



UNIVERSITAS INDONESIA

**EFEK PENAMBAHAN ATOM MANGAN PADA NANOPARTIKEL
ZINK OKSIDA (ZnO) TERHADAP STRUKTUR, SIFAT OPTIK
DAN MAGNETIK**

SKRIPSI

NADIA FEBIANA

0806452564

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI S1 FISIKA
DEPOK
DESEMBER 2011**



UNIVERSITAS INDONESIA

**EFEK PENAMBAHAN ATOM MANGAN PADA
NANOPARTIKEL ZINK OKSIDA (ZnO) TERHADAP
STRUKTUR, SIFAT OPTIK DAN MAGNETIK**

SKRIPSI

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

NADIA FEBIANA

0806452564

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN

ALAM

PROGRAM STUDI S1 FISIKA

DEPOK

DESEMBER 2011

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

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

Nama : Nadia Febiana

NPM : 0806452564

Tanda Tangan :

Tanggal : 15 Desember 2011

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh

Nama : Nadia Febiana
NPM : 0806452564
Program Studi : S1 Reguler
Judul Skripsi : Efek penambahan atom mangan pada nanopartikel zink oksida (ZnO) terhadap struktur, sifat optik dan magnetik

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 : 15 Desember 2011

KATA PENGANTAR

Segala puji serta syukur dipanjatkan kehadirat Allah SWT yang telah dan akan selalu melimpahkan rahmat-Nya bagi kita semua sehingga saya dapat menyelesaikan skripsi ini. 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. Tanpa itu semua sangatlah sulit bagi penulis untuk menyelesaikan skripsi ini. Untuk itu penulis ingin 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 memberikan teladan untuk penulis.
2. Dr. Djoko Triyono dan Dr. M.Aziz Majidi selaku penguji atas diskusi dan saran yang berguna untuk penulis.
3. Orangtua, nenek, dan adik-adik dirumah, terima kasih telah menjadi keluarga terbaik untuk penulis, yang tak henti-hentinya memberikan semangat, perhatian, dan doa untuk penulis
4. Ibu Lusitra Munisa, yang telah memberikan semangat dan nasehat yang bermanfaat sehingga memudahkan penulis dalam melakukan penelitian dan penyelesaian tugas akhir ini.
5. Para kakak seperjuangan, Kak Endo, Kak Yones, Ka Mergo, dan Ka Nedy, atas kesempatan berdiskusi yang diberikan dan mengajarkan berbagai perangkat lunak yang sangat membantu dalam pengolahan data.

6. Para kakak yang lain di *basecamp* R103A, Kak Sigit, Kak Chenmi, dan Kak Khari atas dukungan, semangat, dan *ceng-cengan* yang diberikan, walaupun kadang menyebalkan.
7. Para adik, Haryo, Jeff, Santi, dan Dwi, yang selalu menyemangati dan mengingatkan, serta becanda yang membuat suasana kantor lebih “hidup”.
8. Teman-teman Condensed Matter 08, Enggar, Andy, Nume, Dita, dan Gery, untuk kuliah dan penelitian bareng-barengnya.
9. Para asisten laboratorium afiliasi kimia, Kak Zaky metalurgi, dan bapak-bapak BATAN yang telah membantu dalam hal penggunaan alat.
10. Pak Mardi, Pak Parno, dan Mbak Ratna atas bantuannya selama saya kuliah, penelitian dan dalam mengurus berkas skripsi.
11. Teman - teman seperjuangan fisika angkatan 2008, atas semangat kekeluargaannya, khususnya untuk Nita, Indah, Zu, Niken, Anggun, Zeze dan lain-lain. Maaf bila tidak semua disebutkan. Im happy being around y'all.
12. Teman - teman Az-zahra, Nia dan Vita untuk nonton dvd, jalan-jalan, dan belanja bareng nya.
13. Terima kasih untuk semua orang yang membantu saya 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 : Nadia Febiana
NPM : 0806452564
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 :

Efek Penambahan Atom Mangan pada Nanopartikel Zink Oksida (ZnO) terhadap Struktur, Sifat Optik dan Magnetik

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 : 15 Desember 2011

Yang menyatakan :

(Nadia Febiana)

ABSTRAK

Material berbasis DMSs menarik perhatian yang cukup besar beberapa tahun terakhir dimana modifikasi dapat dilakukan dengan menyisipkan atom dari golongan logam transisi pada posisi atom utama. Salah satu kandidat material DMSs oksida logam terbaik adalah ZnO. ZnO dengan *energy gap* yang besar dapat digunakan untuk aplikasi peralatan spintronik. Sekarang ini, banyak penelitian mengenai ZnO berbasis DMSs dengan penambahan logam transisi dilakukan, ketika penelitian sebelumnya mendapati sifat ferromagnetik diatas temperatur ruang.

Pada penelitian ini dipelajari efek penambahan atom mangan pada nanopartikel ZnO terhadap struktural, sifat optik dan magnetik. Semua sampel disintesa pada temperatur rendah dengan metode ko-presipitasi hingga konsentrasi *dopant* sebesar 30 at.%. Komposisi sampel diinvestigasi dengan karakterisasi *Energy dispersive X-ray* (EDX). Dari hasil analisis pola XRD, keseluruhan sampel memiliki struktur hexagonal wurtzite. Dari refinement Rietveld spektrum XRD, diketahui dengan meningkatnya konsentrasi *doping*, parameter kisi dan volume sel berubah seiring perubahan radius ionik atom.

Analisis sifat optik dari sampel menunjukkan pergeseran kearah frekuensi merah pada *absorption band edge* dengan penambahan mangan pada ZnO. Spektroskopi *Fourier Transform Infrared* dilakukan untuk mengkonfirmasi formasi sampel dan mengidentifikasi jenis-jenis absorbansi pada kristal. Sifat magnetik dari sampel dikarakterisasi dengan *Electron Spin Resonance* (ESR) and *Vibrating Sample Magnetometes* (VSM). Keseluruhan hasil dari karakterisasi XRD, UV-Vis, FT-IR, ESR dan VSM akan didiskusikan lebih lanjut.

Kata kunci : nanopartikel, atom mangan, *doped* ZnO, struktural, sifat optik, dan ferromagnetik

ABSTRACT

Diluted magnetic semiconductor (DMSs) materials have attracted a great attention in the recent years, which the transition metal atoms replace the host atoms. One of the best candidates in semiconducting metal oxides is Zinc Oxide (ZnO). ZnO with wide band gap (3.37 eV) can use for optoelectronic device applications. Currently, many research on ZnO-based DMSs with most of transition metal elements have been carried out when previous studies invented ferromagnetism (RT) above room temperature (RT).

In this research, we studied effect of manganese inclusion on structural, optical and magnetic properties of nanocrystalline Mn- doped ZnO particles. All samples were carefully prepared at low temperature by co-precipitation method with dopant concentration up to 30 at.%. The composition of these samples was investigated by Energy dispersive X-ray (EDX) measurement. From the analysis of XRD pattern, all samples are identified to be a hexagonal wurtzite structure. From the Rietveld refined XRD spectra, as the doping concentrations were increased, the lattice parameters and unit cell volume shifted more proportional to the ionic radii.

Optical absorption analysis of all samples showed a red shift in absorption band edge with manganese doping in ZnO. Fourier Transform Infrared spectroscopy were undertaken for all samples to confirm the formation of Mn-doped ZnO particles and to identify any adsorbed species into the crystals. Magnetic properties of these samples has been characterized using Electron Spin Resonance (ESR) and Vibrating Sample Magnetometes (VSM). The results from XRD, UV-Vis, FT-IR, ESR and VSM will be correlated and discussed.

Keywords : nanoparticles, manganese atom, doped ZnO, structural, optical property, and ferromagnetic.

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh

Nama : Nadia Febiana
NPM : 0806452564
Program Studi : S1 Reguler
Judul Skripsi : Efek penambahan atom mangan pada nanopartikel zink oksida (ZnO) terhadap struktur, sifat optik dan magnetik

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 : 15 Desember 2011

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	ii
HALAMAN PENGESAHAN	iii
KATA PENGANTAR	iv
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH	vi
ABSTRAK	vii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR TABEL	xiii
BAB I. PENDAHULUAN	1
BAB II. KARAKTERISTIK Mn- DOPED ZnO NANOPARTIKEL ...	4
BAB III. EKSPERIMEN	15
BAB IV. HASIL DAN DISKUSI	19
BAB V. KESIMPULAN	50
DAFTAR PUSTAKA	53

DAFTAR GAMBAR

- Gambar 1.a** 20
- Gambar 1.a. Spektrum EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) dari sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel dengan variasi konsentrasi atom Mn sebagai *dopant*. Variasi konsentrasi *dopant* dilakukan dari 6 atomik persen Mn sampai 30 atomik persen Mn
- Gambar 1.b.** 21
- Gambar 1.b. Plot perbandingan rasio molar hasil perhitungan analitik terhadap prosentase Mn dari kelima sampel ZnO nanopartikel variasi konsentrasi *dopant* hasil spektrum EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy).
- Gambar 2** 22
- Gambar 2. Kurva difraksi sinar X dari sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel dengan variasi konsentrasi atom *dopant* dengan metode kopresipitasi (pH larutan 13, waktu aging 1 hari, dan temperatur pengeringan 100⁰C selama 4 jam).
- Gambar 3.a** 24
- Gambar 3.a. Pengaruh konsentrasi atom *dopant* terhadap parameter kisi a dan c pada sampel Mn *doped* ZnO hasil analisis Rietveld menggunakan perangkat lunak MAUD.
- Gambar 3.b** 25
- Gambar 3.b Plot perhitungan volume sel dari Mn *doped* ZnO nanopartikel terhadap konsentrasi Mn *dopant*.

Gambar 3.c	26
Gambar 3.c.	Plot hasil analisa <i>grain size</i> dan <i>strain</i> sampel Mn <i>doped</i> ZnO terhadap variasi konsentrasi atom <i>dopant</i> .
Gambar 4	30
Gambar 4.	Kurva spektrum reflektansi UV-Vis Mn <i>doped</i> ZnO nanopartikel dengan variasi konsentrasi atom <i>dopant</i> .
Gambar 5.a	31
Gambar 5.a.	Kurva $F(R)^2$ sebagai fungsi energi foton untuk <i>doped</i> ZnO nanopartikel dengan variasi konsentrasi Mn.
Gambar 5.b	32
Gambar 5.b.	Plot hasil analisa pita energi (E_g) Mn <i>doped</i> ZnO nanopartikel terhadap variasi konsentrasi atom <i>dopant</i> .
Gambar 6	34
Gambar 6.	Kurva absorbansi Fourier Transform Infrared (FT-IR) dari sampel Mn <i>doped</i> ZnO nanopartikel.
Gambar 7	37
Gambar 7.	Plot hasil dekonvolusi mode vibrasi pada rentang bilangan gelombang 2400-3800 cm^{-1} dan nilai area yang terintegrasi pada masing-masing puncak hasil dekonvolusi dari sampel Mn <i>doped</i> ZnO nanopartikel dengan bantuan perangkat lunak PeakFit v4.12.

Gambar 8 **40**

Gambar 8. Kurva spektrum Electron Spin Resonance (ESR) dari sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel dengan variasi konsentrasi atom *dopant* dan hasil dekonvolusi sinyal dari sampel menggunakan perangkat lunak PeakFit

Gambar 9 **41**

Gambar 9. Plot hasil analisa nilai g , *peak to peak* (H_{PP}) dan intensitas terintegrasi (area) untuk dekonvolusi sinyal dari sampel Mn *doped* ZnO terhadap variasi konsentrasi *dopant*.

Gambar 10 **46**

Gambar 10. Kurva Magnetisasi sebagai fungsi medan magnet (magnetik hysteresis loops) dari sampel $Zn_{(1-X)}Mn_XO$ nanopartikel variasi konsentrasi Mn *dopant* yang diukur pada temperatur ruang..

DAFTAR TABEL

Tabel 1	27
Tabel 1. Rasio Mn/Zn, Mn at.%, parameter kisi $a=b$ dan c , volume cell, <i>grain size</i> $\langle D \rangle$, dan <i>strain</i> η dari masing-masing sampel Mn <i>doped</i> ZnO nanopartikel.	
Tabel 2	38
Tabel 2. Nilai area yang terintegrasi dari masing-masing sampel Mn <i>doped</i> ZnO nanopartikel.	
Tabel 3	42
Tabel 3. Nilai g , ΔH_{pp} , dan area terintegrasi dari spektrum ESR.	
Tabel 4	46
Tabel 4. Konsentrasi Mn <i>dopant</i> dalam atomik persent, H_C (Oe), dan M_R (emu/g) dari sampel Mn <i>doped</i> ZnO nanopartikel dengan 5 variasi konsentrasi.	

BAB 1

PENDAHULUAN

Material berukuran nano (nanomaterial) menjadi hal yang populer pada bidang sains dan teknologi sekarang ini. Penelitian yang berorientasi pada nanomaterial menjadi suatu daya tarik tersendiri bagi peneliti di berbagai negara. Ketertarikan terhadap material berukuran nano ini berkaitan dengan kemungkinan pengembangan yang ditawarkan untuk kemajuan sains dan teknologi masa depan [1]. Hal ini dikarenakan para peneliti dapat memanipulasi material dalam ukuran atomik atau molekuler. Untuk mengetahui karakteristik nanomaterial, penelitian dilakukan pada berbagai bidang, baik fisika, kimia, biologi, maupun teknik.

Penelitian nanosains dimulai ketika munculnya pertanyaan mengenai bagaimana nanomaterial dapat dikembangkan untuk meningkatkan kehidupan manusia. Sebagai contoh, pada bidang kedokteran, bagaimana menggabungkan nanopartikel dengan sel pada tubuh manusia sehingga material tersebut dapat bersifat seperti sensor untuk mendeteksi beberapa problem kesehatan seperti kanker. Disisi lain, pengembangan nanopartikel juga berkontribusi pada bidang teknologi yaitu peralatan elektronik. Peralatan elektronik dengan pengurangan ukuran disinyalir memiliki kemampuan dalam hal kecepatan yang lebih baik [2]. Alternatif lain yang dikembangkan yaitu dengan mengecilnya ukuran, konsumsi daya listrik pun akan semakin kecil [2]. Topik penelitian yang paling diminati pada bidang teknologi sekarang ini adalah pengembangan peralatan berbasis spin elektron (spintronik) [3-6]. Pengembangan material ferromagnetik berbasis spin-elektron pada peralatan elektronik dipercaya dapat meningkatkan kemampuan penyimpanan informasi pada *magnetic recording* [7] (seperti *hard disks*, *optical disk*, *magnetic tapes*, dsb).

Selanjutnya, pengembangan terhadap nanomaterial dibagi menjadi beberapa spesifikasi, salah satunya *dilute magnetic semiconductors* (DMSs). Material berbasis DMSs menarik perhatian yang cukup besar beberapa tahun terakhir dimana modifikasi dapat dilakukan dengan menyisipkan atom dari golongan logam transisi pada posisi atom utama secara perhitungan stokiometri

[8, 9]. Penyisipan atom logam transisi (TM) pada material DMSs banyak menarik peneliti untuk dieksplorasi guna mengetahui sifat magnetoelektrik [5]. Pemilihan material ini dikarenakan adanya ketertarikan terhadap potensi pada aplikasi peralatan spin-elektronik, seperti transistor *spin-valve* [10], LED (Light Emitting Diode) spin dan peralatan logika serta penyimpanan *nonvolatile* [10,11]. Potensi ini dapat direalisasikan karena dengan menggunakan material DMSs, para peneliti mempunyai peluang untuk mengontrol atau memanipulasi muatan dan spin elektron dari material [2, 12-14]. Karena sifat semikonduktor dapat digabungkan dengan sifat magnetik, maka nantinya peralatan berbasis nanomaterial DMSs diprediksi dapat memproses informasi dengan sangat cepat dengan densitas ruang yang terintegrasi serta konsumsi energi yang relatif kecil. Untuk merealisasikan idea ini, maka diperlukan ilmu pengetahuan mengenai peran atom penyisip dan mekanisme interaksi yang terjadi pada materi DMSs yang ditambahkan dengan atom tertentu [2]. Untuk itu, diperlukan studi mendalam mengenai material DMSs mana yang dapat memiliki sifat ferromagnetik dengan momen magnetik yang besar dan temperature Curie T_C yang tinggi namun dengan *energy gap* yang lebar [3, 15-16].

Salah satu kandidat material DMS terbaik yang dipilih para peneliti, khususnya oksida logam adalah ZnO. Penyisipan atom logam transisi (TM), seperti manganese (Mn), pada kisi ZnO diharapkan dapat menjadikan materi ini memiliki sifat ferromagnetik pada temperature ruang. Pemilihan atom Mn sebagai *dopant* berkaitan dengan solubilitas yang tinggi ketika disubstitusikan ke dalam sistem wurtzite ZnO dibandingkan dengan atom logam transisi lain [5]. Solubilitas ini dikaitkan dengan konfigurasi elektron pada orbital 3d yang dimiliki atom Mn, yaitu hanya terisi setengah penuh. Selain itu, dari konfigurasi ini juga diketahui bahwa atom Mn mempunyai momen magnet paling tinggi pada series 3d. Konfigurasi setengah penuh ini pun yang juga diduga mempengaruhi interaksi atom Mn baik dengan atom Mn yang lain maupun dengan atom tetangga lain yang berdekatan. Perbedaan interaksi inilah yang diduga menjadi salah satu pengaruh pembentukan sifat magnetik dari sampel. Selain itu, sifat magnetik yang terbentuk dari sampel Mn *doped* ZnO partikel diduga sangat berpengaruh pada pembawa

muatan (tipe n atau tipe p) dan densitas muatan [3]. Hal ini didasarkan pada prediksi Sato dkk [34] mengenai ZnMnO tipe p mempunyai sifat ferromagnetik sedangkan ZnMnO tipe n memiliki sifat antiferromagnetik. Secara eksperimental, sifat ferromagnetik pada sampel ZnMnO pernah didapatkan oleh beberapa peneliti [9, 11, 14, 21, 23, 24, 36, 40, 42- 44, 47, 52, 67, 71], namun peneliti yang lain [13, 17, 19, 20, 48-50, 56] mendapati hal yang berbeda. Berdasarkan beberapa hasil penelitian sebelumnya dijelaskan bahwa metode sintesa yang digunakan serta kondisi sintesa sangat mempengaruhi sifat material yang terbentuk, khususnya sifat magnetik. Dengan memperhatikan hal tersebut, para peneliti terus mempelajari metode sintesa mana yang paling sesuai untuk digunakan agar didapatkan material Mn *doped* ZnO berbasis DMS yang memiliki sifat ferromagnetik dengan T_C yang cukup tinggi.

Pada penelitian kali ini, peneliti mempersiapkan satu series sampel Mn *doped* ZnO nanokristalin partikel dengan variasi konsentrasi Mn *dopant* menggunakan metode kopresipitasi. Metode ini dipilih berkaitan dengan pengeluaran yang efektif, dapat disintesis pada temperatur rendah, dan memiliki solubilitas yang cukup tinggi. Tujuan dari peneliti kali ini adalah menginvestigasi perubahan struktur, sifat optik dan magnetik yang terbentuk pada nanokristalline ZnO partikel terhadap pengaruh penambahan atom Mn sebagai *dopant*. Untuk mengetahui komposisi dan perubahan struktur sampel terhadap pengaruh konsentrasi *dopant*, peneliti melakukan karakterisasi Energy Dispersive X-ray (EDX) dan X-Ray Diffraction (XRD). Sedangkan pengukuran UV-Vis dan Fourier Transform InfraRed (FTIR) spectroscopy dilakukan untuk mengetahui perubahan sifat optik yang terbentuk. Selanjutnya, sifat magnetik dari sampel diinvestigasi dengan bantuan Electron Spin Resonance (ESR) spectrometer and Vibrating Sample Magnetometer (VSM). Untuk mengetahui hasil yang diperoleh, maka peneliti melakukan analisis dan diskusi lebih lanjut yang dibahas pada Bab IV.

BAB II

KARAKTERISTIK Mn- *DOPED* ZnO NANOPARTIKEL

Beberapa tahun terakhir, nanopartikel oksida logam berbasis DMSs merupakan salah satu materi yang memiliki daya tarik tersendiri untuk diteliti. Ketertarikan ini berhubungan dengan kemungkinan dalam mengontrol muatan dan spin dari materi [2, 12-14]. Pengontrolan ini nantinya berkaitan dengan aplikasinya dibidang teknologi yaitu dalam peralatan berbasis spin elektron (spintronik) [3-6]. Ketika materi DMSs berbasis pasangan semikonduktor III-V menunjukkan sifat ferromagnetik hanya pada temperatur sangat rendah, oksida berbasis DMSs diperkirakan juga memiliki sifat ferromagnetik namun pada temperatur yang lebih tinggi [14]. Semikonduktor II-VI merupakan pilihan paling menarik untuk digunakan sebagai materi DMSs karena diprediksi memiliki solubilitas paling tinggi untuk besarnya nominal logam transisi isovalent yang mensubstitusi atom zink pada kisi wurtzite [18, 19].

Salah satu kandidat material DMS terbaik yang dipilih para peneliti, khususnya oksida logam adalah ZnO. Berkaitan dengan perbedaan pita energi yang lebar (3.37 eV) [13, 20-22] dan energi ikat eksiton yang besar (60 meV) [2, 23-25], logam transisi *doped* ZnO diekspektasi mempunyai peran penting dalam area multidisiplin ilmu material dan peralatan spintronik yang akan datang [15, 26]. Adapun beberapa pertanyaan penting untuk dapat merealisasikan hal tersebut antara lain bagaimana benar-benar menghasilkan campuran $Zn_{1-x}TM_xO$ (TM= logam transisi) dan bagaimana menghilangkan ZnO dari *clusters*, sisa lapisan endapan, atau fase tambahan kedua dari unsur logam transisi yang diduga mempengaruhi sifat magnetik yang terbentuk [27].

Zinc Oxide (ZnO) yang merupakan keluarga dari II-VI semikonduktor, lebih umum digunakan karena beda pita energinya hampir identik dengan GaN (Galium Nitrit) dari keluarga III-V semikonduktor. Sama dengan beda pita GaN yang bisa diatur-atu dengan menambahkan campuran lain, beda pita energi ZnO juga dapat berkurang dengan mencampurkan CdO (2 eV), sedangkan bila dicampurkan dengan MgO (8.2 eV), beda pita energi ZnO akan meningkat [28].

ZnO yang memiliki struktur hexagonal wurtzite, dimana 4 atom oksigen berlokasi mengelilingi masing-masing atom Zn dalam koordinasi tetrahedral, berpotensi untuk digunakan pada berbagai aplikasi peralatan optoelektronik, seperti peralatan yang memancarkan sinar ultraviolet (UV) [29], laser dioda yang efisien [30], sebagai katalis [31] dan fotokatalis [32], peralatan gelombang elektro-akustik, dan detektor UV [33].

Banyak usaha telah dilakukan oleh para peneliti terdahulu untuk mendapatkan material ZnO berbasis DMSs yang bersifat ferromagnetik pada temperatur ruang. Dibidang komputasional saja, usaha intensif dilakukan oleh para peneliti dengan penyisipan atom logam transisi, diantaranya yaitu Dietl dkk [3]. Dietl dan grupnya [3] dengan model *mean-field* mendapati hasil berupa kemungkinan terbentuknya sifat ferromagnetik *ordering* pada Mn *doped* ZnO tipe-p dengan temperatur Curie (T_C) diatas temperatur ruang. Hal yang serupa juga ditemukan oleh peneliti Sato dkk pada tahun 2000 [34].

Setelah hal tersebut diketahui, sejumlah studi eksperimental dilakukan oleh para peneliti dengan metode eksperimental yang berbeda-beda. Kebanyakan grup mengamati sifat ferromagnetik hanya pada temperatur rendah. Hal ini berkaitan dengan *clustering* akibat ion magnetik dan munculnya fase impuritas [35-37, 47]. Beberapa peneliti juga menemukan sifat ferromagnetik diatas temperatur ruang untuk TM *doped* ZnO yang diusulkan berasal dari sifat asli sampel [23, 67]. Tetapi, peneliti lain menyatakan bahwa sifat ferromagnetik muncul hanya dari fase impuritas yang terbentuk dan bukan berasal dari bahan DMOs nya sendiri [38].

Berbagai metode pembuatan dilakukan oleh para peneliti sejak tahun 2001 untuk mendapatkan sampel Mn *doped* ZnO yang bersifat ferromagnetik, antara lain *pulsed laser deposition* [20], implantasi ion [39], *molecular beam epitaxy* [11, 19], dan *solid state reaction* [40]. Berikut ini, saya laporkan hasil publikasi beberapa peneliti terdahulu yang sudah mendapati sifat yang berbeda-beda pada sampel Mn *doped* ZnO miliknya, baik sifat paramagnetik, ferromagnetik, antiferromagnetik, dan *spin glass*.

a. Sifat Paramagnetik

Penelitian mengenai struktur, sifat optik, dan sifat magnet dari sampel lapisan tipis $Zn_{1-x}Mn_xO$ pernah diteliti oleh Tiwari dkk [20]. Dari hasil publikasinya di jurnal *Solid State Communications* diketahui bahwa Tiwari dkk [20] menggunakan teknik *pulsed laser deposition* dengan substrat berupa *sapphire*. Teknik ini dibuat dalam 2 tahap, yaitu membuat pallet dan target. Target dibuat dengan metode *solid state*. Sejumlah bubuk ZnO dan MnO dicampur dan dikalsinasi selama 6 jam pada temperatur $450^{\circ}C$. Kemudian, ditekan pada wadah pallet berbentuk bulat dan di *sintered* pada $450^{\circ}C$ selama 12 jam. Proses deposition dilakukan pada temperatur $610^{\circ}C$ pada lingkungan oksigen dan tekanan 5×10^{-5} Torr. Variasi konsentrasi Mn dilakukan sebanyak 5 yaitu 0.01, 0.05, 0.12, 0.18, dan 0.25. Hasil XRD yang didapatkan dari sampel lapisan tipis ini menunjukkan struktur wurtzite dengan nilai kisi c yang meningkat secara linear hingga konsentrasi Mn *dopant* sebesar 0.25. Dari spektrum absorbansi yang ditampilkan pada publikasi tersebut, dapat diketahui bahwa ketika konsentrasi Mn pada sampel meningkat, *absorption edge* yang teramati bergeser pada nilai energi yang lebih tinggi. Untuk sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$ dengan x sebesar 0.01 didapatkan nilai beda pita energi (E_g) sebesar 3.3 eV. Nilai ini terus meningkat hingga mencapai 3.65 eV ketika konsentrasi Mn dalam sampel sebesar 0.25. Selanjutnya, dari data magnetisasi DC yang didapat pengukuran SQUID diketahui bahwa semua sampel menunjukkan sifat paramagnetik. Berdasarkan literature Dagotto dkk [41], Tiwari menduga bahwa sifat paramagnetik dari sampel miliknya timbul karena momen magnetik dari masing-masing Mn *clusters* tersusun secara acak dan saling menghilangkan satu sama lainnya.

Setahun setelah publikasi Tiwari dkk [20], adapula publikasi mengenai sifat paramagnetik teramati pada sampel lapisan tipis milik peneliti Cheng dan Chien [17]. Walaupun sampelnya juga berbentuk lapisan tipis, namun Cheng dan Chien [17] memilih metode sintesa yang berbeda dengan Tiwari dkk [20]. Untuk membuat sampel lapisan tipis ZnO dan $Zn_{0.93}Mn_{0.07}O$, rekan dari Chien ini memilih metode *reactive rf-magnetron sputtering*. Sampel lapisan tipis Mn *doped* ZnO difabrikasi pada substrat berupa *sapphire*. Target *sputtering* dibuat dengan

men-*sintering* sejumlah campuran antara bubuk ZnO dan MnO. Adapun parameter sintesa yang perlu diperhatikan selama proses *sputtering* antara lain tekanan *chamber* sebesar 6 mTorr, daya rf sebesar 100 W, dan temperatur 400°C. Setelah sampel yang diinginkan didapatkan, kedua sampel dikarakterisasi XRD, absorpsi UV-VIS, dan SQUID magnetometer. Dari hasil spektrum UV-Vis yang diperoleh, diketahui bahwa nilai pita energi (E_g) dari lapisan tipis ZnO dan $Zn_{0,93}Mn_{0,07}O$ secara berturut-turut adalah 3.25 eV dan 3.31 eV. Cheng dan Chien [17] berpendapat bahwa pergeseran *absorption edge* ke arah panjang gelombang biru disebabkan oleh ion Mn yang masuk kedalam kisi ZnO. Sifat magnetik yang didapatkan dari hasil karakterisasi SQUID untuk sampel lapisan tipis $Zn_{0,93}Mn_{0,07}O$ adalah paramagnetik dengan tidak ada tanda yang menunjukkan timbulnya ferromagnetik *ordering*.

Selain kedua peneliti tersebut, adapula peneliti lain yang juga mendapati sifat paramagnetik pada sampel ZnMnO antara lain Kane dkk [19], dan Mera dkk [13].

b. Sifat Ferromagnetik

Salah satu peneliti yang menemukan sifat ferromagnetik pada sampel Mn doped ZnO nanopartikel adalah Huang dkk [42]. Pada publikasinya di tahun 2006, Huang menggunakan proses yang dinamakan sol-gel *ultrasonic assistant*. Proses ini dimulai dengan menyiapkan sejumlah $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ dan $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ dengan perbandingan tertentu. Perbandingan konsentrasi dilakukan sebanyak 3 konsentrasi, yaitu 0.002, 0.02, dan 0.05. Kemudian larutan tersebut ditambahkan oleh *tetramethylammonium hydroxide* yang sudah dilarutkan dalam larutan etanol. Larutan ini selanjutnya diaduk dengan kecepatan konstan pada temperatur ruang, dan setelah itu disonifikasi. Setelah beberapa tahap dilewati, endapan yang didapatkan kemudian dicuci dengan heptana dan etanol untuk menghilangkan sisa-sisa reaktan yang tidak diinginkan. Setelah dipanaskan pada temperatur 200°C selama 30 menit dibawah nitrogen, sampel juga mendapat perlakuan *annealing* 500°C selama 30 menit untuk mendapatkan bubuk nanopartikel. Dari hasil pola XRD, ketiga sampel variasi konsentrasi $Zn_{1-x}Mn_xO$ memiliki struktur wurtzite dengan semua puncak yang berhubungan dengan ZnO. Tidak ditemukan

fase tambahan yang berkaitan dengan logam mangan, oksida mangan, maupun zink manganase hingga konsentrasi Mn mencapai 5%. Huang dkk [42] juga mendapati bahwa parameter kisi sampelnya mengalami peningkatan seiring dengan penambahan konsentrasi Mn. Hal ini mengindikasikan bahwa ion Mn^{2+} bergabung dan menggantikan posisi Zn^{2+} pada bidang kristallografi. Selanjutnya, dari hasil pengukuran SQUID, Huang dkk [42] juga mendapati 2 dari 3 sampel $ZnMnO$ miliknya bersifat ferromagnetik. Momen saturasi (M_s) dari sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$ dengan x secara berturut-turut yaitu 0.002 dan 0.02 adalah 2.6×10^{-4} emu/g dan 7.5×10^{-4} emu/g. Sedangkan ketika konsentrasi Mn menjadi lebih tinggi yaitu 0.05, sifat magnet yang teramati dari sampel berubah menjadi paramagnetik. Menurut Huang dkk [42] sifat paramagnetik yang muncul pada salah satu sampelnya bukan dikarenakan adanya fase kedua, hal ini dapat diketahui dari hasil XRD nya, namun mungkin disebabkan oleh formasi *Mn clusters* yang tidak begitu terdeteksi.

Penelitian mengenai perubahan sifat magnetik pada sampel $ZnMnO$ juga dilakukan oleh Tuyen dkk [24] dan telah dipublikasikan di tahun 2009. Berbeda dengan Huang dkk [42], untuk mensintesa sampel Mn- dan Co- *doped ZnO* Tuyen dkk [24] menggunakan metode *microwave irradiation*. Proses sintesa dimulai dengan mencampurkan zinc nitrate dan metal nitrate, seperti $Mn(NO_3)_2$ dan $Co(NO_3)_2$ dalam larutan etanol dengan konsentrasi *dopant* sebesar 5%. Selanjutnya diaduk dengan sejumlah NaOH hingga pH akhir yang didapatkan mencapai 12. Setelah ditempatkan dalam wadah, solution tersebut dipanaskan dalam microwave selama 5 menit dengan daya 150 W hingga mencapai temperatur $80^{\circ}C$. Setelah itu, endapan dicuci dengan aquades dan etanol. Proses ini berulang hingga pH mencapai 7. Terakhir, sampel dikeringkan pada temperatur $70^{\circ}C$ selama 4 jam. Dari puncak-puncak difraksi pada sudut 31.8 , 34.3 , dan 36.5 diketahui bahwa kedua sampel yaitu Co- dan Mn- *doped ZnO* memiliki struktur hexagonal wurtzite dengan ukuran rata-rata kristal sebesar 13 nm. Sifat magnet dari sampelnya dikarakterisasi dengan bantuan VSM (Vibrating Sampel Magnetometer). Kedua sampel yang dipreparasi menunjukkan kurva paramagnetik, namun ketika sampel tersebut mendapatkan perlakuan termal

annealing selama 3 jam pada temperatur 800°C , sifat magnetik sampel bertransformasi menjadi ferromagnetik pada temperatur ruang (RTFM). Hal ini ditunjukkan dengan adanya loop hysteresis magnetik. Adapun nilai remans (M_r) dan medan koersivitas (H_C) dari sampel Mn *doped* ZnO yaitu $M_r = 0.29 \times 10^{-4}$ emu/g dan $H_C = 29$ Oe.

Selain kedua peneliti diatas, adapula Cong dan grup risetnya dari Cina [14, 43] . Untuk mendapatkan sifat ferromagnetik, Cong dkk [14, 43] memilih metode sintesa yang berbeda, yaitu metode *rheological phase-reaction-precursor*. Adapun detail pembuatan dengan metode ini adalah sebagai berikut. Sejumlah $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dicampurkan, dan kemudian ditambahkan dengan sejumlah air hingga berbentuk prekursor. Selanjutnya ditempatkan pada wadah tertutup dan dipanaskan pada $70\text{-}90^{\circ}\text{C}$ selama 8 jam. Untuk publikasinya di tahun 2005, Cong dkk [43] menggunakan satu series sampel dengan variasi konsentrasi sebanyak 3 yaitu 0.03, 0.05, dan 0.07. Selanjutnya untuk mendapatkan sampel nanopartikel yang diinginkan dilakukan dekomposisi termal pada temperatur 450°C selama 2 jam. Pola XRD yang didapatkan dari ketiga sampel menunjukkan struktur hexagonal wurtzite dengan ukuran partikel rata-rata sebesar 10 nm. Dari hasil karakterisasi EDS diketahui bahwa sampel tersebut tersusun dari unsur zink, oksigen, dan mangan. Selanjutnya, sifat magnetik yang terbentuk dari ketiga sampel variasi konsentrasi ditunjukkan oleh kurva M-H. Dari kurva tersebut diketahui ketiga sampel memiliki sifat ferromagnetik pada temperatur ruang. Adapun nilai magnetisasi saturasi dan medan koersivitas terbesar, yaitu M_S sebesar 0.28 emu/gr dan H_C sebesar 78 Oe, didapatkan ketika konsentrasi Mn sebagai *dopant* sebesar 0.05.

Sedangkan di tahun 2006, Cong dkk [14] menggunakan satu series nanopartikel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ dengan $x=0.1$ kemudian dikalsinasi dengan variasi temperatur yaitu 450, 550, 650, 750, dan 850°C selama 2 jam. Dari hasil olah XRD diketahui bahwa hanya sampel dengan temperatur kalsinasi yang rendah, yaitu 450 dan 550°C saja yang memiliki struktur hexagonal wurtzite, sedangkan ketika temperatur meningkat dari temperatur 650 hingga 850°C pola XRD yang teramati memiliki puncak tambahan yang diindikasikan sebagai fase ZnMnO_3 .

Intensitas dari puncak tambahan ini pun meningkat seiring meningkatnya temperatur kalsinasi dari sampel. Adapun nilai ukuran partikel yang diestimasi dengan formula Scherrer dari kelima sampel tersebut adalah 11, 15, 20, 38, dan 47 nm untuk $T = 450, 550, 650, 750, \text{ dan } 850^{\circ}\text{C}$. Dari hasil pengukuran SQUID, ferromagnetik *ordering* teramati pada sampel nanopartikel $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ dengan rentang temperatur pengukuran dari 10 hingga 300 K. Adapun temperatur Curie (T_C) yang didapatkan untuk sampel dengan kalsinasi 450 dan 850°C berturut-turut adalah 250 dan 230 K, sedangkan untuk sampel yang lainnya memiliki T_C diatas temperatur ruang. Walaupun dari pola XRD yang didapatkan teramati fase ZnMnO_3 , namun fase ini tidak berhubungan dengan pembentukan sifat ferromagnetik pada sampel. Cong dkk [14] berpendapat bahwa perbedaan sifat ferromagnetik dari nanopartikel Mn *doped* ZnO mungkin berkaitan dengan banyaknya Mn^{2+} pada sampel.

Selain beberapa peneliti diatas, adapula O.D Jayakumar dan tim [23] yang melaporkan sifat ferromagnetik pada temperatur ruang (RTFM) untuk sampel Mn *doped* ZnO nanokristalline partikel konsentrasi 2 at.% yang disintesa dengan metode ko-presipitasi. Pada publikasinya, Jayakumar dan tim [23] menduga bahwa sifat ini muncul karena pengaruh ion Mn yang bergabung secara substitusional pada posisi ZnO. Peneliti Huang dkk [42] juga menemukan sifat ferromagnetik dengan $T_C > 350$ K untuk sampel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ dengan $x=0.02$ dengan proses *sol-gel*. Berbeda dengan Jayakumar dan tim [23], Huang dkk [42] berpendapat bahwa sifat ini muncul berkaitan dengan kecacatan pada struktur ZnO.

Sifat ferromagnetik *ordering* juga diamati pada sampel lapisan tipis $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ milik peneliti Jung dkk [11]. Metode yang dipilih oleh Jung dan grup penelitian [11] untuk mensintesa sampel tersebut adalah teknik *laser molecular-beam epitaxy*. Variasi konsentrasi dilakukan sebanyak 2 konsentrasi, yaitu 0.1 dan 0.3. Pada penelitiannya ini, Jung dkk [11] melakukan beberapa karakterisasi antara lain difraksi sinar x-ray (XRD), energy dispersive x-ray, dan SQUID magnetometer. Dari hasil spektrum XRD diketahui bahwa terjadi pergeseran puncak (002) pada sampel kearah sudut yang lebih kecil dengan bertambahnya

konsentrasi Mn. Adapun peak (002) sendiri merupakan salah satu puncak yang menunjukkan struktur wurtzite ZnO. Pengaruh substitusi atom Mn pada kisi ZnO dapat diketahui dari nilai parameter kisi yang meningkat ketika konsentrasi Mn bertambah. Selanjutnya, dari kurva magnetisasi terhadap medan magnet luar yang diberikan (M-H) dapat diketahui bahwa kedua sampel lapisan tipis $Zn_{1-x}Mn_xO$ variasi konsentrasi menunjukkan adanya sifat ferromagnetik dengan temperatur Curie $T_C = 30$ K untuk $x=0.1$ dan 45 K untuk $x=0.3$. Ketika $T > T_C$ maka kurva M-H dari sampel menunjukkan sifat paramagnetik. Adapun nilai remans (M_r) dan medan koersivitas (H_C) dari sampel Mn doped ZnO dengan x sebesar 0.1 yaitu $M_r = 0.9$ emu/g dan $H_C = 300$ Oe. Sedangkan untuk $x=0.3$, nilai remans yang didapatkan lebih besar yaitu $M_r = 3.4$ emu/g. Selain beberapa karakterisasi diatas, Jung dkk juga melakukan karakterisasi UV-Visible spektroskopi. Dari spektrum absorbansi yang didapatkan diketahui bahwa nilai beda pita energi meningkat dari 3.27 eV untuk $x=0.0$ hingga 3.36 dan 4.2 eV untuk $x=0.1$ dan 0.3. Menurut Jung dkk [11], hal ini mengindikasikan adanya Mn yang bergabung pada campuran ZnMnO tersebut.

Peneliti lain yang pada publikasinya membahas mengenai sifat magnetik pada sampel lapisan tipis Mn doped ZnO adalah Kim dkk [44]. Untuk mendapatkan sampel lapisan tipis, Kim dkk [44] menggunakan metode *sol-gel*. Sejumlah zink acetate dihidrat dan manganese acetate tetrahidrat dilarutkan kedalam etanol dan kemudian diaduk selama 1 jam pada temperatur ruang. Selanjutnya ditambahkan acetylaceton sebagai *chelating agent* dan HCl sebagai katalis selama proses pengadukan tersebut. Deposisi pada silikon substrat dilakukan pada temperatur ruang dengan kecepatan *spinning* 2500 rpm selama 20 menit. Setelah selesai, lapisan tersebut dipanaskan pada temperatur $400^{\circ}C$ selama 10 menit untuk menghilangkan materi organik dari sampel. Terakhir, lapisan tipis Mn doped ZnO di *annealing* selama 1 jam pada temperatur $600-700^{\circ}C$. Variasi dilakukan sebanyak 3 konsentrasi, yaitu 0.1, 0.2, dan 0.3. Dari hasil olah XRD, diketahui bahwa nilai kisi c dari sampel mengalami kenaikan dari 0.5207 nm untuk $x=0.1$ hingga 0.5216 nm untuk $x=0.2$ dan 0.5220 nm untuk $x=0.3$. Sifat magnetik dari sampel lapisan tipis tersebut diinvestigasi dengan mengukur nilai

magnetisasi sebagai fungsi medan magnet (M-H) dibawah T_C . Dari kurva M-H untuk sampel $Zn_{0.8}Mn_{0.2}O$ pada temperatur 25 K ditunjukkan adanya loop hysteresis dengan medan koersivitas sebesar 2100 Oe. Menurut Kim dkk [44], timbulnya sifat feromagnetik ini diduga berasal dari endapan sampel yang berbentuk oksida mangan pada permukaan lapisan tipis.

Selain berbentuk partikel dan lapisan tipis, sifat feromagnetik juga beberapa kali ditemukan pada sampel Mn *doped* ZnO berbentuk *bulk*. Salah satu peneliti yang menemukan sifat ini pada sampel *bulk*nya yaitu Sharma dkk [40]. Sharma dkk [40] mengamati sifat feromagnetik diatas temperatur ruang ($T_C > 420^{\circ}C$) pada *bulk* Mn *doped* ZnO yang disintesis dengan *solid state reaction* antara ZnO dan MnO_2 pada temperatur 675 K. Sharma dkk [40] juga menemukan bahwa sifat feromagnetik menurun ketika dilakukan pemanasan pada sampel diatas 875 K. Pada paper yang sama, Sharma dkk [40] juga melaporkan adanya sifat feromagnetik pada sampel lapisan tipis Mn *doped* ZnO miliknya. Selain Sharma dkk [40], adapula Han dkk [45] yang juga melaporkan adanya transisi fase feromagnetik untuk $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ pada temperatur 1170 K, yang berkaitan dengan fase tambahan, yaitu $ZnMn_2O_4$.

Sampel Mn-ZnO *bulk* yang telah dikalsinasi pada gas Ar juga teramati memiliki sifat feromagnetik pada temperatur ruang, sedangkan sampel yang dikalsinasi hanya pada udara tidak muncul sifat feromagnetik. Sampel milik peneliti Chen dkk [46] ini dipreparasi dengan metode *solid-state reaction*. Dengan metode preparasi yang sama, Kundaliya dkk [47] melaporkan sifat feromagnetik pada sampel $Zn_{0.98}Mn_{0.02}O$. Sifat feromagnetik dengan $T_C \leq 50^{\circ}C$ juga ditemukan pada sampel Mn *doped* ZnO tetrapod [26].

Selain beberapa peneliti yang telah dijabarkan diatas, adapula Duan dkk [21], Li dkk [36], Zhang dkk [52], O.D.Jayakumar [67], dan Coey dkk [71] yang juga mendapati sifat feromagnetik pada sampelnya.

c. Sifat Antiferromagnetik dan *Spin-glass*

Berbeda dengan beberapa peneliti yang telah disebutkan diatas, Fukumura dkk [48] hanya mengamati sifat *spin-glass* dengan interaksi antiferromagnetik

yang signifikan diantara ion Mn pada sampel $Zn_{0.64}Mn_{0.36}O$ yang disintesa dengan metode *pulsed laser deposition*.

Sifat Antiferromagnetik juga teramati pada sampel Mn *doped* ZnO polikristalin bubuk milik peneliti Yoon dkk [49]. Pada publikasinya di tahun 2003, Yoon dkk [49] menggunakan dua metode berbeda untuk mendapatkan sampel bubuk polikristaline. Pertama yaitu dengan menggunakan metode *solid-state reaction*. Metode lain yang digunakan yaitu metode “soft-chemistry”. Metode kedua ini digunakan untuk mendapatkan sampel yang homogen.

Selain itu, adapula peneliti Luo dkk [50] yang menemukan sifat antiferromagnetik *ordering* pada 1 series sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$ nanopartikel miliknya dengan variasi konsentrasi Mn sebesar 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.08, dan 0.1. Luo memilih metode kombusi (pembakaran) untuk mendapatkan sampel tersebut karena metode ini dinilai merupakan cara yang cukup efektif untuk mendapatkan homogenitas dari larutan $Zn_{1-x}Mn_xO$. Proses sintesa dimulai dengan mencampurkan zink nitrate dan manganese nitrate serta glycine dalam air distillasi hingga campuran tersebut berbentuk prekursor. Selanjutnya, prekursor dipanaskan dalam wadah hingga air yang berada didalam sampel menguap. Walaupun sifat magnet yang teramati dari sampel menunjukkan sifat antiferromagnetik dengan konstanta coupling sebesar -32 K, namun pola XRD yang teramati dari keseluruhan sampel hanya memiliki struktur ZnO wurtzite tanpa adanya tambahan fase, baik dari logam dan oksida manganese serta zink manganese. Adapun nilai kisi a dan c yang didapatkan dengan formula Scherrer menunjukkan kenaikan yang linear seiring dengan bertambahnya Mn *dopant*.

Dari pembahasan diatas dapat diketahui bahwa sifat magnetik yang terbentuk sangat sensitif terhadap metode pembuatan dan juga pada proses atau kondisi pembuatan. Selain itu, sifat magnetik yang terbentuk juga dipengaruhi oleh konsentrasi ion TM yang ditambahkan pada ZnO. Ketidakkonsistenan hasil ini mungkin berkaitan dengan karakterisasi sampel yang sedikit, termasuk untuk mengetahui stokiometri, homogenitas, timbulnya pemisahan fase, dan lain sebagainya [21]. Untuk itu, sampai saat ini, para peneliti masih melakukan studi lebih lanjut untuk mencari tahu jawaban-jawaban atas segala pertanyaan tersebut.

Universitas Indonesia

BAB III EKSPERIMEN

Seperti yang telah dibahas pada bab 2 mengenai beberapa karakteristik, seperti struktur, sifat optik dan sifat magnetik dari sampel nanopartikel Mn- *doped* ZnO para peneliti sebelumnya yang dipengaruhi oleh kondisi dan parameter sintesa, pada bab ini penulis mencoba menguraikan metode sintesa yang dipilih untuk mendapatkan sampel Mn- *doped* ZnO nanopartikel variasi konsentrasi. Penulisan ini hanya difokuskan pada pembahasan mengenai pengaruh substitusi atom Mn sebagai *dopant* pada ZnO nanopartikel. Pembahasan pertama yang dilakukan adalah mengetahui proses sintesa sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel. Selanjutnya akan dibahas pula mengenai beberapa metode karakterisasi spektroskopi yang dilakukan untuk mengetahui struktur, sifat optik dan sifat magnetik dari masing-masing sampel tersebut.

3.1 Proses sintesa Mn *doped* ZnO nanopartikel

Sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel dalam penelitian ini disintesa dengan metode kopresipitasi. Metode kopresipitasi merupakan salah satu jenis metode kimia basah. Adapun reagen yang digunakan pada penelitian ini antara lain ZnSO₄.7H₂O dan MnSO₄.H₂O digunakan untuk mendapatkan ion *dopant* serta NaOH sebagai basa penetralisir. Reagen yang digunakan pada penelitian ini diperoleh dari Sigma-Aldrich yang sudah memiliki standar pro-analisis sehingga dapat digunakan secara langsung tanpa dilakukan proses pemurnian lebih lanjut.

Dalam penelitian ini, disintesis satu seri sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel. Seri ini terdiri dari 5 sampel yang disintesis dengan variasi konsentrasi *dopant* pada temperatur reaksi, pH larutan, waktu *aging*, dan temperatur pengeringan yang konstan. Variasi perbandingan konsentrasi MnSO₄.H₂O terhadap ZnSO₄.7H₂O diperoleh melalui persamaan *perbandingan konsentrasi* = $\frac{\text{mol [Mn]}}{\text{mol [Zn]}}$. Variasi yang dilakukan pada seri ini dimulai dari konsentrasi 0.03 sampai dengan 0.3. Hal ini bertujuan untuk mempelajari bagaimana pengaruh *doping* atom Mn terhadap struktur, sifat optik, vibrasi atom serta resonansi magnetik terhadap Mn *doped* ZnO nanopartikel.

Proses sintesa Mn *doped* nanokristal ZnO partikel dapat dijelaskan sebagai berikut : sejumlah $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dicampurkan ke dalam gelas beaker yang berisi 400 ml larutan $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Kemudian, campuran larutan tersebut di ultrasonik dengan frekuensi 40 kHz selama 2 jam. Tahap ini diharapkan membuat larutan reagen lebih mudah bereaksi dan tersampur sempurna dengan larutan basa. Bersamaan dengan proses ultrasonik larutan reagen, sejumlah NaOH dicampurkan ke dalam gelas beaker yang berisi aquades sebanyak 600 ml dengan konsentrasi larutan sebesar 0.1 M agar diperoleh larutan basa. Setelah keduanya selesai, tahap selanjutnya yang dilakukan adalah mereaksikan larutan reagen dan larutan basa tersebut dengan cara menuangkan larutan basa ke dalam larutan reagen secara perlahan-lahan sambil mengaduknya dengan menggunakan pengaduk magnetik. Proses pengadukan ini dilakukan selama 30 menit hingga temperatur reaksi larutan mencapai 80°C dengan kecepatan konstan. Larutan hasil reaksi didinginkan pada temperatur ruang dan didiamkan selama 3 jam sampai endapan turun ke dasar. Hasil akhir campuran mendapatkan pH (derajat keasaman) sebesar 13.

Setelah didiamkan selama 3 jam, endapan akan mengalami pencucian dengan tujuan menghilangkan sisa-sisa supernatan (garam hasil reaksi). Mula-mula, endapan disentrifugasi pada kecepatan 3000 rpm selama 15 menit, kemudian supernatan dibuang lalu endapan dicuci dengan aquades dan disentrifugasi kembali. Setelah itu, proses pencucian terakhir dilakukan dengan mempergunakan campuran etanol dan aquades. Endapan lalu disentrifugasi kembali selama 1 jam dan didiamkan selama 24 jam sebelum dilakukan proses pengeringan. Pendiaman selama 24 jam ini diharapkan dapat membantu pertumbuhan kristal secara perlahan-lahan sehingga atom-atomnya dapat menyusun dirinya sendiri. Proses pengeringan dilakukan dalam keadaan vakum pada suhu 100°C selama 4 jam.

3.2 Karakterisasi Mn *doped* ZnO nanopartikel

Analisa yang berkaitan dengan unsur, baik secara kuantitatif dan kualitatif dari masing-masing sampel dilakukan dengan spektroskopi EDX (Energy

Dispersive X-Ray Analysis) LEO 420. Penentuan komposisi sampel dipengaruhi oleh energi dan intensitas sinar X yang diemisikan akibat tumbukan elektron dengan atom sampel. Sinar X yang diemisikan pada spektroskopi EDX dikonversi dan disimpan secara elektronik. Analisa kualitatif sampel dapat mengidentifikasi komposisi dari sampel, sedangkan analisa kuantitatif dapat memberikan informasi mengenai prosentase jumlah unsur yang terdapat pada sampel. Prosentase ini digunakan sebagai pembandingan antara hasil EDX sampel dengan hasil perhitungan analitik persamaan reaksi kimia. Analisa kualitatif dilakukan dengan cara menentukan energi dari puncak yang ada pada spektrum dan membandingkan dengan tabel energi emisi sinar X dari unsur-unsur yang sudah diketahui.

Untuk mempelajari struktur dan parameter kisi kristal sample yang sudah dibuat, maka dilakukan karakterisasi spektroskopi difraksi X-ray (XRD). Untuk mengetahui struktur sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel pada penelitian kali ini digunakan X-Ray Diffractometry Philips PW 1710. Sumber radiasi yang digunakan adalah berkas CuK α yang memiliki panjang gelombang $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ dan beroperasi pada tegangan 40 kV dengan arus 20 mA. Spektrum XRD direkam dari 10^0 sampai 80^0 dengan *scan step size* sebesar 0.02^0 . Analisa data dilakukan dengan metode Analisis Rietveld menggunakan perangkat lunak MAUD. Melalui analisa ini dapat diketahui parameter kisi dari sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel yang telah dibuat. Ukuran rata-rata kristal (*grain size*) dan *strain* pada sampel dapat ditentukan menggunakan Debye-Scherrer formula dengan metode pendekatan Xray *line broadening*. Formula untuk menghitung ukuran kristal $D = 0.9\lambda / (B \cdot \cos \theta)$, dimana λ merepresentasikan panjang gelombang radiasi sinar X, B adalah nilai FWHM (Full Width at Half Maximum) dan θ adalah sudut difraksi.

Sifat optik dari sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel dikarakterisasi dengan menggunakan UV-Vis spectrophotometer Shimadzu UV-2450. Pengukuran spektroskopi UV-Vis dilakukan pada temperatur ruang untuk mempelajari pengaruh atom Mn sebagai *dopant* pada ZnO nanopartikel terhadap besar reflektansi dan nilai pita energi yang dihasilkan. Proses pengukuran dimulai dengan memadatkan sampel pada *sample holder*. Karena sampel yang digunakan

berupa padatan, maka digunakan metode pengukuran reflektansi pada jangkauan panjang gelombang 200 – 800 nm. Kurva reflektansi yang diperoleh pada karakterisasi ini merupakan besar reflektansi sampel yang sudah dibandingkan dengan besar reflektansi referensi barium sulfat (BaSO_4). Untuk dapat mengetahui nilai pita energi (E_g) dari sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel, maka kurva reflektansi (R) yang diperoleh dihubungkan dengan fungsi Kubelka-Munk $F(R)$

dengan menggunakan persamaan dibawah : $F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$, dengan R

merupakan nilai reflektansi dari sampel. Penentuan nilai pita energi ini dilakukan dengan mengekstrapolasi daerah linier dari kurva $F(R)^2$ vs $h\nu$ (eV) ketika $F(R)^2=0$.

Absorpsi inframerah dari sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel dapat dipelajari melalui spektroskopi FTIR pada jangkauan bilangan gelombang 400 – 4000 cm^{-1} . Pada penelitian kali ini, karakterisasi inframerah dilakukan menggunakan IR spectrophotometer Shimadzu IR Prestige-21. Proses pengukuran dimulai dengan mencampur dan menggerus bubuk kristal KBr dengan sampel, kemudian dipadatkan pada *sample holder* hingga berbentuk pelet. Untuk dapat mengidentifikasi mode vibrasi atom-atom yang terdapat sampel, hasil dari kurva absorpsi inframerah kemudian didekati dengan metode dekonvolusi fungsi Gaussian setelah dilakukan koreksi *baseline*. Nilai dari *integrated area*, yang merupakan jumlah mode-mode vibrasi pada suatu bilangan gelombang suatu sampel ω , juga dapat dihitung dengan mencari nilai luas kurva absorpsi dengan persamaan $I = \int \alpha(\omega) d\omega$.

EPR (*Electron Paramagnetic Resonance*) dari sampel bubuk Mn *doped* ZnO nanopartikel dilakukan menggunakan JEOL JES-RE1X spektrometer pada frekuensi X-Band (9.3 GHz). Pengukuran dilakukan pada temperatur ruang dengan jangkauan kuat medan magnet sampai dengan 0.6 T. Hasil dari sinyal ESR kemudian dianalisa untuk mendapatkan nilai g , $\Delta H_{\text{peak to peak}}$, dan jumlah spin untuk masing-masing sampel.

Sifat magnet dari sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel dapat dipelajari secara eksperimental dengan pengukuran magnetisasi sebagai fungsi medan

magnet luar menggunakan VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) spektrometer tipe Oxford 1.2 T. Pengukuran dilakukan pada temperatur ruang dengan jangkauan kuat medan magnet $H = \pm 1$ T. Dari kurva magnetisasi terhadap medan magnet luar dapat diketahui nilai *remanence* serta koersivitas dari masing-masing sampel.

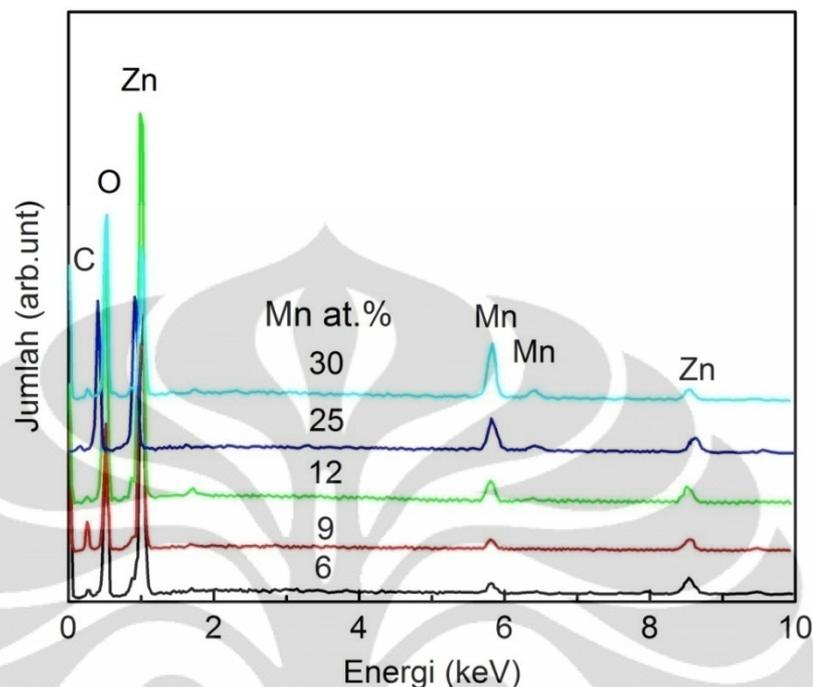


BAB IV HASIL DAN DISKUSI

Analisa kualitatif mengenai komposisi sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel ditunjukkan oleh spektrum EDX (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) pada gambar 1.a. Selain puncak dari unsur seng (Zn) pada energi 1.01 dan 8.61 keV dan unsur oksigen (O) pada energi 0.57 keV, pada gambar 1.a tersebut juga teramati puncak dari unsur mangan (Mn) pada energi 5.83 dan 8.53 keV. Puncak tersebut mengkonfirmasi keberadaan unsur mangan pada sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel. Dari gambar tersebut dapat dilihat pula bahwa dengan semakin bertambahnya atom mangan sebagai *dopant* pada sampel, intensitas dari puncak mangan semakin tinggi atau semakin terlihat sedangkan intensitas puncak unsur Zink semakin menurun.

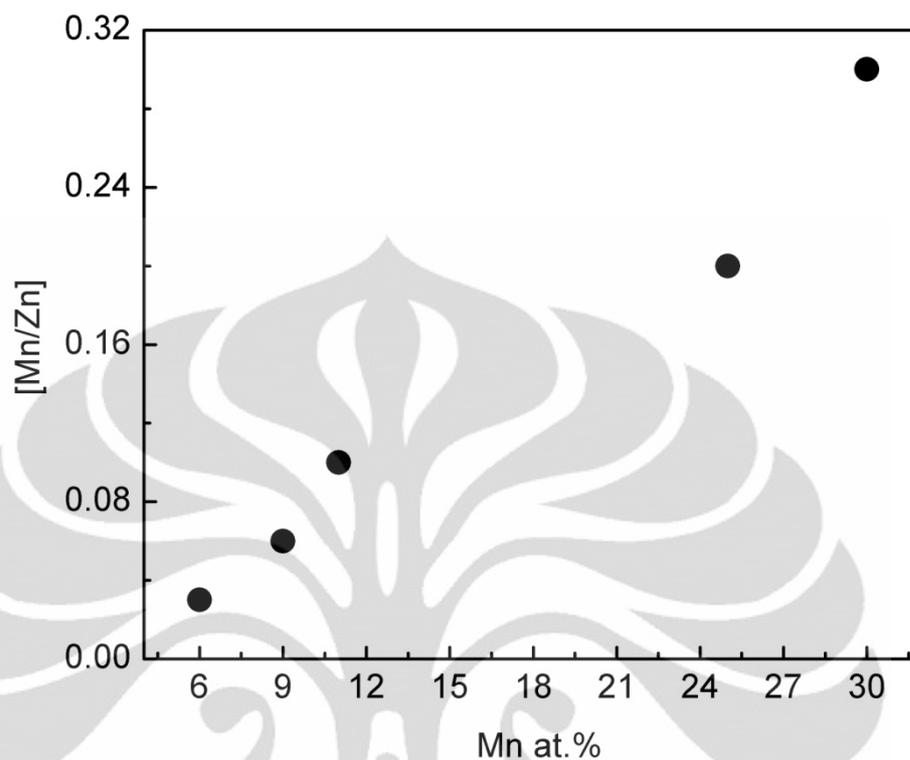
Sedangkan, analisa kuantitatif dari sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel ditunjukkan oleh gambar 1.b. Gambar 1.b merupakan kurva rasio ion Mn per ion Zn pada sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel hasil perhitungan analitik molar stokiometri kimia terhadap prosentase atomik yang teramati dari spektrum EDX . Dari gambar tersebut dapat diketahui bahwa nilai prosentase atomik Mn yang terdapat pada sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$ nanopartikel yang telah berhasil disintesa mendekati rasio mol Mn/Zn.

Peneliti lain yang juga mengkonfirmasi komposisi sampelnya dengan analisa elemental adalah C.J. Cong, L.Liao dkk di tahun 2005 [43]. Pada publikasinya ini, Cong dkk [43] menggunakan metode *rheological phase reaction* untuk mensintesa sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel miliknya. Pada penelitiannya ini, Cong dkk [43] mendapati unsur mangan pada sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$ miliknya juga melalui karakterisasi EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*). Sama dengan hasil EDX pada penelitian ini, puncak yang mengindikasikan adanya unsur mangan (Mn), salah satunya teramati pada energi 5.83 keV.



Gambar 1.a. Spektrum EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) dari sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel dengan variasi konsentrasi atom Mn sebagai *dopant*. Variasi konsentrasi *dopant* dilakukan dari 6 atomik persen Mn sampai 30 atomik persen Mn

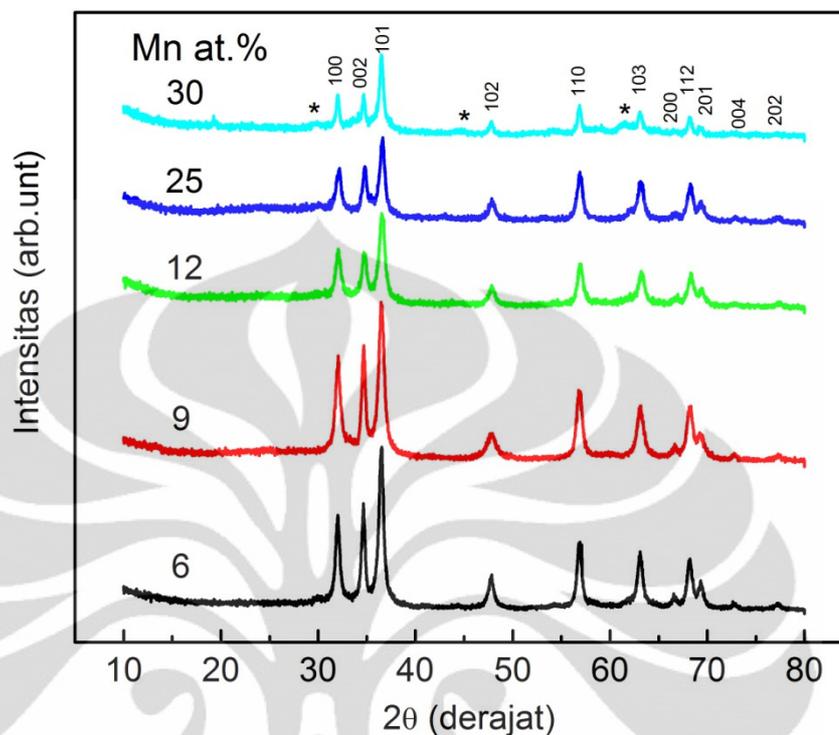
Selain Cong dkk [43], peneliti lain yaitu S.Senthilkumaar dkk [51] juga mendapati unsur mangan pada sampel ZnO yang di *doping* dengan unsur Mn. Adapun proses sintesa yang dipilih Senthilkumaar dkk [51] adalah *metode solvo-thermal*. Berbeda dengan kedua peneliti sebelumnya, J. Mera dkk [13] juga meneliti komposisi dari sampel berbentuk nanometrik *single* dan *multi-layers* $Zn_{1-x}Mn_xO$ lapisan tipis (*thin films*) dengan analisis EDS. Mera dkk [13] juga menemukan unsur mangan pada sampel yang disintesa tersebut. Adapun metode sintesa yang dipilih Mera dkk [13] pada penelitiannya adalah dengan 2 tahap pembuatan yaitu metode Pechini untuk menghasilkan *coating solution* dan metode *spin-coating* untuk menghasilkan $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0-0.3$) *films*.



Gambar 1.b. Plot perbandingan rasio molar hasil perhitungan analitik terhadap prosentase Mn dari kelima sampel ZnO nanopartikel variasi konsentrasi *dopant* hasil spektrum EDX (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*).

Struktur kristal Mn *doped* ZnO nanopartikel telah dikarakterisasi menggunakan X-Ray Diffractometry Philips PW 1710. Gambar 2 menunjukkan pola difraksi sinar X dari sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel untuk 5 konsentrasi atom *dopant* yang berbeda pada pH larutan 13, waktu aging 1 hari, dan temperatur pengeringan 100⁰C.

Hasil karakterisasi XRD Mn *doped* ZnO nanopartikel dari semua puncak yang terekam dari 10⁰ hingga 80⁰ memperlihatkan bahwa sampel yang telah disintesa dari konsentrasi *dopant* 6 atomik persen hingga konsentrasi 30 atomik persen memiliki struktur utama ZnO hexagonal wurtzite dengan space group P6₃mc.



Gambar 2. Kurva difraksi sinar X dari sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel dengan variasi konsentrasi atom *dopant* dengan metode kopresipitasi (pH larutan 13, waktu aging 1 hari, dan temperatur pengeringan 100°C selama 4 jam).

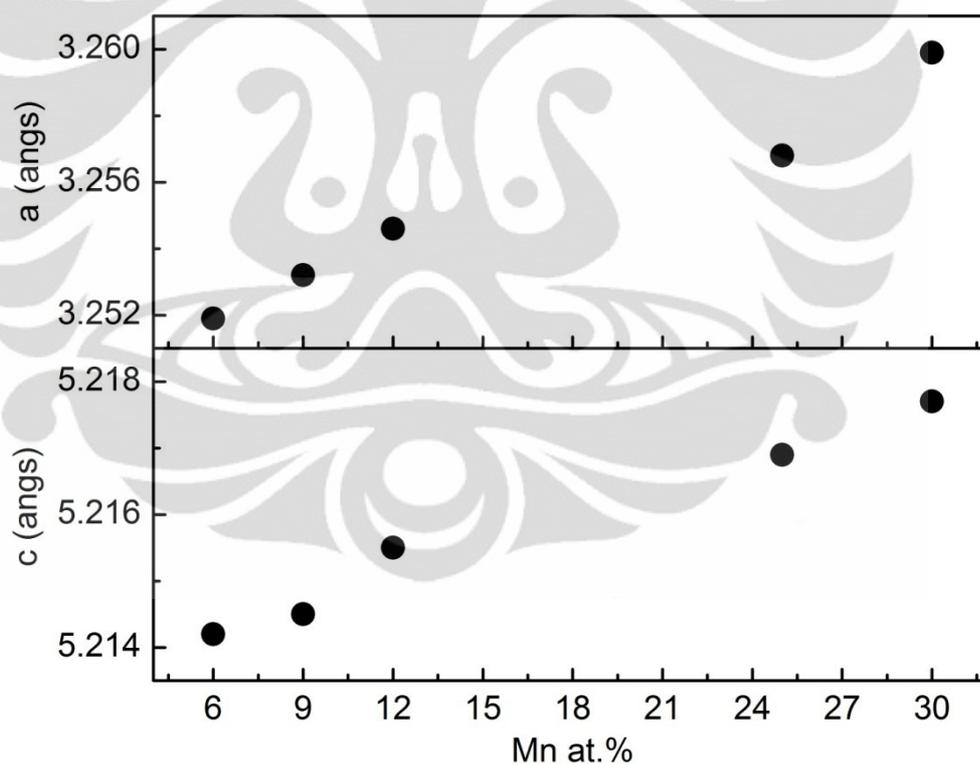
Hal ini dapat dilihat dengan jelas pada puncak-puncak difraksi tertinggi dari ketiga sampel yaitu pada 31.8° , 34.3° , 36.5° , dimana secara berturut-turut berhubungan dengan bidang (100), (002), dan (101) pada struktur wurtzite ZnO. Ketiga puncak difraksi tertinggi juga teramati pada sampel Mn *doped* ZnO *nanopowder* milik peneliti N.V. Tuyen dkk [24] dengan metode *microwave irradiation*. Puncak-puncak lain dengan intensitas yang lebih rendah yang secara berturut-turut berkaitan dengan bidang (102), (110), (103), (200), (112), (201), dan (202) pada struktur ZnO hexagonal wurtzite juga teramati pada sampel Mn *doped* ZnO yang disintesa pada penelitian ini. Tidak ada puncak tambahan yang berhubungan dengan fase kristal kedua, baik itu fase logam mangan, oksida mangan, maupun fase *zinc manganese* yang teramati pada sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel tersebut dari konsentrasi Mn 6 atomik persen hingga 25 atomik

persen. Namun, ketika konsentrasi Mn *dopant* bertambah menjadi 30 atomik persen, hasil XRD sampel Mn *doped* ZnO tersebut menunjukkan adanya perbedaan. Selain memiliki fase hexagonal wurtzite, pola difraksi dari sampel juga menunjukkan adanya puncak lain yang berkaitan dengan impuritas. Puncak tambahan ini teramati pada sudut 2θ sekitar 62° . Dari analisa puncak tambahan tersebut, dapat diketahui bahwa sampel Mn *doped* ZnO dengan konsentrasi *dopant* sebanyak 30 atomik persen juga memiliki fase *heterolite* atau *zinc manganese* (ZnMn_2O_4) dengan parameter kisi $a=b$ sebesar 5.78 \AA dan c sebesar 9.00 \AA . Fase tambahan ini memiliki struktur tetragonal dengan space group $I41/amd$. Fase ZnMn_2O_4 ini juga ditemukan pada sampel Mn *doped* ZnO konsentrasi *dopant* sebesar 3 mol % dengan proses *solvothermal* yang mengalami *annealing* pada temperatur 900°C milik S. Banerjee dkk [35]. Selain itu, Jun Zhang dkk [52] juga menemukan hal yang sama pada sampel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ *bulk* miliknya dengan metode *solid-state reaction*. Kehadiran fase impuritas yaitu ZnMn_2O_4 , yang mana berkaitan dengan adanya keadaan valensi dari Mn^{3+} , merupakan hasil investigasi sistem *pseudobinary* ZnO-MnO yang berubah menjadi sistem *pseudoternary* ZnO-MnO- Mn_2O_3 [21]. Walaupun dengan intensitas puncak yang relatif tidak terlalu tinggi dibandingkan dengan intensitas puncak utama yaitu ZnO, adanya fase ZnMn_2O_4 pada sampel ketika konsentrasi *dopant* semakin bertambah menyebabkan penurunan penempatan ion Mn^{2+} pada posisi Zn^{2+} . Sehingga dapat diketahui bahwa kehadiran puncak tambahan pada sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel dipengaruhi oleh kenaikan konsentrasi *dopant* pada sampel tersebut.

Selain penjelasan diatas, kehadiran fase tambahan pada pola difraksi juga berkaitan dengan solubilitas atom Mn pada sistem Mn *doped* ZnO nanopartikel. Ketika konsentrasi Mn sebagai *dopant* terus meningkat, namun posisinya sudah tidak dapat lagi menggantikan posisi Zn pada bidang kristallografi, maka dimungkinkan atom-atom Mn tersebut membentuk sebuah formasi tersendiri yang terdeteksi sebagai fase impuritas. Dengan kata lain, solubilitas dari sampel zink oksida dengan penambahan atom mangan hanya dapat mencapai konsentrasi sebesar 25 atomik persen.

Selanjutnya, dari gambar 2 juga dapat diketahui adanya pergeseran pada puncak-puncak pola difraksi. Pergeseran puncak-puncak ZnO ini membuktikan bahwa telah terjadi perubahan pada parameter kisi akibat penggabungan ion Mn sebagai *dopant* pada unit sel ZnO sebagai *host* [42]. Untuk dapat mengetahui dan melakukan diskusi lebih lanjut mengenai parameter kisi dari semua sampel variasi konsentrasi *dopant*, dilakukan analisa dengan metode analisis *Rietveld* menggunakan perangkat lunak MAUD.

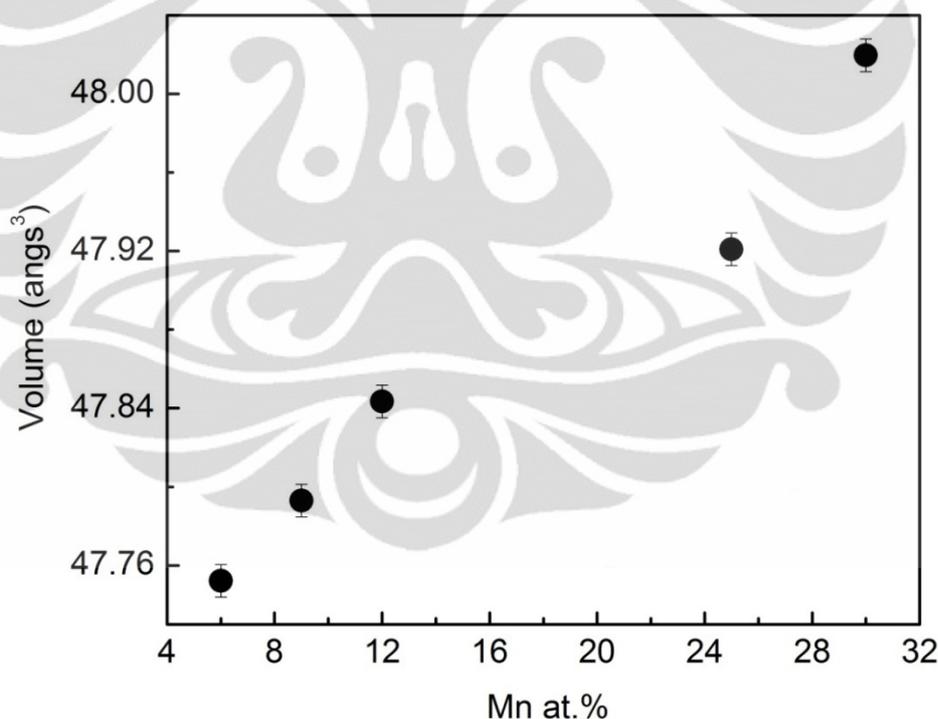
Pengaruh konsentrasi atom *dopant* terhadap parameter kisi yang terbentuk pada sampel Mn *doped* ZnO ditunjukkan oleh gambar 3.a. Pada gambar tersebut, dapat diketahui baik panjang kisi a maupun c meningkat secara linear seiring bertambahnya konsentrasi atom *dopant*.



Gambar 3.a. Pengaruh konsentrasi atom *dopant* terhadap parameter kisi a dan c pada sampel Mn *doped* ZnO hasil analisis *Rietveld* menggunakan perangkat lunak MAUD.

Nilai dari parameter kisi ini dipengaruhi oleh radius ionik dari atom Zn sebagai *host* dan radius ionik atom Mn sebagai *dopant*. Ketika radius ionik dari ion Zn^{2+} yaitu sebesar 0.74 \AA (bilangan koordinasi BK=6), lebih kecil dari radius ionik Mn^{2+} sebesar 0.80 \AA (BK=6) dan lebih besar dari radius ionik Mn^{3+} yaitu sebesar 0.66 \AA (BK=6), maka parameter kisi yang dihasilkan pun akan semakin meningkat seiring bertambahnya konsentrasi *dopant*. Hal ini menunjukkan bahwa Mn^{2+} menggantikan posisi Zn^{2+} pada bidang kristalografi [42].

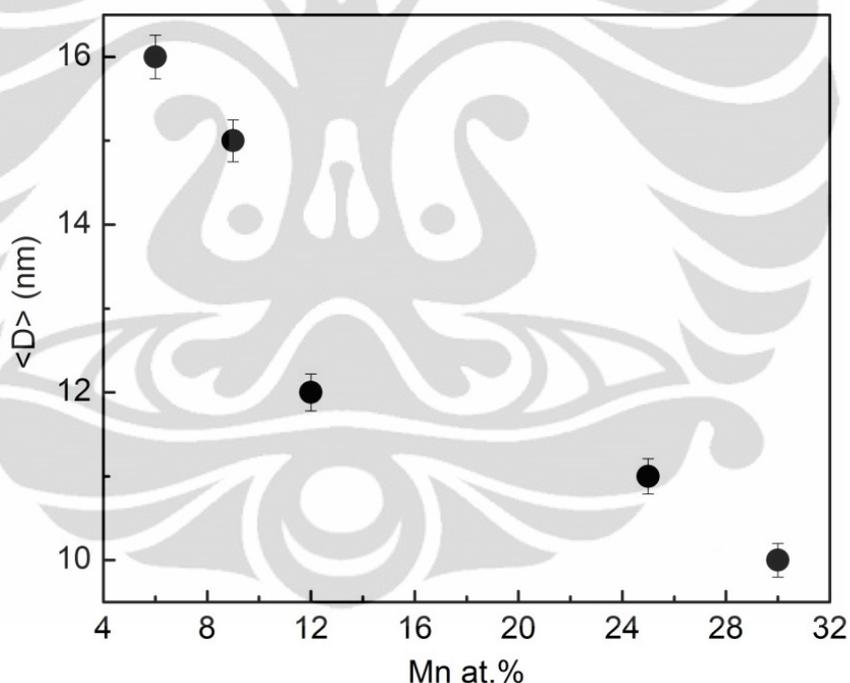
Selain kedua panjang kisi dari struktur hexagonal tersebut, diketahui pula volume unit sel dari masing-masing sampel. Pada gambar 3.b dapat dilihat bahwa seiring bertambahnya konsentrasi Mn atom sebagai *dopant*, nilai volume unit sel yang didapatkan melalui perhitungan dari masing-masing sampel juga meningkat.



Gambar 3.b Plot perhitungan volume sel dari Mn *doped* ZnO nanopartikel terhadap konsentrasi Mn *dopant*.

Pola yang didapatkan pada penelitian ini sama dengan pola volume unit sel yang didapatkan oleh G. Lawes dkk [53]. Nilai volume unit sel dari masing-masing sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$ bulk miliknya mengalami peningkatan hingga konsentrasi Mn sebesar 0.08, namun ketika konsentrasi atom Mn ditambahkan hingga mencapai 0.15, nilai volume unit sel dari sampel menurun. Hal ini dipengaruhi oleh solubilitas dari Mn^{2+} ketika menempati kisi ZnO.

Selain beberapa pembahasan diatas, pada gambar 2 dapat dilihat pula bahwa dengan bertambahnya konsentrasi Mn sebagai atom *dopant*, terjadi penurunan pada besar intensitas difraksi dari masing-masing sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel yang disintesa dengan metode kopresipitasi



Gambar 3.c. Plot hasil analisa *grain size* sampel Mn *doped* ZnO terhadap variasi konsentrasi atom *dopant*.

Tabel 1. Rasio Mn/Zn, Mn at.%, parameter kisi a=b dan c, volume cell, ukuran rata-rata kristal <D>, dan strain η dari masing-masing sampel Mn doped ZnO nanopartikel.

[Mn/Zn]	Mn at.%	a=b (Å)	c (Å)	Volume cell (Å ³)	<D> (nm)	Strain η
0.03	6	3.2519	5.2142	47.7521	16	0.0324
0.06	9	3.2532	5.2145	47.7931	15	0.0382
0.1	12	3.2546	5.2155	47.8434	12	0.0399
0.2	25	3.2568	5.2169	47.9209	11	0.0405
0.3	30	3.2599	5.2177	48.0196	10	0.0427

Berbeda dengan besar intensitas yang semakin menurun, penambahan konsentrasi Mn *dopant* mengakibatkan lebar FWHM, yang merupakan lebar maksimum dari setengah puncak difraksi tertinggi yaitu pada $2\theta=36.5^{\circ}$, dari masing-masing sampel bertambah. Sama halnya pada pembahasan mengenai fase dari sampel, nilai intensitas dan FWHM, dari masing-masing sampel juga digunakan untuk menentukan ukuran rata-rata kristalite (*crystallite size D*). Penentuan dilakukan menggunakan Debye-Scherrer formula dengan metode pendekatan *X-Ray line broadening* [54]. Adapun formula yang digunakan yaitu $D = 0.9\lambda/(B \cdot \cos \theta)$, dimana λ merepresentasikan panjang gelombang radiasi sinar X, B adalah nilai FWHM (*Full Width at Half Maximum*) dan θ adalah sudut difraksi. Dari kurva yang ditampilkan pada gambar 2 dan gambar 3.a diketahui bahwa pelebaran pada FWHM seiring dengan penambahan konsentrasi *dopant* menyebabkan ukuran rata-rata kristalite (*crystallite size*) semakin menurun.

Pada pola difraksi sinar X kelima sampel Mn *doped* ZnO yang ditunjukkan pada gambar 2, dapat diketahui pula bahwa puncak-puncak difraksi yang teramati dari masing-masing sampel bergeser ke arah sudut yang lebih kecil. Pergeseran puncak ini juga dapat terjadi akibat pengaruh *strain* pada unit sel ketika ion *dopant* bergabung pada kisi periodik ZnO [42]. Dari perhitungan yang telah diplot pada gambar 1.b dapat diketahui ketika nilai *grain size* semakin

menurun seiring kenaikan konsentrasi Mn sebagai *dopant*, maka nilai *strain* yang dihasilkan pada masing-masing sampel akan semakin besar.

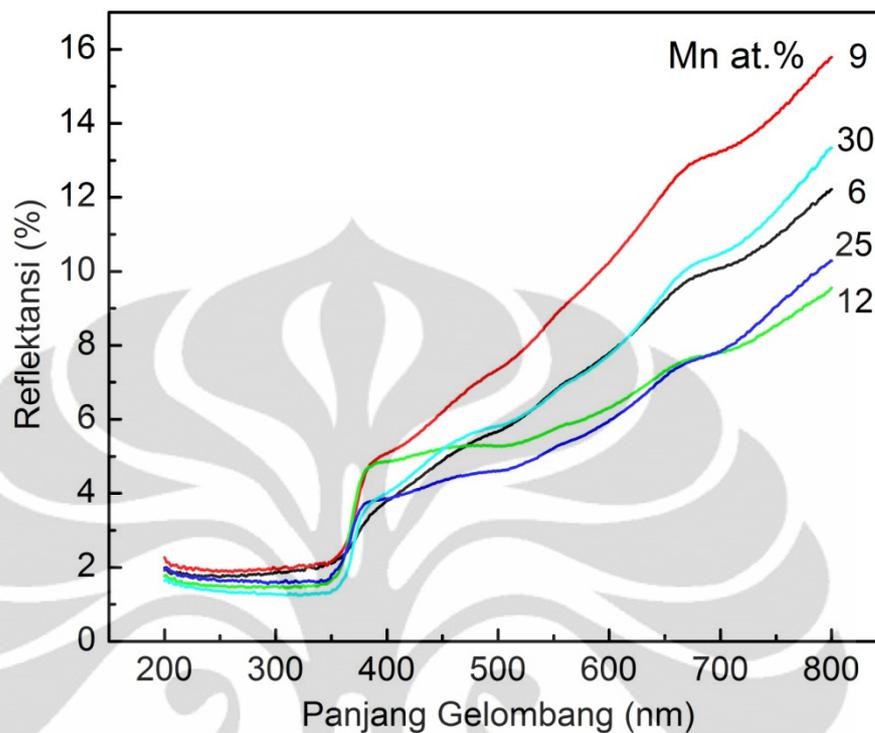
Penelitian mengenai pengaruh perubahan konsentrasi *dopant* terhadap struktur Mn *doped* ZnO nanopartikel juga dilakukan oleh J. Luo dkk [50]. Metode *combustion* merupakan cara pembuatan sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel yang dipilih oleh Luo dkk [50]. Pada penelitiannya, Luo dkk [50] memvariasikan konsentrasi Mn sebagai *dopant* sebanyak 6 konsentrasi yaitu untuk $x=0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.08, 0.1$. Pola XRD sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$ partikel menunjukkan puncak-puncak difraksi yang berhubungan dengan struktur ZnO wurtzite. Tidak ada fase tambahan yang teramati pada sampel sampai konsentrasi Mn *dopant* 10%. Pada pola XRD yang terdapat pada publikasi Luo dkk [50] teramati bahwa puncak-puncak difraksi semakin lebar dengan kenaikan x , yang mana berkaitan dengan penurunan ukuran rata-rata kristal (*crystalline size*). Nilai parameter kisi a dan c yang didapatkan juga menunjukkan kenaikan secara linier seiring dengan bertambahnya konsentrasi *dopant*. Hasil ini sama dengan hasil yang didapatkan dalam penelitian ini, meskipun penelitian ini menggunakan metode sintesa yang berbeda yaitu metode kimia basah (kopresipitasi).

Metode sintesa yang sama dengan Luo juga dilakukan oleh peneliti lain, yaitu L.B. Duan dkk [21]. Pada publikasi hasilnya, Duan dkk [21] memberitahukan adanya fase tambahan, yang teridentifikasi sebagai fase $ZnMn_2O_4$ pada sampel Mn *doped* ZnO dengan konsentrasi Mn *dopant* $x=0.3, 0.035, \text{ dan } 0.4$. Sedangkan untuk sampel yang memiliki konsentrasi *dopant* dibawah 0.3, yaitu sebesar $0.01 \leq x \leq 0.25$, hanya menunjukkan struktur ZnO wurtzite. Selain pembahasan tersebut, Duan dkk [21] juga mendapati bahwa parameter kisi a dan c pada sampel Mn *doped* ZnO miliknya tersebut, meningkat secara linear sampai konsentrasi Mn sebesar 0.25, mengindikasikan ion Mn^{2+} tersubstitusi pada posisi Zn^{2+} secara homogen. Selanjutnya, pengaruh bertambahnya konsentrasi Mn *dopant* juga menyebabkan kenaikan pada volume unit sel masing-masing sampel. Dari beberapa pembahasan diatas, dapat diketahui bahwa hasil pada penelitian ini juga menunjukkan kesamaan dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh Duan dkk [21].

Penelitian mengenai struktur dan parameter kisi pada Mn *doped* ZnO nanopartikel juga dilakukan oleh peneliti G.J. Huang dkk [42]. Pada penelitiannya, Huang dkk [42] menggunakan proses sol-gel pada temperatur ruang untuk menghasilkan sampel ZnMnO. Proses dimulai dengan mencampurkan larutan tetramethylammonium hidroksida dengan $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / (1-x)\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Proses ini dilakukan sambil melakukan pengadukan secara konstan. Selanjutnya, dilakukan sonifikasi. Setelah larutan tersebut berubah menjadi endapan, dilakukan pencucian dengan etanol. Nanokristal tersebut kemudian dipanaskan pada temperatur 200°C selama 30 menit dibawah atmosfer nitrogen. Selanjutnya, bubuk yang didapatkan dilakukan proses *annealing* pada temperatur 500°C selama 30 menit pada atmosfer udara bebas. Pembuatan sampel dilakukan sebanyak 3 konsentrasi Mn *dopant* yaitu 0.002, 0.02, dan 0.05. Dari hasil karakterisasi XRD didapatkan pola difraksi dari ketiga sampel. Adapun pola difraksi yang teramati menunjukkan ketiga sampel memiliki struktur wurtzite dengan puncak-puncak yang berhubungan dengan ZnO. Pergeseran puncak terjadi kearah sudut yang lebih kecil seiring bertambahnya konsentrasi *dopant*, yang mengindikasikan efek dari bergabungnya Mn pada kisi ZnO. Baik panjang kisi a maupun c juga menunjukkan peningkatan secara linear akibat pengaruh konsentrasi *dopant* pada sampel.

Sifat optik dari sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel dikarakterisasi dengan menggunakan UV-Vis spectrophotometer Shimadzu UV-2450. Spektrum reflektansi UV-Visible diukur pada temperatur ruang pada jangkauan panjang gelombang 200 – 800 nm. Secara umum, pengukuran spektroskopi UV-Visible dilakukan untuk mengkonfirmasi pola dari sampel yang berhubungan dengan transisi inter-atomik pada atom *dopant* sebagai logam transisi divalent. Gambar 4 menunjukkan spektrum reflektansi R (%) sebagai fungsi panjang gelombang dari sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel dengan 5 variasi konsentrasi *dopant*.

Nilai reflektansi yang rendah ini menunjukkan adanya absorbansi yang tinggi pada sampel berbentuk bubuk dalam rentang panjang gelombang ultraviolet dan cahaya tampak.

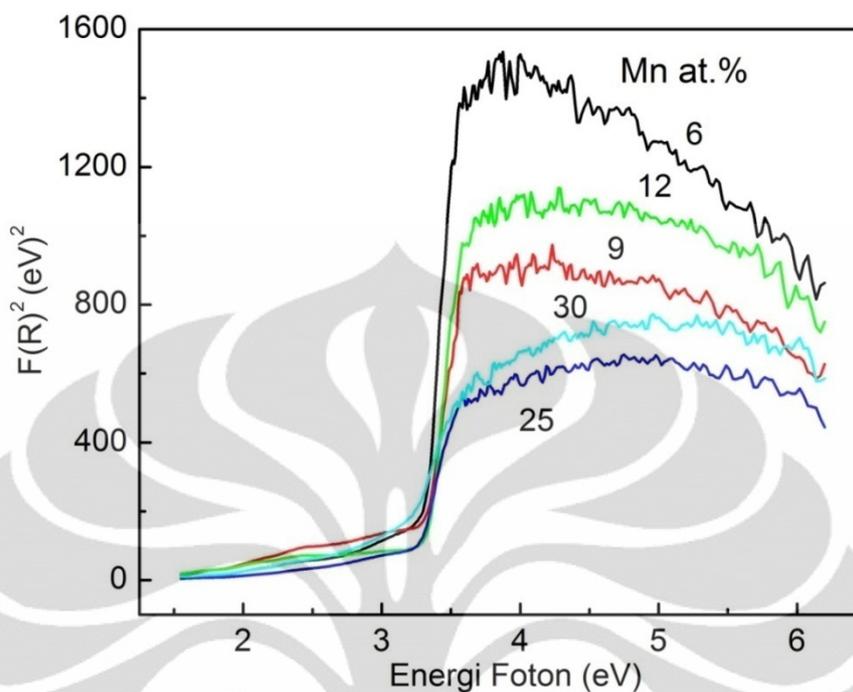


Gambar 4. Kurva spektrum reflektansi UV-Vis Mn *doped* ZnO nanopartikel dengan variasi konsentrasi atom *dopant*.

Gambar 4 juga menunjukkan adanya penurunan nilai reflektansi yang signifikan pada panjang gelombang sekitar 350 nm. Hal ini diindikasikan sebagai transisi elektronik dari elektron pada kulit 2p oksigen ke level 3d yang dimiliki Zn [74]. Adapula absorbansi pada rentang panjang gelombang antara 600 nm sampai 800 nm yang dikonfirmasi sebagai transisi d-d dari ion Mn^{2+} [75].

Selain untuk mengetahui nilai reflektansi akibat pengaruh konsentrasi *dopant*, pengukuran UV-Vis juga dapat digunakan untuk mengetahui nilai *energy gap* (E_g) dari sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel.

Energy gap (E_g) dari masing-masing sampel dapat dicari dengan merelasikan kurva reflektansi (R) yang diperoleh dengan fungsi Kubelka-Munk $F(R)$ pada persamaan dibawah : $F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$, dengan R merupakan nilai reflektansi dari sampel.



Gambar 5.a. Kurva $F(R)^2$ sebagai fungsi energi foton untuk *doped* ZnO nanopartikel dengan variasi konsentrasi Mn.

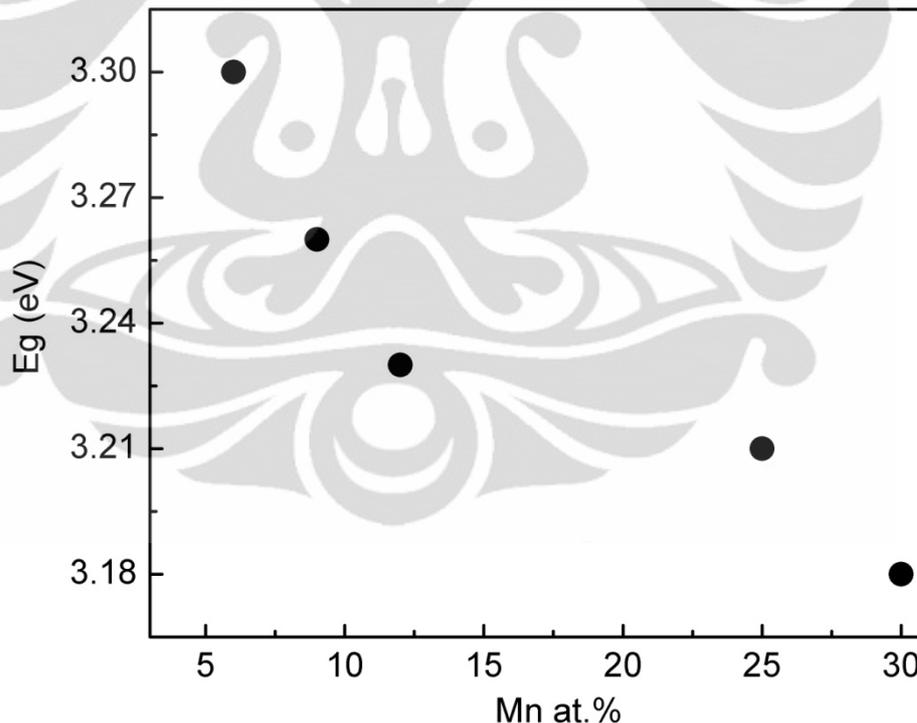
Penentuan nilai *energy gap* (E_g) ini dilakukan dengan mengekstrapolasi daerah linier dari kurva $F(R)^2$ vs $h\nu$ (eV) ketika $F(R)^2=0$. Kurva $F(R)^2$ sebagai fungsi energi foton untuk Mn *doped* ZnO nanopartikel ditunjukkan pada gambar 5.a.

Pengaruh konsentrasi atom *dopant* terhadap *energy gap* (E_g) yang dihasilkan pada sampel Mn *doped* ZnO ditunjukkan oleh gambar 5.b. Dari gambar tersebut, dapat diketahui bahwa nilai *energy gap* (E_g) dari masing-masing sampel menurun dari 3.30 eV sampai 3.18 eV seiring dengan meningkatnya konsentrasi Mn sebagai atom *dopant*. Dari relasi antara gambar 4 dan gambar 5.b dapat diketahui bahwa dengan meningkatnya konsentrasi Mn *dopant*, nilai *energy gap* (E_g) bergeser ke arah frekuensi merah. Pergeseran nilai pita energi seiring dengan peningkatan konsentrasi Mn *dopant* dijelaskan sebagai interaksi *exchange* sp-d yang kuat antara pembawa muatan (elektron pita) yang berada disekitar kulit sp

dengan elektron yang terlokalisasi pada kulit d dari atom *dopant*, yaitu Mn, sebagai hasil dari bergabungnya ion Mn pada posisi Zn di kisi ZnO [78].

Hal yang sama juga dilaporkan oleh J.Mera dkk [13]. Nilai *energy gap* (E_g) yang ditemukan pada sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$ lapisan tipis *multilayers* miliknya menurun dari 3.30 eV sampai 3.18 eV dengan bertambahnya konsentrasi Mn.

Pembahasan mengenai penyebab penurunan *energy gap* juga dilakukan oleh Mera dkk [13] pada publikasi yang sama pada tahun 2010. Meninjau dari publikasi yang sama oleh Mera dkk [13] mengenai sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$ lapisan tipis *multilayers*, dijelaskan pula bahwa pengurangan derajat kristallinitas akibat pengaruh kehadiran fase tambahan pada pola XRD sampel juga berkemungkinan mengurangi nilai *energy gap* [13].



Gambar 5.b. Plot hasil analisa pita energi (E_g) Mn doped ZnO nanopartikel terhadap variasi konsentrasi atom *dopant*.

Analisis ini didasarkan pada studi literatur terhadap penelitian sebelumnya oleh Srikant dan Clarke yang dipublikasikan di tahun 1997 [55]. Kedua peneliti tersebut mengaitkan fenomena penurunan *energy gap* dengan variasi hasil potensial elektrostatik akibat pengaruh medan listrik pada *grain boundaries* yang mungkin menyebabkan adanya transisi optik antara titik tertinggi pada pita valensi dan titik terendah pada pita konduksi, dengan demikian juga mengubah absorpsi optik [55].

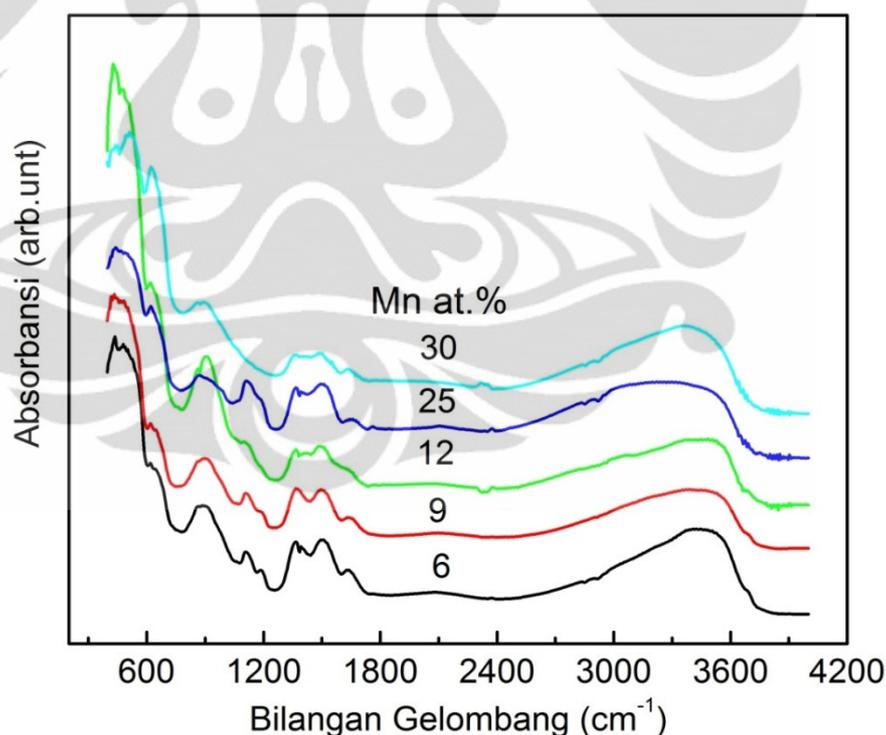
Studi mengenai sifat optik dari Mn *doped* ZnO nanopartikel juga telah dilakukan oleh beberapa peneliti sebelumnya. Fukumura dkk [56] merupakan salah satu pionernya. Paper miliknya mengenai studi optikal telah dipublikasikan pada tahun 1999. Untuk mendapatkan sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$ films, Fukumura dkk [56] menggunakan metode *pulsed-laser deposition*. Berbeda dengan hasil penelitian ini, Fukumura dkk [56] menemukan hasil bahwa nilai absorbansi dari sampel bergeser ke arah energi yang lebih besar seiring kenaikan konsentrasi Mn *dopant*. Selanjutnya, Fukumura dkk [56] juga menemukan bahwa seiring kenaikan konsentrasi Mn *dopant*, nilai *energy gap* (E_g) meningkat secara linear. Hal ini dijelaskan sebagai distorsi kisi yang besar pada $Zn_{1-x}Mn_xO$ yang berkontribusi pada kekuatan osilasi yang besar dari transisi spin d-d yang dilarang. Tetapi, absorpsi lebih menempati rentang energi yang besar daripada suatu puncak yang diskrit. Oleh karena itu, absorpsi ini mengubah pergantian transisi antara level ionisasi donor dan atau akseptor pada ion Mn dan pita kontinu [56].

Hal yang sama dengan penelitian Fukumura dkk [56] juga ditemukan oleh peneliti Tiwari dkk [20]. Pada penelitiannya, Tiwari dkk [20] juga menggunakan metode *pulsed-laser deposition* untuk mendapatkan Mn *doped* ZnO *films* dengan variasi Mn *dopant* sebanyak 5 konsentrasi ($0.01 \leq x \leq 0.25$).

Peneliti lain yang mempelajari sifat optik dari sampel Mn *doped* ZnO *thin films* adalah Cheng dkk [17]. Pada penelitiannya, Cheng dkk [17] mendapati spektrum absorpsi dari sampel miliknya bergeser ke arah panjang gelombang rendah atau frekuensi biru. Selanjutnya, nilai pita energi (E_g) dari sampel

$\text{Zn}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{O}$ film miliknya, yaitu 3.31 eV, lebih besar dari nilai pita energi (E_g) ZnO *thin film* yaitu 3.25 eV .

Spektrum absorpsi dan vibrasi molekul dari sampel *Mn doped ZnO* nanopartikel dapat dipelajari melalui spektroskopi Fourier Transform Infra-Red (FTIR). Karakterisasi infamerah pada penelitian ini dilakukan dengan bantuan Shimadzu IR Prestige-21 spectrophotometer. Pengukuran sampel dilakukan pada temperatur ruang dalam jangkauan bilangan gelombang 400 – 4000 cm^{-1} . Gambar 6 menunjukkan spektrum absorpsi dari sampel *Mn doped ZnO* nanopartikel dengan 5 variasi konsentrasi atom *dopant*. Untuk dapat mengidentifikasi mode vibrasi atom-atom yang terdapat sampel, hasil dari kurva absorpsi inframerah kemudian didekati dengan metode dekonvolusi fungsi Gaussian setelah dilakukan koreksi *baseline* dengan bantuan perangkat lunak PeakFit v4.12



Gambar 6. Kurva absorbansi Fourier Transform Infrared (FT-IR) dari sampel *Mn doped ZnO* nanopartikel.

Berdasarkan literatur dari penelitian S.Banerjee dkk [35] yang berkaitan dengan vibrasi molekul pada Mn *doped* ZnO, diketahui bahwa mode *stretching* antara logam transisi (Zn, Mn) dengan O teramati pada bilangan gelombang dibawah 500 cm^{-1} . Yang dkk [57] juga mendiskusikan adanya mode vibrasi pada 522 cm^{-1} yang berhubungan dengan penambahan atom Mn sebagai *dopant*. Karena radius ionik dari ion Mn^{2+} yaitu sebesar 0.80 \AA , lebih besar dari radius ionik Zn^{2+} sebesar 0.74 \AA , maka kecacatan pada kisi mulai diperkenalkan ketika ion Mn^{2+} menempati posisi Zn [57].

Dari hasil dekonvolusi spektrum absorpsi sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel yang disintesa dengan metode kopresipitasi pada penelitian kali ini dapat diketahui bahwa puncak vibrasi terjadi pada bilangan gelombang 525 cm^{-1} . Mode vibrasi ini diidentifikasi berkaitan dengan *stretching* antara Zn dengan O. Ketika mode *stretching* Zn-O pada *undoped* ZnO terjadi pada 500 cm^{-1} dan pada Mn *doped* ZnO bergeser menjadi 525 cm^{-1} , hal ini menunjukkan bahwa dengan adanya atom *dopant*, dalam penelitian ini adalah mangan, maka mode *stretching* antara logam trasisi dengan O bergeser kearah bilangan gelombang yang lebih besar. Selain pada bilangan gelombang 525 cm^{-1} , mode vibrasi yang berkaitan dengan formasi ZnO teramati pada rentang $1400 - 1500\text{ cm}^{-1}$ [76].

Peneliti lain yang juga mempelajari mengenai vibrasi molekul adalah C.J.Cong dkk pada tahun 2006 [14]. Metode sintesa yang digunakan untuk mendapatkan nanopartikel pada penelitiannya adalah *rheological phase-reaction-precursor*. Cong dkk [14] menemukan adanya mode vibrasi pada puncak 524 cm^{-1} pada sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel miliknya. Mode vibrasi ini semakin melemah dengan bertambahnya temperatur kalsinasi. Pada publikasinya ini, Cong dkk [14] menduga bahawa pelemahan mode vibrasi yang terjadi berhubungan dengan penurunan penempatan Mn^{2+} pada posisi Zn^{2+} . Selain itu, Cong dkk [14] juga mengaitkan adanya formasi ZnMnO_3 akibat impuritas pada sampel miliknya sebagai salah satu hal yang mempengaruhi pelemahan mode vibrasi tersebut.

Mode vibrasi kedua yang teramati pada sampel yaitu pada bilangan gelombang 614 cm^{-1} dan 674 cm^{-1} yang secara berturut-turut berkaitan dengan *bending* dan *stretching* Mn-O [76]. Kehadiran mode vibrasi ini juga

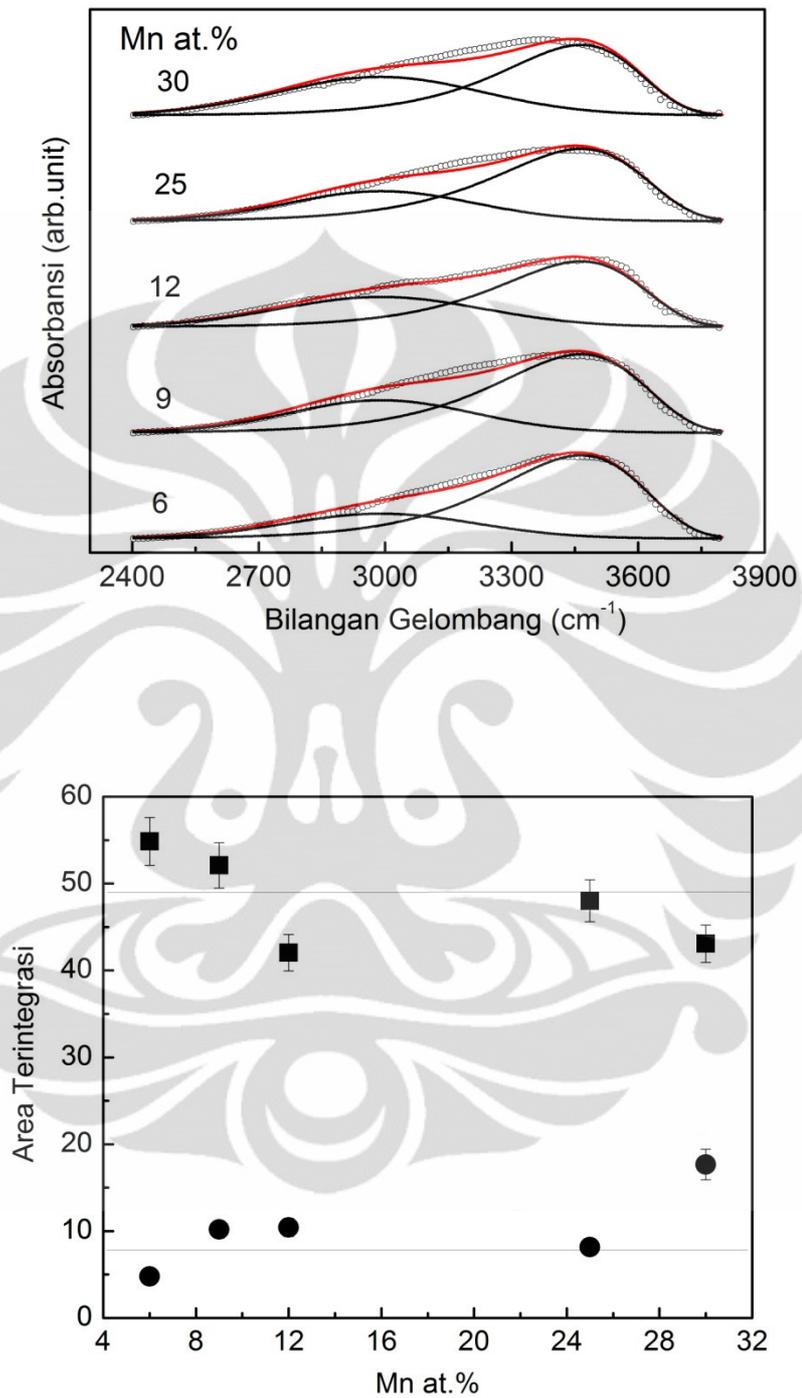
Universitas Indonesia

mengkonfirmasi adanya ion mangan dalam sampel. Wang dkk [58] juga melaporkan adanya mode vibrasi yang terjadi pada 663 cm^{-1} akibat pengaruh fase ZnMn_2O_4 pada sampel ZnO miliknya. Pada publikasi yang sama, hasil penelitian Cong dkk [14] juga menunjukkan adanya mode vibrasi pada rentang $650\text{--}665\text{ cm}^{-1}$. Mode vibrasi yang teramati semakin kuat dengan bertambahnya temperatur kalsinasi.

Selanjutnya, dua puncak absorpsi lain yang teramati pada sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel pada penelitian ini adalah pada bilangan gelombang 1390 cm^{-1} yang berhubungan dengan mode *stretching* grup carboxyl simetrik dan pada bilangan gelombang 1636 cm^{-1} yang berhubungan dengan mode *stretching* grup carboxyl asimetrik. Selain Cong dkk [14], peneliti Senthilkumaar dkk [51] juga menganalisis mode vibrasi pada sampel Mn *doped* ZnO nanopowders miliknya dengan spektroskopi FTIR. Pada penelitiannya, yang juga telah dipublikasikan di tahun 2008, Senthilkumaar dkk [51] mendapati 2 puncak absorpsi utama pada bilangan gelombang 1650 cm^{-1} dan 1400 cm^{-1} , yang secara berturut-turut berhubungan dengan mode *stretching* asimetrik dan simetrik grup carboxyl (C = O).

Puncak absorpsi yang besar juga teramati pada sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel dengan metode sintesa kopresipitasi terdapat pada rentang bilangan gelombang $2400\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$. Mode vibrasi yang teramati pada rentang bilangan gelombang tersebut diidentifikasi sebagai mode *stretching* O-H pada 3464 cm^{-1} dan mode *stretching* C-H pada 2990 cm^{-1} . Mode *stretching* C-H yang teramati diduga berasal dari pemakaian etanol pada saat pencucian endapan.

Peneliti lain yang juga mendapati adanya puncak absorpsi yang lebar pada sampel Mn *doped* ZnO nanopowders pada rentang bilangan gelombang yang sama adalah Senthilkumaar dkk [51]. Pada penelitiannya, Senthilkumaar dkk [51] mendapati puncak pada bilangan gelombang 3200 dan 2550 cm^{-1} yang berkaitan dengan *stretching* O – H, serta pada bilangan gelombang 2900 cm^{-1} yang berkaitan dengan *stretching* C – H. Selain itu, Senthilkumaar dkk [51] juga mendapati puncak absorpsi pada bilangan gelombang 2300 dan 2400 cm^{-1} . Kedua puncak ini diidentifikasi sebagai molekul CO_2 pada udara.



Gambar 7. Plot hasil dekonvolusi mode vibrasi pada rentang bilangan gelombang 2400-3800 cm^{-1} dan nilai area yang terintegrasi pada masing-masing puncak hasil dekonvolusi dari sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel dengan bantuan perangkat lunak PeakFit v4.12.

Tabel 2. Nilai area yang terintegrasi dari masing-masing sampel Mn doped ZnO nanopartikel.

Mn at. %	Area Terintegrasi	
	Stretching C-H	Stretching O-H
6	4.77	54.86
9	10.19	52.09
12	10.43	42.05
25	8.17	48.02
30	17.66	43.08

Pada publikasinya ini, Senthilkumaar dkk [51] juga menunjukkan adanya pengurangan intensitas puncak *carboxyl* grup dan C – H grup pada sampel miliknya yang diakibatkan proses *annealing*.

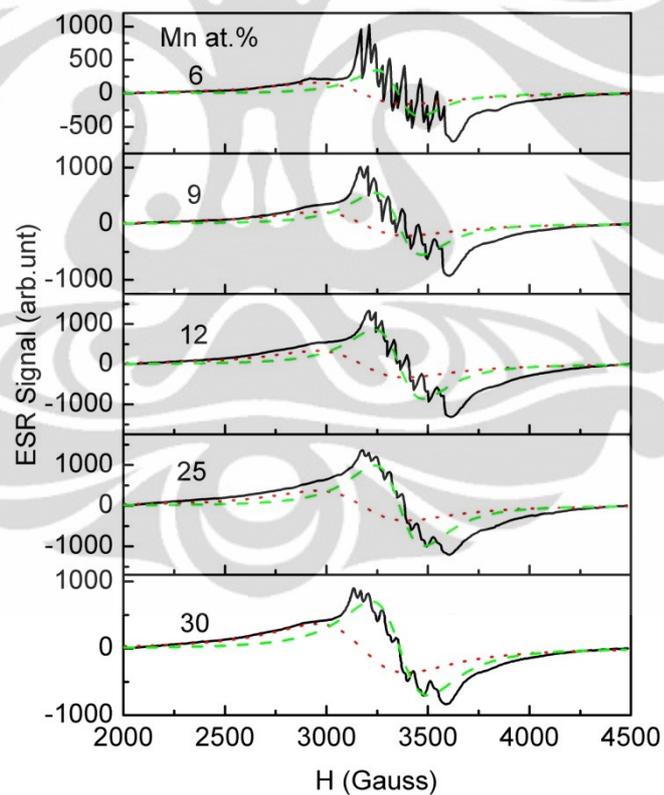
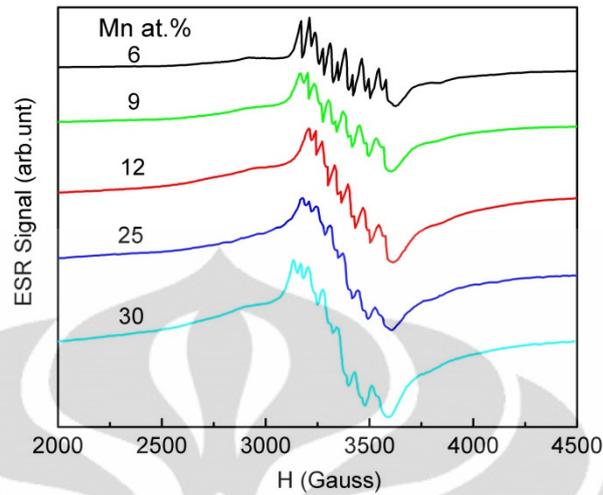
Gambar 7 menunjukkan dekonvolusi mode vibrasi pada rentang bilangan gelombang 2400-3800 cm^{-1} dan nilai area yang terintegrasi pada masing-masing puncak hasil dekonvolusi tersebut. Nilai dari area yang terintegrasi merupakan jumlah mode-mode vibrasi pada suatu bilangan gelombang suatu sampel ω , juga dapat dihitung dengan mencari nilai luas kurva absorpsi dengan persamaan $I = \int \alpha(\omega) d\omega$.

Pembahasan selanjutnya adalah mengenai spektrum ESR dari sampel Mn doped ZnO nanopartikel variasi konsentrasi *dopant* yang ditunjukkan oleh gambar 8. Karakterisasi ESR (*Elektron Spin Resonance*) pada kelima sampel dilakukan untuk mengetahui jumlah elektron tak berpasangan dari sampel. Selain itu, kita juga dapat mengetahui keadaan oksidasi yang terbentuk dari sampel Mn doped ZnO dengan metode sintesa kopresipitasi, yang diduga berkontribusi pada sifat magnetiknya. Keadaan oksida dari masing-masing ion *dopant* yang berada pada sampel dapat diidentifikasi dengan membedakan jumlah *fine transition* dan nilai g (g -value). Melalui spektroskopi ESR, kita juga dapat mempelajari ion-ion Mn^{2+} yang terisolasi (*cluster*) pada sampel, yang dimungkinkan berhubungan dengan pembentukan sifat ferromagnetik pada temperatur ruang. Pemilihan karakterisasi ini dikarenakan ESR merupakan metode yang sangat sensitif untuk mendeteksi

ferromagnetik *ordering*. Pengukuran EPR dilakukan dengan cara memeriksa struktur atomik dari keadaan dasar ion Mn^{2+} pada ZnO. Ada 3 tipe dari ion Mn yang berhubungan dengan spektrum ESR yang dapat dibedakan yaitu Mn^{2+} yang berada pada posisi substitusional dari posisi kisi kation pada inti kristal, Mn^{2+} yang berada dekat dengan permukaan crystal dan Mn cluster [59]. Pada penelitian ini juga akan dibahas mengenai pengaruh penambahan konsentrasi Mn sebagai *dopant* terhadap perubahan posisi sinyal (*line position*), intensitas sinyal yang terintegrasi (*integrated intensity*) dan lebar sinyal (*line width ΔH_{pp}*) dari pengukuran ESR yang digunakan untuk mendapatkan informasi mengenai magnetik *ordering* pada sejumlah molekular bimetal pada material ferromagnetik [60]. Konsentrasi dari jumlah spin yang berkontribusi pada pembentuk kedua sinyal dapat diketahui dengan melihat nilai *double* integrasi hasil pencocokan spektrum ESR dari sampel Mn *doped* ZnO [22, 61].

Untuk mengetahui beberapa hal yang telah disebutkan diatas, maka diperlukan suatu analisa lebih lanjut terhadap spektrum ESR yang terbentuk dari sampel. Pada penelitian kali ini, analisa dilakukan dengan bantuan perangkat lunak PeakFit. Sama halnya dengan kurva absorbansi inframerah, spektrum ESR juga dilakukan dekonvolusi. Hasil dekonvolusi menunjukkan bahwa spektrum yang besar tersebut terdiri dari dua sinyal kecil berbentuk Lorentzian.

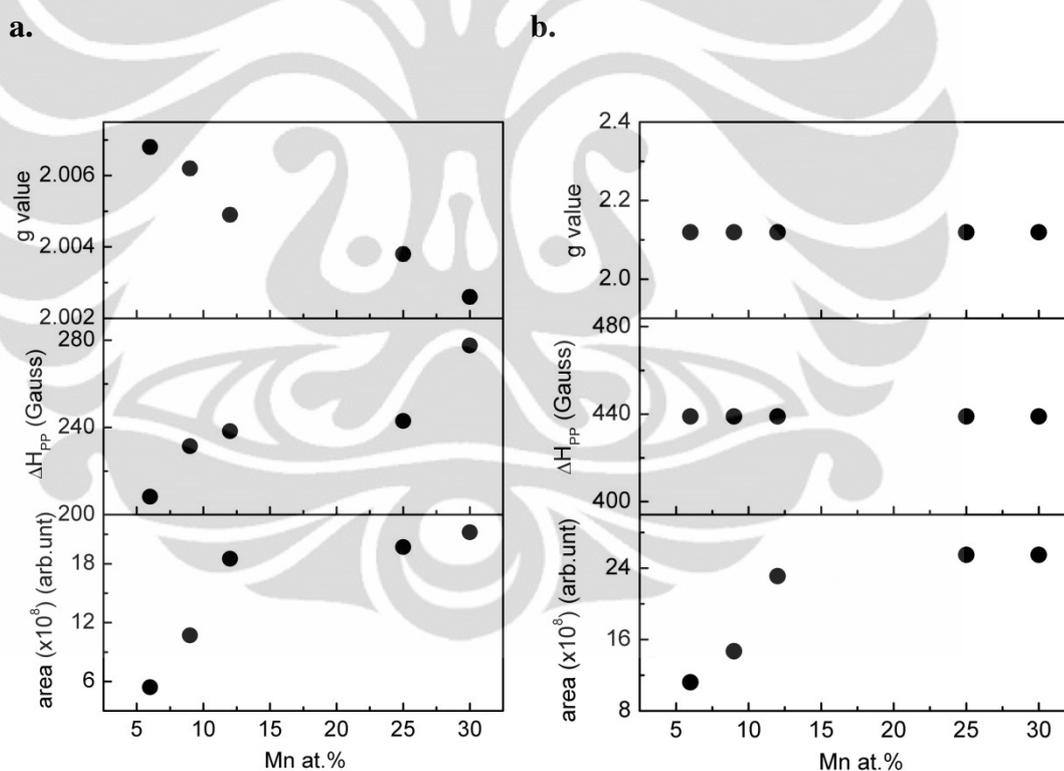
Dari gambar 8, kita dapat mengamati adanya *line splitting* yang berkaitan dengan 5 *fine structure* ($\Delta M_S = \pm 1$) yang diekspektasi mempunyai $S = 5/2$ untuk ion Mn^{2+} pada kisi ZnO [23]. Dengan adanya medan magnet, degenerasi level dapat hilang dan transisi kelima *fine structure* mungkin terjadi. Masing-masing transisi *fine structure* akan membagi menjadi 6 komponen *hyperfine* yang berkaitan dengan *coupling hyperfine* pada ion Mn. Keenam transisi tersebut adalah $5/2 \leftrightarrow 3/2$, $3/2 \leftrightarrow 1/2$, $1/2 \leftrightarrow -1/2$, $-1/2 \leftrightarrow -3/2$, $-3/2 \leftrightarrow -5/2$ [77]. Adanya *hyperfine splitting* ini diindikasikan sebagai ion Mn^{2+} yang terisolasi pada matrik ZnO [64, 77, 81].



Gambar 8. Kurva spektrum Electron Spin Resonance (ESR) dari sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel dengan variasi konsentrasi atom *dopant* dan hasil dekonvolusi Spektrum ESR dari sampel menggunakan perangkat lunak PeakFit

Pada kelima sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel dengan konsentrasi Mn *dopant*, berturut-turut, sebesar 6, 9, 12, 25, dan 30 atomik persen menunjukkan lebar *peak to peak* dari *hyperfine splitting* tersebut mengalami penurunan akibat penambahan konsentrasi *dopant*. Hal ini berkaitan dengan penurunan interaksi *exchange* yang terdeteksi pada sinyal ESR [23]. Sedangkan intensitas sinyal *hyperfine splitting* yang terbentuk juga menunjukkan penurunan, yang menunjukkan penurunan jumlah interaksi *exchange* antar ion Mn^{2+} .

Dari analisa hasil dekonvolusi kedua sinyal dapat diketahui posisi sinyal yang direpresentasikan sebagai nilai *g* dan intensitas sinyal yang merepresentasikan jumlah elektron tak berpasangan yang dimungkinkan berkontribusi dalam pembentukan sifat ferromagnetik pada sampel.



Gambar 9. Plot hasil analisa nilai *g*, *peak to peak* (H_{PP}) dan intensitas terintegrasi (*area*) dari sampel Mn *doped* ZnO terhadap variasi konsentrasi *dopant*, a. untuk sinyal pertama dan b. untuk sinyal kedua

Tabel 3. Nilai g, ΔH_{PP} , dan area terintegrasi dari spektrum ESR

Sample	at. %	Signal 1			Signal 2		
		g value	ΔH_{PP}	Area ($\times 10^6$)	g value	ΔH_{PP}	Area ($\times 10^6$)
Mn doped ZnO	6	2.0068	208.20	54.1	2.1195	438.89	112
	9	2.0062	231.42	107	2.1195	438.89	147
	12	2.0049	238.31	185	2.1195	438.89	231
	25	2.0038	242.95	197	2.1195	438.89	255
	30	2.0026	277.60	212	2.1195	438.89	255

Dari hasil dekonvolusi, kita mengetahui bahwa spektrum ESR dari sampel nanokristalin ZnMnO memiliki 2 sinyal, yang satu diantaranya adalah sebuah sinyal yang terbentuk pada medan magnet tinggi yaitu dengan nilai g sekitar 2.0068. Nilai g ini diinterpretasi sebagai keadaan paramagnetik dari ion Mn^{2+} pada temperatur ruang dalam bentuk *hyperfine* spektrum [62]. Dari hasil dekonvolusi tersebut juga dapat diketahui bahwa seiring bertambahnya Mn *dopant*, semakin meningkat pula nilai H_{PP} dan intensitas sinyal ini, yang menunjukkan semakin berpengaruhnya keadaan paramagnetik dari sampel. Hal ini dikaitkan pada hasil pengukuran magnetisasi yang dibahas pada bagian selanjutnya.

Peneliti lain yang juga mendapati hasil yang serupa untuk sampel miliknya yaitu Vidya Sagar dkk [62]. Vidya dkk [62] mendapatkan nilai g dalam pola interaksi Zeeman pada sampel miliknya yaitu sebesar 2.0071. Pada publikasi yang sama, Vidya dkk [62] menyebutkan bahwa untuk studi $Zn_{1-x}Mn_xO$ dengan variasi konsentrasi menunjukkan bahwa densitas terintegrasi dari sinyal tersebut mengalami kenaikan secara linear dengan perubahan konsentrasi Mn.

Adapun sebuah kedua hasil dekonvolusi menunjukkan sebuah sinyal lebar pada medan magnet lebih rendah yang berkaitan dengan resonansi ferromagnetik (FMR) dari pasangan exchange ion Mn^{2+} dengan nilai g sebesar 2.1195. Dari hasil studi literatur, resonansi ferromagnetik ini berkaitan dengan

tipikal dari pasangan *exchange* dari ion Mn [60]. Tipikal pasangan *exchange* dari ion Mn juga dapat diamati pada kelompok II-VI nanokristal yang lain, dengan bertambahnya konsentrasi Mn. Pengamatan ini mengkonfirmasi bahwa Mn^{2+} mensubstitusi posisi dari ion Zn^{2+} [62]. Dengan analisa yang sama dengan sinyal pertama diketahui bahwa nilai g ini konstan untuk perubahan konsentrasi tetapi dengan intensitas sinyal yang cenderung bertambah.

Peneliti lain yang juga melakukan studi ESR adalah Cong dkk [14]. Untuk mendapatkan sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel, Cong dkk [14] menggunakan metode sintesa *rheological phase-reaction-precursor*. Pada penelitiannya ini, Cong dkk [14] melakukan variasi terhadap temperatur *annealing*. Kurva ESR yang didapatkan oleh Cong dkk [14] menunjukkan bahwa pada temperatur *annealing* 450-650⁰C, kurva ESR hanya memiliki satu sinyal besar tanpa adanya *hyperfine splitting*. Hal ini mengindikasikan bahwa ion Mn^{2+} yang bergabung pada posisi Zn dalam sampel Mn *doped* ZnO nanostruktur. Sedangkan, *6 line splitting* baru timbul ketika temperatur *annealing* menjadi lebih tinggi, yaitu 750⁰C dan 850⁰C. Berdasarkan studi literatur, Cong dkk [14] menduga hal ini sebagai adanya beberapa Mn pada permukaan ZnO.

Peneliti selanjutnya yang juga memfokuskan studi pada ESR spektroskopi adalah O.D Jayakumar dkk [67]. EPR Spektra dari sampel 2,2 at.% Mn *doped* ZnO tanpa AOT miliknya, menunjukkan 2 sinyal pada medan magnet yang rendah, sinyal pertama yang muncul pada medan magnetik sekitar 2200-2400 G. Sinyal ini diduga berhubungan dengan FMR sinyal yang timbul dari transisi domain ferromagnetik dalam keadaan dasar. Sedangkan, satu sinyal yang lain berkaitan dengan struktur *sextet hyperfine* dari ion Mn^{2+} yang mungkin tidak berpartisipasi dalam ordering ferromagnetik. Untuk sampel tanpa AOT, sinyal yang berhubungan dengan ion Mn^{2+} terlihat lebih dominan dibandingkan sampel yang mendapatkan perlakuan khusus yaitu dengan menambahkan AOT. Sedangkan sampel tanpa AOT memiliki intensitas sinyal FMR yang lebih lemah dibanding sampel dengan AOT. Usulan yang diberikan untuk menjelaskan hal ini adalah konsentrasi manganese yang relatif besar dalam sampel tanpa AOT, tidak berpartisipasi dalam ordering ferromagnetik dalam jangka yang panjang. Hal ini

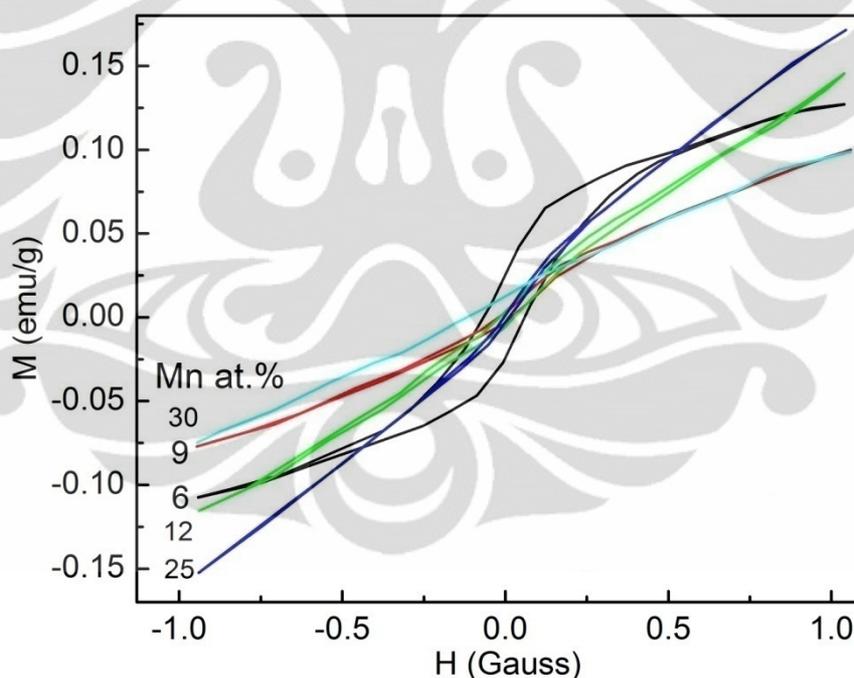
mungkin merupakan alasan dari pengamatan nilai magnetisasi yang kecil. Beberapa studi sebelumnya telah mendokumentasikan bahwa adanya surfaktan mengurangi tekanan *interfacial* antara ion *host* dan *dopant* [68]. Adanya surfaktan mungkin dapat mengurangi *clustering* dari ion *dopant*, yaitu ion Mn dan membuat sampel Mn *doped* ZnO menjadi lebih homogen. Hal ini juga dapat diartikan sebagai pengurangan interaksi *exchange* antiferromagnetik antar ion *dopant* yang bertetangga terdekat. Selain itu, hal ini dapat juga meningkatkan interaksi *exchange* ferromagnetik diantara ion *dopant* yang terpisah melalui media kecacatan pada kristal/ pembawa muatan dengan perlakuan penambahan surfaktan. Selain berkaitan dengan distribusi ion *dopant* yang menjadi lebih homogen, peningkatan ferromagnetik dapat berhubungan dengan penyatuan kecacatan pada *interface* antar kristalite.

Untuk mengetahui mengenai pengaruh penambahan konsentrasi Mn *dopant* pada sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel dengan metode sintesa kopresipitasi terhadap sifat magnet yang terbentuk, diperlukan karakterisasi VSM (*Vibrating Sampel Magnetometer*) pada sampel. Karakterisasi ini dilakukan pada temperatur ruang dengan jangkauan medan magnet luar yang diberikan antara 0 sampai 1 Gauss (G). Adapun kurva yang teramati dari hasil pengukuran VSM dari sampel $Zn_{(1-x)}Mn_xO$ nanopartikel dengan 5 variasi konsentrasi Mn *dopant*, merupakan kurva magnetisasi (M) versus medan magnet luar (H), yang ditunjukkan oleh gambar 11.

Dari gambar tersebut dapat teramati adanya loop hysteresis magnetik yang terbentuk pada hasil pengukuran sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel pada temperatur ruang (300 K) untuk konsentrasi rendah yaitu ketika konsentrasi Mn *dopant* sebesar 6, 9, 12, dan 25 atomik persen. Pada gambar yang sama juga terlihat adanya suatu pola yaitu ketika konsentrasi Mn *dopant* meningkat, lebar loop hysteresis magnetik yang terbentuk semakin kecil. Hal ini berarti semakin bertambahnya Mn *dopant*, sifat ferromagnetik dari sampel tersebut mengalami penurunan. Selain itu, hal lain yang juga dapat teramati dari kurva adalah perubahan pada bentuk loop yang menunjukkan adanya kontribusi dari komponen paramagnetik dari sample. Hal ini dapat diketahui karena ketika konsentrasi Mn

dopant pada sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel dinaikkan yaitu sebesar 30 atomik persen, kurva magnetisasi (M) terhadap medan magnetik luar yang diberikan (H) yang teramati mengalami kelinearan bentuk. Kurva yang linier ini mengindikasikan bahwa sampel berkonsentrasi 30 atomik persent Mn *dopant* tersebut memiliki sifat paramagnetik. Hasil ini berkaitan dengan hasil dekonvolusi sinyal ESR yang dijelaskan sebelumnya yaitu adanya peran keadaan paramagnetik ketika konsentrasi Mn semakin meningkat. Pola kurva magnetisasi yang sama juga dilaporkan oleh Sharma dkk [40] dan Abdel Hakeem dkk [9].

Selanjutnya, karena lebar loop hysteresis magnetik ini berkaitan dengan komponen magnetik, maka dilakukan pembahasan mengenai nilai remanent dan koersivitas yang didapatkan.



Gambar 10 . Kurva Magnetisasi sebagai fungsi medan magnet (magnetik hysteresis loops) dari sampel $Zn_{(1-x)}Mn_xO$ nanopartikel variasi konsentrasi Mn *dopant* yang diukur pada temperatur ruang.

Tabel 4. Konsentrasi Mn *dopant* dalam atomik persent, H_C (Oe), dan M_R (emu/g) dari sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel dengan 5 variasi konsentrasi.

Sample	at.%	H_C (Oe)	M_R (emu/g)
Mn <i>doped</i> ZnO	6	1262	0.0503
	9	451	0.0090
	12	403	0.0065
	25	164	0.0042
	30	-	-

Dari beberapa penjelasan pada paragraf sebelumnya, maka kita bisa mendapatkan sebuah hubungan yaitu ketika lebar loop hysteresis mengalami pengurangan, maka nilai remanent dan koersivitas dari sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel yang telah disintesa dengan metode kopresipitasi juga mengalami penurunan. Adapun nilai dari H_C (Oe), dan M_R (emu/g) dari sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel dengan 5 variasi konsentrasi dapat dilihat dengan jelas pada tabel 4. Dari gambar 11.a dapat kita ketahui bahwa nilai medan koersivitas dan magnetisasi remanent mengalami penurunan. Kecilnya nilai magnetisasi remanent berkaitan dengan efek *domain wall pinning* [79] atau kolektif *magnetic reversal* [80].

Peneliti lain yang juga mempelajari sifat magnetik yang terbentuk dari pensubstitusian atom mangan (Mn) terhadap ZnO adalah C.J.Cong dkk pada tahun 2005 [43]. Cong juga melakukan karakterisasi sifat magnet dari sampel Mn *doped* ZnO nanopartikel dengan 3 variasi konsentrasi *dopant* yaitu sebesar 0.03, 0.05, dan 0.07 dengan bantuan alat SQUID magnetometer. Dari hasil pengukuran tersebut, Cong dkk [43] mendapati ketiga sampelnya tersebut memiliki sifat feromagnetik. Sifat ini dapat terlihat dengan adanya loop *hysteresis* pada kurva magnetisasi terhadap medan magnet luar. Cong dkk [43] menganalisa bahwa sifat feromagnetik yang terlihat pada ketiga sampelnya berkaitan dengan sejumlah atom Mn yang terlokalisasi pada posisi Zn yang terlihat pada spektrum XRD nya. Menurut teori RKKY [69-70], sifat kemagnetan berkaitan dengan *exchange*

interaction antara elektron yang terpolarisasi pada lokal spin (seperti elektron pada ion Mn^{2+}) dengan elektron konduksi. Setelah *exchange interaction* terjadi pada jangka panjang, hampir semua ion Mn^{2+} menunjukkan arah spin yang sama. Hal inilah yang menyebabkan material menunjukkan sifat ferromagnetik. Pada penelitian Cong dkk [43] juga diketahui bahwa elektron yang terpolarisasi pada lokal spin dan elektron konduksi akan lebih tersedia seiring dengan penambahan konsentrasi Mn^{2+} .

Pendapat lain mengenai sifat ferromagnetik yang timbul pada golongan III-V berbasiskan DMS adalah pembawa muatan positif (*hole*) yang terinduksi dengan adanya penambahan ion Mn^{2+} pada kation grup III menjadi mediasi untuk interaksi antar ion magnetik [11]. Pendapat ini muncul sebagai manifestasi dari prediksi Sato dkk [34] dan Dietl dkk [3] mengenai pengaruh tipe pembawa muatan dan densitas pembawa muatan terhadap sifat magnetik. Sato dkk [34] memprediksi $(Zn-Mn)O$ tipe p yang dapat menyebabkan sifat ferromagnetik, sedangkan tipe n nya dapat menyebabkan sifat antiferromagnetik.

J.Mera dkk [13] juga mendapati sampel *nanometric single* dan *multi-layers* $Zn_{1-x}Mn_xO$ lapisan tipis (*thin films*) bersifat ferromagnetik sampai konsentrasi *Mn dopant* sebesar 0.02, sedangkan untuk sampel dengan konsentrasi *dopant* yang lebih tinggi yaitu 0.05, kurva magnetisasi dari sampel menunjukkan perubahan fase magnetik menjadi paramagnetik. Pada penelitiannya ini, Mera dkk [13] menduga bahwa fase paramagnetik pada sampelnya dikarenakan adanya formasi *Mn clusters* sebagai akibat dari kecilnya solubilitas dari Mn pada ZnO. Pendapat Mera ini didukung oleh penelitian sebelumnya oleh Sharma dkk [40]. Sharma dkk [40] mengobservasi bahwa *Mn clusters* menahan timbulnya fase ferromagnetik dan memberikan efek paramagnetik yang besar pada sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$ nanopartikel. Fase paramagnetik juga terlihat pada *Mn doped* ZnO nanokristal *films* yang disintesa dengan metode Pechini [13]. Timbulnya fase pada sampel tersebut diduga disebabkan oleh *Mn impurities* (berformasi pada permukaan antar nanokristal) yang mungkin juga terdeteksi oleh pengukuran XRD. Perubahan fase magnet ini juga diduga oleh beberapa peneliti sebelumnya disebabkan oleh pengaruh *defect* (kecacatan intrinsik) pada sampel. Menurut

beberapa peneliti sebelumnya pula, *defect* pada sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$ nanopartikel dapat berupa *shallow donor*. Pengaruh *shallow donor* terhadap sifat ferromagnetik yang terbentuk dijelaskan secara lebih detail pada penelitian J.M.Coey dkk [71]. Pada penelitiannya tersebut, Coey dkk [71] menjelaskan bahwa sifat ferromagnetik dari sampelnya merupakan hasil *ferromagnetic exchange* pada *diluted* ferromagnetik oksida yang dimungkinkan termediasi oleh *shallow donor* elektron. Di lain sisi kecacatan intrinsik seperti kekosongan oksigen dan Zn interstisial juga dapat berperan sebagai *shallow donors* pada ZnO [72, 78]. Selain beberapa asumsi yang telah disebutkan sebelumnya, adapula peran dari fase kedua yang juga merupakan asumsi sementara yang menyebabkan suatu material mempunyai sifat ferromagnetik [11]. Ketika konsentrasi Mn *dopant* meningkat, maka fraksi volume dari fase kedua juga meningkat dan berhubungan dengan magnetisasi.

Huang dkk [42] juga mempelajari fase ferromagnetik yang terbentuk pada sampel Mn *doped* ZnO yang disintesa dengan metode sol-gel pada temperatur ruang. Untuk dapat menjelaskan penelitian ZnMnO DMSs nya tersebut, Huang dkk [42] mereferensi ide dari penelitian oleh Chartier dkk [73] di tahun 1999 mengenai beberapa hal yang tidak mungkin menyebabkan sifat ferromagnetik. Pada publikasinya, Chartier mendeskripsikan hal-hal yang antara lain: (1) logam Mn yang bersifat antiferromagnetik pada temperatur Neel sebesar 100 K, (2) hampir semua Mn berbasis *binary* dan *ternary* oksida mempunyai peluang terbesar untuk menjadi bahan antiferromagnetik, kecuali Mn_3O_4 yang bersifat ferromagnetik pada temperatur Curie sebesar 46 K pada *thin films* [73]. Selain itu, O.D.Jayakumar dkk [23] juga mengusulkan ide mengenai fase kedua yang tidak mungkin menyebabkan sifat ferromagnetik yaitu fase $ZnMn_2O_4$ dikarenakan fase ini mempunyai sifat ferrimagnetik dengan $T_C \approx 15K$.

Hasil pengukuran magnetisasi dengan bantuan VSM dari sampel Mn *doped* ZnO *nanopowder* milik peneliti Tuyen dkk [24] yang disintesa dengan metode *microwave irradiation* memiliki perbedaan dengan hasil penelitian ini. Nguyen mendapati sampelnya memiliki fase paramagnetik ketika konsentrasi Mn *dopant* kecil yaitu sebesar 5%. Namun ketika sampel tersebut mendapat perlakuan *annealing* pada temperatur $800^{\circ}C$ selama 3 jam, fase magnetik dari sampel

berubah menjadi feromagnetik. Dari fenomena ini dapat diketahui bahwa perlakuan termal atau pemberian panas seperti proses *annealing* dapat mengubah fase magnetik sampel dari paramagnetik menjadi feromagnetik. Pengaruh proses *annealing* juga dialami oleh sampel Mn doped ZnO milik peneliti Zhang dkk [52]. Berbeda dengan Tuyen dkk [24], Zhang dkk [52] mendapati loop hysteresis yang menunjukkan fase feromagnetik, namun loop ini semakin kecil dan kemudian berubah fase menjadi paramagnetik seiring meningkatnya temperatur *annealing*. Analog dengan efek *annealing*, fenomena berubahnya fase feromagnetik menjadi paramagnetik juga terlihat pada sampel ZnMnO dengan konsentrasi Mn dopant yang lebih tinggi. Hal ini berarti terdapat kesesuaian dengan hasil yang didapatkan pada penelitian ini. Kundaliya dkk [47] mengusulkan bahwa kekosongan oksigen pada fase metastabil, kemungkinan berasal dari formasi $Mn_{2-x}Zn_xO_{3-\delta}$, yang dapat menjelaskan pengaruh proses *annealing* tersebut. Pada temperatur yang tinggi, fase metastabil ini diduga berubah fase non-magnetik. Efek *annealing* ini memperengaruhi stabilitas dari fase metastabil akibat perubahan konsentrasi oksigen.

Dari beberapa pendapat diatas, dapat diketahui bahwa fase feromagnetik pada sampel Mn doped ZnO nanopartikel yang disintesa dengan metode kopresipitasi pada penelitian ini dapat dijelaskan dengan mengacu pada pendapat Coey dkk [71] mengenai model BMP (*Bound Magnetic Polaron*) yang telah dijabarkan diatas. Sedangkan fase paramagnetik yang muncul pada konsentrasi Mn dopant yang lebih besar, yaitu ketika $x=0.30$ tidak berkaitan dengan adanya formasi fase kedua dari sampel yang terdeteksi melalui pengukuran XRD.

BAB V

KESIMPULAN

Pada penelitian kali ini, satu series nanokristalin Mn *doped* ZnO partikel telah berhasil disintesis dengan metode kimia basah, yaitu metode kopresipitasi. Adapun parameter konstan yang digunakan antara lain temperatur reaksi sebesar 80°C, pH larutan sebesar 13, waktu aging selama 24 jam, dan temperatur pengeringan sebesar 100°C selama 4 jam, sedangkan parameter yang divariasikan pada series ini adalah konsentrasi unsur Mn sebagai *dopant* yaitu sebesar 3, 6, 10, 20, dan 30 atomik persen. Variasi konsentrasi dilakukan dengan membandingkan molar ion Mn dari MnSO₄.H₂O terhadap molar ion Zn dari ZnSO₄.7H₂O. Dengan melakukan penambahan unsur Mn, yang merupakan salah satu unsur dari golongan logam transisi, peneliti dapat mempelajari pengaruh unsur tersebut terhadap struktur, sifat optik, vibrasi atom dan resonansi magnetik, serta sifat magnetik yang terbentuk pada satu series sampel Mn *doped* ZnO partikel.

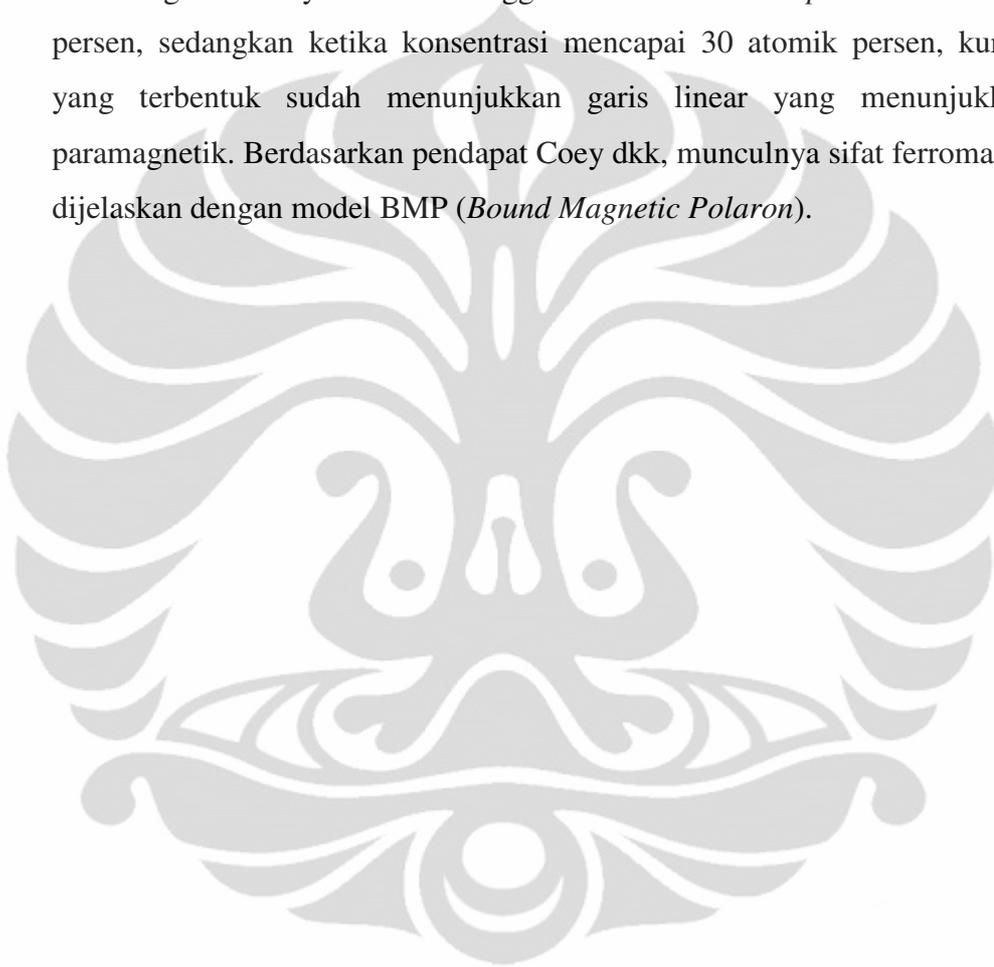
Analisa kuantitatif dan kualitatif dari sampel Mn *doped* ZnO partikel dilakukan dengan bantuan alat EDX LEO 420. Dari spektrum yang dihasilkan diketahui bahwa sampel yang telah disintesa terdiri dari unsur zink, oksigen, dan mangan. Puncak unsur mangan mengkonfirmasi adanya atom mangan pada sampel. Dengan melakukan karakterisasi difraksi sinar-X (XRD), peneliti mendapatkan bahwa kelima sampel variasi konsentrasi Mn sebagai *dopant* memiliki struktur utama ZnO hexagonal wurtzite. Hasil ini mengkonfirmasi adanya penggambungan ion Mn sebagai *dopant* pada unit sel Zn sebagai *host* pada bidang kristalografi ZnO. Puncak tambahan yang muncul pada bidang kristallografi ketika konsentrasi *dopant* bertambah menjadi 30 atomik persen diidentifikasi sebagai puncak zink manganase ZnMn₂O₄. Kehadiran puncak tambahan ini mengindikasikan penurunan penempatan ion Mn²⁺ pada posisi Zn²⁺ atau bisa juga diartikan sebagai atom Mn tidak lagi menggantikan posisi Zn pada bidang kristallografi. Dengan kata lain, solubilitas dari sampel Zink Oksida dengan penambahan atom mangan hanya dapat mencapai konsentrasi sebesar 25 atomik persen. Selanjutnya, dengan melakukan analisa *rietveld* untuk mengetahui parameter kisi dan mengkalkulasi nilai ukuran kristalite rata-rata dengan formula

Scherrer, diketahui bahwa seiring pertambahan konsentrasi Mn yang ditambahkan pada *host* ZnO, baik panjang kisi $a=b$, maupun panjang kisi c seta volum sel meningkat secara linear, sedangkan nilai ukuran kristal rata-rata yang didapatkan mengalami penurunan dari sebesar 16 nm untuk konsentrasi 3 atomik persent hingga sebesar 10 nm untuk konsentrasi 30 atomik persen. Hasil ini juga mengkonfirmasi penggantian posisi Mn^{2+} pada posisi Zn^{2+} .

Selanjutnya, perubahan sifat optik dari sampel Mn *doped* ZnO diamati dengan spektroskopi DRS UV-Visible. Spektrum reflektansi yang teramati dari sampel bergeser ke arah panjang gelombang merah seiring bertambahnya konsentrasi Mn sebagai *dopant*. Nilai perbedaan pita energi (E_g) diestimasi dengan fungsi Kubelka-Munk. Dari hasil estimasi diketahui bahwa nilai E_g yang didapatkan semakin menurun juga seiring pertambahan konsentrasi Mn yang ditambahkan. Pada penelitian ini juga mempelajari mengenai vibrasi yang terjadi pada tingkat atomik dengan bantuan spektroskopi infra merah. Dari spektrum absorbansi yang didapatkan, diketahui beberapa vibrasi atom pada sampel Mn *doped* ZnO partikel yang antara lain pada bilangan gelombang 525 cm^{-1} yang berkaitan dengan *stretching* logam Zn dengan O dan sekitar 600 cm^{-1} yang berkaitan dengan *bending* dan *stretching* mangan dengan oksigen. Adapun sinyal absorbansi yang terbesar diamati pada rentang bilangan gelombang $2400\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ yang diidentifikasi sebagai mode *stretching* C-H dan *stretching* O-H.

Untuk mempelajari sifat magnetik yang terbentuk dari sampel Mn *doped* ZnO nanokristalin partikel, dilakukan dua karakterisasi. Pertama adalah ESR guna mengetahui keadaan oksidasi yang terbentuk serta mengetahui jumlah elektron tak berpasangan dari sampel. Dari hasil spektrum yang dihasilkan dapat terlihat adanya *hyperfine splitting* yang diindikasikan sebagai ion Mn^{2+} yang terisolasi pada matrik ZnO. Adapun dari hasil dekonvolusi, diketahui adanya 2 sinyal yang teramati dari sampel. Sinyal pertama dengan nilai g sebesar 2.0068 merepresentasikan keadaan paramagnetik dari ion Mn^{2+} pada temperatur ruang, sedangkan sinyal kedua memiliki nilai g sebesar 2.1195 yang berkaitan dengan resonansi ferromagnetik (FMR) dari pasangan exchange ion Mn^{2+} . Selanjutnya dilakukan pula karakterisasi VSM. Kurva magnetisasi terhadap medan magnetik

luar (M-H) menunjukkan adanya loop *hysteresis* magnetik yang merepresentasikan sifat ferromagnetik yang terdapat pada sampel Mn *doped* ZnO partikel. Dengan meningkatnya konsentrasi Mn sebagai *dopant*, loop magnetik yang terbentuk semakin kecil, yang berarti menurunnya sifat ferromagnetik. Selain itu, teramati pula adanya kontribusi komponen paramagnetik dari sampel. Sifat magnetik hanya teramati hingga konsentrasi Mn *dopant* sebesar 25 atomik persen, sedangkan ketika konsentrasi mencapai 30 atomik persen, kurva VSM yang terbentuk sudah menunjukkan garis linear yang menunjukkan sifat paramagnetik. Berdasarkan pendapat Coey dkk, munculnya sifat ferromagnetik ini dijelaskan dengan model BMP (*Bound Magnetic Polaron*).



DAFTAR ACUAN

- [1] P. Tartaj, M.P Morales, S.V Verdaguer, T.G Carreno, dan C.J Serna (2003). *J. Phys. D : Appl Phys*, 36, R182.
- [2] R. Elilarassi dan G. Chandrasekaran (2010). Structural, optical and magnetic characterization of Cu-doped ZnO nanoparticles synthesized using solid state reaction method. *J. Mater. Sci : Mater Electron*, 21, 1168.
- [3] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, dan D. Ferrand (2000). *Science*, 287, 1019.
- [4] T. Dietl (2002). *Semicond. Sci. Technol*, 17, 377.
- [5] J.K. Furdyna (1988). *Journal of Applied Physics*, 64, R29.
- [6] T. Fukumura, H. Toyosaki, dan Y. Yamada (2005). *Semicond. Sci. Technol*, 20, S103.
- [7] Y. Sahoo, A. Goodarzi, M.T Swihart, T.Y Ohulchansky, N. Kaur, E.P Furlani, P.N Prasad (2005). *J. Phys. Chem B*, 109, 3879.
- [8] H. Ohno (1998). *Science*, 281, 951.
- [9] A.M Abdel Hakeem (2010). Room-temperature ferromagnetism in $Zn_{1-x}Mn_xO$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322, 709.
- [10] J.K Furdyna (1986). *J. Vac. Sci. Technol A*, 4, 2002.
- [11] S.W Jung, S.J An, G.C Yi, C.U Jung, S.I Lee, dan S. Cho (2002). Ferromagnetic properties of $Zn_{1-x}Mn_xO$ epitaxial thin films. *Applied Physics Letters*, 80, 4561.
- [12] C.J Cong, J.H Hong, Q.Y Liu, L. Liao, dan K.L Zhang (2006). Synthesis, structure and ferromagnetic properties of Ni-doped ZnO nanoparticles. *Solid State Communications*, 138, 511.
- [13] J. Mera, C. Cordoba, J. Benavidez, O. Paredes, J. Doria, A. Gomez, C. Sanchez, C. Paucar, dan O. Moran (2010). Applicability of the polymeric precursor method to the synthesis of nanometric single- and multi-layers of $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x=0-0.3$). *Journal of Mater Science*, 45, 5398.
- [14] C.J Cong, L. Liao, Q.Y Liu, J.C Li, dan K.L Zhang (2006). Effects of temperature on the ferromagnetism of Mn- doped ZnO nanoparticles and Mn- related Raman vibration. *Nanotechnology*, 17, 1520.
- [15] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Burhrman, J.M. Daughton, S. Molnar, M.L. Roukes, A.Y. Chthelkenova dan D.M. Treger (2001). *Science*, 294, 1488.
- [16] A.P Gary (1998). *Science*, 282, 1660.

- [17] X.M Cheng dan C.L Chien (2003). Magnetic properties of epitaxial Mn-doped ZnO thin films. *Journal of Applied Physics*, 93, 7876.
- [18] Z. Jin, T. Fukumura, dan M. Kawasaki (2001), *Applied Physics Letters*, 78, 3824.
- [19] M.H Kane, K. Shalini, C.J Summers, R. Varatharajan, J. Nause, C.R Vestal, Z.J Zhang, dan I.T Ferguson (2005). Magnetic properties of bulk $Zn_{1-x}Mn_xO$ and $Zn_{1-x}Co_xO$ single crystals. *Journal of Applied Physics*, 97, 023906.
- [20] A. Tiwari, C. Jin, A. Kvit, D. Kumar, J.F Muth, dan J. Narayan (2002). Structural, optical and magnetic properties of diluted magnetic semiconducting $Zn_{1-x}Mn_xO$ films. *Solid State Communications*, 121, 371.
- [21] L.B Duan, G.H Rao, J. Yu, Y.C Wang, W.G Chu, dan L.N Zhang (2007). Structural and magnetic properties of $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($0 \leq x \leq 0.40$) nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 102, 103907.
- [22] A. Mauger (2010). No intrinsic ferromagnetism in transition-metal-doped ZnO : an electron paramagnetic resonance analysis. *Applied Magnetic Resonance*.
- [23] O.D Jayakumar, H.G Salunke, R.M Kadam, M. Mohapatra, G. Yaswant, dan S.K Kulshreshtha (2006), Magnetism in Mn- doped ZnO nanoparticles prepared by a co-precipitation method. *Nanotechnology*, 17, 1278.
- [24] N.V Tuyen, T.D Canh, N.N Long, N.X Nghia, B.N.Q Trinh, dan Z. Shen (2009). Synthesis of undoped and M-doped ZnO (M = Co, Mn) nanopowder in water using microwave irradiation. *Journal of Physics : Conference Series*, 187, 012020.
- [25] R. Bhargava, P.K Sharma, A.K Chawla, S. Kumar, R. Chandra, A.C Pandey, dan N. Kumar (2011). Variation in structural, optical and magnetic properties of $Zn_{1-x}Cr_xO$ ($x = 0.0, 0.10, 0.15, \text{ and } 0.20$) nanoparticles : role of dopant concentration on non-saturation of magnetization. *Materials Chemistry and Physics*, 125, 664.
- [26] V.A.L Roy dkk (2004). *Applied Physics Letters*, 84, 756.
- [27] S.J Pearton, C.R Abernathy, D.P Norton, A.F Hebard, Y.D Park, L.A Boatner, dan J.D Budai (2003). *Materials Science Engineering*, 40, 137.
- [28] A.K Sharma, J.Narayan, J.F Muth, C.W Teng, C. Jin, A. Kvit, R.M Kolbas, O.W Holland (1999). *Applied Physics Letters*, 75, 3327.
- [29] G. Glaspell, P. Dutta, dan A. Manivannan (2005). A Room-Temperature and Microwave Synthesis of M-Doped ZnO (M = Co, Cr, Fe, Mn & Ni). *Journal of Cluster Science*, 16, 523.

- [30] Y. Ryu dan T.S Lee (2006). *Appl. Phys. Lett.*, 88, 241108.
- [31] V. Khrenow, F. Schwager, M. Klapper, M. Koch dan K. Mullen (2007). *Polymer Bull*, 58, 799.
- [32] F.M Moghaddam dan H. Saeidim (2007). *Mater. Sci. Eng. B*, 139, 265.
- [32] N.F Hamedani dan F. Farzaneh (2006). *J.of Sci. Islamic Republic of Iran*, 17, 231.
- [34] K.Sato dan H.K. Yoshida (2000). *Journal of Applied Physics* part 2, 39, L555.
- [35] S. Banerjee, K. Rajendran, N. Gayathri, M. Sardar. S. Senthilkumar, dan V. Sengodan (2008). Change the room temperature magnetic property of ZnO upon Mn doping. *Journal of Applied Physics*, 104, 043913.
- [36] J.H Li, D.Z Shen, J.Y Zhang, D.X Zhao, B.S Li, Y.M Lu, Y.C Liu, X.W Fan (2006). Magnetism origin of Mn- doped ZnO nanoclusters. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 302, 118.
- [37] S. Thota, T. Dutta, dan J. Kumar (2006). On the sol-gel synthesis and thermal, structural, and magnetic studies of transition metal (Ni, Co, Mn) containing ZnO powders. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18, 2473.
- [38] J.H Park, M.G Kim, H.M Jang, S. Ryu, dan Y.M Kim (2004). *App. Phys. Lett.*, 84, 1338.
- [39] N. Theodoropoulou dkk (2003). *Solid State Communications*.
- [40] P. Sharma, A. Gupta, K.V. Rao, F.J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J.M. Osorio, B. Johansson, dan G.A. Gehring (2003). *Nature Matter*, 2, 673.
- [41] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo (2001). *Phys Rep.*, 344, 1.
- [42] G.J Huang, J.B Wang, X.L Zhong, G.C Zhou, dan H.L Yan (2006). Ferromagnetism of Mn-doped ZnO nanoparticles prepared by sol-gel process at room temperature. *Optoelectronics Letter*, 2, 6.
- [43] C.J Cong, L. Liao, J.C Li, L.X Fan dan K.L Zhang (2005). Synthesis, structure, and ferromagnetik properties of Mn-doped ZnO nanoparticles. *Nanotechnology*, 16, 981.
- [44] Y.M Kim, M. Yoon, I.W Park, Y.J Park, dan J.H Lyou (2004). Synthesis and magnetic properties of $Zn_{1-x}Mn_xO$ films prepared by the sol-gel method. *Solid State Communications*, 129, 175.
- [45] S.J Han, T.H Jang, Y.B Kim, B.G Park, J.H Park, dan Y.H Jeong (2003). *Applied Physics Letters*, 83, 920.

- [46] W. Chen, L.F Zhao, T.Q. Wang, J.H Miao, S. Liu, Z.C Xia, dan S.L Yuan (2005). *Solid State Communication*, 134, 827.
- [47] D.C. Kundaliya, S.B. Ogale, S.E. Lofland, S. Dhar, C.J. Metting, S.R. Shinde, Z. Ma, B. Varughese, K.V. Ramanujachari, L. Salamanca-Riba, T. Venkatesan (2004). *Nature Matter*, 3, 709.
- [48] T.Fukumura, Z.W.Jin, M.Kawasaki, T.Shono, T.Hasegawa, S.Koshihara, dan H.Koinuma (2001). *Appl Phys Lett.*, 78, 968.
- [49] S.W Yoon, S.B Cho, S.C We, S. Yoon, B.J Suh, H.K Song, dan Y.J Shin (2003). *Journal of Applied Physics*, 93, 7879.
- [50] J. Luo, J.K Liang, Q.L Liu, F.S Liu, Y. Zhang, B.J Sun, dan G.H Rao (2005). Structure and Magnetic properties of Mn- doped ZnO nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 97, 086106.
- [51] S.Senthilkumaar, K.Rajendra, S.Banerjee, T.K Chini, dan V.Sengodan (2008). Influence of Mn doping on the microstructure and optical property of ZnO. *Material Science Semiconductor Processing*, 11, 8.
- [52] J. Zhang, R. Skomski, dan D.J Sellmyer (2005). Sample preparation and annealing effects on the ferromagnetism in Mn-doped ZnO. *Journal of Applied Physics*, 97, 10D303.
- [53] G. Lawes, A.S Risbud, A.P Ramirez, dan R. Seshadri (2005). Absence of ferromagnetism in Co and Mn substituted polycrystalline ZnO. *Physical Review B*, 71, 045201.
- [54] B.D Cullity. “*Elements of X-ray diffraction* (M. A : Addison-Wesley)”, 1978 halaman 102.
- [55] V. Srikant dan R. Clarke (1997). *J. Appl. Phys.*, 81, 6357.
- [56] T. Fukumura, Z. Jin, A. Ohtomo, H.Koinuma, dan M. Kawasaki (1999). An oxide-diluted magnetic semiconductor : Mn- doped ZnO. *Applied Physics Letters*, 75, 21.
- [57] L.W Wang, X.L Wu, G.S Huang, T Qiu, dan Y.M Yang (2005). *J. Appl. Phys.*, 97, 014308.
- [58] J.B Wang, H.M Zhong, Z.F Li, dan W. Lu (2005). *J. Appl Phys.*, 97, 086105.
- [59] H.J Zhou, D.M Hofman, A. Hofstaetter, B.K Meyer (2003). *J. Appl. Phys.*, 94, 1965.
- [60] R.M Kadam, M.K Bhide, M.D Sastry, J.V Yakhmi, dan O. Kahn (2002). *Chem. Phys. Lett*, 357, 457.
- [61] A. Ben Mahmoud, H.J von Bardeleben, J.L Cantin, E. Chikoidze, dan A. Mauger (2007). An electron paramagnetic resonance study of n-type Zn₁₋

- $x\text{Mn}_x\text{O}$: A diluted magnetic semiconductor. *Journal of Applied Physics*, 101, 013902.
- [62] R.Vidya Sagar dan S. Buddhudu (2010). Synthesis and magnetic behaviour of Mn : ZnO nanocrystalline powders. *Spectrochimica Acta Part A*, 75, 1218.
- [63] J.H. Li, D.Z. Shena, J.Y. Zhanga, D.X. Zhaoa, B.S. Lia, Y.M. Lua, Y.C. Liuc, X.W.Fan (2006). Magnetism origin of Mn- doped ZnO nanoclusters. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 302, 118.
- [64] R. Viswanatha, S. Sapra, S.S. Gupta, B. Satpati, P.V. Satyam, B.N. Dev, D.D. Sarma (2004). *J. Phys. Chem. B*, 108, 6303.
- [65] P.H Borse, D. Srinivas, R.F Shinde, S.K Date, W. Vogel dan S.K Kulkarni (1999). *Phys. Rev. B*, 60, 8659.
- [66] X.T Zhang, Y.C Liu, J.Y Zhang, Y.M Lu, D.Z Shen, X.W Fan, dan X.G Kong (2003). *J. Cryst. Growth*, 254, 80.
- [67] O.D. Jayakumar , I.K. Gopalakrishnan ,C. Sudakar , R.M. Kadam, S.K. Kulshreshtha (2007). Significant enhancement of room temperature ferromagnetism in surfactant coated polycrystalline Mn doped ZnO particles. *Journal of Alloys and Compounds*, 438, 258.
- [68] W. Zhu, H.H.Weitering, E.G.Wang, E. Kaxiras, Z. Zhang (2004). *Phys. Rev. Lett.* 93 126102.
- [69] M.A Ruderman dan C. Kittel (1954). *Phys. Rev*, 96, 99.
- [70] K. Yosida (1957). *Phys. Rev*, 106, 893.
- [71] J.M Coey, M. Venkatesan, C.B Fitzgerald (2005). *Nature Matter*, 4, 173.
- [72] S.J Pearton, D.P Norton dan K. Ip (2005). *Progress in Mater. Sci.*, 50, 293.
- [73] A. Chartier, P.D Arco dan R. Dovesi (1999). *Phys. Rev. B*, 60, 673.
- [74] Dongwoon Jung (2010). Syntheses and Characterizations of Transition Metal doped ZnO. *Solid State Science*, 12, 466.
- [75] S. Anandan, N. Ohashi, M. Miyauchi (2010). *Appl. Catal. B*, 100, 502.
- [76] R. Ullah dan J. Dutta (2008). Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese doped ZnO nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 156, 194.
- [77] A.J. Reddy, M.K. Kokila, H. Nagabhushana, J.L. Rao, B.M. Nagabhushana, C. Shivakumara, R.P.S Chakradhar (2011). EPR and photoluminescence studies of ZnO:Mn nanophosphors prepared by solution combustion route. *Spectrochimica Acta part A*, 79, 476.

- [78] Z.H. Wang, D.Y. Geng, dan Z.D. Zhang (2009). Room-Temperature Ferromagnetism and Optical Properties of $Zn_{1-x}Mn_xO$ Nanoparticles. *Sol. Stat. Comm*, 149, 682.
- [79] J.J. Lu, T.C. Lin, S.Y. Tsai, T.S. Mo, dan K.J Gan (2011). Structural, Magnetic and Transport Properties of Ni-doped ZnO Films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323, 829.
- [80] A.A.Dakhel dan M. El-Hilo (2010). Ferromagnetic Nanocrystalline Gd-doped ZnO Powder Synthesized by Co-Precipitation. *J.Appl.Phys*, 107, 123905.
- [81] B.B. Straumal, B. Baraetzky, A. Mazilkin, S. Protasova, A. Myatiev, P. Straumal (2009). Increase of Mn solubility with decreasing grain size in ZnO. *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 1963.

