleh, J. *Alloys Compd.* **618**, 153-158 (2015).
- [17] Raoufi, D. and Raoufi, T. 2009. The Effect of Heat Treatment on the Physical Properties of Sol Gel Derived ZnO Thin Films. *Applied Surface Science* 255(2009) 5812-5817.