



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI STRUKTUR DAN OPTIS  
NANOPARTIKEL ZnO DIDOP Mg MENGGUNAKAN METODE  
KOPRESIPITASI**

**SKRIPSI**

**D. A. MONTJA**

**0606068146**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM**

**PROGRAM STUDI S1 FISIKA**

**DEPOK**

**MEI 2012**



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI STRUKTUR DAN OPTIS  
NANOPARTIKEL ZnO DIDOP Mg DENGAN METODE  
KOPRESIPITASI**

**SKRIPSI**

**Diajukan untuk melengkapi persyaratan memperoleh  
gelar sarjana sains**

**D. A. MONTJA**

**0606068146**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
PROGRAM STUDI S1 FISIKA**

**DEPOK**

**MEI 2012**

## HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri,  
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk  
telah saya nyatakan dengan benar.

Nama : D. A. Montja

NPM : 0606068146

Tanda Tangan : 

Tanggal : April 2012

## HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh

Nama : D. A. Montja

NPM : 0606068146

Program Studi : S1 Reguler

Judul Skripsi : Sintesis dan Karakterisasi Struktur dan Optis Nanopartikel  
ZnO didop Mg Menggunakan Metode Kopresipitasi

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Sains pada Program Studi Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia

### DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Prof. Dr. rer. nat. Rosari Saleh (  )

Penguji : Dr. Djoko Triyono (  )

Penguji : Dr. M. Aziz Majidi (  )

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 14/5/2012

## KATA PENGANTAR

Bagi Dia segala pujian, hormat, sembah, dan syukur, karena atas berkatNya saya dapat menyelesaikan skripsi dengan judul: Sintesis dan Karakterisasi Struktur dan Optis Nanopartikel ZnO Didop Mg Menggunakan Metode Kopresipitasi. Adapun penulisan skripsi ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Sarjana Sains Jurusan Fisika pada Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia.

Penulis menyadari bahwa, selesainya skripsi ini tidak terlepas dari bantuan, bimbingan, dorongan dan doa yang tulus dari banyak pihak, dari masa perkuliahan sampai pada penyusunan skripsi ini. Secara khusus, saya menyampaikan ucapan terima kasih yang setulus - tulusnya kepada:

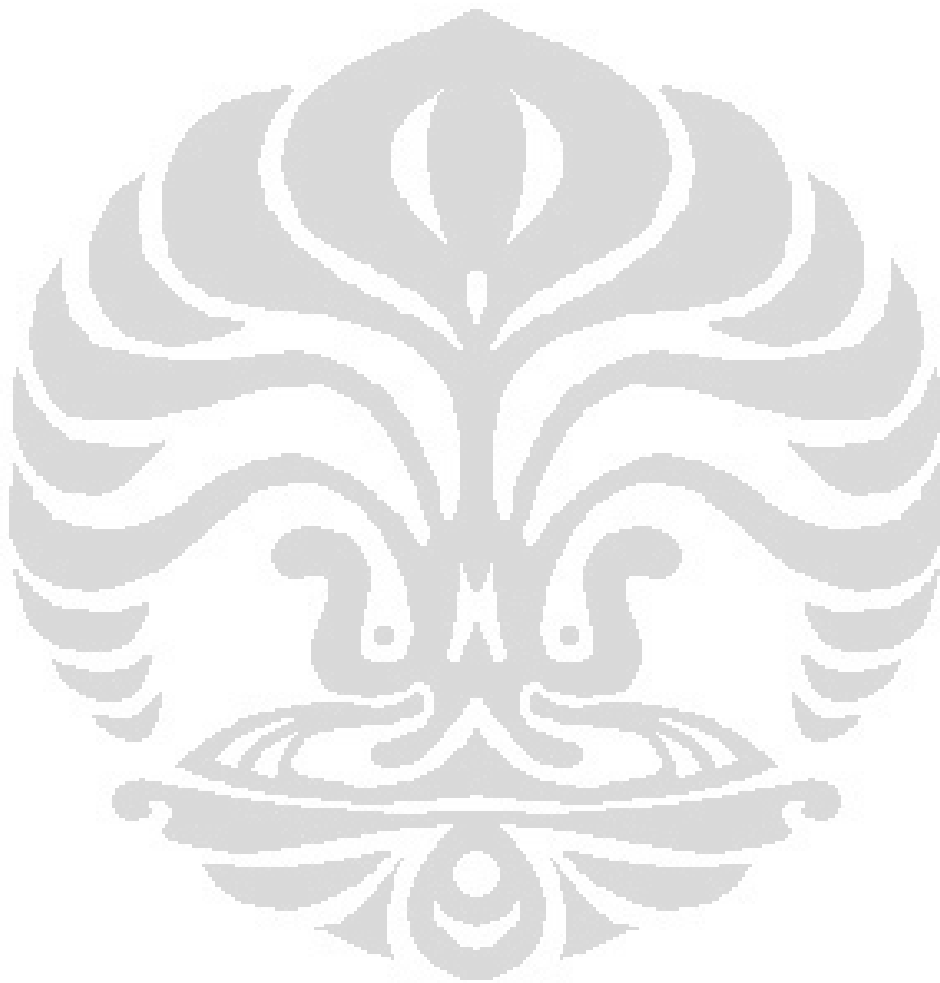
1. Prof. Dr. rer.nat. Rosari Saleh, yang telah membimbing penulis dalam segala hal, baik dalam penelitian, nasehat, omelan, semangat, dan segala fasilitas yang telah diberikan dalam menyelesaikan tugas akhir ini serta mendorong untuk menjauhi kemalasan dan terus bekerja keras dan bekerja-cerdas,
2. Dr. Djoko Triyono dan Dr. M. Aziz Majidi selaku penguji atas diskusi dan saran yang berguna untuk penulis,
3. Ibunda tercinta, Sian dan Leon, yang selalu mendukung di saat-saat galau,
4. Prof. Dr. Harkristuti Harkrisnowo, S.H., M.A., yang memberikan teguran, nasehat, dan semangat untuk bekerja keras dan pantang mundur,
5. Ibu Lusitra Munisa, yang telah memberikan semangat dan nasehat yang bermanfaat sehingga memudahkan penulis dalam menyusun tugas akhir ini.
6. Nadia dan Mergo, atas pencurahan waktu yang cukup banyak untuk berdiskusi dan memberikan koreksi naskah tugas akhir, dan berbagai bantuan teknis yang sangat membantu dalam pengolahan data, penyajian hasil dan pembahasan.
7. Rekan-rekan segrup riset yang lain: Kak Sigit dan Khari, Haryo, Jefferson, Santi, dan Dwi, yang selalu menyemangati dan mengingatkan, serta memberikan hiburan.
8. Mbak Ratna atas bantuannya dalam mengurus berkas skripsi.

9. Terima kasih untuk semua orang yang telah berkontribusi selama kuliah dan pembuatan TA yang tidak dapat saya sebutkan satu-persatu.

Penulis menyadari bahwa masih banyak kekurangan dalam penulisan tugas akhir ini. Semoga skripsi ini dapat berguna bagi siapa saja yang mengkajinya, serta dapat dikembangkan agar lebih bermanfaat untuk kepentingan orang banyak.

Depok, Desember 2011

Penulis



**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI  
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

---

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan dibawah ini

Nama : D. A. Montja  
NPM : 0606068146  
Program Studi : S1  
Departemen : Fisika  
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Jenis Karya : Skripsi

demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia Hak Bebas Royalti Non-eksekutif (*Non-executive Royalty Free Right*) atas karya ilmiah saya yang berjudul :

Sintesis dan Karakterisasi Struktur dan Optis Nanopartikel ZnO Didop Mg Menggunakan Metode Kopresipitasi

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Non-eksekutif ini, Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmediakan/format-kan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan mempublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : Mei 2012

Yang menyatakan :



(D. A. Montja)

## ABSTRAK

Metode kopresipitasi telah digunakan dalam penelitian ini untuk menghasilkan nanopartikel ZnO didop Mg dari *reagent* magnesium sulfat heptahidrat,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , dan seng sulfat heptahidrat,  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ . Nanopartikel  $Zn_{1-x}Mg_xO$  ( $x = 0,03, 0,06, 0,10, \text{ and } 0,20$ ) dikarakterisasi dengan *X-Ray Diffraction* (XRD), *Energy Dispersive X-Ray* (EDX), *UV-Visible* (UV-Vis) *spectroscopy*, *Fourier Transform Infrared spectroscopy* (FTIR), dan *Electron Spin Resonance* (ESR). Semua sampel mengandung unsur Mg dengan konsentrasi maksimum mencapai 30 *at. %*, seperti yang ditunjukkan oleh hasil analisis EDX. Fase tunggal ZnO dengan struktur kristal heksagonal (*wurtzite*) diperoleh untuk semua konsentrasi dopan, yang menunjukkan substitusi Mg ke dalam ZnO. Sampel dalam penelitian ini memiliki rentang ukuran partikel rata-rata 30-40 nm. Nilai-nilai parameter kisi yang dihasilkan tidak berubah secara signifikan dibandingkan dengan ZnO tanpa dopan. Spektrum serapan inframerah juga menegaskan substitusi Mg dengan mode vibrasi di sekitar bilangan gelombang  $908\text{ cm}^{-1}$  dan  $1388\text{ cm}^{-1}$ . Semua sampel menunjukkan nilai reflektansi yang relatif besar pada panjang gelombang 400-800 nm, sedangkan nilai reflektansi yang kecil dalam rentang panjang gelombang 200-350 nm. Peningkatan celah pita energi dengan meningkatnya konsentrasi Mg dikaitkan dengan perubahan level energi dalam pita konduksi dan valensi pada ZnO (Burstein-Moss efek). Nilai *g-value* mengindikasikan keberadaan Mg dalam struktur *wurtzite* ZnO dan perubahan intensitas sinyal ESR juga dapat mengkonfirmasi keberadaan Mg dalam struktur *wurtzite* ZnO.

Kata kunci : nanopartikel, atom magnesium, *doped* ZnO, struktural, sifat optik, dan celah pita energi



## ABSTRACT

Coprecipitation method has been used in this study to produce Mg-doped ZnO nanoparticles of magnesium sulfate heptahydrate,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , and zinc sulfate heptahydrate,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . The synthesized  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -NPs were characterized by X-ray diffraction (XRD) analysis, energy dispersive x-ray (EDX) spectroscopy, UV-Visible spectroscopy, infrared absorption spectroscopy (FTIR) and electron spin resonance (ESR). All samples contained elements of Mg with a maximum concentration reaches 30 at. %, as demonstrated by the results of EDX analysis. Single phase ZnO with hexagonal crystal structure (wurtzite) are obtained for all the dopant concentration, which suggested the substitution of Mg into ZnO. The sample in this study had an average particle size ranging in 30-40 nm. The resulting lattice parameter values did not change significantly with respect to Mg dopant concentration. Infrared absorption spectra also confirmed the substitution of Mg with vibrational modes around wave number of  $908 \text{ cm}^{-1}$  and  $1388 \text{ cm}^{-1}$ . All samples showed a relatively large value of reflectance at a wavelength of 400-800 nm (visible region), whereas a small value of the reflectance in the wavelength range 200-350 nm (UV region). Enhancement of energy band gap with increasing concentration of Mg is associated with changes in energy levels in the conduction band and valence band on ZnO (Burstein-Moss effect). ESR spectra yield  $g$  values indicating the presence of Mg in the ZnO wurtzite structure and changes in the intensity of the ESR signal can also confirm the presence of Mg in the ZnO wurtzite structure.

Keywords : nanoparticles, magnesium atom, doped ZnO, structural, optical property, and band-gap energy.

## DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	.....	ii
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	.....	iii
HALAMAN PENGESAHAN	.....	iv
KATA PENGANTAR	.....	v
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH	.....	vii
ABSTRAK	.....	viii
DAFTAR ISI	.....	x
DAFTAR GAMBAR	.....	xi
DAFTAR TABEL	.....	xiii
<b>BAB 1</b>	<b>PENDAHULUAN</b>	.....1
<b>BAB 2</b>	<b>TINJAUAN PUSTAKA</b>	.....4
<b>BAB 3</b>	<b>ESKPERIMEN</b>	.....14
<b>BAB 4</b>	<b>HASIL DAN PEMBAHASAN</b>	.....18
<b>BAB 5</b>	<b>KESIMPULAN</b>	.....47
DAFTAR PUSTAKA	.....	48

## DAFTAR GAMBAR

<b>Gambar 1</b>		<b>18</b>
Gambar 1	Kurva EDX dari sampel ZnO didopMg, masing-masing untuk konsentrasi Mg sebesar 1, 2, 4, dan 30 <i>at. %</i> .	
<b>Gambar 2</b>		<b>21</b>
Gambar 2	Kurva XRD dari masing-masing sampel dengan konsentrasi Mg sebesar 1, 2, 4, dan 30 <i>at. %</i> .	
<b>Gambar 3</b>		<b>22</b>
Gambar 3	Kurva parameter kisi ( <i>a</i> dan <i>c</i> ) dan volume unit sel dari struktur kristal wurtzite terhadap konsentrasi Mg di dalam sampel.	
<b>Gambar 4</b>		<b>24</b>
Gambar 4	W-H plot dari masing-masing sampel, yang dihitung berdasarkan kurva XRD.	
<b>Gambar 5</b>		<b>25</b>
Gambar 5	Kurva ukuran partikel rata-rata terhadap konsentrasi Mg.	
<b>Gambar 6</b>		<b>26</b>
Gambar 6	Kurva strain terhadap konsentrasi Mg.	
<b>Gambar 7</b>		<b>27</b>
Gambar 7	Spektrum inframerah nanopartikel ZnO didop Mg untuk konsentrasi Mg sebesar 1, 2, 4, dan 30 <i>at. %</i> .	
<b>Gambar 8</b>		<b>28</b>
Gambar 8	Dekonvolusi Gaussian untuk rentang bilangan gelombang 1300-1750 $\text{cm}^{-1}$ dari sampel nanopartikel ZnO didop Mg dengan konsentrasi 1 <i>at. %</i> .	
<b>Gambar 9</b>		<b>31</b>

Gambar 9 Dekonvolusi Gaussian terhadap rentang bilangan gelombang 2500-3750  $\text{cm}^{-1}$  untuk nanopartikel ZnO didop Mg, masing-masing untuk konsentrasi Mg sebesar (a) 1 *at. %*, (b) 2 *at. %*, (c) 4 *at. %*, dan (a) 30 *at. %*.

**Gambar 10** **32**

Gambar 10 Kurva Int. Area terhadap konsentrasi Mg dari puncak absorpsi 2984,4  $\text{cm}^{-1}$  dan 3507,1  $\text{cm}^{-1}$ .

**Gambar 11** **34**

Gambar 11 Kurva reflektansi sebagai fungsi panjang gelombang dari nanopartikel ZnO didop Mg dengan konsentrasi Mg sebesar 1, 2, 4, dan 30 *at. %*.

**Gambar 12** **35**

Gambar 12 Plot fungsi Kubelka-Munk sebagai fungsi energi dari nanopartikel ZnO didop Mg untuk konsentrasi sebesar 1, 2, 4, dan 30 *at. %*.

**Gambar 13** **36**

Gambar 13 Kurva celah pita energi,  $E_g$ , terhadap konsentrasi Mg (1, 2, 4, dan 30 *at. %*) dari nanopartikel ZnO didop Mg.

**Gambar 14** **42**

Gambar 14 Kurva ESR dari nanopartikel ZnO didop Mg untuk konsentrasi Mg sebesar 1, 2, 4, dan 30 *at. %*.

**Gambar 15** **43**

Gambar 15 Dekonvolusi Gaussian terhadap sinyal ESR dari nanopartikel ZnO didop Mg dengan konsentrasi Mg sebesar 1, 2, 4, dan 30 *at. %*.

**Gambar 16** **44**

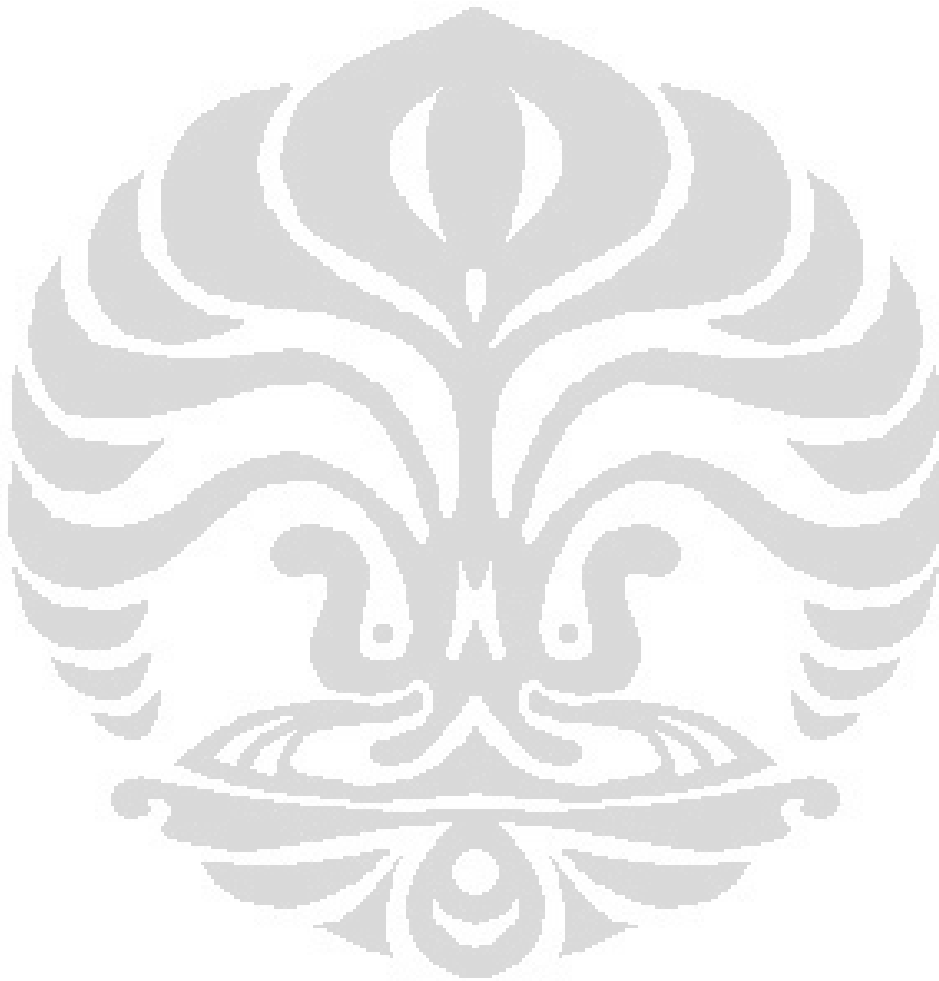
Gambar 16 Plot *g-value*,  $\Delta H_{\text{peak-to-peak}}$ , dan Int. Area dari sinyal ESR terhadap konsentrasi Mg.

## DAFTAR TABEL

**Tabel 1**

**36**

Tabel 1 Nilai celah pita energi,  $E_g$ , dan peningkatan  $E_g$  dari nanopartikel ZnO didop Mg dengan konsentrasi Mg sebesar 1, 2, 4, dan 30 *at. %*.



## BAB 1

### PENDAHULUAN

Semikonduktor oksida seng (ZnO) menarik untuk diteliti beberapa tahun belakangan yang diilhami oleh kenyataan ZnO berstruktur *wurtzite* dengan celah pita energi yang lebar sebesar 3,37 eV [1]. Karakteristik tersebut membuat semikonduktor ZnO dapat diaplikasikan untuk pengembangan nanodivais optoelektronik terintegrasi dengan densitas yang tinggi [2–8]. Dalam perkembangannya, sifat struktur dan optik semikonduktor oksida seng dapat ditingkatkan dengan memberikan dopan yang sesuai, salah satunya dari golongan IIA, yaitu Mg [6–8]. Nanopartikel ZnO didop Mg dipilih untuk topik penelitian ini karena beberapa alasan. (1) ZnO merupakan semikonduktor yang penting secara teknologi dan ramah lingkungan dengan banyak sifat unik. (2) Ion  $Mg^{2+}$  mempunyai jari-jari ionik sebesar 0,65 Å [4], yang hampir sama dengan  $Zn^{2+}$  (0,74 Å) sehingga bergabungnya  $Mg^{2+}$  di dalam ZnO tidak menimbulkan perubahan yang cukup besar pada ukuran kisi kristal ZnO *wurtzite* [5], dan tidak kalah pentingnya, (3) celah pita energi dari ZnO dapat diperbesar dengan memvariasikan konsentrasi  $Mg^{2+}$  di dalam ZnO [1,6].

Namun, realisasi sistem nanostruktur  $Mg_xZn_{1-x}O$  untuk peningkatan celah energi terkendala oleh dua hal penting. Kendala pertama adalah batas solubilitas termodinamika MgO-ZnO yang rendah, dan yang kedua berkaitan dengan perbedaan struktur Kristal antara sistem oksida biner ZnO dan MgO. Berdasarkan diagram fase dari sistem biner ZnO–MgO, batas solubilitas termodinamika dari MgO di dalam ZnO kurang dari 4 mol% [7]. Rendahnya solubilitas termodinamika semacam ini pada gilirannya akan membatasi jumlah konsentrasi Mg yang dapat bergabung ke dalam ZnO dan menyebabkan sifat metastabil pada  $Mg_xZn_{1-x}O$  secara termodinamika [1]. Kendala kedua, ZnO mempunyai struktur kristal *wurtzite* ( $a = b = 3.24$  Å and  $c = 5.20$  Å), sedangkan MgO memiliki struktur kristal kubik ( $a = b = c = 4.24$  Å). Karena perbedaan struktur kristal ini, segregasi fase kristal akan muncul pada sistem nanostruktur  $Mg_xZn_{1-x}O$  seiring bertambahnya konsentrasi Mg di dalam ZnO [4]. Dua kendala ini

bukan menghalangi melainkan mendorong peneliti untuk terus mengembangkan metode sintesis ZnO didop Mg dan mempelajari pengaruh dopan Mg terhadap sifat-sifat struktur dan optis yang unik [8–18].

Sintesis nanopartikel ZnO yang didop Mg telah banyak dilakukan dengan berbagai teknik dan reagen. Panin *et al.* (2004) [10] telah memfabrikasi nanopartikel ZnO-MgO menggunakan *solution technique* dari reagen  $Zn(NO_3)_2$  dan powder MgO. Dari metode *solid state reaction*, Jayanthi *et al.* (2009) [11] telah menghasilkan nanopartikel ZnO didop Mg menggunakan *magnesium carbonate* dan bubuk ZnO sebagai reagen. Tahun 2010, Yang *et al.* [12] memfabrikasi nanopartikel ZnMgO dari reaksi kimia antara *zinc stearate* ( $Zn(St)_2$ ) dan *magnesium stearate* ( $Mg(St)_2$ ). Dalam sintesis menggunakan metode *sol-gel*, Zak *et al.* (2010) [13] menghasilkan nanopartikel ZnO didop Mg dari *zinc nitrate hexahydrate* dan *magnesium nitrate hexahydrate*, sedangkan Kiliç *et al.* (2010) [15] melaporkan bahwa nanopartikel polikristal ZnO didop Mg telah dihasilkan dari *zinc acetate dihydrate* dan *Mg 2,4 pentadionate*. Menggunakan metode *sol-gel*, Li *et al.* (2011) [18] juga melaporkan bahwa *nanopowder*  $Mg_xZn_{1-x}O$  telah dihasilkan dari *zinc acetate dehydrate* dan *magnesium acetate tetrahydrate* serta *diethanolamine* ( $HN(CH_2CH_2OH)_2$ , DEA) sebagai *sol stabilizer*. Sementara itu, Chia *et al.* (2010) [19] menghasilkan *nanopowder* ZnMgO menggunakan metode *sol-gel* dari *zinc nitrate hexahydrate* dan *magnesium nitrate hexahydrate* serta asam *citric* ( $C_6H_8O_7$ ) sebagai stabilisator. Tahun 2005, Lee *et al.* [20] menghasilkan nanostruktur ZnO didop Mg menggunakan sintesis kimia basah dengan temperatur reaksi lebih kecil dari  $100^\circ C$  [20] dari magnesium- dan *zinc-acetate*. Dalam sebuah paper yang diterbitkan tahun 2011, nanostruktur ZnO didop Mg telah disintesis dengan metode kopresipitasi dari *reagent* Zn- dan *Mg-acetate* [21]. Kelebihan sintesis kopresipitasi adalah bahwa metode ini memungkinkan dihasilkannya material dengan kualitas kristal yang baik pada temperatur ruang [21]. Bahkan, sintesis kimia basah masih terus dikembangkan untuk menghasilkan nanostruktur ZnO didop Mg.

Nanopartikel ZnO yang didop Mg pada penelitian ini dibuat dengan teknik kopresipitasi menggunakan *Zincsulphate heptahydrate* ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) dan *Magnesiumsulphate heptahydrate* ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ). Spektroskopi EDX (*energy*

*dispersive x-ray spectroscopy*) digunakan untuk menentukan komposisi nanopartikel ZnO didop Mg. Karakteristik struktur dipelajari menggunakan spektroskopi XRD (*x-ray diffraction*) meliputi struktur kristal dan fase yang terjadi serta pengaruh jumlah dopan Mg pada beberapa parameter hasil pengukuran XRD. Mode-mode vibrasi dari gugus fungsional yang hadir di dalam sampel dipelajari dengan spektroskopi inframerah pada bilangan gelombang 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Celah pita energi diperoleh dari pengukuran reflektansi difus spektroskopi UV-Vis untuk panjang gelombang 200 s.d. 800 nm. Pengaruh doping Mg terhadap nanopartikel ZnO didop Mg juga dipelajari dengan spektroskopi ESR (*Electron Spin Resonance*) untuk medan magnet  $335 \pm 25$  gauss.

Sistematika penulisan dalam skripsi ini adalah sebagai berikut: Bab 1 Pendahuluan, berisi tentang latar belakang dan motivasi penelitian, sedangkan Bab 2 berisi tentang tinjauan pustaka yang berhubungan dengan sifat-sifat dan sintesis nanopartikel ZnO didop Mg. Bab 3 membahas prosedur eksperimen yang meliputi proses sintesis nanopartikel dan karakterisasi sampel. Hasil eksperimen dan karakterisasi sampel tersebut kemudian ditampilkan dan dianalisis di Bab IV. Rangkuman dari penelitian yang telah dilakukan kemudian dituangkan dalam Bab V.



## BAB 2

### TINJAUAN PUSTAKA

ZnO memiliki struktur kristal *wurtzite* dengan *space group*  $P6_3mc$  [22]. Ikatan pada ZnO sangat bersifat ionik ( $Zn^{2+} - O^{2-}$ ), di mana kation Zn terikat dengan empat anion oksigen dalam konfigurasi tetrahedral. Konstanta kisi ZnO adalah  $a = 3.249 \text{ \AA}$  dan  $c = 5.2042 \text{ \AA}$  [22]. Celah pita energi ZnO pada temperatur ruang adalah 3,37 eV [23] dan sifat ini membuatnya transparan terhadap cahaya tampak. Celah energi dari material campuran berbasis ZnO dapat ditingkatkan dari 3,0 eV [1] hingga mencapai 4,5 eV [2]. Penurunan nilai celah energi dapat diperoleh melalui doping Cd ke dalam ZnO, sedangkan doping Mg ke dalam ZnO memperbesar nilai celah energi [23] di samping menghasilkan konduksi tipe-*p*.

Berkaitan dengan menariknya sifat-sifat material yang memotivasi penelitian tentang ZnO sebagai semikonduktor, beragam aplikasi dari ZnO telah dikembangkan dalam beberapa tahun terakhir ini, misalnya, dalam bidang optoelektronika, spintronik, dan aktivitas fotokatalitik. Dalam bidang optoelektronika, ZnO mula-mula dikembangkan untuk menggantikan semikonduktor lapisan tipis GaN. Bila ZnO didop dengan impuritas lain yang cocok, material ini dapat digunakan untuk menghasilkan detektor dan laser UV.

ZnO juga telah dikembangkan untuk aplikasi dalam bidang spintronik [16]. Bidang ini memanfaatkan sifat feromagnetik dari sebuah semikonduktor untuk mengontrol spin dari *carriers*. Untuk realisasi peralatan spintronik yang berdaya guna, semikonduktor harus bersifat feromagnetik pada temperatur ruang. Laporan awal terkait aplikasi ini mengusulkan bahwa Co dan Mn mungkin menjadi calon dopan yang potensial untuk membuat ZnO bersifat feromagnetik pada temperatur kamar [17].

Unsur-unsur golongan II, seperti Mg dan Be, yang memiliki orbital  $3d$  yang kosong dan elektron valensi berjumlah sama dengan atom Zn, dapat memberikan level energi *shallow* akseptor pada ZnO. Oleh karena itu, Mg, di samping Be, merupakan kandidat

kuat untuk doping tipe-*p* dengan level energi *shallow* akseptor [24,25]. Xu *et al.* (2008) [25] melakukan studi teoritis untuk menginvestigasi kemungkinan doping tipe-*p* pada ZnO menggunakan Mg dan Be. Hasil penting yang dilaporkan oleh peneliti ini adalah bahwa doping atom Mg dan Be ke dalam ZnO saja masih terkendala rendahnya solubilitas akseptor dan ketidakstabilan sistem campuran yang terbentuk [25]. Metode ko-doping unsur-unsur lain yang cocok ke dalam MgZnO dan BeZnO diusulkan menjadi alternatif penting [25]. Berkaitan dengan hal ini, Xu *et al.* (2008) [25] dan Wei *et al.* (1988) [26] mengusulkan bahwa ko-doping N:Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub> dan N:Be<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub> dapat menghasilkan konduktivitas tipe-*p* karena tersedianya level energi *shallow* akseptor yang berasal dari unsur N [25,26]. Peneliti lain, seperti Qiu *et al.* (2007) [6], Su *et al.* (2010) [27], Chen *et al.* (2006) [28], Lin *et al.* (2008) [29], dan Lu *et al.* (2006) [30], mengembangkan ko-doping Mg-Li:ZnO untuk mewujudkan konduktivitas tipe-*p* pada ZnO, sekaligus memfasilitasi solubilitas akseptor yang tinggi dan meningkatkan kestabilan campuran semikonduktor yang terbentuk [31]. Ko-doping atom kalium (K) ke dalam lapisan tipis ZnO didop Mg melalui *pulsed laser deposition* (PLD) telah dilaporkan oleh Zhang *et al.* (2011) [31]. Pemilihan ko-doping K:MgZnO berkaitan dengan modifikasi celah energi dan tersedianya level energi akseptor dari atom K yang relatif rendah. Menurut Liu *et al.* (2010) [32] dan Heo *et al.* (2004) [33], apabila Mg bergabung ke dalam ZnO, tidak hanya celah pita energi yang menjadi lebih besar dari ZnO tanpa doping, level konduksi ZnO pun meningkat [31]. Selain itu, atom K berukuran lebih besar sehingga pembentukan interstisial dapat dikurangi [32].

Untuk mengatasi tantangan ini dan mengontrol sifat-sifat material, suatu pemahaman yang jernih tentang proses fisika dalam ZnO sangat diperlukan dalam upaya memperoleh ZnO tipe-*p*, sekaligus memperkecil pengaruh konduktivitas tipe-*n* di dalam ZnO. Terkait dengan kebutuhan ini, sayangnya, beberapa sifat fundamental ZnO masih belum jelas dipahami. Sebagai contoh, sifat fundamental dari konduktivitas tipe-*n* residu pada lapisan tipis ZnO tanpa doping, apakah disebabkan oleh impuritas yang berasal dari *native defect* atau defek, masih diperdebatkan di antara para peneliti. Beberapa peneliti mengaitkan residu tersebut dengan defek intrinsik (vakansi oksigen,

$V_O$ , dan atom seng interstisial,  $Zn_i$ ), sementara peneliti lain mengaitkannya dengan impuritas hidrogen yang muncul selama proses fabrikasi.

Sementara doping tipe-p terhadap ZnO sedang dalam tahap penelitian yang intensif seperti yang telah dijelaskan sebelumnya, modulasi celah energi telah dikembangkan melalui fabrikasi material  $Mg_xZn_{1-x}O$  [27–40] dan  $Cd_yZn_{1-y}O$  [37,42–44]. Celah energi dapat diperbesar (diperkecil) dengan doping Mg [16,38,40] (Cd) [42–44] ke dalam ZnO. Penggunaan ion  $Cd^{2+}$  dalam doping ke dalam ZnO terkendala isu *cytotoxicity* yang dapat berakibat pada masalah lingkungan yang serius [45]. Selain doping menggunakan ion-ion divalen Mg dan Cd, beberapa ion-ion logam, misalnya,  $Fe^{2+}$  [46],  $Mn^{2+}$  [47], dan  $Co^{2+}$  [47], telah digunakan sebagai ion doping untuk mengatur celah pita energi dari nanopartikel ZnO.  $Fe^{2+}$  dan  $Mn^{2+}$  mudah teroksidasi menjadi ion-ion dengan keadaan valensi yang lain dalam sintesis menggunakan *sol-gel* [45].  $Mg^{2+}$  dapat menjadi ion logam dopan yang cocok dalam sintesis nanopartikel ZnO karena kemiripan jari-jari ionik dengan  $Zn^{2+}$ .

Unsur Mg tidak hanya diusulkan untuk doping tipe-p pada ZnO seperti telah disinggung dalam penjelasan sebelumnya, melainkan juga dimaksudkan untuk memperbesar celah pita energi. Prakarsa awal doping ion  $Mg^{2+}$  ke dalam ZnO dilakukan melalui penggabungan dua jenis oksida yang berkaitan dengan unsur seng dan magnesium, yaitu MgO dan ZnO, untuk membentuk sistem  $Mg_xZn_{1-x}O$ . Campuran  $Mg_xZn_{1-x}O$  telah dianggap sebagai material yang cocok untuk lapisan penghalang (*barrier layers*) dalam struktur *superlattice* ZnO/(Mg, Zn)O [37] karena menggabungkan ZnO dengan MgO ( $E_g = 7.7$  eV) memungkinkan peningkatan celah pita energi dari ZnO. Melalui modulasi celah pita energi semacam ini, emisi optoelektronik dapat diperluas ke wilayah panjang gelombang pendek (misalnya, emisi ultraviolet) berdasarkan eksitasi foton dari pita valensi ke pita konduksi. Untuk merealisasikan tujuan aplikatif ini, campuran MgZnO harus berada dalam struktur *wurtzite* untuk mempertahankan kesamaan kisi kristal dengan ZnO dan solubilitas Mg yang besar untuk modifikasi celah pita energi.

Realisasi sistem  $Mg_xZn_{1-x}O$  untuk peningkatan celah energi terkendala oleh dua hal penting. Kendala pertama adalah batas solubilitas termodinamika yang rendah, dan yang kedua berkaitan dengan perbedaan struktur kristal antara sistem biner ZnO dan MgO. Berdasarkan diagram fase dari sistem biner ZnO–MgO, batas solubilitas termodinamik dari MgO di dalam ZnO kurang dari 4 mol % [7]. Rendahnya solubilitas termodinamika semacam ini pada gilirannya akan membatasi jumlah konsentrasi Mg yang dapat bergabung ke dalam ZnO dan menyebabkan sifat metastabil pada  $Mg_xZn_{1-x}O$  secara termodinamika. Kendala kedua, ZnO mempunyai struktur kristal *wurtzite* ( $a = 3.24 \text{ \AA}$  and  $c = 5.20 \text{ \AA}$ ), sedangkan MgO memiliki struktur kristal kubik ( $a = 4.24 \text{ \AA}$ ). Dua kendala ini bukan menghalangi melainkan mendorong peneliti untuk mengembangkan metode sintesis ZnO didop Mg dan karakterisasi spektroskopi terhadap sifat-sifatnya yang unik.

Berdasarkan studi literatur, penulis merangkum laporan hasil penelitian tentang beragam metode sintesis ZnO didop Mg untuk memodifikasi celah pita energi pada ZnO, antara lain *pulsed laser deposition*, proses sintesis berbasis polimer, metode *radio frequency magnetron sputtering system* menggunakan target ZnO, *plasma-assisted molecular beam epitaxy*, metode *sol-gel* menggunakan *acetate* dari Zn dan Mg, *direct thermal decomposition route* menggunakan *acetate* dari Zn dan Mg, metode *oxalate co-precipitation*, metode *sonochemical*, *metal-organic vapour phase epitaxy* (MOVPE), *electrospinning*, *metal organic chemical vapor deposition* (MOCVD). Karakterisasi spektroskopi terhadap sifat struktur dan optis  $Mg_xZn_{1-x}O$  dalam bentuk lapisan tipis hingga nanopartikel juga dijelaskan seperti berikut ini.

Salah satu laporan penelitian awal tentang sintesis  $Mg_xZn_{1-x}O$  dengan konsentrasi Mg dapat mencapai 33% dikemukakan oleh Ohtomo *et al.* [1] melalui *pulsed laser deposition* (PLD). Peneliti ini menunjukkan bahwa MgO tersegregasi di dalam struktur kisi kristal *wurtzite* MgZnO di atas 33% dari konsentrasi Mg, membatasi celah energi maksimum hingga 3.9 eV. Studi XRD menunjukkan bahwa ukuran parameter kisi  $a$  perlahan-lahan bertambah besar dan parameter kisi  $c$  berkurang seiring bertambahnya konsentrasi Mg. Namun, volume *unit cell* hampir tidak mengalami perubahan. Melalui pengukuran spektrum transmisi pada temperatur ruang, peneliti ini melaporkan bahwa

celah pita energi yang dihitung meningkat secara linear terhadap kenaikan konsentrasi,  $x$ , hingga mencapai 4.15 eV untuk  $0 \leq x \leq 0.36$  dan saturasi pada konsentrasi Mg yang lebih tinggi karena segregasi MgO. Dengan sifat ini, campuran  $Mg_xZn_{1-x}O$  cocok untuk aplikasi lapisan penghalang (*barrier layers*) dalam *heterostructures* ZnO/(Mg,Zn)O dengan celah pita energi *offset* hingga mencapai 0.85 eV. Dengan meningkatkan komposisi Mg lebih tinggi lagi, Ohtomo *et al.* (1998) dan Ohtomo *et al.* (1999) [1,16] melaporkan lapisan tipis  $Mg_xZn_{1-x}O$  dengan fase kubik yang bersifat metastabil dan memiliki celah energi di atas 5.0 eV [29]. Metode sintesis *pulsed laser deposition* juga digunakan oleh Bhattacharya *et al.* (2004) [48] untuk menghasilkan lapisan tipis  $Mg_xZn_{1-x}O$ . Peneliti ini mengamati transisi struktural dari fasa kristal heksagonal menjadi kubik dengan kenaikan konsentrasi Mg di dalam lapisan tipis. Hasil karakterisasi UV-Vis menunjukkan bahwa celah pita energi bertambah besar terhadap kenaikan konsentrasi Mg (*blue shift*).

Lu *et al.* (2006) [49] telah mempelajari secara eksperimental proses sintesis berbasis polimer untuk menghasilkan nanopartikel  $Mg_xZn_{1-x}O$  (MZO) dengan pengaturan *pyrolysis* terhadap campuran *zinc/magnesium polyarylate*. Peneliti ini menyimpulkan bahwa kalsinasi terhadap *polymer precursor* pada 550 °C menghasilkan partikel yang merupakan campuran padat *metastable* dari ZnO/MgO *system* dalam rentang komposisi ( $x < 0.2$  dan  $x \geq 0.82$ ). Partikel MZO tersebut memiliki diameter 20 - 50 nm. Sifat fotoluminesensi dalam daerah cahaya tampak bertambah sementara emisi berenergi tinggi dalam daerah UV berkurang dengan penggabungan ion-ion magnesium pada kisi ion Zn.

Water *et al.* (2008) [50] meneliti tentang struktur lapisan tipis *Mg-doped* ZnO yang dideposisi dengan metode *radio frequency magnetron sputtering system* menggunakan target ZnO. *Diffraction* yang dihasilkan dari ZnO films dengan konsentrasi dopan Mg sebesar 0, 1, 2, 3, dan 5 mol % menunjukkan bahwa semua sampel memiliki struktur *wurtzite*. Dengan konsentrasi dopan 1 - 2 mol %, ZnO films memiliki struktur *crystalline* yang baik. Peneliti ini melaporkan bahwa intensitas kurva XRD untuk orientasi (0 0 2) dari ZnO *films* bertambah ketika didop oleh Mg. Citra SEM (*Scanning Electron Microscope*) menunjukkan bahwa *grain size* meningkat seiring bertambahnya

konsentrasi dopan Mg. Lebih lanjut peneliti ini menjelaskan bahwa intensitas XRD menjadi lebih besar karena semakin seragamnya struktur *crystalline* ketika dopan Mg dengan konsentrasi kecil ditambahkan (1 - 2 mol%) ke dalam lapisan tipis ZnO. Kang *et al.* (2000) [51] juga melakukan penelitian terhadap lapisan tipis  $Mg_xZn_{1-x}O$  yang dideposisi dengan *rf magnetron sputtering* pada substrat  $Al_2O_3$  (0001). Peneliti ini menunjukkan bahwa komposisi Mg bertambah dengan peningkatan temperatur pada substrat dalam rentang 200 – 500 °C. Spektroskopi elipsometri (SE) yang dilakukan oleh peneliti ini mengindikasikan adanya peningkatan energi absorpsi UV seiring bertambahnya konsentrasi Mg. Chen *et al.* (2010) [52] menunjukkan celah pita energi yang dihitung dari spektrum UV-Vis berada dalam rentang 3,35 s.d. 3.39 eV pada lapisan tipis ZnO:Mg yang difabrikasi dengan *rf reactive magnetron sputtering*. Kenaikan celah pita energi yang lebih besar daripada ZnO dijelaskan oleh peneliti ini melalui efek Burstein-Moss.

Pada tahun 2010, Wu *et al.* [8] juga meneliti tentang struktur lapisan tipis  $Mg_xZn_{1-x}O$  dengan  $x = 0, 0.11, 0.28, 0.44, 0.51, \text{ dan } 0.65$ , yang ditumbuhkan dengan *metode plasma-assisted molecular beam epitaxy* pada substrat (0001) *sapphire*. Pengukuran XRD menunjukkan bahwa *phase separation* dari lapisan tipis  $Mg_xZn_{1-x}O$  terjadi pada  $x = 0.44$  dan  $0.51$ . Di atas konsentrasi  $x = 0.51$ , lapisan tipis  $Mg_xZn_{1-x}O$  hanya memiliki fase MgO dengan struktur kristal kubik, tanpa ada heksagonal *wurtzite*.

Labuayai *et al.* (2008) [53] juga memperkirakan *crystal size* dari nanopartikel  $Mg_xZn_{1-x}O$  yang disintesis melalui *direct thermal decomposition route* menggunakan *acetates* dari Zn dan Mg pada temperatur 500 °C. *Crystal size* berkisar dari 27,23 sampai 32,70 nm untuk konsentrasi dopan Mg dari 40% sampai 10%. Analisis data XRD menunjukkan bahwa *crystallite size*, parameter-parameter kisi, *a* dan *c*, untuk struktur *wurtzite* dari sampel tersebut semakin kecil nilainya dengan kenaikan konsentrasi dopan Mg.

Lu *et al.* (2011) [45], menggunakan metode sintesis *sonochemical* yang dimodifikasi untuk menghasilkan nanopartikel ZnO didop Mg. Sampel yang diperoleh dengan metode ini memiliki struktur kristal heksagonal *wurtzite*, dan ukuran partikel

rata-rata sebesar ~192 nm. Melalui studi XRD, peneliti ini meyakini bahwa perubahan dari volume unit sel mengindikasikan suksesnya doping ion  $Mg^{2+}$  ke dalam struktur kristal nanopartikel ZnO. Berkaitan dengan perubahan celah pita energi terhadap konsentrasi Mg, Lu *et al.* (2011) [45] melaporkan bahwa celah pita energi bergeser ke energi yang lebih tinggi dibandingkan dengan nanopartikel ZnO tanpa doping (*blue-shift*). Menggunakan metode *sonochemical*, Xiong *et al.* (2009) [54] juga melaporkan nanokristal oksida seng didop dengan Mg yang memiliki sifat luminesensi yang cukup tinggi. Nanokristal ZnO didop Mg ini diusulkan untuk *bio-application* karena efisiensi luminesensi yang tinggi dan sangat biokompatibel.

Gruber *et al.* [38] memfabrikasi  $MgZnO$  *epilayers* dan struktur  $ZnO$ - $MgZnO$  *quantum well* dengan *metal-organic vapour phase epitaxy* (MOVPE) dan mempelajari sifat-sifatnya. Doping Mg ke dalam ZnO dan pengaruhnya terhadap celah pita energi dianalisis menggunakan pengukuran PL (*photoluminescence*). Kenaikan celah energi sebesar 200 meV dengan konsentrasi Mg sebesar 10% telah diperoleh melalui fabrikasi ini, dan dengan menggunakan  $MgZnO$  sebagai material *barrier*, struktur *quantum wells*  $ZnO$ - $MgZnO$  dapat dihasilkan dengan lebar *well* yang berbeda-beda. Luminesensi *quantum well* menunjukkan sifat kuantisasi dan peningkatan energi ikat eksiton ( $E_b > 96$  meV). Energi ikat eksiton dalam sampel tersebut lebih besar daripada yang dimiliki oleh ZnO murni. Hasil ini mengindikasikan sifat *blueshift* dari emisi PL untuk  $Zn_{1-x}Mg_xO$  *epilayers* sebagai fungsi dari konsentrasi Mg selama proses penumbuhan. Kebergantungan emisi PL terhadap konsentrasi Mg hampir bersifat linear, yang mengindikasikan parameter *bowing* celah energi sama dengan 0 eV.

Zhao *et al.* (2010) [55] telah sukses mensintesis nanofiber ZnO didop Mg menggunakan metode *electrospinning*. Studi XRD terhadap sampel ini menunjukkan bahwa doping Mg sedikit mempengaruhi diameter dan morfologi permukaan nanofiber ZnO, dan nanofiber mengkristal dalam struktur heksagonal *wurtzite*. Melalui spektroskopi fotoluminesensi, peneliti ini menunjukkan bahwa emisi ultraviolet *blue shift* seiring dengan bertambahnya konsentrasi dopan Mg.

Menggunakan metode *metal organic chemical vapor deposition* (MOCVD), Li *et al.* (2010) [56] telah mensintesis lapisan tipis  $Mg_xZn_{1-x}O$  dan bahwa lapisan tipis memiliki struktur kristal *wurtzite* dengan bidang preferensi penumbuhan (1 0 1). Karakterisasi optis dengan spektroskopi UV-Vis menunjukkan peningkatan celah pita energi dari 3,32 sampai 3,74 eV, transmitansi yang tinggi pada cahaya tampak, dan absorpsi mendekati 100% pada cahaya ultraviolet. Tahun 2011, menggunakan metode *thermal chemical vapor deposition*, Li *et al.* (2011) [57] berhasil memfabrikasi mikroprisma ZnO didop Mg yang terdiri dari kristal ZnO *wurtzite*. Oleh karena kecilnya konsentrasi Mg di dalam sampel, doping Mg tidak mengubah struktur kristal *wurtzite* dari ZnO [57].

Ning *et al.* (2004) [58] mempelajari struktur nanopartikel  $Mg_xZn_{1-x}O$  yang disintesis dengan metode *sol-gel* menggunakan *acetate* dari Zn (*zinc*) dan Mg (*magnesium*). Hasil karakterisasi XRD yang dilakukan peneliti ini menunjukkan bahwa partikel tersebut memiliki struktur polikristal *hexagonal wurtzite*. Peneliti ini melaporkan bahwa ukuran kristal (nanopartikel) kira-kira 30 nm yang dihitung dari data XRD menggunakan persamaan Scherrer. Pengaruh doping Mg terhadap sifat struktur dan optis lapisan tipis ZnO yang disintesis dengan metode *sol-gel* juga telah diinvestigasi secara mendalam oleh Ding *et al.* (2010) [59]. Peneliti ini melaporkan bahwa *grain size* dan kekasaran permukaan berkurang karena doping Mg, sedangkan celah pita energi *blue shift* atau meningkat ke nilai energi yang lebih tinggi daripada ZnO tanpa doping. Studi XRD yang dilakukan oleh Xue *et al.* (2010) [60] terhadap lapisan tipis ZnO didop Mg menunjukkan bahwa parameter kisi *c* berkurang terhadap konsentrasi Mg. Karthikeyan & Pandiyarajan (2010) [61] melaporkan sintesis nanostruktur ZnO didop Mg menggunakan *sol-gel* pada temperatur ruang. Analisis XRD menunjukkan bahwa nanopartikel ZnO didop Mg memiliki struktur *wurtzite* dan substitusi  $Zn^{2+}$  oleh  $Mg^{2+}$  menggeser posisi puncak difraksi XRD sedikit ke sudut yang lebih besar. Menurut Karthikeyan & Pandiyarajan (2010) [61], kenaikan celah pita energi yang diamati dalam penelitiannya dipengaruhi oleh dopan Mg dan dijelaskan melalui efek Burstein-Moss.

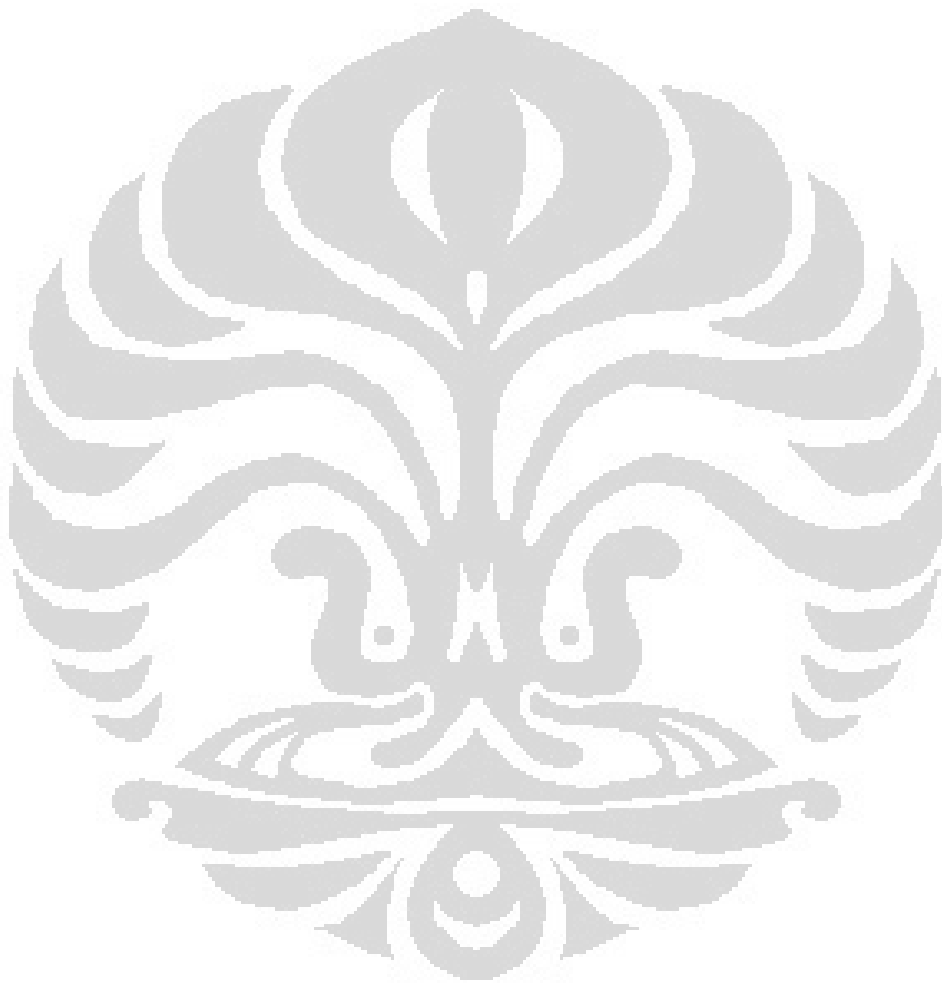
Dalam usaha untuk membentuk campuran homogen antara MgO dan ZnO, metode-metode yang telah disebutkan sebelumnya, seperti *Pulsed Laser Deposition*, sintesis berbasis polimer, *radio frequency magnetron sputtering system*, *plasma-assisted*



*molecular beam epitaxy*, dekomposisi termal, *sonochemical*, *metal-organic vapour phase epitaxy*, *electrospinning*, *metal organic chemical vapour deposition*, dan metode *sol-gel*, membutuhkan kondisi sintesis bertemperatur tinggi dan prosedur eksperimen yang kompleks. Menurut Li *et al.* (2008) [5], alternatif lain yang dapat diusulkan adalah melalui sintesis kimia basah karena menguntungkan dari segi homogenitas campuran, stoikiometri senyawa kimia, rendahnya konsentrasi impuritas dan temperatur reaksi, dan ukuran partikel yang relatif kecil. Keuntungan ini memungkinkan digunakannya sintesis kimia basah untuk fabrikasi ZnO didop Mg berskala besar [62]. Sejumlah metode sintesis kimia basah telah diaplikasikan untuk menghasilkan nanostruktur ZnO didop Mg, misalnya menggunakan metode *hydrothermal* [63] dan kopresipitasi [5, 21]. Kedua kelompok peneliti ini menghasilkan nanopartikel ZnO didop Mg dengan fase *wurtzite* menggunakan *precursor* dari *oxalate* zinc dan magnesium. Dari hasil pengukuran absorpsi UV-Vis oleh kedua peneliti ini, celah pita energi diamati mengalami kenaikan terhadap konsentrasi Mg [5, 21].

Mirip dengan Li *et al.* (2008) [5] dan Jing *et al.* (2010) [21] yang menggunakan sintesis kopresipitasi dari *oxalate* zinc dan magnesium, polikristal  $Zn_{1-x}Mg_xO$  ( $x = 0, 0,05, 0,10, 0,15, \text{ dan } 0,20$ ) juga telah sukses disintesis, sebagaimana dilaporkan oleh Kim & Seshadri (2008) [64]. Peneliti ini melakukan suatu analisis pelebaran spektrum XRD akibat kontribusi ukuran partikel dan *strain* dan menunjukkan bahwa substitusi Mg terhadap Zn memperkecil ukuran kristal koheren (*coherent crystallite size*) dan meningkatkan *microstrain* pada kisi kristal. Selain itu, peneliti ini melaporkan keberadaan fase sekunder MgO pada sampel dengan konsentrasi Mg sebesar  $x = 0,20$ . Melalui metode dan kondisi sintesisnya, Kim & Seshadri (2008) [64] menunjukkan batas solubilitas Mg ke dalam ZnO adalah 15 %. Berdasarkan pengukuran absorpsi *diffuse-reflectance*, celah pita energi dilaporkan naik secara perlahan terhadap kenaikan konsentrasi Mg di dalam  $Zn_{1-x}Mg_xO$  (*blue shift*). Berkaitan dengan sifat *blue shift* celah pita energi pada sampelnya, peneliti ini berargumen bahwa struktur elektronik dari ZnO dimodifikasi secara substansial melalui doping Mg dengan orbital Mg 3s yang dominan. Karena orbital Mg 3s berada pada level energi yang lebih tinggi daripada Zn 4s,

substitusi Mg ke dalam ZnO akan menggeser pita konduksi minimum (*conduction band-edge*) ke level energi yang lebih tinggi, sehingga memperbesar celah pita energi.



## BAB 3

### EKSPERIMEN

#### 3.1 Sintesis Nanopartikel Mg-doped ZnO

Metode sintesis kopresipitasi dipakai untuk mensintesis nanopartikel ZnO didop Mg. *Magnesiumsulfate heptahydrate*,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , dan *zinc sulfat heptahydrate*,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , digunakan untuk reaksi kimia dan diperoleh dari Merck (Indonesia) serta larutan NaOH digunakan sebagai basa penetralisasi. Semua *reagent* telah memiliki standar *pro-analysis* sehingga dapat digunakan langsung tanpa proses pemurnian lebih lanjut. Untuk mempelajari pengaruh *doping* atom Mg terhadap sifat struktur dan optis nanopartikel ZnO didop Mg, variasi konsentrasi disiapkan berdasarkan perbandingan antara konsentrasi  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  sesuai persamaan:

$$x = \frac{\text{mol}[\text{Mg}]}{\text{mol}[\text{Zn}]} \quad (3.1.1)$$

dengan  $x$  adalah konsentrasi stoikiometri ion *dopant*, serta  $\text{mol}[\text{Mg}]$  dan  $\text{mol}[\text{Zn}]$  adalah jumlah mol ion Mg dan ion Zn, berturut-turut.

Sintesis nanopartikel ZnO didop Mg dimulai dengan melarutkan sejumlah tertentu massa  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  dalam 400 mL larutan  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  untuk membentuk larutan *reagent*. Selanjutnya, ultrasonifikasi terhadap larutan dilakukan pada frekuensi 40 kHz selama 2 jam agar larutan *reagent* mudah bereaksi dan tercampur secara merata. Larutan basa diperoleh dengan mencampurkan sejumlah tertentu NaOH dalam 600 mL *aquades* (0.1 M) dan disiapkan bersamaan dengan ultrasonifikasi larutan *reagent*. Pencampuran larutan *reagent* dan larutan basa dilakukan dengan menggunakan pengaduk magnetik yang beroperasi pada laju konstan selama 30 menit hingga temperatur reaksi larutan mencapai  $80^\circ \text{C}$ . Larutan hasil reaksi, dengan derajat keasaman ( $\text{pH}$ ) larutan yang diukur adalah 13,

didinginkan pada temperatur ruang dan didiamkan selama 3 jam sampai endapan turun ke dasar wadah. Sentrifugasi pada kelajuan 3000 rpm selama 15 menit, pembuangan *supernatant*, dan pencucian endapan dengan *aquades* dilakukan secara berurutan dan berulang-ulang untuk menghilangkan sisa-sisa garam-garaman hasil reaksi, sedangkan pencucian terakhir dilakukan dengan campuran etanol dan *aquades*. Sebelum proses pengeringan dalam keadaan vakum pada temperatur 100° C selama 4 jam, berturut-turut endapan disentrifugasi kembali selama 1 jam dan didiamkan selama 24 jam.

### 3.2 Karakterisasi Nanopartikel ZnO Didop Mg

Struktur nanopartikel dikarakterisasi dengan menggunakan XRD (*X-ray Diffractometer*) Philips PW 1710. Sumber radiasi yang digunakan untuk karakterisasi ini adalah berkas CuK $\alpha$  yang memiliki panjang gelombang,  $\lambda$ , 1,5406 Å dan beroperasi pada tegangan 40 kV dengan arus 20 mA. Spektrum XRD direkam dari 20° sampai 80° dengan *scan step* sebesar 0,02°. Identifikasi puncak-puncak grafik XRD dibandingkan dengan hasil dari para peneliti lain. *Refinement* terhadap data XRD menggunakan metode Analisis Rietveld pada perangkat lunak MAUD (*Material Analysis Using Diffraction*) [65] dilakukan untuk mengetahui fase struktur kristal dan parameter kisi yang ada pada sampel. Mengingat puncak-puncak intensitas pada kurva XRD mengalami pelebaran (*broadening*) karena ukuran (*size broadening*) dan *strain broadening*, plot Williamson – Hall (W-H) dengan puncak-puncak intensitas yang berbeda digunakan dalam analisis sesuai persamaan [66]

$$B = \frac{0,89 \times \lambda}{D_{hkl}} \cos \theta + 4\varepsilon \tan \theta \quad (3.2.1)$$

dengan  $\varepsilon = \left| \frac{\Delta D_{hkl}}{D_{hkl}} \right|$  adalah parameter *microstrain*. Nilai *strain* yang diperoleh dari plot W–H merupakan nilai *root mean square* (r.m.s) dari *grain size* dengan mengasumsikan bahwa *strain* yang muncul pada sistem bersifat *isotropic*.

Sifat optis sampel dikarakterisasi dengan UV-Vis (*Ultra Violet - Visible*) *spektrometer* Shimadzu UV-2450 pada jangkauan panjang gelombang 200 - 800 nm. Sampel dipadatkan pada *sampel holder* dan diukur dengan menggunakan referensi BaSO<sub>4</sub>. Pengukuran dilakukan pada temperatur ruang untuk mempelajari pengaruh atom Mg sebagai *dopant* pada nanopartikel ZnO terhadap besar reflektansi dan nilai celah pita energi. Untuk dapat mengetahui nilai celah pita energi ( $E_g$ ), kurva reflektansi ( $R$ ) yang sudah dibandingkan dengan nilai reflektansi barium sulfat (BaSO<sub>4</sub>) dikonversikan ke dalam fungsi Kubelka-Munk,  $F(R)^2$ , dengan persamaan [67]

$$F(R)^2 = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3.2.2)$$

dengan  $R$  merupakan nilai reflektansi. Ekstrapolasi daerah linier kurva  $F(R)^2 - hv$  ketika  $F(R)^2 = 0$  memberikan nilai celah pita energi.

Absorpsi inframerah dari sampel nanopartikel ZnO didop Mg dipelajari melalui spektroskopi FTIR (*Fourier Transform Infra Red*) pada jangkauan bilangan gelombang 400 – 4000 cm<sup>-1</sup>. Karakterisasi IR (*Infra Red*) dilakukan menggunakan IR *spectrophotometer* Shimadzu IR Prestige-21. Sebelum dipadatkan pada *sampel holder* agar berbentuk *pellet*, sampel dihaluskan dan dicampur bersama dengan bubuk kristal KBr, dengan rasio berat sampel dan KBr adalah 1:10. Untuk dapat mengidentifikasi mode vibrasi atomik pada sampel, *fitting* dengan koreksi *baseline* kurva absorpsi inframerah dilakukan dengan metode dekonvolusi fungsi Gaussian.

Analisis yang berkaitan dengan komposisi unsur masing-masing sampel, baik secara kuantitatif maupun kualitatif, dilakukan dengan EDX (*Energy Dispersive X-Ray Analysis*) LEO 420. Analisis kualitatif dapat mengidentifikasi

komposisi sampel, sedangkan analisis kuantitatif dapat memberikan prosentase jumlah unsur yang terdapat pada sampel yang digunakan sebagai pembandingan antara hasil EDX dan hasil perhitungan analitis persamaan reaksi kimia. Analisis kualitatif dilakukan dengan cara menentukan energi dari puncak yang ada pada spektrum dan membandingkannya dengan tabel energi emisi sinar-X dari unsur-unsur yang telah diketahui.

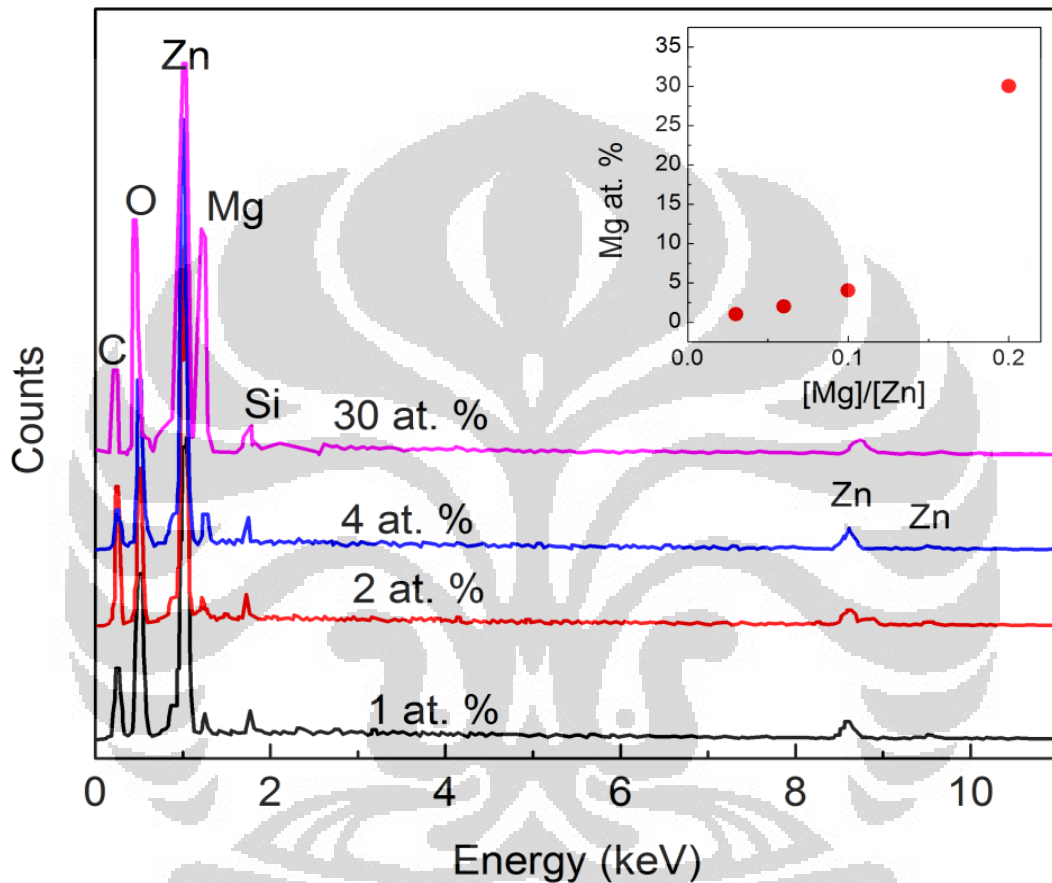
Spektrum ESR (*Electron Spin Resonance*) diperoleh dengan menggunakan JEOL JES-RE1X *spectrometer* pada frekuensi X-Band (9,420 GHz). Pengukuran dilakukan pada suhu ruang. Hasil sinyal ESR dianalisis untuk mendapatkan nilai  $g$  dan  $\Delta H_{\text{peaktopeak}}$  akibat keberadaan dopan Mg di dalam sampel. Nilai  $g$ -value dihitung menggunakan persamaan berikut:

$$g = 0,714484 \frac{\nu}{B} \quad (3.2.3)$$

dengan  $\nu$  menyatakan besarnya frekuensi gelombang radio dalam satuan GHz dan  $B$  menyatakan besarnya medan magnet luar yang diberikan kepada sampel. Satuan  $B$  adalah gauss.

## BAB 4

### HASIL DAN PEMBAHASAN



Gambar 1 Kurva EDX dari sampel ZnO didop Mg, masing-masing untuk konsentrasi Mg sebesar 1, 2, 4, dan 30 at. %.

#### 4.1 Analisis Struktural (EDX, XRD, dan FTIR)

Perubahan komposisi ZnO dan *impurity contamination* dipelajari melalui analisis EDX. Kurva hasil pengukuran dan analisis EDX ditunjukkan oleh Gambar 1. Puncak dari Mg dan O teramati pada 1,253 dan 0,525 keV, berturut-turut, sedangkan puncak dari Zn teramati pada 1,20, 8,70, dan 9,60 keV. Spektrum tersebut menegaskan keberadaan unsur Mg pada sampel dengan konsentrasi sebesar

1, 2, 4 dan 30 (*at. %*). Analisis kuantitatif sampel ditunjukkan oleh *inset* pada Gambar 2. Rasio antara ion Mg dan Zn pada sampel diperoleh dari hasil perhitungan analitik molar stokiometri kimia sedangkan prosentase atomik Mg diperoleh dari hasil pengukuran EDX. Persen atom Mg cenderung bertambah besar seiring meningkatnya rasio mol  $[Mg]/[Zn]$ , meskipun peningkatannya tidak bersifat linear.

Singh *et al.* (2011) [67] juga telah melakukan analisis komposisional menggunakan EDX untuk semua sampelnya dan mengamati kesamaan antara rasio stoikiometri dan persentase atomik dari Mg di dalam sampel. Seperti yang dilaporkan oleh Singh *et al.* (2011) [67], *nanowire* ZnO didop Mg dengan konsentrasi Mg 5, 10, dan 20 *at. %* telah disintesis dengan metode *solid-state reaction* pada tekanan *vacuum* menggunakan bubuk Mg. Berdasarkan data EDX dari nanopartikel ZnO didop Mg yang disintesis dengan metode kimia basah, Hammad & Salem (2011) [68] menunjukkan bahwa jumlah konsentrasi Mg yang didop ke dalam ZnO lebih kecil dari jumlah aktual dopan Mg. Sementara itu, Sonawane *et al.* (2009) [69] mengamati puncak Mg yang terekam pada spektrum EDX di 1,25 keV. Puncak Mg di 1,25 keV mirip dengan hasil pengukuran EDX dalam penelitian ini, meskipun Sonawane *et al.* (2009) [69] telah menghasilkan lapisan tipis  $Mg_xZn_{1-x}O$  ( $x = 0,15$ ) dengan metode *spin coating sol-gel*. Menurut Choopun *et al.* (2002) [40], solubilitas Mg di dalam ZnO bergantung pada mekanisme dan kondisi sintesis yang digunakan [69].

Peneliti lain, seperti Li *et al.* (2011) [71], Fang & Kang (2010) [70], dan Karthikeyan & Pandiyarajan (2010) [61], juga mengkonfirmasi keberadaan unsur Mg di dalam sampel ZnO didop Mg menggunakan EDX. Menggunakan metode *aqueous solution* untuk menghasilkan *nanowire* ZnO didop Mg, Fang & Kang (2010) [70] melaporkan bahwa konsentrasi Mg yang diperoleh dari pengukuran EDX bertambah besar di dalam sampel, sementara konsentrasi Zn dan O relatif tidak mengalami perubahan. Li *et al.* (2011) [71] telah sukses melakukan doping unsur Mg dengan konsentrasi relatif kecil ke dalam ZnO dengan metode *thermal chemical vapor deposition* sedangkan Karthikeyan & Pandiyarajan (2010) [61]



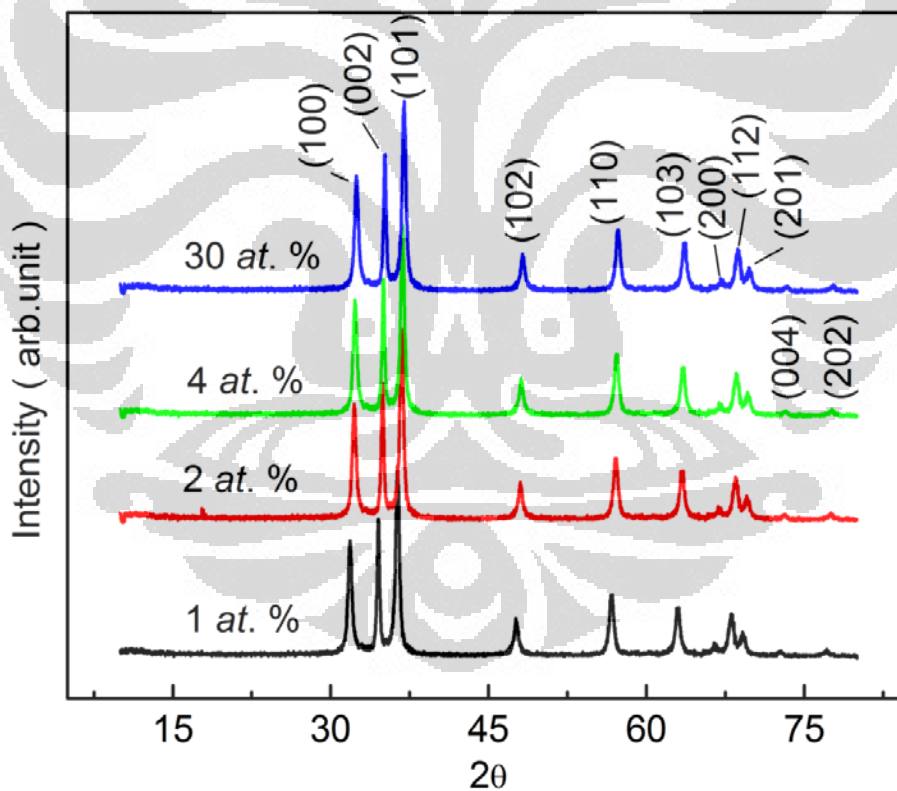
melaporkan sintesis nanopartikel ZnO didop Mg pada temperatur ruang menggunakan metode *sol-gel*.

Pembentukan fase kristal ditunjukkan melalui pengukuran XRD. Gambar 2 menunjukkan kurva XRD dari setiap sampel. Kurva (a) XRD tersebut menunjukkan posisi puncak-puncak intensitas yang terletak pada sudut ( $2\theta$ ) sebesar  $31,6^\circ$ ,  $34,3^\circ$ , dan  $36,1^\circ$  yang berkaitan dengan bidang-bidang (1 0 0), (0 0 2), dan (1 0 1), secara berturut-turut, serta puncak-puncak lain yang terletak pada sudut-sudut ( $2\theta$ )  $47,5^\circ$ ,  $56,5^\circ$ ,  $62,8^\circ$ ,  $67,9^\circ$ ,  $68,8^\circ$ , dan  $76,6^\circ$ , yang berkaitan dengan bidang-bidang (1 0 2), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2), (2 0 1), dan (2 0 2) dari struktur ZnO heksagonal (*wurtzite*), secara berurutan. Seperti yang jelas terlihat pada Gambar 2, tiga puncak yang berkaitan dengan bidang-bidang (1 0 0), (0 0 2), dan (1 0 1) memiliki intensitas yang relatif lebih besar dibandingkan dengan puncak-puncak lain. *Refinement* terhadap kurva XRD menggunakan *Rietveld Analysis* dalam rentang  $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$  menunjukkan bahwa semua sampel adalah polikristal dan memiliki fase tunggal dengan struktur kristal heksagonal (*wurtzite*) ZnO. Posisi puncak intensitas yang sama dengan hasil penelitian ini juga diamati oleh Chia *et al.* (2010) [19] dan Li *et al.* (2008) [5] dari sampel nanopartikel ZnO didop Mg yang disintesis dengan metode *sol-gel* dan ko-presipitasi, berturut-turut.

Berdasarkan kurva XRD, penambahan konsentrasi Mg hingga mencapai 30 *at. %* tidak menampakkan adanya puncak-puncak tambahan selain fase *wurtzite*, mengindikasikan bahwa bergabungnya  $Mg^{2+}$  ke dalam ZnO tidak menghasilkan segregasi fase. Peneliti lain, seperti Singh *et al.* (2011) [67] juga tidak mengamati fase-fase sekunder hingga konsentrasi Mg sebesar 20% pada nanopartikel ZnO didop Mg yang disintesis dengan metode gabungan evaporasi termal dan *solid state diffusion*. Selain fase *wurtzite*, beberapa peneliti telah melaporkan adanya fase tambahan pada sampel ZnO didop Mg. Dari data XRD nanopartikel ZnO didop Mg yang disintesis dengan metode *thermal diffusion*, Pan *et al.* (2007) [72] mengamati puncak dengan intensitas kecil yang berkaitan dengan fase MgO kubik. Peneliti ini lebih lanjut menjelaskan bahwa pembentukan fase sekunder MgO

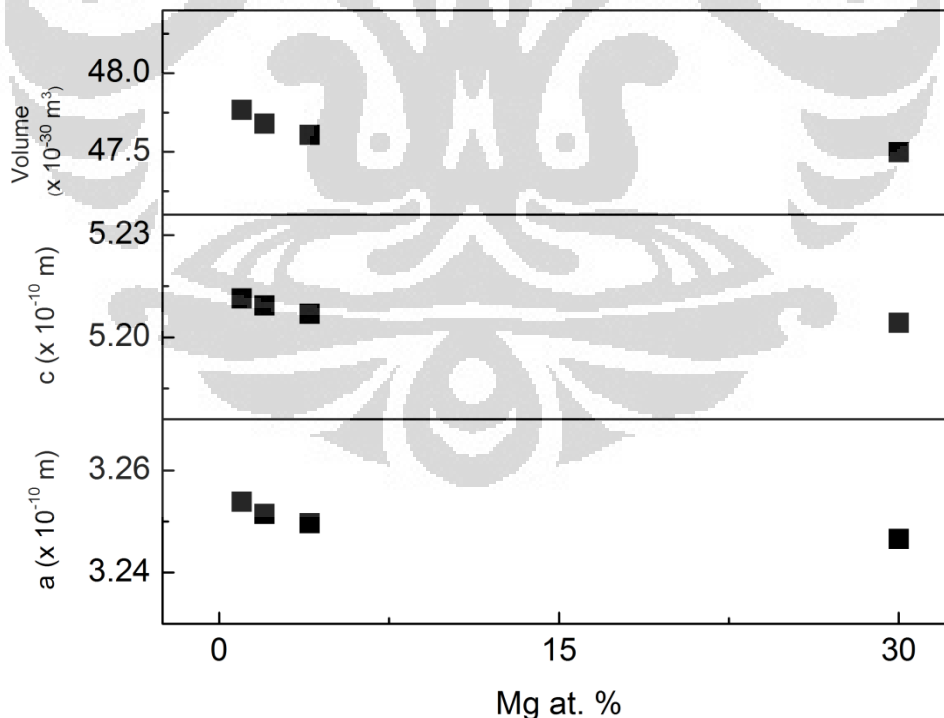
terjadi ketika konsentrasi Mg di dalam ZnO semakin besar sehingga terbentuk presipitasi partikel MgO di dalam sampelnya [72].

Puncak-puncak difraksi pada Gambar 2 mengalami sedikit pergeseran ke nilai sudut ( $2\theta$ ) yang lebih besar seiring bertambahnya konsentrasi Mg di dalam sampel. Menurut Karthikeyan & Pandiyarajan (2010) [61], pergeseran posisi puncak difraksi ke nilai sudut yang lebih besar berkaitan dengan perubahan parameter kisi kristal akibat doping Mg ke dalam ZnO. Dalam penelitian ini, perubahan parameter kisi dianalisis lebih lanjut melalui *Rietveld Analysis* pada perangkat lunak MAUD.



Gambar 2 Kurva XRD dari masing-masing sampel dengan konsentrasi Mg sebesar 1, 2, 4, dan 30 at. %

Dengan metode analisis Rietveld *refinement* terhadap struktur kristal ZnO *wurtzite*, hasil perhitungan nilai-nilai konstanta kisi  $a$  dan  $c$  berkisar pada 3,254 sampai 3,247 Å dan 5,209 sampai 5,203 Å, berturut-turut, seperti ditunjukkan oleh Gambar 3. Baik parameter  $a$  maupun  $c$  cenderung mengalami penurunan terhadap kenaikan konsentrasi dopan Mg. Bila dibandingkan dengan nilai parameter kisi dari ZnO tanpa doping ( $a = 3.249$  Å,  $c = 5.204$  Å) [69,73], parameter kisi  $c$  dan  $a$  dari sampel ZnO didop Mg dengan konsentrasi Mg 30 *at. %*, berubah sebesar 0,35 % dan 0,2%, berturut-turut. Parameter  $a$  dan  $c$  dari sampel ZnO didop Mg tidak mengalami perbedaan yang sangat besar untuk variasi konsentrasi dopan yang kecil ( $x \leq 0.30$ ). Penurunan nilai parameter kisi  $a$  dan  $c$  juga dilaporkan oleh Li *et al.* (2005) [74] dan Peng *et al.* (2006) [75] pada nanokristal  $Mg_xZn_{1-x}O$  yang disintesis dengan metode kimia basah atau *sol-gel* menggunakan reagen *zinc acetate* ( $ZnAc_2 \cdot 2H_2O$ ) dan *magnesium acetate* ( $MgAc_2 \cdot 2H_2O$ ).

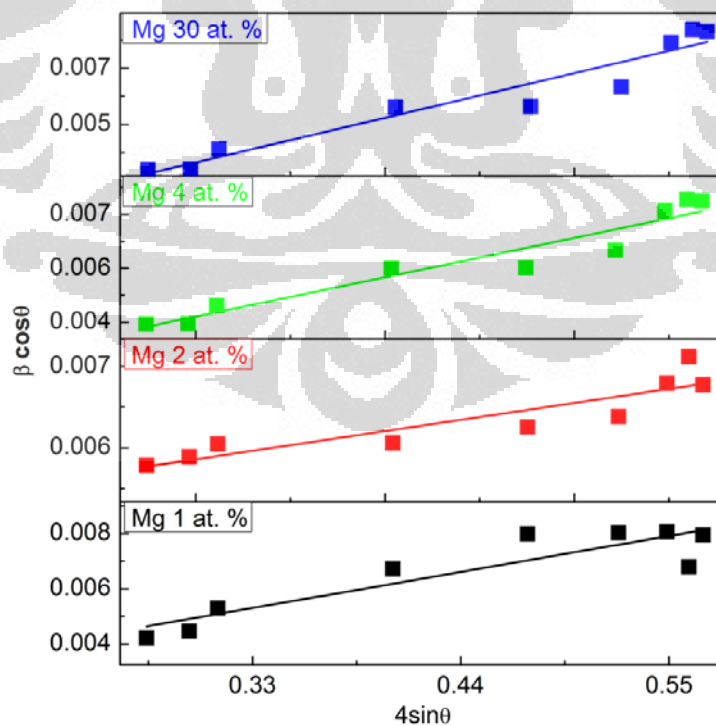


Gambar 3 Kurva parameter kisi ( $a$  dan  $c$ ) dan volume unit sel dari struktur kristal wurtzite terhadap konsentrasi Mg di dalam sampel.

Penurunan nilai konstanta kisi  $a$  dan  $c$  akibat doping Mg ke dalam ZnO juga mempengaruhi volume unit sel dari sampel. Dalam penelitian ini, volume unit sel dihitung dari parameter kisi ( $a$  dan  $c$ ) yang telah diperoleh dari *Rietveld refinement* terhadap data XRD. Seperti diperlihatkan pada Gambar 3, volume unit sel mengalami sedikit penurunan terhadap konsentrasi Mg. Berkaitan dengan pola perubahan nilai konstanta kisi ( $a$  dan  $c$ ) dan volume unit sel, Singh *et al.* (2011) [67] melaporkan hasil yang berbeda dari penelitian ini. Perbedaannya terletak pada pola perubahan konstanta kisi  $a$  dan volume unit sel. Peneliti ini menunjukkan bahwa nilai parameter kisi,  $c$ , berkurang, tetapi  $a$  bertambah nilainya terhadap kenaikan konsentrasi dopan di dalam sampel ZnO didop Mg yang disintesis dengan metode evaporasi termal, sementara itu volume unit sel relatif tidak mengalami perubahan. Singh *et al.* (2011) [67] lebih jauh menghubungkan hasil penelitiannya dengan distorsi pada struktur *wurtzite*, dengan *site* tetrahedral  $(\text{Zn}, \text{Mg})\text{O}_4$  terkompresi secara uniform sepanjang sumbu- $c$ . Lu *et al.* (2006) [31] dan Pan *et al.* (2007) [72] juga menunjukkan penurunan konstanta kisi  $c$  dan peningkatan konstanta kisi  $a$  terhadap konsentrasi Mg, berturut-turut pada nanopartikel  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  yang disintesis dengan *polymer-based method* dan nanostruktur  $\text{ZnMgO}$  dengan metode difusi termal. Selain mengamati pola penurunan parameter kisi  $a$  dan  $c$ , Ghosh & Raychaudhuri (2011) [76] menunjukkan bahwa volume sel berkurang seiring bertambahnya konsentrasi Mg di dalam sampel yang disintesis dengan metode kimia basah. Peneliti ini juga [76] memperjelas keterkaitan antara perubahan konstanta kisi yang bergantung pada metode sintesis yang digunakan dan substitusi  $\text{Mg}^{2+}$  terhadap  $\text{Zn}^{2+}$  di dalam kisi kristal *wurtzite*.

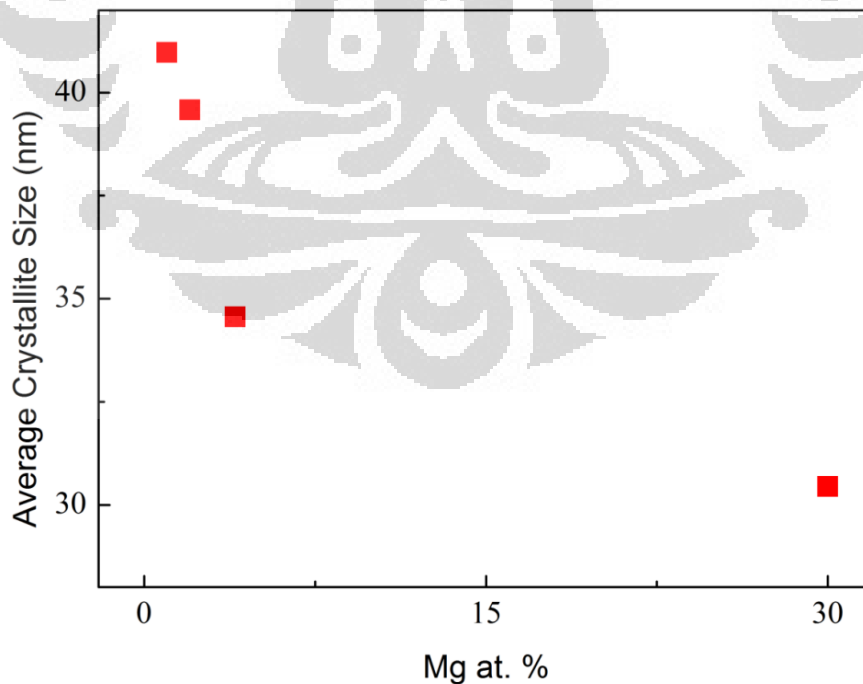
Masih terkait dengan pola perubahan nilai konstanta kisi  $a$  dan  $c$  yang berbeda ini, Suwanboon *et al.* (2011) [62] berpendapat bahwa perubahan parameter kisi kristal ZnO bergantung pada ukuran atom dopan yang dapat bergabung ke dalam struktur *wurtzite*. Peneliti ini menjelaskan bahwa bila ion atom dopan yang memiliki jari-jari ionik lebih kecil daripada ion Zn bergabung ke dalam kisi kristal ZnO, maka nilai parameter kisinya berkurang [62]. Sebaliknya, bila ion dopan yang memiliki jari-jari ionik lebih besar daripada ion Zn bergabung ke dalam struktur

wurtzite, maka nilai parameter kisi bertambah [62]. Penjelasan yang sama juga diungkapkan oleh Pan *et al.* (2007) [72]. Dalam laporan penelitiannya pada tahun 2007, Pan *et al.* [72] menjelaskan bahwa variasi konstanta kisi mengkonfirmasi bergabungnya  $Mg^{2+}$  ke dalam struktur ZnO dan substitusi lokasi  $Zn^{2+}$ . Li *et al.* (2005) [74] dan Peng *et al.* (2006) [75] juga menegaskan bahwa penurunan parameter kisi menunjukkan bergabungnya ion  $Mg^{2+}$  ke dalam struktur kristal ZnO wurtzite karena jari-jari ionik  $Mg^{2+}$  (0,066 nm) lebih kecil daripada  $Zn^{2+}$  (0,074 nm) [71,72]. Meskipun menggunakan metode sintesis yang berbeda satu sama lain, Suwanboon *et al.* (2011) [62], Pan *et al.* (2007) [72], Li *et al.* (2005) [74], dan Peng *et al.* (2006) [75] secara khusus menegaskan bahwa doping Mg menyebabkan berkurangnya nilai parameter kisi  $c$ . Dengan demikian, studi XRD dalam penelitian ini menunjukkan bahwa pengaruh doping Mg terhadap struktur nanopartikel ZnO didop Mg adalah mengecilnya sumbu- $c$  tanpa disertai perubahan struktur kristal wurtzite.

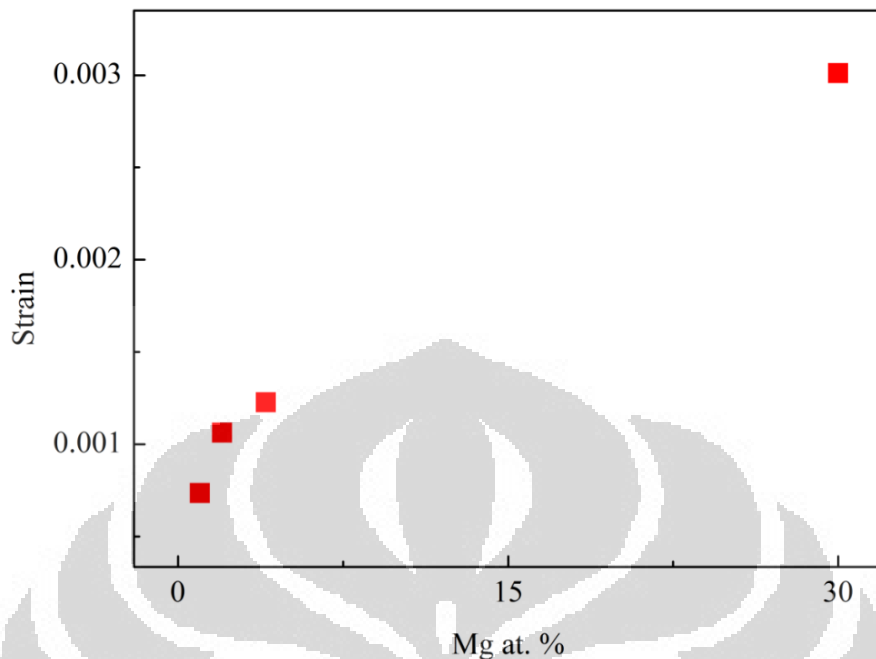


Gambar 4 W-H plot dari masing-masing sampel, yang dihitung berdasarkan kurva XRD.

Ukuran partikel rata-rata (*average crystallite size*) dan *strain* dihitung berdasarkan kurva XRD menggunakan *Williamson-Hall (WH) plot* sesuai persamaan (3.2.1) (Gambar 4). Kemiringan garis dan titik potong sumbu-y dari *W-H plot* pada Gambar 4 digunakan untuk menghitung kontribusi ukuran partikel rata-rata dan *strain* terhadap pelebaran puncak difraksi XRD. Perkiraan ukuran partikel rata-rata dan *strain* terhadap pelebaran puncak difraksi XRD. Perkiraan ukuran partikel rata-rata dan *strain* menggunakan persamaan tersebut didasarkan pada asumsi bahwa nanopartikel mengalami *isotropic strain*, yang mana tidak berlaku untuk sebagian besar semikonduktor yang memiliki *directional bonding* [77]. Karena analisis *anisotropic strain* tidak dapat diterapkan secara langsung pada struktur heksagonal ZnO [78], efek *anisotropy* pada *strain* diabaikan dan ukuran partikel dan *strain* tetap dihitung menggunakan persamaan tersebut. Dengan pengabaian ini, ukuran partikel yang diperoleh lebih besar dari nilai ukuran partikel yang dihitung menggunakan persamaan *Scherrer* [78]. Gambar 5 dan Gambar 6, berturut-turut, menunjukkan ukuran partikel dan *strain* yang dihitung berdasarkan *WH plot*. Ukuran partikel berkisar pada 30 – 40 nm dalam penelitian ini.



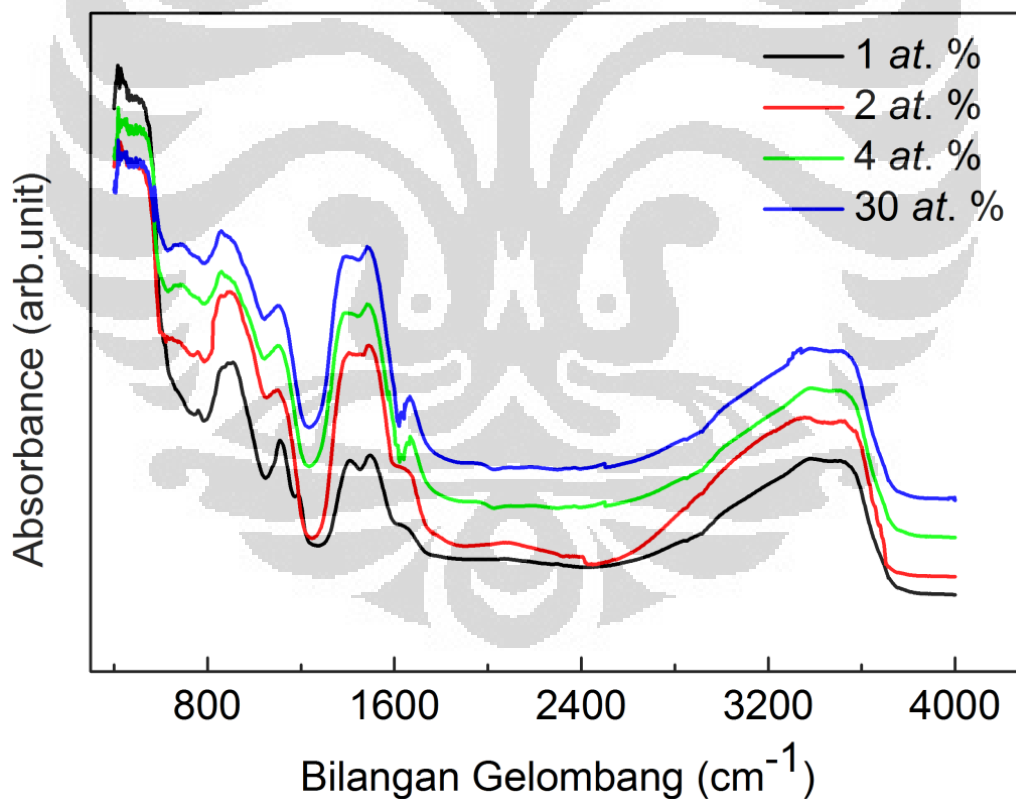
Gambar 5 Kurva ukuran partikel rata-rata terhadap konsentrasi Mg.



Gambar 6 Kurva strain terhadap konsentrasi Mg.

Yadav *et al.* (2007) [23] juga menggunakan analisis Williamson-Hall dan melaporkan ukuran partikel 10 - 15 nm. Ghosh & Raychaudhuri (2011) [76] juga menghitung ukuran partikel rata-rata dengan analisis W-H plot yang menggunakan metode integral-breadth yang telah disederhanakan. Menurut Williamson dan Hall [66], pelebaran (*broadening*) pada spektrum XRD berasal dari dua sumber, yaitu ukuran (*size broadening*) dan strain dari sampel [76]. Dari gagasan ini, analisis *broadening* spektrum XRD akibat *grain size* dan microstrain dapat dihitung secara terpisah. Ghosh & Raychaudhuri (2011) [76] melaporkan bahwa ukuran partikel rata-rata dan *microstrain* yang dihitung dari analisis W-H plot bertambah besar terhadap konsentrasi Mg di dalam sampel. Suwanboon *et al.* (2011) [62] melaporkan ukuran nanopartikel ZnO didop Mg secara sistematis berkurang dari 52 s.d. 45 nm ketika konsentrasi Mg di dalam larutan prekursor semakin bertambah. Menurut Park *et al.* (2001) [79], karena perbedaan jari-jari ionik antara  $Zn^{2+}$  dan  $Mg^{2+}$ , bergabungnya ion-ion Mg pada lokasi ion Zn dalam ZnO *wurtzite* meningkatkan *lattice strain* dari sampel, sehingga menyebabkan berkurangnya kristalinitas dari sampel [18].

Menurut Jayanthi *et al.* (2009) [11], bergabungnya ion dopan Mg di dalam struktur kristal ZnO dapat dikonfirmasi oleh *peak shifting*, perubahan parameter kisi, dan konsentrasi dopan yang diukur melalui EDX. Dengan spektra difraksi XRD, struktur nanopartikel  $Mg_xZn_{1-x}O$  telah ditunjukkan memiliki fase kristal *wurtzite*. Pembahasan tentang pergeseran puncak difraksi dan perubahan parameter kisi sebelumnya telah menegaskan doping Mg ke dalam ZnO dan analisis EDX menunjukkan bahwa unsur Mg berada di dalam struktur kristal tersebut. Dengan demikian, hasil XRD dan EDX dalam penelitian ini mengkonfirmasi bergabungnya dopan ke dalam struktur kristal nanopartikel ZnO didop Mg yang disintesis dengan metode kopresipitasi.

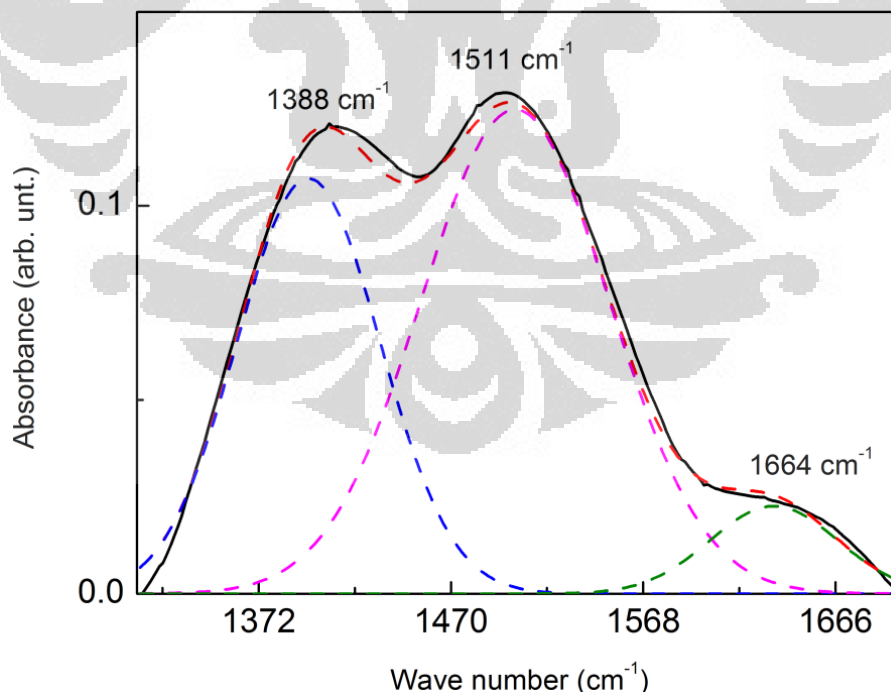


Gambar 7 Spektrum inframerah nanopartikel ZnO didop Mg untuk konsentrasi Mg sebesar 1, 2, 4, dan 30 at. %.



Selanjutnya, untuk memahami ikatan kimia nanopartikel  $Mg_xZn_{1-x}O$  yang disintesis dengan metode kopresipitasi, analisis FTIR dilakukan dalam penelitian ini. Spektra inframerah dari nanopartikel ZnO didop Mg, dengan 4 variasi konsentrasi (1, 2, 4, dan 30 *at. %*) atom dopan, dalam rentang  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , ditunjukkan pada Gambar 7. Tiga kelompok puncak absorpsi yang akan dibahas dalam penelitian ini adalah bilangan gelombang di sekitar  $400 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1300 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ , dan  $2500 - 3750 \text{ cm}^{-1}$ .

Absorpsi pertama yang dibahas adalah pada rentang bilangan gelombang  $400 - 1000 \text{ cm}^{-1}$  yang mana terdiri dari dua rentang berbeda, yaitu  $400 - 600 \text{ cm}^{-1}$  dan  $800 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ . Rentang ini berkaitan dengan mode vibrasi untuk senyawaan logam yang berada di dalam sampel, yaitu ZnO dan MgO. Puncak absorpsi pada bilangan gelombang  $515 \text{ cm}^{-1}$  berkaitan dengan mode vibrasi Zn-O, sedangkan puncak  $908 \text{ cm}^{-1}$  berkaitan dengan mode vibrasi Mg-O, berturut-turut.



Gambar 8 Dekonvolusi Gaussian untuk rentang bilangan gelombang  $1300 - 1750 \text{ cm}^{-1}$  dari sampel nanopartikel ZnO didop Mg dengan konsentrasi 1 *at. %*.

Jackson (2004) [80] menyatakan bahwa tipikal absorpsi IR di bawah bilangan gelombang  $1000\text{ cm}^{-1}$  dikaitkan dengan mode vibrasi ion-ion logam [80]. Rentang  $400 - 600\text{ cm}^{-1}$  diketahui sebagai *stretching mode* karakteristik dalam kisi kristal ZnO [68]. Bhole dan Patil (2008) [81] juga mengamati mode vibrasi *stretching* ZnO di sekitar  $400\text{ cm}^{-1}$ . Sementara itu, Ning *et al.* (2004) [57] melaporkan keberadaan Zn-O *stretching* dalam rentang bilangan gelombang  $450 - 510\text{ cm}^{-1}$ . Qiu *et al.* (2008) [82] mengamati absorpsi pada bilangan gelombang  $521,4\text{ cm}^{-1}$  dari sampel nanopartikel  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  yang dikaitkan dengan vibrasi dari ikatan Mg-O-Zn. Peneliti ini berpendapat bahwa vibrasi dari ikatan Mg-O-Zn berkaitan dengan substitusi  $\text{Mg}^{2+}$  terhadap  $\text{Zn}^{2+}$ . Menurut Jackson (2004) [80], oksida magnesium, MgO, memiliki spektrum IR yang hampir mirip dengan ZnO, dengan absorpsi karakteristik di sekitar bilangan gelombang  $700\text{ cm}^{-1}$ . Selain beberapa peneliti yang telah disebutkan di atas, Ding *et al.* (2010) [58] juga telah mempelajari mode-mode vibrasi dari lapisan tipis MgZnO yang disintesis dengan metode *sol-gel*. Seperti laporan Li *et al.* (1994) [80] sebelumnya, vibrasi di sekitar bilangan gelombang  $900\text{ cm}^{-1}$  berkaitan dengan ikatan Mg-O. Ding *et al.* (2010) juga mengamati mode vibrasi dari Mg-O di sekitar  $900\text{ cm}^{-1}$  [59], yang intensitasnya cenderung bertambah seiring kenaikan konsentrasi Mg di dalam lapisan tipis.

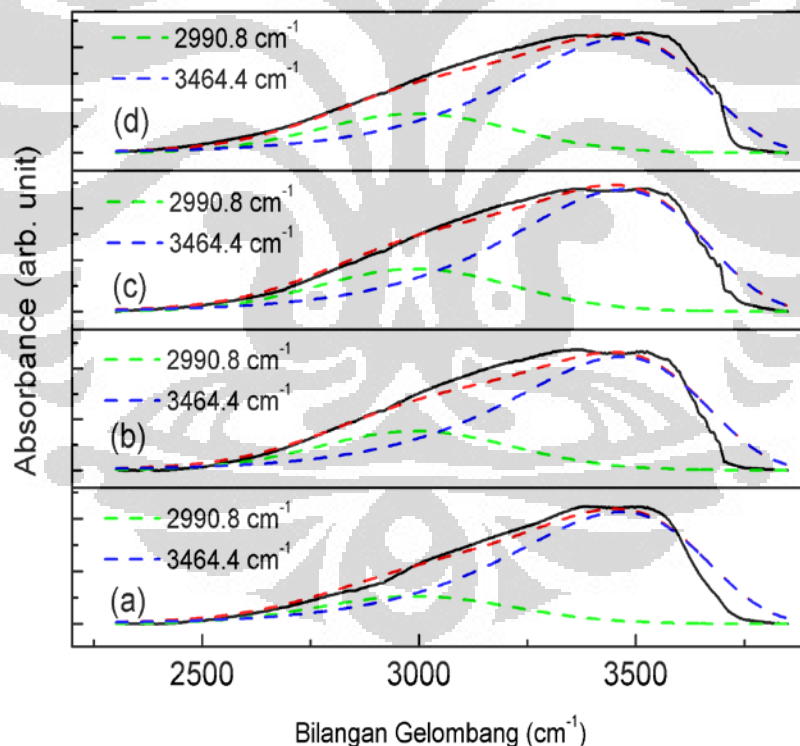
Rentang absorpsi lain yang diamati berada pada bilangan gelombang antara  $1300 - 1750\text{ cm}^{-1}$ . Absorpsi pada rentang ini merupakan kontribusi dari mode vibrasi *bending* O-H, baik asimetris maupun simetris. Gambar 8 menunjukkan puncak absorpsi di bilangan gelombang  $1511\text{ cm}^{-1}$  dan  $1664\text{ cm}^{-1}$  berturut-turut berkaitan mode vibrasi *bending* O-H asimetris, dan *bending* O-H simetris. Peneliti yang juga mendapati mode yang sama adalah Chandrappa *et al.* (2010) [81] dan Xianxi *et al.* (2002) [82]. Selain itu, adapula Singh *et al.* (2011) [67] yang turut mempelajari spektrum FTIR dari sampel *nanowire* ZnO dengan dan tanpa doping Mg diukur dalam rentang panjang gelombang  $4000 - 500\text{ cm}^{-1}$  menggunakan teknik KBr *pellet* untuk mengkonfirmasi keberadaan mode-mode vibrasi di dalam nanostruktur ZnO didop Mg. Dengan membandingkan spektrum FTIR dari sampel

ZnO dan ZnO didop Mg ( $x = 5, 10, \text{ dan } 20 \text{ at. } \%$ ) sebelum dan sesudah proses hidrogenasi, peneliti ini melaporkan keberadaan mode vibrasi dari gugus OH<sup>-</sup> yang teramati pada puncak absorpsi  $1685 \text{ cm}^{-1}$ . Sementara itu, Ning *et al.* (2004) [78] juga mengamati dan telah mengidentifikasi vibrasi dari gugus hidroksil, OH<sup>-</sup>, yaitu pada  $1574 \text{ cm}^{-1}$  (vibrasi simetris) dan pada  $1614 \text{ cm}^{-1}$  (asimetris).

Masih dalam rentang bilangan gelombang yang sama, puncak absorpsi pada  $1388 \text{ cm}^{-1}$ , seperti diperlihatkan pada Gambar 8, berkaitan dengan mode vibrasi *stretching* Mg-O. Hasil dari penelitian lain menunjukkan bahwa puncak-puncak absorpsi muncul di sekitar  $1476 \text{ dan } 1413 \text{ cm}^{-1}$ , yang dapat digunakan untuk mengidentifikasi spektrum IR MgO [76]. Ning *et al.* (2004) [78], yang telah mempelajari dan membandingkan spektra IR dalam interval  $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$  dari sampel ZnO dan ZnO didop Mg, melaporkan bahwa vibrasi *stretching* Mg-O berkaitan dengan rentang bilangan gelombang  $1426 - 1435 \text{ cm}^{-1}$ . Sampel nanopartikel ZnO didop Mg tersebut disintesis dengan metode *sol-gel* menggunakan *acetate* dari Zn (*zinc*) dan Mg (*magnesium*) dengan konsentrasi dopan Mg sebesar 10% dan 15% [78]. Tahun 2011, dalam plot spektrum FTIR untuk  $x = 5, 10, \text{ dan } 20\%$  Mg, Singh *et al.* (2011) [67] juga menunjukkan dan mengidentifikasi absorpsi pada rentang yang sama ini ( $1426 - 1435 \text{ cm}^{-1}$ ) sebagai mode vibrasi *stretching* Mg-O. Dari hasil pengukuran FTIR terhadap nanopartikel ZnO tanpa doping dan ZnO didop Mg yang disintesis dengan evaporasi termal dan *solid state diffusion*, peneliti ini melaporkan bahwa rentang  $1426 - 1435 \text{ cm}^{-1}$  tidak diamati pada sampel ZnO tanpa doping Mg [68]. Peneliti ini menekankan lebih jauh bahwa keberadaan vibrasi dalam rentang bilangan gelombang ini diyakini sebagai bukti bergabungnya dopan Mg ke dalam struktur kristal ZnO *wurtzite* dan berkorelasi dengan analisis XRD dan EDX [68].

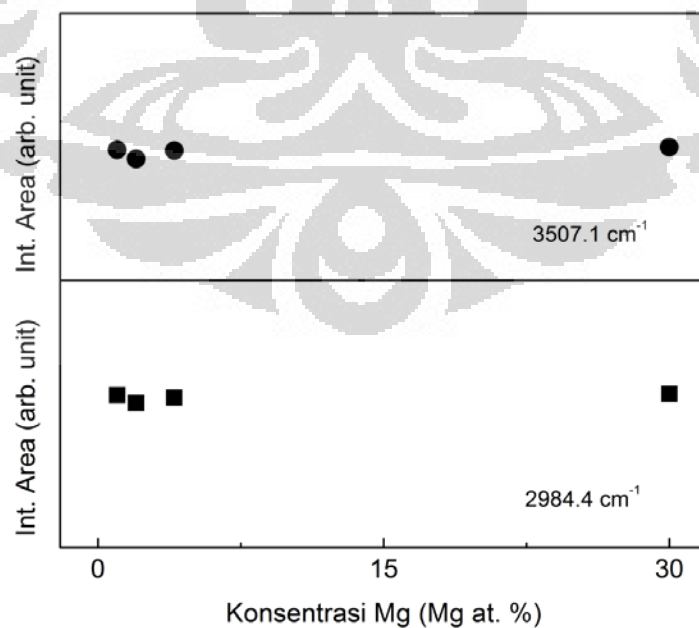
Khusus untuk rentang bilangan gelombang  $2500 - 3750 \text{ cm}^{-1}$ , identifikasi terhadap mode-mode vibrasi atomik dilakukan berdasarkan kurva absorpsi inframerah dengan metode dekonvolusi fungsi Gaussian, seperti yang ditunjukkan dalam Gambar 9. Dari hasil dekonvolusi spektrum absorpsi dari sampel nanopartikel ZnO didop Mg semua konsentrasi, terdapat 2 puncak absorpsi dalam

rentang  $2500 - 3750 \text{ cm}^{-1}$ , yaitu pada  $2984,4 \text{ cm}^{-1}$  dan  $3507,1 \text{ cm}^{-1}$ . Puncak vibrasi pada bilangan gelombang  $2984,4 \text{ cm}^{-1}$  berasal dari mode vibrasi ikatan C-H. Mode *stretching* C-H yang teramati tersebut diduga berasal dari pemakaian etanol pada saat pencucian endapan. Puncak vibrasi pada bilangan gelombang  $3507,1 \text{ cm}^{-1}$  berkaitan dengan vibrasi -OH (*hydroxyl group*), seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 9. Puncak-puncak absorpsi dalam rentang bilangan gelombang  $2500 - 3750 \text{ cm}^{-1}$  telah dibandingkan dengan literatur [68,78,81–84]. Intensitas vibrasi kedua puncak tersebut tidak mengalami perubahan untuk konsentrasi 1 s.d. 30 *at. %*, seperti ditunjukkan melalui Gambar 10. Hasil ini menunjukkan bahwa jumlah mode-mode vibrasi yang berasal dari ikatan C-H dan O-H relatif konstan.



**Gambar 9** Dekonvolusi Gaussian terhadap rentang bilangan gelombang  $2500 - 3750 \text{ cm}^{-1}$  untuk nanopartikel ZnO didop Mg, masing-masing untuk konsentrasi Mg sebesar (a) 1 *at. %*, (b) 2 *at. %*, (c) 4 *at. %*, dan (d) 30 *at. %*.

Adapun peneliti lain yang juga mengamati vibrasi dalam rentang bilangan gelombang 2500 – 3750  $\text{cm}^{-1}$  adalah Lavrov *et al.* (2009) [84] dan Ning *et al.* (2004) [58]. Dari sampel nanopartikel yang disintesis menggunakan metode sol-gel, Ning *et al.* (2004) [58] mengamati vibrasi O-H dalam rentang bilangan gelombang 3450 – 3350  $\text{cm}^{-1}$ . Menurut López *et al.* (1991) [104], vibrasi tersebut berasal dari molekul  $\text{H}_2\text{O}$  yang berada pada permukaan sampel [58]. Lavrov *et al.* (2009) melaporkan sejumlah mode vibrasi yang terkait hidrogen pada nanopartikel ZnO. Dalam laporan penelitiannya itu, tiga puncak absorpsi teramati pada bilangan gelombang 3611,3, 3349,6, dan 3312,2  $\text{cm}^{-1}$  pada temperatur 10 K setelah proses hidrogenasi terhadap fase uap dari ZnO [84]. Puncak absorpsi pada bilangan gelombang 3611,3  $\text{cm}^{-1}$  berkaitan dengan hidrogen *bond-centered*, sedangkan dua puncak absorpsi yang lain berkaitan dengan vakansi Zn dengan dua atom hidrogen [84]. Sebelumnya, Nickel & Fleischer (2003) [83] telah mengamati enam mode vibrasi lokal yang berkaitan dengan kehadiran hidrogen di dalam kristal ZnO dalam rentang panjang gelombang 2800 – 3150  $\text{cm}^{-1}$ , yaitu pada 2854, 2890, 2918, 2948, 2988, dan 3096  $\text{cm}^{-1}$ .



Gambar 10 Kurva int. area terhadap konsentrasi Mg dari puncak absorpsi 2984.4  $\text{cm}^{-1}$  dan 3507.1  $\text{cm}^{-1}$

Dalam penelitian ini, absorpsi untuk semua konsentrasi pada sampel ZnO didop Mg menunjukkan bahwa tidak ada puncak-puncak spektrum absorpsi inframerah tambahan meskipun ada perubahan kecil pada intensitas spektrum. Dengan demikian, doping Mg dengan konsentrasi yang kecil tidak menghasilkan perubahan signifikan dari struktur kristal heksagonal *wurtzite* ZnO, sebagaimana telah ditunjukkan oleh pengukuran XRD sebelumnya.

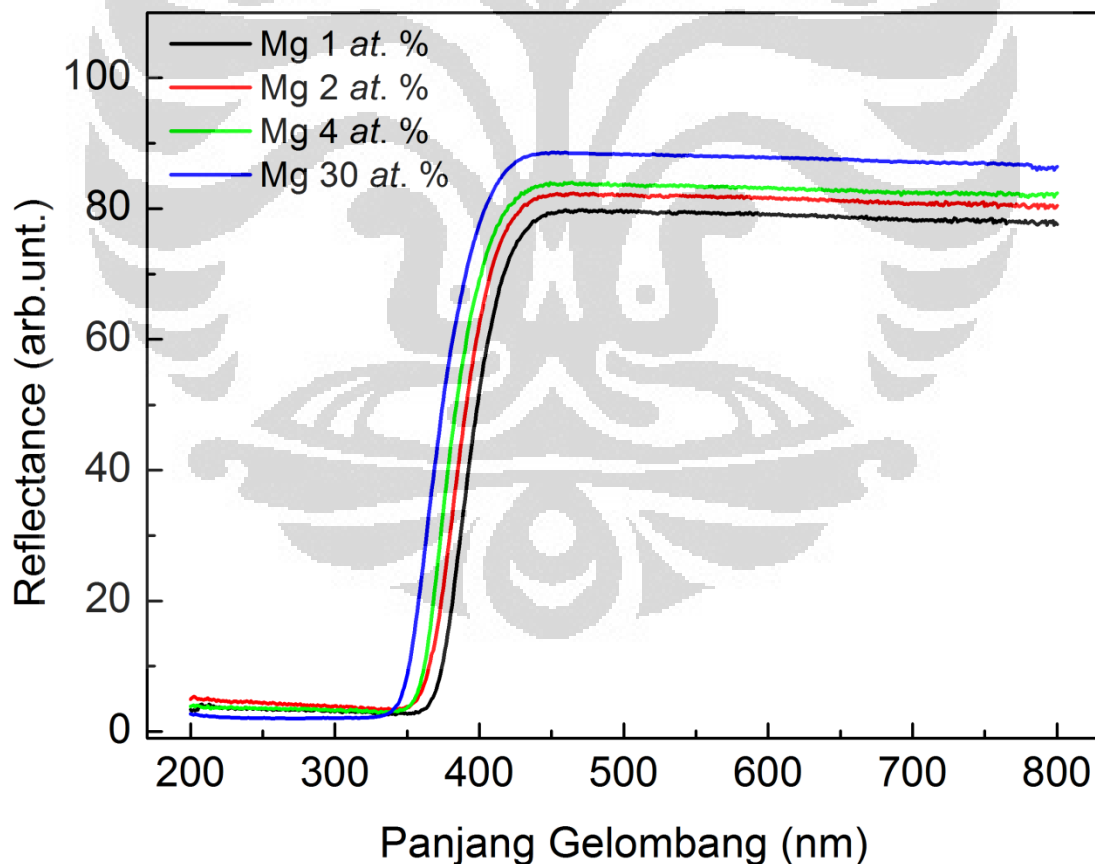
## 4.2 Analisis Optis

Secara umum, absorpsi UV berkaitan dengan transisi elektronik dari pita valensi yang terisi ke pita konduksi yang kosong. Dalam penelitian ini, reflektansi optis dari sampel diukur sebagai fungsi panjang gelombang dalam rentang 200 – 800 nm, yang meliputi *UV region* dan *visible region*. Semua sampel menunjukkan nilai reflektansi yang relatif besar pada panjang gelombang 400 – 800 nm. Pada rentang panjang gelombang 400 – 800 nm, reflektansi meningkat seiring bertambahnya konsentrasi Mg. Sebaliknya nilai reflektansi berangsur-angsur menurun pada panjang gelombang yang lebih kecil dari 400 nm. Dalam rentang panjang gelombang 200 – 350 nm, nilai reflektansi relatif kecil untuk semua sampel, sebagaimana ditunjukkan oleh Gambar 11. Gambar 11 juga menunjukkan bahwa reflektansi bergeser ke nilai panjang gelombang yang lebih rendah seiring bertambahnya konsentrasi Mg.

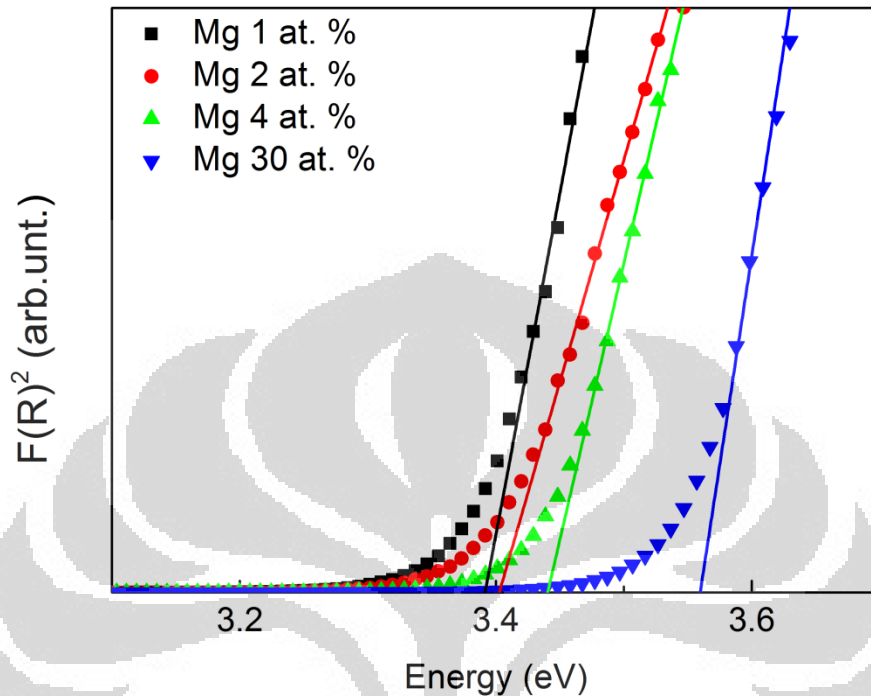
Menurut Ravichandran *et al.* (2011) [9], rentang panjang gelombang 400 – 800 nm tergolong daerah cahaya tampak. Peneliti ini lebih lanjut menjelaskan bahwa absorpsi cahaya dalam rentang cahaya tampak berkaitan dengan level-level energi lokal yang disebabkan oleh doping Mg ke dalam struktur ZnO *wurtzite* [9]. Reflektansi yang besar atau transmitansi yang rendah pada rentang cahaya tampak menunjukkan bahwa konsentrasi atom dopan Mg besar dan kualitas kristal berkurang. Dari pengukuran reflektansi terhadap nanopartikel ZnO didop Mg, Suwanboon *et al.* (2011) [62] juga mengamati reflektansi yang rendah dalam daerah cahaya tampak. Menurut Suwanboon *et al.* (2011) [62], nilai reflektansi

yang rendah menunjukkan adanya absorbansi yang relatif besar pada sampel berbentuk bubuk (*powder*) dalam rentang cahaya tampak. Li *et al.* (2009) [103] turut menginvestigasi pengaruh doping terhadap sifat optis melalui pengukuran absorpsi UV-Vis. Peneliti ini mengamati kurva absorpsi bergeser ke panjang gelombang yang lebih rendah setelah didop Mg dengan konsentrasi 14 mol% [103].

Celah pita energi merupakan salah satu sifat penting dari nanopartikel semikonduktor yang menentukan aplikasinya dalam bidang optoelektronika. Dalam penelitian ini, data pengukuran UV-Vis dapat digunakan untuk mengetahui nilai celah pita energi ( $E_g$ ) dari sampel. Untuk itu, data reflektansi dikonversikan ke dalam besaran absorpsi UV-Vis menggunakan persamaan Kubelka-Munk, seperti yang akan dijelaskan berikut ini.



Gambar 11 Kurva reflektansi sebagai fungsi panjang gelombang dari nanopartikel ZnO didop Mg dengan konsentrasi Mg sebesar 1, 2, 4, dan 30 at. %.

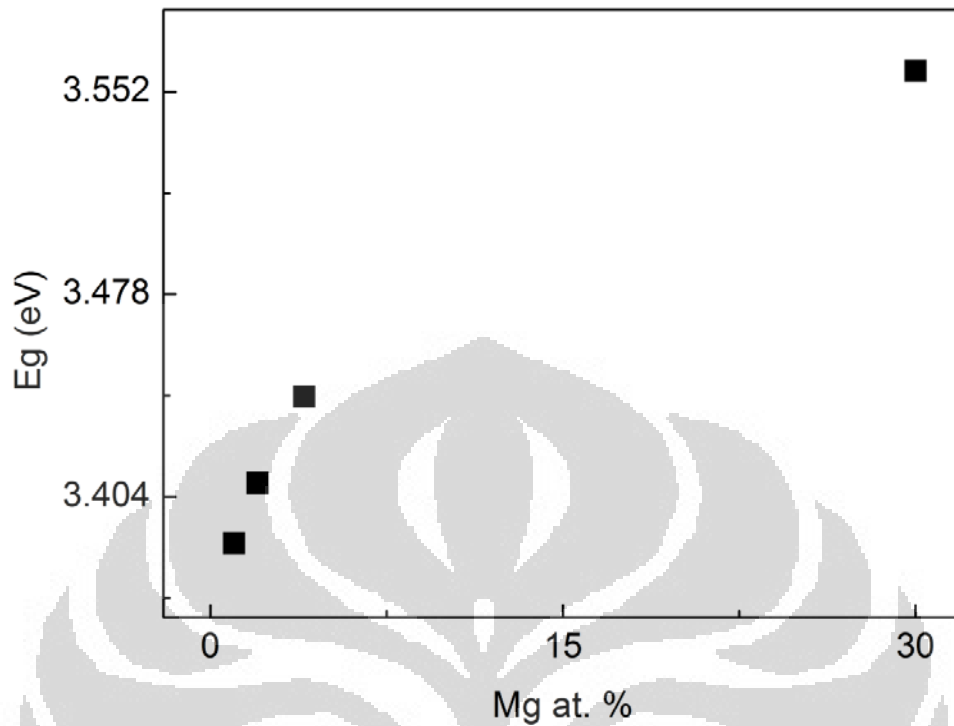


Gambar 12 Plot fungsi Kubelka-Munk sebagai fungsi energi dari nanopartikel ZnO didop Mg untuk konsentrasi Mg sebesar 1, 2, 4, dan 30 at. %.

Dari data pengukuran reflektansi UV-Vis, celah pita energi ( $E_g$ ) dari semua sampel dapat dihitung menggunakan persamaan (3.4) di Bab III. Persamaan Kubelka-Munk disusun sebagai fungsi dari energi foton,  $F(R)^2$  vs.  $E$ . Nilai celah pita energi diperoleh dengan mengekstrapolasi secara linear kurva  $F(R)^2$  vs.  $E$  hingga kurva memotong sumbu  $x$  (ketika  $E = E_g$ ), seperti ditunjukkan pada Gambar 12.

Dari plot  $E_g$  vs.  $Mg$  at. %, nilai  $E_g$  diamati meningkat seiring bertambahnya konsentrasi dopan Mg. Gambar 13 menunjukkan pola kenaikan celah pita energi terhadap konsentrasi dopan Mg di dalam sampel. Nilai perhitungan dan prosentasi kenaikan celah pita energi dari sampel ZnO didop Mg dengan konsentrasi Mg 1, 2, 4, dan 30 at. % ditunjukkan oleh Tabel 1, sebesar ~0.504, 1.157, 2.107 dan 5.638 %, berturut-turut, bila dibandingkan dengan ZnO tanpa doping ( $E_g = 3.37$  eV) [85].





Gambar 13 Kurva celah pita energi,  $E_g$ , terhadap konsentrasi Mg (1, 2, 4, dan 30 *at. %*) dari nanopartikel ZnO didop Mg.

Tabel 1 Nilai celah pita energi,  $E_g$ , dan peningkatan  $E_g$  dari nanopartikel ZnO didop Mg dengan konsentrasi Mg sebesar 1, 2, 4, dan 30 *at. %*.

Konsentrasi Mg ( <i>at. %</i> )	Celah Pita Energi, $E_g$ (eV)	Prosentasi Peningkatan (%)
1	3,387	0.504
2	3,409	1.157
4	3,441	2.107
30	3,560	5.638

Berkaitan dengan peningkatan celah energi seperti yang diperoleh dalam penelitian ini, Qiu *et al.* (2008) [79] menjelaskan bahwa peningkatan celah pita energi (*blue shift*) terhadap kenaikan konsentrasi Mg di dalam ZnO mengimplikasikan bergabungnya ion  $Mg^{2+}$  ke dalam struktur *wurtzite* ZnO. Dalam laporan penelitiannya itu, Qiu *et al.* (2008) [79] menunjukkan kenaikan celah pita energi dari 3,37 s.d. 3,44 eV dengan konsentrasi Mg ditingkatkan dari  $x = 0$  s.d.  $x = 0,10$ . Dalam penjelasannya lebih lanjut, peneliti ini mengemukakan dua sebab utama yang perlu dipertimbangkan dalam menjelaskan efek *blue shift* celah pita energi, yaitu *quantum size effect* dan modifikasi struktur elektronik. Jika mempertimbangkan kembali hasil yang diperoleh dari XRD, semua sampel nanopartikel ZnO didop Mg dalam penelitian ini memiliki ukuran partikel dalam rentang 30 s.d. 40 nm. Rentang ukuran partikel ini lebih besar daripada rentang keberlakuan *quantum size effect*, yaitu lebih kecil dari  $\sim 7$  nm untuk ZnO [86]. Dengan demikian, peningkatan celah pita energi tidak dapat dihubungkan dengan *quantum size effect* untuk menjelaskan hasil dalam penelitian ini.

Berdasarkan studi literatur, modifikasi struktur elektronik akibat doping Mg ke dalam ZnO dianalisis dengan studi teoritis sebagaimana dijelaskan berikut ini. Bai *et al.* (2011) [87] melakukan investigasi teoritis terhadap kenaikan celah pita energi terhadap konsentrasi dopan Mg pada lapisan tipis  $Zn_{1-x}Mg_xO$  dan melaporkan bahwa pita konduksi  $Zn_{1-x}Mg_xO$  terdiri dari keadaan-keadaan hybrid Zn 4s, Mg 3s dan 2p, O 2s dan 2p. Keadaan Mg 3s yang berasal dari doping Mg mempengaruhi pita konduksi maksimum [87]. Akibatnya, hibridisasi keadaan Zn 4s dengan Mg 3s dapat meningkatkan pita konduksi minimum [87]. Melalui perhitungannya, Bai *et al.* (2011) [87] melaporkan nilai celah pita energi sebesar 3,877 eV. Peneliti ini menegaskan bahwa doping Mg ke dalam ZnO dapat mempengaruhi celah pita energi dan dengan demikian mempengaruhi juga absorpsi cahaya pada ZnO [87].

Hasil ini mirip dengan studi teoritis yang dilakukan oleh Qiu *et al.* (2008) [79] menggunakan perhitungan *density function theory* (DFT). Perhitungan DFT [79] menunjukkan bahwa substitusi Mg terhadap Zn dalam struktur ZnO *wurtzite*

sangat mempengaruhi pita konduksi, tetapi tidak mengubah keadaan pada pita valensi. Seperti yang dilaporkan oleh Qiu *et al.* (2008) [79], keadaan dasar pita konduksi bergeser ke level energi yang lebih besar dan kontribusi orbital Mg 3s terhadap pita konduksi menjadi bertambah besar seiring meningkatnya konsentrasi dopan Mg di dalam sampel ZnO didop Mg. Sementara itu, Lin *et al.* (2009) [88] juga melakukan perhitungan terhadap struktur elektronik dan densitas keadaan dalam struktur kristal *wurtzite* campuran  $Zn_{1-x}Mg_xO$  menggunakan model  $sp^3$  *semi-empirical tight-binding*. Peneliti ini melaporkan kenaikan celah pita energi yang cocok dengan hasil eksperimen untuk konsentrasi Mg  $x = 0,3$  [88]. Peningkatan celah pita energi ini berkaitan dengan kontribusi orbital Mg 3s dan Mg 3p berturut-turut pada pita valensi dan pita konduksi akibat doping Mg ke dalam ZnO [88].

Menurut Karthikeyan & Pandiyarajan (2010) dan Huang *et al.* (2012), kenaikan celah pita energi terhadap peningkatan konsentrasi Mg dapat pula dijelaskan dengan pendekatan yang dinamakan efek Burstein-Moss [61,89]. Secara prinsip, efek ini berkaitan dengan perubahan atau pergeseran keadaan-keadaan level-level energi elektronik pada pita konduksi dan valensi yang dimiliki oleh sebuah material semikonduktor *wide bandgap* yang telah dikotori oleh unsur lain [62]. Apabila level doping lebih kecil daripada kerapatan kritis Mott, peningkatan celah pita energi sebanding dengan peningkatan densitas *free carrier* akibat bertambahnya konsentrasi dopan di dalam semikonduktor [62].

Yogamalar dan Bose (2011) memberikan penjelasan kualitatif tentang efek Burstein-Moss pada *nanopowder* ZnO didop Li berdasarkan pengukuran absorpsi UV dan *photoluminescence* (PL). [90]. Menurut peneliti ini, *nanopowder* ZnO didop Li termasuk semikonduktor tipe-p [90]. Level Fermi berada di dekat pita valensi dan posisinya bergantung pada konsentrasi *hole* sebagai pembawa muatan dominan [90]. Apabila pembawa muatan (*hole*) semakin banyak ditambahkan, posisi level energi Fermi berubah dan bergeser ke dalam pita valensi [90]. Karena keadaan elektronik teratas di dalam pita valensi menjadi tidak terisi (*vacant*) atau semakin banyaknya *hole*, elektron di dalam pita valensi melakukan transisi untuk mengisi keadaan-keadaan yang tersedia. Transisi yang demikian dan penambahan

*hole* menyebabkan level energi Fermi bergeser lebih jauh ke dalam pita valensi dan dengan demikian memperbesar celah pita energi [90]. Sharma *et al.* (1999) [14], Shan *et al.* (2004) [91], dan Li *et al.* (2010) [56] juga menjelaskan peningkatan celah pita energi pada lapisan tipis MgZnO dalam kaitannya dengan efek Burstein-Moss.

Dengan membandingkan hasil penelitian ini dengan hasil pada literatur, celah pita energi yang terkait cenderung bergeser menuju energi yang lebih besar (*blue shift*) atau mengalami peningkatan seiring bertambahnya konsentrasi Mg di dalam nanopartikel ZnO didop Mg. Pengamatan terhadap peningkatan celah pita energi dalam penelitian ini mengimplikasikan bahwa Mg<sup>2+</sup> dapat bergabung ke dalam kisi kristal *wurtzite* ZnO [79] dan mengkonfirmasi analisis XRD, EDX, dan FTIR, seperti yang telah dibahas sebelumnya.

Sebagai perbandingan dengan kelompok peneliti lain, Kukreja *et al.* (2004) [17] dan Yadav *et al.* (2007) [23] melaporkan peningkatan celah pita energi sebesar 12,7 % dalam campuran ZnO didop Mg dengan konsentrasi Mg 14 *at.*%. Dua peneliti ini memperlihatkan kesetaraan dalam peningkatan celah pita energi meskipun metode fabrikasi sama sekali berbeda. Yadav *et al.* (2007) [23] menggunakan *solution route* sedangkan Kukreja *et al.* (2004) [17] telah menghasilkan campuran nanostruktur ZnO didop Mg dengan *pulsed laser deposition* (PLD). Sementara itu, dalam penelitian ini, peningkatan nilai  $E_g$ , yaitu dari 3.387 eV menuju 3.560 eV dengan konsentrasi Mg 1 sampai 30 *at.* %, menunjukkan ciri *blue shift* dari sampel. Ciri *blue shift* pada sifat optis sampel ZnO didop Mg, seperti yang dilaporkan berdasarkan hasil pengukuran UV-Vis ini, juga diamati oleh peneliti lain [48,62,92–94] dengan mempelajari beragam bentuk sampel ZnO didop Mg, mulai dari nanostruktur, *solid-solution*, hingga lapisan tipis.

Bhattacharya *et al.* (2004) [48] mempelajari spektra transmisi dari lapisan tipis MZO dengan konsentrasi Mg yang berbeda-beda ( $x = 0.1, 0.2, 0.4, \text{ dan } 0.6$ ) menggunakan pengukuran UV-Vis pada temperatur ruang dan melaporkan bahwa celah pita energi ( $E_g$ ) adalah 3.5 dan 3.8 eV untuk  $x = 0.1$  dan 0.2, berturut-turut.

Dengan kata lain, hasil penelitian dari peneliti ini mengindikasikan kenaikan celah pita energi seiring meningkatnya konsentrasi Mg dalam struktur kristal heksagonal dari lapisan tipis  $Mg_xZn_{1-x}O$  (MZO) yang dideposisi dari MZO target pada *c-plane*  $Al_2O_3$  substrate menggunakan metode *pulsed laser deposition*.

Suwanboon *et al.* (2011) [62] mempelajari nilai  $E_g$  dari ZnO didop Mg, meskipun sampel yang diteliti berbentuk *nanopowder* yang disintesis dari *CTAB-assisted oxalate intermediate* dengan *thermal decomposition method* pada temperatur 600 °C. Melalui karakterisasi UV-Vis, peneliti ini melaporkan bahwa *blue shift* terjadi seiring bertambahnya konsentrasi ion Mg hingga 5 mol%.

Manoharan & Arora (2009) [92] mempelajari celah pita energi dari Mg:ZnO *solid solution* yang disiapkan melalui *microwave assisted combustion* (MAC). Melalui pengukuran UV-Vis, peneliti ini melaporkan kenaikan celah pita energi terhadap kenaikan konsentrasi Mg, dari 15 – 25%, di dalam sampel ZnO didop Mg. Dengan metode sintesis yang berbeda, Manoharan & Arora (2009) menunjukkan hasil yang sama dengan penelitian ini, yaitu bahwa celah pita energi semakin bertambah nilainya seiring penambahan konsentrasi Mg di dalam sampel.

Meher *et al.* (2009) [93] telah meneliti sampel lapisan tipis  $Mg_xZn_{1-x}O$  (MZO) pada substrat *glass* yang disintesis dengan metode *sol-gel* dan melaporkan bahwa untuk lapisan tipis dengan  $x = 0.1$  dan  $0.2$ , celah pita energi mengalami *blue-shift* atau mengalami peningkatan terhadap kenaikan konsentrasi Mg dalam sampel.

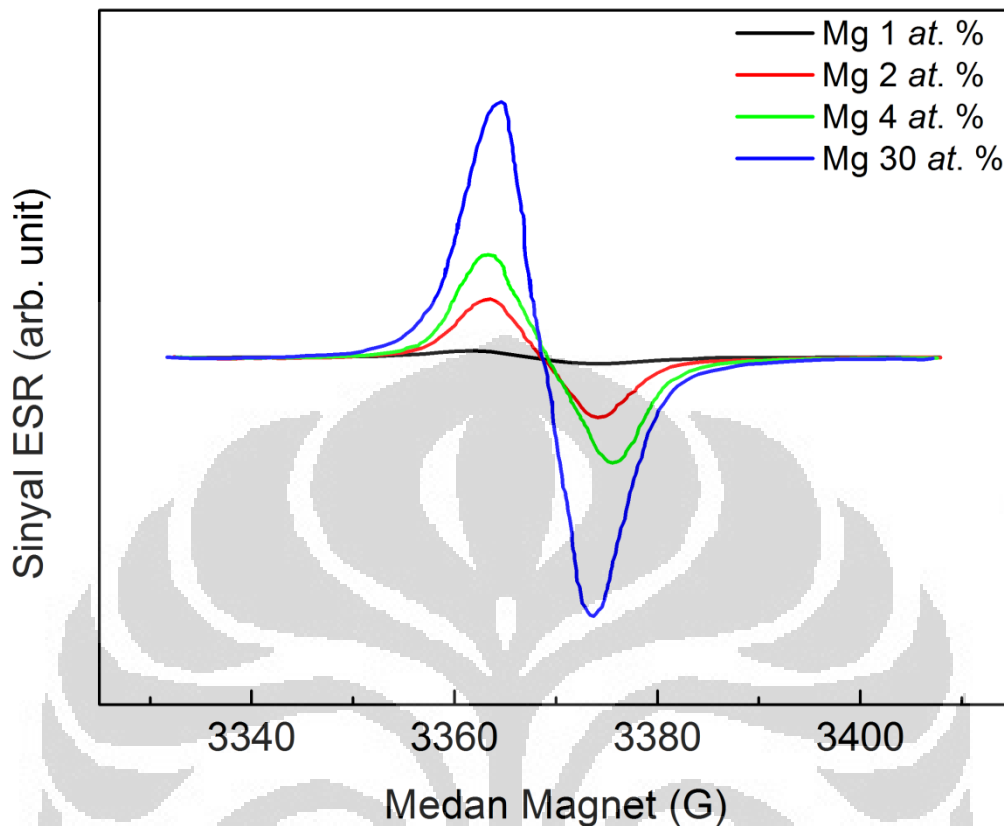
Minemoto *et al.* (2000) [94] melakukan investigasi terhadap lapisan tipis  $Zn_{1-x}Mg_xO$ , yang disintesis dengan *radio frequency (RF) magnetron co-sputtering* di atas substrat *silica* pada temperatur ruang. Berdasarkan pengukuran spektra transmitansi optis menggunakan UV-VIS-NIR *scanning spectrometer* dalam rentang panjang gelombang 200 – 800 nm, Minemoto *et al.* (2000) melaporkan bahwa celah pita energi dari sampel  $Zn_{1-x}Mg_xO$  yang memiliki struktur kristal ZnO meningkat dari 3.24 eV pada  $x = 0$  (ZnO) sampai 4.20 eV pada  $x = 0.46$ . Menurut

peneliti ini, hasil tersebut secara tidak langsung menegaskan sifat *blue-shift* pada sampel seiring bertambahnya konsentrasi Mg.

### 4.3 Hasil ESR

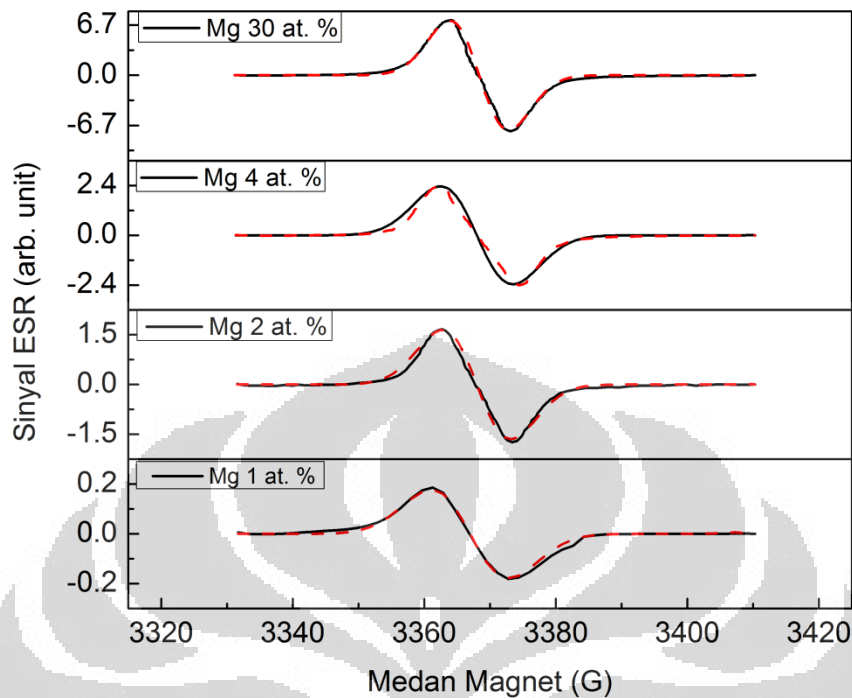
Sinyal resonansi pada spektrum ESR dapat dihasilkan jika sampel memiliki elektron yang tidak berpasangan (paramagnetik), seperti radikal bebas pada senyawa organik dan inorganik, molekul dalam keadaan *triplet*, sampel yang memiliki elektron-elektron yang tidak berpasangan pada orbital *d* dan *f* untuk unsur-unsur golongan transisi, lantanida, dan aktinida. Nilai *g*-value dari elektron bebas sebesar 2,0023, sedangkan radikal bebas memiliki *g*-value yang hampir mirip dengan elektron bebas karena kontribusi elektron paramagnetik relatif kecil dibandingkan dengan momen magnet (efek kopling spin-orbit dapat diabaikan). Untuk unsur-unsur yang memiliki elektron tidak berpasangan pada orbital *d* dan *f*, kopling spin-orbit berkontribusi cukup besar sehingga nilai *g*-value-nya relatif jauh berbeda dari 2,0023. Misalnya, *g*-value dari kontribusi  $\text{Cu}^{2+}$  pada sampel nanopartikel ZnO didop Cu berada di sekitar 2,049 [95], dan 2,003 [96]. Dalam penelitian ini, karakterisasi ESR terhadap empat variasi konsentrasi dopan dilakukan untuk mempelajari elektron tak-berpasangan dari sampel ZnO didop Mg.

Hasil pengukuran ESR dari sampel ZnO didop Mg masing-masing dengan konsentrasi Mg sebesar 1, 2, 4, dan 30 *at.* % ditunjukkan pada Gambar 14. Sinyal ESR dari semua sampel hampir simetris. Perbedaan intensitas sinyal ESR yang relatif besar teramati pada konsentrasi 1 dan 30 *at.*%. Secara kualitatif, posisi sinyal diamati tidak berubah terhadap penambahan konsentrasi dopan Mg. Informasi penting yang berkaitan dengan sinyal ESR, seperti perubahan posisi sinyal (*line position*), intensitas sinyal yang terintegrasi (*integrated intensity*), dan lebar sinyal (*line width*), dianalisis lebih lanjut menggunakan metode dekonvolusi Gaussian.



Gambar 14 Kurva ESR dari nanopartikel ZnO didop Mg untuk konsentrasi Mg sebesar 1, 2, 4, dan 30 at. %.

Menggunakan metode dekonvolusi Gaussian, sinyal-sinyal ESR pada semua sampel terdiri dari sebuah sinyal tunggal, seperti yang ditunjukkan melalui Gambar 15. Dari informasi posisi puncak sinyal ESR hasil *fitting*, nilai *g-value* dari masing-masing sampel dihitung sesuai persamaan (3.2.3) di Bab III. Dalam penelitian ini, nilai *g-value* hasil perhitungan untuk masing-masing konsentrasi Mg sebesar 1, 2, 4, dan 30 at. % mendekati nilai 1,999. Hasil perhitungan *g-value* relatif tidak mengalami perubahan yang besar terhadap kenaikan konsentrasi Mg, sebagaimana diperlihatkan dalam Gambar 16. Dari Gambar 16 yang sama ini,  $\Delta H_{\text{peak to peak}}$  dari masing-masing sinyal ESR diamati cenderung tidak mengalami perubahan. Pola perubahan terhadap konsentrasi dopan Mg yang berbeda ditunjukkan untuk analisis *integrated area* yang mengalami kenaikan seiring bertambahnya konsentrasi Mg di dalam sampel ZnO didop Mg.



Gambar 15 Dekonvansi Gaussian terhadap sinyal ESR dari nanopartikel ZnO didop Mg dengan konsentrasi Mg sebesar 1, 2, 4, dan 30 at. %.

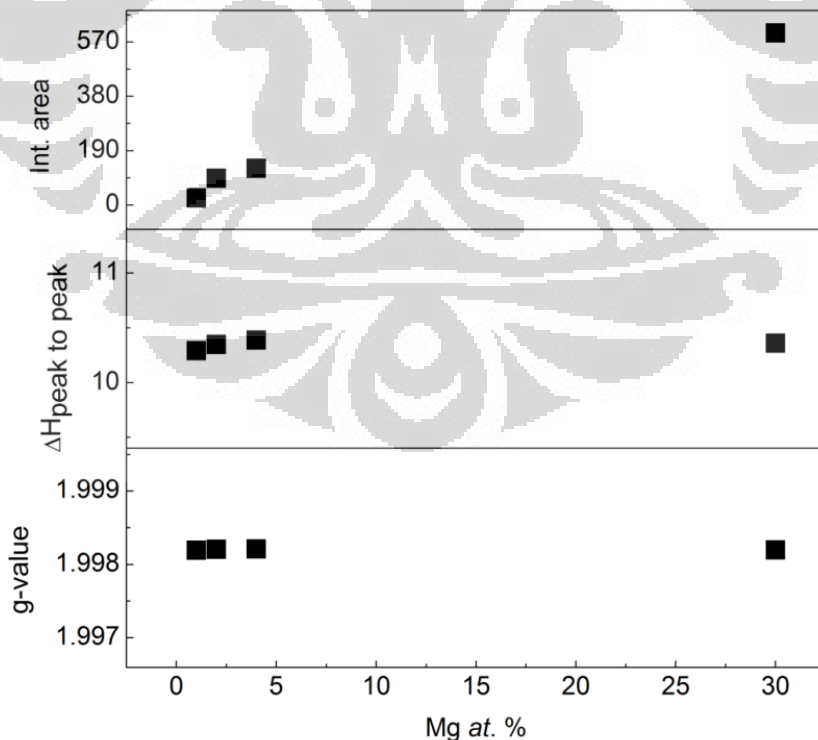
Untuk sampel ZnO didop Mg dalam penelitian ini,  $g$ -value berkaitan dengan dopan Mg yang berada di dalam lingkungan ZnO. Berdasarkan studi literatur, nilai  $g$ -value yang diperoleh dalam penelitian ini berada pada rentang nilai  $g$ -value yang berkaitan dengan dopan Mg yang berada di dalam lingkungan atom lain (misalnya, Mg:GaN, MgB<sub>2</sub>, MgO, Mg:Si). Berikut penjelasan peneliti lain yang juga mendapati nilai  $g$  dalam rentang yang sama dengan penelitian kali ini. Hofmann *et al.* (2002) dan Glaser *et al.* (2002) [97,98] menginvestigasi akseptor Mg di dalam GaN yang disintesis dengan *metal-organic vapour-phase epitaxy*. Nilai  $g$ -value yang diamati oleh peneliti ini berada dalam rentang  $g_{\parallel}$  dari 2,102 sampai 2,065 dan untuk  $g_{\perp}$  dari 1,94 sampai ~2,00. Variasi nilai  $g$ -value ini bergantung pada konsentrasi doping Mg [98].

Rentang nilai  $g$ -value yang lain berkaitan dengan keberadaan Mg di dalam lingkungan atom Boron. Likodimos dan Pissas (2002) [99] melaporkan rentang  $g$ -value yang diperoleh pada sampel *nanopowder* MgB<sub>2</sub> berada pada  $g = 1,988(1)$



(RT) sampai  $g = 2,0015(5)$  (45 K). Untuk oksida golongan IIA (unsur-unsur alkali tanah), To *et al.* (1969) [100] menunjukkan rentang  $g$ -value dari 1,98 sampai dengan  $\sim 2,0009$  dan melaporkan  $g$ -value untuk oksida magnesium sebesar 2,0007.

Baxter dan Ascarelli (1973) [101] mengamati absorpsi ESR di dalam silikon (Si) yang mengandung Mg, dan mendiskusikan keadaan valensi yang berkaitan dengan ion  $Mg^+$  tersebut. Magnesium yang terionisasi tunggal,  $Mg^+$ , tersebut dihasilkan baik melalui ionisasi termal terhadap magnesium netral ( $T \geq 90$  K) maupun melalui difusi magnesium ke dalam silikon. Keadaan valensi  $Mg^+$  tersebut dapat dihasilkan untuk berada bersama dengan  $Mg^0$  melalui *electron bombardment* terhadap silikon intrinsik pada temperatur ruang. Peneliti ini menunjukkan bahwa sinyal ESR untuk  $g$ -value  $\sim 1,998$  berkaitan dengan ion  $Mg^+$ . Lebih lanjut peneliti ini menjelaskan bahwa studi ESR dan absorpsi optis mengkonfirmasi ditempatinya posisi interstisial oleh  $Mg^+$  di dalam Mg:Si [101].



Gambar 16 Plot  $g$ -value,  $\Delta H_{\text{peak-to-peak}}$ , dan Int. Area dari sinyal ESR terhadap konsentrasi Mg.

Adapun, asal sinyal ESR dengan  $g$ -value  $\sim 1,999$  dalam penelitian ini dapat ditelusuri dengan memeriksa keadaan valensi yang muncul pada unsur Mg. Karena unsur Mg pada golongan IIA, dengan keadaan valensi  $Mg^0$  (konfigurasi atomik  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ ), mengandung elektron valensi yang berjumlah genap, sehingga dimungkinkan tidak ada elektron tak-berpasangan yang terdeteksi ada ESR. Selain keadaan valensi  $Mg^0$  dan  $Mg^{2+}$ , unsur Mg dapat memiliki keadaan valensi  $Mg^+$  [101]. Telah diketahui secara umum bahwa konfigurasi atomik dari  $Mg^+$  adalah  $[Ne]3s^1$ . Dengan jumlah elektron valensi yang ganjil semacam ini, ion  $Mg^+$  dimungkinkan memberikan sinyal ESR. Jika mengacu pada hasil penelitian yang dilakukan oleh Baxter dan Ascarelli (1973) [101], ion  $Mg^+$  memiliki kemungkinan untuk menempati posisi interstisial pada kisi ZnO.

Dari beberapa penjelasan di atas, pembahasan studi ESR dapat diringkaskan sebagai berikut. Sinyal ESR yang terdeteksi dari sampel menunjukkan adanya pengaruh konsentrasi Mg di dalam sampel ZnO didop Mg terhadap intensitas sinyal. Nilai  $g$  yang telah dihitung dari sinyal ESR dalam penelitian ini berasal dari Mg yang berada di dalam lingkungan ZnO. Dengan demikian,  $g$ -value dapat mengkonfirmasi keberadaan Mg di dalam struktur *wurtzite* ZnO, sebagaimana telah ditunjukkan melalui analisis XRD, EDX, dan FTIR sebelumnya.

Jing *et al.* (2010) [21] juga mempelajari dan membandingkan sinyal ESR di dalam sampel ZnO didop Mg namun mendapati nilai  $g$  yang berbeda. Sampel ZnO tanpa doping dan ZnO didop Mg dengan konsentrasi 20 % disintesis pada temperatur 50 °C (*low temperature*) menggunakan metode ko-presipitasi. Sinyal ESR dari sampel ZnO tanpa doping dilaporkan pada  $g$ -value = 2.0106 yang berkaitan dengan *oxygen vacancies* ( $V_o$ ) [3] sedangkan sinyal ESR dari sampel ZnO didop Mg 20% pada  $g$ -value = 2.0105 dan  $g$ -value = 2.006 berkaitan dengan *oxygen vacancy* dan *zinc vacancy* ( $V_{Zn}$ ) [102], berturut-turut. Menurut Jing *et al.* (2010) [21], karena jari-jari ionik  $Mg^{2+}$  (0,057 nm) hampir mirip dengan jari-jari ionik  $Zn^{2+}$  (0,060 nm), solubilitas  $Mg^{2+}$  di dalam struktur ZnO dapat dicapai. Pada temperatur tinggi, ion-ion  $Mg^{2+}$  menempati posisi  $Zn^{2+}$  di dalam struktur heksagonal *wurtzite* ZnO dan membentuk campuran  $Mg_xZn_{1-x}O$ , sehingga celah

pita energi dapat ditingkatkan dengan memperbesar konsentrasi  $Mg^{2+}$  di dalam sampel [21]. Akan tetapi, peneliti ini melaporkan bahwa pada temperatur rendah, karena minimnya energi bebas rata-rata dan ukuran jari-jari ionik yang kecil, ion  $Mg^{2+}$  dapat menempati posisi interstisial di antara bidang-bidang kisi dari *wurtzite* ZnO dan membentuk vakansi seng di dalam struktur kristal sehingga dapat membentuk level-level energi tambahan pada celah pita energi dari ZnO. Dari studi *photoluminescence* (PL) yang dilakukannya, Jing *et al.* (2010) [21] meyakini bahwa level energi tambahan membuat nanomaterial ZnO memancarkan cahaya tampak yang kuat (*green light emission*).



## BAB 5

### KESIMPULAN

Metode kopresipitasi dapat menghasilkan nanopartikel ZnO didop Mg dari bahan *magnesium sulphateheptahydrate*,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  dan *zinc sulphateheptahydrate*,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Semua sampel mengandung dopan Mg, dengan konsentrasi maksimum 30 at. % dan fase kristal heksagonal (*wurtzite*), yang menunjukkan substitusi Mg di dalam ZnO. Dengan demikian, doping Mg ke dalam ZnO tidak mengubah struktur kristal heksagonal *wurtzite* ZnO. Substitusi Mg dalam ZnO relatif tidak berpengaruh besar terhadap penurunan nilai parameter kisi, karena jari-jari ionik antara  $\text{Zn}^{2+}$  dan  $\text{Mg}^{2+}$  relatif tidak jauh berbeda. Substitusi Mg juga didukung dengan absorpsi inframerah di sekitar bilangan gelombang  $908 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1388 \text{ cm}^{-1}$ . Nilai *g* yang dihasilkan dari karakterisasi ESR menunjukkan keberadaan Mg dalam struktur *wurtzite* ZnO. Nilai tersebut berasal dari dopan Mg yang berada di dalam lingkungan ZnO. Nanopartikel ZnO didop Mg yang dihasilkan memiliki celah pita energi yang bertambah besar seiring meningkatnya konsentrasi Mg, berhubungan dengan perubahan level-level energi pada pita konduksi dan valensi pada ZnO.

## DAFTAR PUSTAKA

1. A. Ohtomo, M. Kawasaki, Y. Sakurai, I. Ohkubo, R. Shiroki, Y. Yoshida, Fabrication of alloys and superlattices based on ZnO towards ultraviolet laser, *Materials Science and Engineering B* 56 (1998) 263 – 266.
2. Z. Jun, W. Sen, T. Peng, X. Jincheng, Luminescence properties of nanostructure MgZnO prepared by thermal oxidation, *Journal of Alloys and Compounds* 476 (2009) 60 – 63.
3. S. Fujihara, Y. Ogawa, dan A. Kasai Tunable visible photoluminescence from ZnO thin films through Mg-Doping and annealing, *Chem. Mater.* 16 (2004) 2965 – 2968.
4. M. Ghosh, N. Dilawar, A. K. Bandyopadhyay, dan A. K. Raychaudhuri, Phonon dynamics of Zn(Mg,Cd)O alloy nanostructures and their phase segregation, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 084306.
5. Z. Li, W. Shen, S. Xue, dan X. Zu, Effect of annealing temperature on the structural and optical properties of Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O particles prepared by oxalate precursor, *Coloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 320 (2008) 156 – 160.
6. M. X. Qiu, Z. Z. Ye, H. P. He, Y. Z. Zhang, X. Q. Gu, L. P. Zhu, dan B. H. Zhao, Effect of Mg content on structural, electrical, and optical properties of Li-doped Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O thin films, *Applied Physics Letters* 90 (2007) 182116.
7. E. R. Segnit dan A. E. Holland, The system MgO-ZnO-SiO<sub>2</sub>, *J. Am. Ceram. Soc.* 48 (1965) 409 - 413.
8. C.-X. Wu, Lu YouMing, Shen DeZhen, dan Fan XiWu, Effect of Mg content on the structural and optical properties of Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O alloys, *Chinese Science Bulletin: Semiconductor Technology* 55, 1 (2010) 90 – 93. doi: 10.1007/s11434-009-0393-y.
9. C. Ravichandran, G. Srinivasan, C. Lennon, S. Sivananthan, dan J. Kumar, Influence of post-deposition annealing on the structural, optical and electrical properties of Li and Mg co-doped ZnO thin films deposited by sol-gel technique, *Superlattices and Microstructures* 49 (2011) 527 - 536.
10. G. N. Panin, A. N. Baranov, Young-Jei Oh, Tae Won Kang, Luminescence from ZnO/MgO nanoparticle structures prepared by solution techniques, *Current Applied Physics* 4 (2004) 647 – 650.
11. K. Jayanthi, Santa Chawla, K. N. Sood, Manisha Chhibara, Sukvir Singh, Dopant induced morphology changes in ZnO nanocrystals, *Applied Surface Science* 255 (2009) 5869 – 5875.

12. Y. Yang, Y. Jin, H. He, Q. Wang, Y. Tu, H. Lu, dan Z. Ye, Dopant-Induced Shape Evolution of Colloidal Nanocrystals: The Case of Zinc Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 13381 – 13394.
13. A. K. Zak, R. Yousefi, W. H. Ad. Majid, dan M. R. Muhamad, Facile synthesis and X-Ray Peak Broadening Studies of  $Zn_{1-x}Mg_xO$  Nanoparticles, *Ceramics International* (2010), doi:10.1016/j.ceramint.2011.10.04.
14. A. K. Sharma, J. Narayan, J. F. Muth, C. W. Teng, C. Jin, A. Kvit, R. M. Kolbas, dan O. W. Holland, Optical and structural properties of epitaxial  $Mg_xZn_{1-x}O$  alloys, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999 ) 3327.
15. N. Kiliç, L. Arda, S. Öztürk, dan Z. Z. Öztürk, Structure and electrical properties of Mg-doped ZnO nanoparticles, *Cryst. Res. Technol.* 45, No. 5 (2010).
16. A. Ohtomo, R. Shiroki, I. Ohkubo, H. Koinuma, dan M. Kawasaki, Thermal stability of supersaturated  $Mg_xZn_{1-x}O$  alloy films and  $Mg_xZn_{1-x}O/ZnO$  heterointerfaces, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 4088 (1999).
17. L. M. Kukreja, S. Barik, dan P. Misra, Variable band gap ZnO nanostructures grown by pulsed laser deposition, *Journal of Crystal Growth* 268 (2004) 531 – 535.
18. K. Li, J. Wu, dan D. Xue, Mg Doping Effect on Nanoscale Crystallization and Band Gap of Sol-Gel Derived  $Mg_xZn_{1-x}O$  ( $x = 0 - 1$ ) Alloys, *Nanoscience and Nanotechnology Letters* Vol. 3 (2011) 417 – 422.
19. C. H. Chia, Y. J. Lai, W. L. Hsu, T. C. Han, J. W. Chiou, Y. M. Hu, Y. C. Lin, W. C. Fan, dan W. C. Chou, Biexciton emission from sol-gel ZnMgO nanopowders, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 191902.
20. C. Y. Lee, T. Y. Tseng, S. Y. Li, dan P. Lin, Single-crystalline  $Mg_xZn_{1-x}O$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) nanowires on glass substrates obtained by a hydrothermal method: growth, structure and electrical characteristics, *Nanotechnology* 16 (2005) 1105.
21. L. Jing, D. Pan, Z. Ren, J. Feng, dan J. Zheng, Luminescent Property of Mg Doped ZnO Nanocrystals Synthesized by Co-precipitation at Low Temperature, *Chinese Journal Of Luminescent* 31, 4 (2010) 561 – 567.
22. C. F. Klingshirn, B. K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann, J. Geurts, Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications, Springer Series in Material Science 120, Springer Verlag, Berlin, 2010.
23. M. K. Yadav, M. Ghosh, R. Biswas, A. K. Raychaudhuri, dan A. Mookerjee, Band-gap variation in Mg- and Cd-doped ZnO nanostructures and molecular clusters, *Physical Review B* 76 (2007) 195450.

24. K. Hellwege dan O. Madelung. Vol. 17 of Landolt-Börnstein, New Series, Group III. Berlin: Springer-Verlag; 1982.
25. Q. Xu, Xiu-Wen Zhang, Wei-Jun Fan, Shu-Shen Li, dan Jian-Bai Xia, Electronic structures of wurtzite ZnO, BeO, MgO and p-type doping in  $Zn_{1-x}Y_xO$  ( $Y = Mg, Be$ ), Computational Material Science 44 (2008) 72 – 78.
26. S.-H. Wei dan A. Zunger, Role of metal  $d$  states in II-VI semiconductors, Phys. Rev. B 37 (1988) 8958 – 8981.
27. J. F. Su, C. J. Tang, Q. Niu, C. Q. Wang, Z. X. Fu, Variation of N acceptor energy induced by Al-N codoping in ZnO films, J. Alloys Compd. 500 (2010) 5 – 8.
28. L. L. Chen, Z. Z. Ye, J. G. Lu, K. Chu Paul, (2006) 252113.
29. S. S. Lin, J. G. Lu, Z. Z. Ye, H. P. He, X. Q. Gu, L. X. Chen, J. Y. Huang, B. H. Zhao, Solid State Commun, 148 (2008) 25.
30. M. X. Qiu, Z. Z. Ye, H. P. He, Y. Z. Zhang, X. Q. Gu, L. P. Zhu, B. H. Zhao, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 182116.
31. J. G. Lu, Y. Z. Zhang, Z. Z. Ye, Y. J. Zeng, J. Y. Huang, dan L. Wang, Rational synthesis and tunable optical properties of quasisaligned  $Zn_{1-x}Mg_xO$  nanorods, Applied Physics Letters 91 (2007) 193108.
32. L. Q. Zhang, Z. Z. Ye, J. Y. Huang, B. Lu, H. P. He, J. G. Lu, Y. Z. Zhang, J. Jiang, J. Zhang, K. W. Wu, W. G. Zhang, Fabrication and properties of p-type K doped  $Zn_{1-x}Mg_xO$  thin film, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 7405 – 7409.
33. W. Liu, F. X. Xiu, K. Sun, Y. H. Xie, K. L. Wang, Y. Wang, J. Zou, Z. Yang, J. L. Liu, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 2498.
34. Y. W. Heo, Y. W. Kwon, Y. Li, S. J. Pearton, D. P. Norton, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 3474.
35. M. Lorenz, E. M. Kaidashev, A. Rahm, Th. Nobis, J. Lenzner, G. Wagner, D. Spemann, H. Hochmuth, dan M. Grundmann,  $Mg_xZn_{1-x}O$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) nanowire array on sapphire grown by high-pressure pulsed-laser deposition, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 143113
36. S. J. Pearton, W. H. Heo, M. Ivill, D. P. Norton, and T. Steiner, Semiconductor Science and Technology 19, R59 (2004).
37. A. Kohan, Ceder G, Morgan D, de Walle CGV. Phys Rev B 2000;61:15019–27.
38. T. Gruber, C. Kirchner, R. Kling, F. Reuss, and A. Waag, Appl. Phys. Lett. 84, 5359 (2004).

39. S. Zhang, Wei S-H, Zunger A. *Phys Rev B* 2001;63:075205.
40. S. Choopun, R. D. Vispute, W. Yang, R. P. Sharma, T. Venkatesan, and H. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1529 (2002).
41. S. B. Zhang, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) R881.
42. T. Makino, C. H. Chia, N. T. Tuan, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1632 (2000).
43. D. W. Ma, Z. Z. Ye, and L. L. Chen, *Phys. Status Solidi A* **201**, 2929 (2004).
44. T. Tanabe, H. Takasu, and S. Fujita, *J. Cryst. Growth* **237–239**, 514 (2002).
45. X. Lu, Zhaoyue Liu, Ying Zhu, dan Lei Jiang, Sonochemical synthesis and photocatalytic property of Zinc oxide nanoparticles doped with magnesium(II), *Materials Research Bulletin* 46 (2011) 1638 – 1641.
46. T. Luo, Y.C. Yang, X.Y. Zhu, G. Chen, F. Zeng, F. Pan, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 014116.
47. H. B. Wang, H. Wang, C. Zhang, F. J. Yang, J. X. Duan, C. P. Yang, H. S. Gu, M. J. Zhou, Q.
48. P. Bhattacharya, R. R. Das, and R. S. Katiyar. Comparative study of Mg doped ZnO and multilayer ZnO/MgO thin films *Thin Solid Films* 447 - 448 (2004): 564 – 567.
49. G. Lu, Ingo Lieberwirth, and Gerhard Wegner, A General Polymer-Based Process To Prepare Mixed MetalOxides: The Case of Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O Nanoparticles, *J. AM. CHEM.SOC.* 2006, 128, 15445-15450.
50. W. Water, Y. Yin-Shiang, and Meen Teen-Hang. Effect of magnesium doping on the structural and piezoelectric properties of sputtered ZnO thin film. *Sensors and Actuators A (Elsevier)* 144 (2008): 105 – 108.
51. J. H. Kang, Y. R. Park, and K. J. Kim, Spectroscopic ellipsometry study of Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O thin films deposited on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001), *Solid State Communication* 115 (2000) 127 – 130.
52. H. Chen, Jijun Ding, Shuyi Ma, Structural and optical properties of ZnO:Mg thin films grown under different oxygen partial pressures, *Physica E* 42 (2010) 1487 – 1491.
53. S. Labuayai, V. Promarak, S. Maensiri, Optical properties of Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O nanoparticles synthesized by a direct thermal decomposition route, *Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications Vol. 2*, No. 12, December 2008, p. 798 – 801.



54. H. M. Xiong, D.G. Shchukin, H. Mohwald, Y. Xu, Y.Y. Xia, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 2727–2731.
55. M. Zhao, X. Wang, L. Ning, H. He, J. Jia, L. Zhang, X. Li, Synthesis and optical properties of Mg-doped ZnO nanofibers prepared by electrospinning, *Journal of Alloys and Compounds* 507 (2010) 97 – 100.
56. C. Li, F. Y. Meng, S. Zhang, J. Q. Wang, Effects of Mg content and B doping on structural, electrical and optical properties of Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O thin films prepared by MOCVD, *Journal of Crystal Growth* 312 (2010) 1929 – 1934.
57. J. Li, H. Zhuang, J. Wang, P. Xu, Fabrication and characterization of Mg-doped pencil-shaped ZnO microprisms, *Applied Surface Science* 257 (2011) 2337 - 2340
58. G. -H. Ning, Ziao-peng Zhao, Jia Li, Structure and optical properties of Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O nanoparticles prepared by sol-gel method, *Optical Materials* 27 (2004) 1 – 5.
59. R. Ding, Chunxiang Xu, Baoxiang Gu, Zengliang Shi, Haitao Wang, Long Ba, and Zhongdang Xiao, Effects of Mg Incorporation on Microstructure and Optical Properties of ZnO Thin Films Prepared by sol-gel method, *J. Mater. Sci. Technol.*, 2010, 26 (7), 601 – 604.
60. L. Xue, Li Xiang, Lin Peng-Ting, Cheng Xing-Wang, Liu Ying, dan Cao Chuan-Bao, Mg doping reduced full width at half maximum of the near-band-edge emission in Mg doped ZnO films, *Chin. Phys. B* Vol. 19, No. 2 (2010) 027202.
61. B. Karthikeyan & T. Pandiyarajan, Simple room temperature synthesis and optical studies on Mg doped ZnO nanostructures, *Journal of Luminescence* 130 (2010) 2317 – 2321.
62. S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, & A. Sukolrat, Dependence of optical properties on doping metal, crystalline size and defect concentration of M-doped ZnO nanopowders (M = Al, Mg, Ti), *Ceramics International* 37 (2011) 1359 - 1365.
63. J. Zheng, Z.Y. Jiang, Q. Kuang, Z.X. Xie, R.B. Huang, L.S. Zheng, Shaped-controlled fabrication of porous ZnO architectures and their photocatalytic properties, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 115–121.
64. Y. -I. Kim & Ram Seshadri, Microstrain and Defects in Polycrystalline Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O (0 ≤ x ≤ 0.15) Studied by X-ray Diffraction and Optical and Raman Spectroscopies *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 53, No. 5, November 2008, pp. 2835-2839.
65. L. Lutterotti, MAUD (*Material Analysis Using Diffraction*) version 2.33, 2010, <http://www.ing.unitn.it/~luttero/maud>.

66. G. K. Williamson & W. H. Hall, *Acta Metall.* 1 (1953) 22 – 31.
67. B. Hapke, *Theory of Reflectance and Emittance Spectroscopy*, Cambridge University Press, 1993.
68. J. Singh, M. S. L. Hudson, S. K. Pandey, R. S. Tiwari, O. N. Srivastava, Structural and hydrogenation studies of ZnO and Mg doped ZnO nanowires, *International Journal of Hydrogen Energy* xxx (2011) 1 – 7.
69. D. Hallwing, E. Mollwo, *Verhandl., DPB(VI)* 10 HL 37 (1975)
70. C. Jagadish dan S. Pearton, *Zinc oxide: bulk, thin films and nanostructures*, Amsterdam: Elsevier; 2006.
71. E. Chelnokov, M. Rivoal, Y. Colignon, D. Gachet, L. Bekere, F. Thibaudau, S. Giorgio, V. Khodorkovsky, dan W. Marine, Band gap tuning of ZnO nanoparticles via Mg doping by femtosecond laser ablation in liquid environment, *Applied Surface Science* (2011) doi:10.1016/j.apsusc.2011.08.132.
72. W. Q. Peng, S. C. Qu, G. W. Cong, dan Z. G. Wang, Synthesis and temperature-dependent near-band-edge emission of chain-like Mg-doped ZnO nanoparticles, *Applied Physics Letters* 8 (2006) 101902.
73. C.-J. Pan, K. -F. Lin, W.-T. Hsu, dan W.-F. Hsieh, Reducing exciton-longitudinal optical phonon coupling with increasing Mg incorporation in MgZnO powders, *Journal of Applied Physics* 102 (2007) 123504.
74. S. Dutta, S. Chattopadhyay, A. Sarkar, M. Chakrabarti, D. Sanyal, D. Jana, Role of defects in tailoring structural, electrical and optical properties of ZnO, *Progress in Materials Science* 54 (2009) 89-136.
75. P. K. Giri, S. Bhattacharyya, Dilip K. Singh, R. Kesavamoorthy, B. K. Panigrahi, dan K. G. M. Nair, Correlation between microstructure and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by ball milling, *J. Appl. Phys.* 102, 093515 (2007); doi: 10.1063/1.2804012.
76. K. D. O. Jackson, *7. A Guide to Identifying Common Inorganic Fillers and Activators Using Vibrational Spectroscopy: Contributed Article on The Internet Journal Of Vibrational Spectroscopy, Volume 2/Edition3*, John Wiley & Sons, Ltd. (2004) Chichester.
77. M. P. Bhole & D. S. Patil, Single Crystalline *a*-Axis ZnO Thin Films Deposited By Sol-Gel Method For Optoelectronic Devices, *Modern Physics Letters B*, Vol. 22, No. 9 (2008) 685 – 692.
78. G. Ning, X. Zhao, & J. Li, Structure and Optical Properties of Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O Nanoparticles Prepared by Sol-Gel Method, *Optical Materials* 27 (2004) 1 – 5.

79. X. Qiu, L. Li, J. Zheng, J. Liu, X. Sun, dan G. Li, Origin of the Enhanced Photocatalytic Activities of Semiconductors: A Case Study of ZnO Doped with Mg<sup>2+</sup>, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 12242 – 12248.
80. C. Li, G. Q. Li, dan Q. Xin, FT-IR Spectroscopic Studies of Methane Adsorption on Magnesium-Oxide, *J. Phys. Chem.*, 1994, 98(7), 1933.
81. K. G. Chandrappa, T. V. Venkatesha, K. Vathsala, dan C. Shivakumara, A hybrid electrochemical-thermal method for the preparation of large ZnO nanoparticles, *J. Nanopart. Res.* 12 (2010) 2667 – 2678.
82. Z. Xianxi, W. Xiaojuan, Z. Guanjie, J. Jianzhuang, Nanocrystalline ZnO preparation through basic zinc carbonate calcinations, *Chin. J. Inorg. Chem.* 18 (10) (2002) 1038 – 1040.
83. N. H. Nickel dan K. Fleischer, Hydrogen Local Vibrational Modes in Zinc Oxide, *Physical Review Letters*, Volume 90, No. 19 (2003).
84. E. V. Lavrov, F. Börrnet, dan J. Weber, Hydrogen-Related Defects in ZnO Studied By IR Absorption Spectroscopy, dalam *Zinc Oxide-A Material for Micro- and Optoelectronic Application: Chapter 12*, 133 – 144, Editor: N. H. Nickel dan E. Terukov, Springer, 2005, Netherlands.
85. T. M. Hammad & J. K. Salem, Synthesis and characterization of Mg-doped ZnO hollow spheres, *J. Nanopart. Res.* 13 (2011) 2205 - 2212.
86. R. Viswanatha, S. Sapra, B. Satpati, P. V. Satyam, B. N. Dev, D. D. Sarma, *J. Mater. Chem.*, 14 (2004) 661.
87. L. Bai, J. Lian, and Q. Jiang. "Optical and electronic properties of wurzite structure of Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O alloys." *Chin. Phys. Lett.* 28, no. 11 (2011): 117101.
88. K. F. Lin, C. J. Pan, & W. F. Hsieh, Calculation of electronic structure and density of states in the wurzite structure of Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O alloys using sp<sup>3</sup> semi-empirical tight-binding model, *Appl. Phys. A* 94 (2009) 167 – 171.
89. K. Huang, Z. Tang, L. Zhang, J. Yu, J. Lv, X. Liu, F. Liu, Preparation and characterization of Mg-doped ZnO thin films by sol-gel method, *Applied Surface Science* 258 (2012) 3710 – 3713.
90. N. R. Yogamalar dan A. C. Bose, Burstein-Moss shift and room temperature near-band-edge luminescence in lithium-doped zinc oxide, *Appl. Phys. A* (2011) 103: 33 - 42.
91. F. K. Shan, B. I. Kim, G. X. Liu, Z. F. Liu, J. Y. Sohn, W. J. Lee, B. C. Shin, and Y. S. Yu, *J. Appl. Phys.* **95**, 4772 (2004).
92. S. S. Manoharan & S. Arora, Photoluminescent properties of Mg doped ZnO by microwave combustion and microwave polyol method, *Materials Science and Engineering B* 162 (2009) 68 – 73.

93. S. R. Meher *et al.*, Effect of post-annealing on the band gap of sol-gel prepared nano-crystalline  $Mg_xZn_{1-x}O$  ( $0.0 \leq x \leq 0.3$ ) thin films, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 52 (2009) 228.
94. T. Minemoto, T. Negami, S. Hishiwaki, H. Takakura, Y. Hamakawa, Preparation of  $Zn_{1-x}Mg_xO$  films by radio frequency magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 372 (2000) 173 – 176.
95. A. J. Reddy, M. K. Kokila, H. Nagabhushana, R. P.S. Chakradhar, C. Shivakumara, J. L. Rao, B. M. Hagabhusana, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 5349.
96. F. –Y. Ran, M. Subramanian, M. Tanemura, Y. Hayashi, T. Hihara, *Physica B* 405 (2010) 3952.
97. D. M. Hofmann, A. Hofstaetter, F. Leitner, H. Zhou, F. Henecker, B. K. Meyer, S. B. Orlinskii, J. Schmidt, dan P. G. Baranov, *Phys. Rev. Lett.*, 88, 45504 (2002).
98. E. R. Glaser, W. E. Carlos, G. C. B. Braga, J. A. Freitas, Jr., W. J. Moore, B. V. Shanabrook, R. L. Henry, A. E. Wickenden, D. D. Koleske, H. Obloh, P. Kozodoy, S. P. DenBaars, dan U. K. Mishra, Magnetic resonance studies of Mg-doped GaN epitaxial layers grown by organometallic chemical vapor deposition, *Phys. Rev. B Vol. 65* (2002) 085312.
99. V. Likodimos dan M. Pissas, Electron spin resonance and microwave absorption study of MgB<sub>2</sub>, *Physical Review B*, Volume 65, 172507.
100. K. C. To, A. M. Stoneham, dan B. Henderson, Electron spin resonance from a vacancy-pair center in magnesium oxide, *Physical Review*, Volume 181, No. 3, 1969.
101. J. E. Baxter dan G. Ascarelli, A Comparative Electron-spin-resonance study of the ground state and a photoconverted metastable state of the Mg<sup>+</sup> donor in silicon, *Physical Review B*, Volume 7, No. 6 (1973).
102. A. B. Djurisic, Y. H. Leung, W. C. H. Choy, K. W. Cheah, dan W. K. Chan, *Appl. Phys. Lett.* 84, 2635 (2004).
103. H. Li, Y. Zhang, X. Pan, H. Zhang, T. Wang, dan E. Xie, Effects of In and Mg doping on properties of ZnO nanoparticles by flame spray synthesis, *J. Nanopart. Res.* (2009) 11:917 – 921.
104. T. López, I. Garcia-Cruz, dan R. Gómez, Synthesis of Magnesium Oxide by Sol-gel method: Effect of the pH on the surface hydroxylation, *Journal of Catalysis* 127 (1991) 75 – 85.
105. J. H. Li, Y C. Liu, C. L. Shao, X. T. Zhang, D. Z. Shen, Y. M. Lu, J. Y. Zhang, X. W. Fan, Effects of thermal annealing on the structural and

- optical properties of  $Mg_xZn_{1-x}O$  nanocrystals, *Journal of Colloid and Interface Science* 283 (2005) 513 – 517.
106. C. G. Van de Walle, Defect analysis and engineering in ZnO, *Physica B Condensed Matter* 308–310 (2001) 899.
  107. L. Jing, Z. Xu, J. Shang, X. Sun, W. Cai. H. Guo, The preparation and characterization of ZnO ultrafine particles, *Materials Science and Engineering A* 332 (2002) 356 – 361.
  108. J. W. Chiou, H. M. Tsai, C. W. Pao, F. Z. Chien, W. F. Pong, C. W. Chen, M. –H. Tsai, J. J. Wu, C. H. Ko, H. H. Chiang, H. –J. Lin, J. F. Lee, dan J. –H. Guo, Mg-induced increase of band gap in  $Mg_xZn_{1-x}O$  nanorods revealed by x-ray absorption and emission spectroscopy, *Journal of Applied Physics* 104 (2008) 013709.
  109. Y. W. Heo, M. Kaufman, K. Pruessner, D. P. Norotn, F. Ren, M. F. Chisholm, dan P. H. Fleming, Optical properties of  $Zn_{1-x}Mg_xO$  nanorods using catalysis-driven molecular beam epitaxy, *Solid-State Electronics* 47 (2003) 2269 – 2273.
  110. A. Schleife, M. Eisenacher, C. Rödl, F. Fuchs, J. Furthmüller, dan F. Bechstedt, *Ab initio* description of heterostructural alloys: Thermodynamic and structural properties of  $Mg_xZn_{1-x}O$  and  $Cd_xZn_{1-x}O$ , *Physical Review B* 81 (2010) 245210.
  111. C. Pan, H. Hsu, H. Cheng, C. Wu, dan W. Hsieh, Structural and optical properties of ZnMgO nanostructures formed by Mg in-diffused ZnO nanowires, *Journal of Solid State Chemistry* 180 (2007) 1188 – 1192.
  112. Y. –I. Kim, S. Cadars, R. Shayib, T. Proffen, C.S. Feigerle, B. F. Chmelka, dan R. Seshadri, Local structures of polar wurtzite  $Zn_{1-x}Mg_xO$  studied by Raman and  $^{67}Zn/^{25}Mg$  NMR spectroscopies and by total neutron scattering, *Physical Review B* 78 (2008) 195205.
  113. O. Taratula, E. Galoppini, D. Wang, D. Chu, Z. Zhang, H. Chen, G. Saraf, dan Y. Lu, Binding studies of molecular linkers to ZnO and MgZnO nanotip films, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 6506 – 6515.
  114. T. Premkumar, Y. S. Zhou, Y. Gao, K. Baskar, L. Jiang, dan Y. F. Lu, Morphological transition of ZnO nanostructures influenced by magnesium doping, *Applied Surface Science* 258 (2012) 2297 – 2300.
  115. K. K. Zhuravlev, W. M. H. Oo, M. D. McCluskey, J. Huso, J. L. Morrison, dan L. Bergman, X-ray diffraction of  $Mg_xZn_{1-x}O$  and ZnO nanocrystals under high pressure, *Journal of Applied Physics* 106 (2009) 013511.
  116. M. Ghosh dan A. K. Raychaudhuri, Optical properties of Mg-substituted ZnO nanoparticles obtained by solution growth, *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 10, 3 (2011).

117. Y. -I. Kim, K. Page, A. M. Limarga, D. R. Clarke, dan R. Seshadri, Evolution of local structures in polycrystalline  $Zn_{1-x}Mg_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ ) studied by Raman spectroscopy and synchrotron x-ray pair-distribution-function analysis, *Physical Review B* 76 (2007) 115204.

