



UNIVERSITAS INDONESIA

**KARAKTERISTIK STRUKTUR, OPTIK DAN MAGNETIK
NANOPARTIKEL ZnO DIDOP Cu YANG DISINTESIS DENGAN
TEKNIK KOPRESIPITASI**

SKRIPSI

MERGORAMADHAYENTY M

0706262533

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



UNIVERSITAS INDONESIA

**KARAKTERISTIK STRUKTUR, OPTIK DAN MAGNETIK
NANOPARTIKEL ZnO DIDOP Cu YANG DISINTESIS DENGAN
TEKNIK KOPRESIPITASI**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana sains

MERGORAMADHAYENTY M

0706262533

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

SURAT PERNYATAAN BEBAS PLAGIARISME

Saya yang bertanda tangan di bawah ini dengan sebenarnya menyatakan bahwa skripsi ini saya susun tanpa tindakan plagiarisme sesuai dengan peraturan yang berlaku di Universitas Indonesia.

Jika di kemudian hari ternyata saya melakukan tindakan Plagiarisme, saya akan bertanggung jawab sepenuhnya dan menerima sanksi yang dijatuhkan oleh Universitas Indonesia kepada saya.


Depok,




Mergoramadhayenty M

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

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



Nama : Mergoramadhayenty M
NPM : 0706262533
Tanda Tangan : 
Tanggal : 14 Desember 2011

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi yang diajukan oleh :
Nama : Mergoramadhayenty M
NPM : 0706262533
Program Studi : Fisika Material Terkondensasi
Judul : Karakteristik Struktur, Optik dan Magnetik
Nanopartikel ZnO Didop Cu yang Disintesis dengan
Teknik Kopresipitasi

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

DEWAN PENGUJI

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

()

Penguji 1 : Dr. Djoko Triyono

()

Penguji 2 : Dr. M. Aziz Majidi

()

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 14 Desember 2011

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur saya ucapkan kepada Allah SWT yang senantiasa memberikan rahmat dan petunjuk-Nya, sehingga saya dapat menyelesaikan tugas akhir berjudul **“Karakteristik Struktur, Optik dan Magnetik Nanopartikel ZnO Didop Cu yang Disintesis dengan Teknik Kopersipitasi”** dengan baik dan tepat pada waktunya.

Penulisan tugas akhir ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains Jurusan Fisika pada Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia.

Saya juga mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah memberikan bimbingan dan bantuan dalam pelaksanaan tugas akhir ini, khususnya kepada:

- (1) Ibu Prof. Dr. rer. nat. Rosari Saleh sebagai Dosen Pembimbing yang telah memberikan bimbingan dalam penyusunan tugas akhir ini.
- (2) Ibu Lusitra Munisa M.Si atas saran, bimbingan dan arahnya dalam penulisan tugas akhir ini.
- (3) Bapak Dr. Djoko Triyono sebagai penguji 1 pada seminar tugas akhir.
- (4) Bapak Dr. M. Aziz Majidi sebagai penguji 2 pada seminar tugas akhir.
- (5) Kedua orang tua yakni Bapak Musir Mukhtar, Ibu Zainimar dan Adik tercinta Merizaviviantilesy M atas dukungan doa dan kasih sayangnya, sehingga saya dapat menyelesaikan perkuliahan dan penyusunan tugas akhir ini.
- (6) Teman-teman seperjuangan atas bantuan dan kerjasamanya.

Akhir kata, saya berharap Allah SWT berkenan membalas segala kebaikan semua pihak yang telah membantu. Semoga tugas akhir ini membawa manfaat bagi pengembangan ilmu.

Depok, 15 Desember 2011

Penulis

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

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

Nama : Mergoramadhayenty M
NPM : 0706262533
Program Studi : S1
Departemen : Fisika
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Jenis Karya : Skripsi

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

**Karakteristik Struktur, Optik dan Magnetik Nanopartikel ZnO Didop Cu
yang Disintesis dengan Teknik Kopersipitasi**

berserta 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 :



(Mergoramadhayenty M)

ABSTRAK

Name : Mergoramadhayenty M
Study Program : Fisika Material Terkondensasi
Title : Karakteristik Struktur, Optik dan Magnetik Nanopartikel ZnO Didop Cu yang Disintesis dengan Teknik Kopresipitasi

Nanopartikel ZnO didop Cu telah berhasil disintesis dengan teknik kopresipitasi. Karakterisasi komposisi, struktur, optik dan magnetik dilakukan dengan Spektroskopi *Energy Dispersive X-Ray*, *X-Ray Diffraction*, *Fourier Transform Infrared*, *Uv-Visible*, *Electron Spin Resonance* dan *Vibrating Sample Magnetometer*. Nanopartikel yang dihasilkan merupakan polikristal berstruktur heksagonal *wurzite* dengan derajat kristalisasi yang tinggi dan memiliki ukuran kristal 10-12 nm. Untuk persen Cu di atas 11 % terdapat fase kedua CuO yang menunjukkan batas kelarutan Cu dalam kisi ZnO. Kehadiran Cu pada kisi ZnO sebagai substitusi Zn sampai persen atom Cu 11% ditunjukkan dengan peningkatan nilai parameter kisi dan pergeseran posisi puncak-puncak difraksi ke harga 2θ yang lebih kecil karena perbedaan radius ion Cu dengan ion Zn. Kehadiran Cu cenderung mengurangi lebar gap optik yang berhubungan dengan level $3d$ dari Cu. Hasil inframerah menunjukkan keberadaan hidrogen yang mungkin hadir dalam posisi interstitial dalam konfigurasi *antibonding* atau substitusional. Nanopartikel menunjukkan karakteristik feromagnetik lemah pada temperatur ruang. Ketidakhadiran fase kedua yang terkait dengan presipitasi yang bersifat magnetik menunjukkan karakteristik feromagnetik intrinsik. Kecenderungan berkurangnya karakteristik feromagnetik dengan peningkatan persen atom Cu bersesuaian dengan hasil pengukuran ESR.

Kata kunci: ZnO, dopan Cu, feromagnetik, *diluted magnetic semiconductor*, kopresipitasi

ABSTRACT

Name : Mergoramadhayenty M
Study Program : Condensed Matter Physics
Title : Structural, Optical and Magnetic Characterization of Cu doped ZnO nanoparticles Synthesized by Coprecipitation Technique

Cu doped ZnO nanoparticles have been successfully synthesized by coprecipitation technique. The composition, structural, optical and magnetic characterizations were performed by Energy Dispersive X-Ray, X-Ray Diffraction, Fourier Transform Infrared, UV-Visible, Electron Spin Resonance and Vibrating Sample Magnetometer. The results confirmed that nanoparticles are polycrystalline with hexagonal wurzite structure having a high degree of crystallization and a crystal size of 10-12 nm. For Cu over 11 % at., the X-ray diffraction pattern possessed CuO secondary phase which shows the solubility limit of Cu in the ZnO lattice. Up to 11 % at. Cu, the presence of Cu in the ZnO lattice as Zn substitution indicated by an increase in lattice parameter values and shifting the position of diffraction peaks to smaller 2θ due to difference of ionic radii of Cu and Zn. The presence of Cu tends to reduce the width of the optical gap associated with the $3d$ levels of Cu. Infrared results showed the presence of hydrogen that may be present in interstitial positions in the antibonding configuration or substitutional positions. Nanoparticles showed weak ferromagnetic characteristics at room temperature. The absence of secondary phase related to magnetic precipitate shown intrinsic ferromagnetic behaviour. The tendency of decreasing ferromagnetic characteristics with increasing atomic percent of Cu are suitable to the results of ESR measurements.

Key words: ZnO, Cu dopant, ferromagnetic, *diluted magnetic semiconductor*, coprecipitation

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	ii
SURAT PERNYATAAN BEBAS PLAGIARISME	iii
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	iv
LEMBAR PENGESAHAN	v
KATA PENGANTAR	vi
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH	vii
ABSTRAK	viii
ABSTRACT	ix
DAFTAR ISI	x
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL	xiii
BAB 1 PENDAHULUAN	1
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	6
2.1 Sistem DMS-TM	6
2.2 Sistem ZnO Didop TM	7
2.3 Feromagnetik ZnO Didop TM	10
BAB 3 EKSPERIMEN	18
3.1 Sintesis Nanopartikel ZnO didop Cu	18
3.2 Karakterisasi Nanopartikel ZnO didop Cu	19
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN	23
BAB 5 KESIMPULAN	55
DAFTAR PUSTAKA	57

DAFTAR GAMBAR

<p>Gambar 1 Sistem DMS (a) yang merupakan gabungan dari (b) semikonduktor yang tidak bersifat magnetik, dengan (c) unsur logam transisi yang bersifat magnetik</p>	6
<p>Gambar 2 Nilai temperatur Curie hasil perhitungan untuk beberapa sistem DMS tipe p dengan dopan Mn sebanyak 5 % dan <i>hole</i> sebanyak 3.5×10^{20} hole cm^{-3}</p>	9
<p>Gambar 3 Konfigurasi elektron <i>3d</i> dan <i>4s</i> logam-logam transisi dari V sampai Vu .</p>	13
<p>Gambar 4 Kurva XRD nanopartikel ZnO didop Cu untuk empat variasi mol CuSO₄, data ZnO tanpa dopan [74] dan data CuO [74]</p>	23
<p>Gambar 5 Kurva EDX nanopartikel ZnO didop Cu untuk empat variasi mol CuSO₄. Inset menunjukkan persen atom Cu untuk setiap variasi mol CuSO₄</p>	27
<p>Gambar 6 (a) Nilai parameter kisi <i>a</i>, <i>c</i>, volume, dan (b) Rasio <i>c/a</i> dan panjang ikatan ZnO terhadap peningkatan persen atom Cu untuk nanopartikel ZnO didop Cu (●) dan ZnO tanpa dopan (o)</p>	30
<p>Gambar 7 (a) Puncak-puncak difraksi (100), (002), (101), (b) Puncak-puncak difraksi (102), (110), (103) dari nanopartikel ZnO didop Cu untuk empat variasi persen atom Cu.....</p>	32
<p>Gambar 8 Kurva $\beta \cos \theta$ terhadap $4 \sin \theta$ dari nanopartikel ZnO didop Cu (●) dari persamaan William-Hall dan ZnO tanpa dopan (o)</p>	35

Gambar 9 (a) Nilai ukuran <i>grain</i> , dan (b) <i>microstrain</i> terhadap peningkatan persen atom Cu dari persamaan William-Hall untuk nanopartikel ZnO didop Cu (●) dan ZnO tanpa dopan (o)	36
Gambar 10 Kurva reflektansi untuk panjang gelombang 200-800 nm dari nanopartikel ZnO didop Cu untuk empat variasi persen atom Cu	37
Gambar 11 Fungsi Kubelka-Munk sebagai fungsi energi dari nanopartikel ZnO didop Cu untuk empat variasi persen atom Cu.....	39
Gambar 12 Nilai energi gap optik dari nanopartikel ZnO didop Cu (●) dan data ZnO tanpa dopan (o).....	39
Gambar 13 Spektrum inframerah nanopartikel ZnO didop Cu untuk empat variasi persen atom Cu	41
Gambar 14 Kurva medan magnetisasi massa nanopartikel ZnO didop Cu untuk persen Cu 5,76 %.....	45
Gambar 15 Kurva medan magnetisasi massa nanopartikel ZnO didop Cu untuk persen Cu 10,96 %, 18,12 % dan 22,92 %	47
Gambar 16 Nilai koersivitas dan <i>remanence</i> untuk keempat persen atom Cu	50
Gambar 17 Spektrum ESR nanopartikel ZnO didop Cu untuk empat variasi persen atom Cu	52
Gambar 18 (a) Luas kurva spektrum ESR dan (b) ΔH_{pp} dari nanopartikel ZnO didop Cu untuk empat variasi persen atom Cu	54

DAFTAR TABEL

Tabel 1 Persen atom setiap unsur dari nanopartikel ZnO didop Cu hasil pengukuran EDX.....	28
Tabel 2 Nilai d_{hkl} nanopartikel didop Cu dan data ZnO tanpa dopan [74].....	29
Tabel 3 Nilai parameter kisi , rasio c/a, volume unit sel dan panjang ikatan ZnO dari nanopartikel ZnO didop Cu dan data ZnO tanpa dopan	29
Tabel 4 Posisi 2θ dari nanopartikel ZnO didop Cu dan data ZnO tanpa dopan	33
Tabel 5 <i>Crystallite size</i> nanopartikel ZnO didop Cu dan data ZnO tanpa dopan	33

BAB 1

PENDAHULUAN

Diluted Magnetic Semiconductor (DMS) merupakan semikonduktor yang potensial untuk diaplikasikan dalam pengembangan divais spintronik seperti spin-FET (*field-effect transistor*) dan spin-LED (*light emitting diode*) [1]. Hal ini terutama disebabkan oleh kemungkinan untuk mendapatkan karakteristik magnetik dan konduksi semikonduktor dalam satu sistem material sehingga pengendalian spin dan pembawa muatan dapat dilakukan secara simultan [2]. Namun hasil-hasil penelitian menunjukkan bahwa kebanyakan sistem DMS memiliki karakteristik feromagnetik pada suhu di bawah temperatur ruang [3]. Oleh karena itu pencarian sistem DMS yang dapat memperlihatkan karakteristik feromagnetik pada temperatur ruang masih terus dilakukan. Penelitian-penelitian eksperimental untuk mendapatkan hal tersebut dilakukan berdasarkan pada studi teoritik dari Dietl dkk. [4] yang memprediksi bahwa ZnO dan GaN yang didop dengan logam transisi 3d (*transition metal*, TM) merupakan sistem DMS yang dapat menunjukkan karakteristik feromagnetik pada temperatur ruang (*room temperature ferromagnetic*, RTFM) atau di atas temperatur ruang. Ion-ion logam transisi 3d tersebut menyubstitusi kation semikonduktor *host*. Ion-ion tersebut memiliki orbital 3d yang tidak terisi penuh sehingga terdapat elektron-elektron yang tidak berpasangan dan karakteristik magnetik sistem DMSnya akan dipengaruhi oleh konsentrasi ion-ion tersebut, kerapatan pembawa muatan dan kualitas kristalinitasnya [5].

Karakteristik feromagnetik dan paramagnetik ZnO didop TM diperoleh beberapa peneliti [6-10] meliputi Co [6], V [7], Fe [8], Mn [9] dan Co-Fe [10]. Ramachandran dkk. [11], Manivannan dkk. [12] dan Maensiri dkk [13] mendapatkan bahwa feromagnetik dari ZnO didop TM merupakan karakteristik intrinsik. Namun Deka [14], Hays dkk [15] dan Park dkk. [16] menyatakan bahwa feromagnetik ZnO didop TM merupakan fenomena ekstrinsik yang disebabkan kehadiran *cluster* logam transisi. Studi teoritis yang dilakukan Sato dkk. [17] dengan menggunakan teori *first-principle* memprediksikan bahwa ZnO didop Mn ditambah dopan *hole* akan memperlihatkan karakteristik feromagnetik pada temperatur ruang, sedangkan ZnO didop atom-atom logam transisi magnetik lainnya dapat menunjukkan karakteristik feromagnetik tanpa perlu penambahan *dopan* pembawa muatan baik *hole* maupun elektron. Namun hal-hal yang berkontribusi terhadap kehadiran feromagnetik pada ZnO didop TM masih menjadi pertanyaan dan perdebatan. Beberapa unsur-unsur dopan dan fase kedua dari dopan tersebut mempunyai karakteristik magnetik intrinsik sehingga dapat berkontribusi terhadap kehadiran feromagnetik pada sistem DMS dengan dopan berupa logam-logam transisi yang bersifat magnetik [18]. Upaya untuk mengatasi presipitasi unsur-unsur dopan yang bersifat magnetik telah dilakukan dengan mempelajari sistem DMS yang diberi dopan ion-ion dari unsur-unsur yang tidak bersifat magnetik (*non-magnetic ion*) secara teoritis maupun eksperimental. Dopan yang secara intrinsik tidak bersifat magnetik ini memiliki fase kedua maupun persipitasinya yang tidak berkontribusi pada kehadiran feromagnetik [18,19]. Perhitungan *first principle* yang berdasarkan DFT (*density functional theory*) menunjukkan bahwa dopan Cu pada ZnO maupun GaN menunjukkan

polarisasi spin dan feromagnetik pada keadaan dasar [20-22]. Selain Cu, unsur Pd [20, 23] juga merupakan dopan yang tidak bersifat magnetik untuk GaN, dan unsur C juga memperlihatkan feromagnetik pada temperatur ruang [24]. Oleh karena itu ZnO didop Cu merupakan salah satu sistem DMS yang menjanjikan terhindarnya kemungkinan persipitasi feromagnetik karena ion-ionnya yang tidak bersifat magnetik, demikian pula senyawa ion-ion tersebut dengan Cu, Zn maupun O juga tidak bersifat magnetik [25-26].

Beberapa teknik sintesis dan senyawa kimia yang digunakan dapat menghasilkan ZnO didop Cu dengan karakteristik magnetik yang berbeda. Owens [27] dan Elliarasi dkk. [28] menggunakan CuO dan ZnO dengan teknik sintesis *sintering* [27] dan *solid-state reaction* [28]. Owens [27] mendapatkan untuk sistem DMS $Zn_{1-x}Cu_xO$ pada konsentrasi $x=0,03$, Elliarasi dkk. [28] memperolehnya untuk $x=0,02$, sedangkan Liu dkk. [29] mendapatkan pada $x=0,03$ dengan teknik *sol-gel* menggunakan *zinc nitrate*, $Zn(NO_3)_2$ dan *copper nitrate*, $Cu(NO_3)_2$. Sharma dkk. [30] mendapatkan ZnO didop Cu yang memperlihatkan feromagnetik pada temperatur ruang untuk konsentrasi Cu 1 sampai 5 %, namun untuk konsentrasi Cu 6 sampai 8 % diperoleh karakteristik paramagnetik. Sharma dkk. [30] membuatnya dengan teknik *hydrothermal* menggunakan *zinc acetate*, $Zn(O_2CCH_3)_2$ dan *copper acetate*, $Cu(O_2CCH_3)_2$ ditambah *oxalic acid*, $H_2C_2O_4$. Gao dkk. [31] menggunakan *zinc sulphate heptahydrate*, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ dan *copper sulphate pentahydrate*, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ditambah *perboric acid*, H_3BO_4 dengan teknik *electrodeposition* mendapatkannya untuk $x=0,07$ dan $x=0,11$, dengan nilai magnetisasi yang cenderung berkurang dengan peningkatan konsentrasi Cu. ZnO didop Cu yang dihasilkan menggunakan

ZnSO₄ dan CuSO₄ belum banyak dilaporkan oleh para peneliti. Chauhan dkk. [32] membuatnya dengan teknik presipitasi menggunakan kedua padatan kimia tersebut ditambah larutan *buffer* Na₂CO₃ dan proses kalsinasi hanya melaporkan struktur kristal dan gap optik dari ZnO didop Cu untuk beberapa variasi konsentrasi Cu. Oleh karena itu karakterisasi struktur, optik dan magnetik dari ZnO didop Cu yang dihasilkan dengan ZnSO₄ dan CuSO₄ masih berpeluang untuk diteliti lebih lanjut.

Nanopartikel ZnO yang didop Cu pada penelitian ini dibuat dengan teknik presipitasi menggunakan *zinc sulphate heptahydrate* ZnSO₄·7H₂O dan *copper sulphate pentahydrate* CuSO₄·5H₂O. Teknik presipitasi merupakan teknik yang efisien dan relatif tidak mahal karena mampu menghasilkan nanopartikel dalam skala besar dengan proses penumbuhan yang sederhana. Teknik ini juga memiliki keunggulan dengan diperolehnya distribusi yang homogen dalam skala atomik dari ion-ion dopan pada *host matrixs* [33]. Padatan kimia yang digunakan tidak bersifat magnetik sehingga kemungkinan hadirnya presipitasi magnetik dapat dihindari. ZnSO₄ merupakan diamagnetik dengan suseptibilitas magnetik - 138x10⁻⁶ cm³/mol [34], sedangkan CuSO₄ merupakan paramagnetik dengan suseptibilitas magnetik 1460x10⁻⁶ cm³/mol [34]. Empat variasi mol CuSO₄ dilakukan untuk mendapatkan jumlah doping atom Cu yang berbeda pada nanopartikel ZnO, yakni 0,03, 0,06, 0,10 dan 0,20 mol. Spektroskopi EDX (*energy dispersive x-ray spectroscopy*) digunakan untuk menentukan komposisi nanopartikel ZnO didop Cu. Karakteristik struktur dipelajari dengan menggunakan spektroskopi XRD meliputi struktur kristal dan fase yang terjadi serta pengaruh jumlah dopan Cu pada beberapa parameter hasil pengukuran XRD.

Mode-mode vibrasi dari gugus fungsional yang hadir dipelajari dengan spektroskopi inframerah pada bilangan gelombang 400-4000 cm^{-1} . Energi gap optik diperoleh dari pengukuran reflektansi difus spektrokopi UV-Vis untuk panjang gelombang 200-800 nm, karakteristik defek dipelajari dengan spektroskopi ESR (*Electron Spin Resonance*) untuk medan magnet 2100-4900 gauss dan kurva histerisis yang dihasilkan dari pengukuran VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) digunakan untuk mempelajari sifat magnetik dari ZnO didop Cu yang dihasilkan.

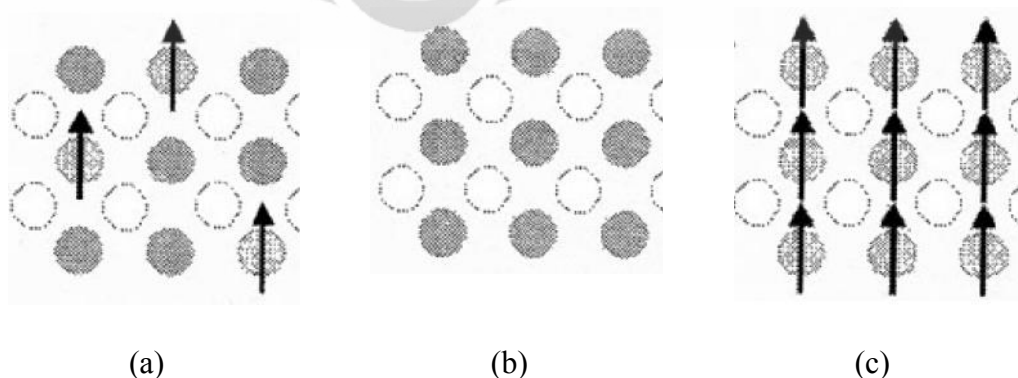
Sistematika penulisan skripsi akan disusun sebagai berikut: Bab I berisi latar belakang, tujuan dan batasan masalah dari penelitian tentang nanopartikel ZnO didop Cu. Bab II memuat sistem DMS ZnO didop TM dan fenomena feromagnetiknya serta sistem DMS ZnO didop Cu. Proses sintesis nanopartikel ZnO didop Cu dengan teknik kopresipitasi dan beberapa karakterisasi yang dilakukan akan diuraikan pada Bab III. Penyampaian hasil-hasil pengukuran dan pembahasannya diulas pada Bab IV, dan kemudian hasil-hasil penting yang diperoleh dari analisis tersebut akan disimpulkan pada Bab V.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Sistem DMS-TM

Eksplotasi spin elektron merupakan konsep baru dalam disain dan pengembangan divais elektronik yang dapat dicapai dengan menghadirkan karakteristik feromagnetik pada semikonduktor. Salah satu cara untuk menghasilkan semikonduktor yang demikian adalah memberikan sejumlah kecil logam transisi yang bersifat magnetik pada semikonduktor yang tidak bersifat magnetik. Atom-atom yang bersifat magnetik itu akan mensubstitusi kation pada kisi semikonduktor tersebut, dengan jumlah yang sangat kecil (kurang dari 10 %), sehingga sistem semikonduktor yang demikian disebut *dilute magnetic semiconductor* (DMS) [1]. Gambar 1 memperlihatkan sistem DMS (a) yang merupakan gabungan dari semikonduktor yang tidak bersifat magnetik (b) dengan unsur logam transisi yang bersifat magnetik (c) [35]. Logam-logam transisi yang memiliki orbital d yang tidak terisi penuh (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Cu)



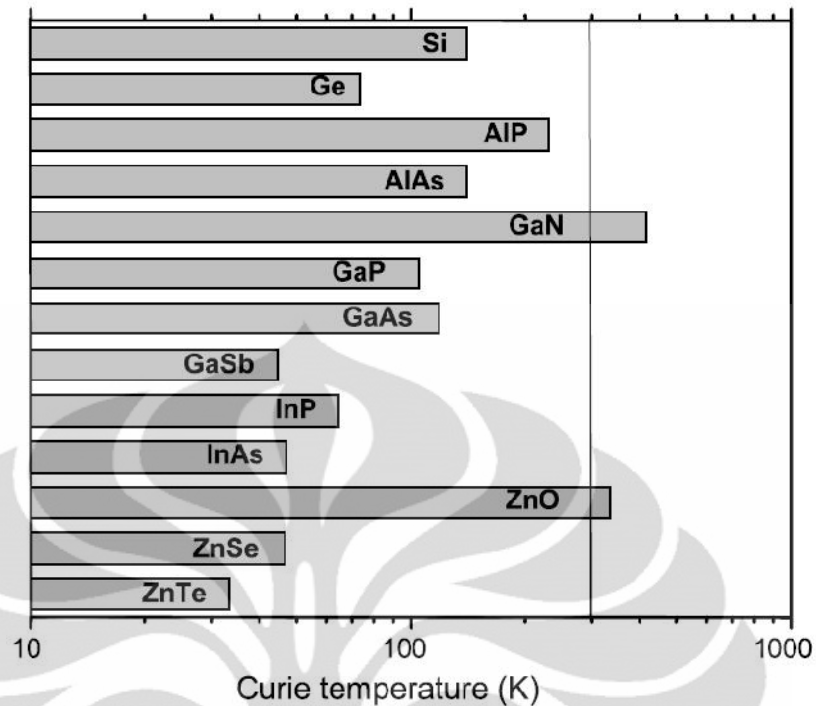
Gambar 1. Sistem DMS (a) yang merupakan gabungan dari (b) semikonduktor yang tidak bersifat magnetik, dengan (c) unsur logam transisi yang bersifat magnetik [35]

dan unsur-unsur tanah jarang yang memiliki orbital f yang tidak terisi penuh (Eu, Gd, Er) digunakan sebagai atom-atom magnetik dalam sistem DMS. Orbital d dan f yang tidak terisi penuh memiliki elektron-elektron tidak berpasangan yang memperlihatkan karakteristik magnetik. Elektron-elektron di pita konduksi yang berada pada keadaan *delocalized* dan *hole-hole* yang berada di pita valensi pada sistem DMS berinteraksi dengan momen magnet *localized* dari atom-atom dopan yang bersifat magnetik. Saat ion-ion logam transisi $3d$ menyubstitusi kation dari semikonduktor *host* maka struktur elektronik akan dipengaruhi oleh hibridisasi yang kuat antara orbital $3d$ dari ion magnetik dan orbital p anion yang terdekat dari semikonduktor *host*. Hibridisasi ini yang meningkatkan interaksi magnetik yang kuat antara spin-spin $3d$ *localized* dan pembawa muatan-pembawa muatan di pita valensi [36].

2.2. Sistem ZnO Didop TM

Banyaknya penelitian dilakukan pada sistem DMS disebabkan potensinya untuk diaplikasikan pada divais spintronik yang memanfaatkan spin elektron dari atom-atom dopan yang bersifat magnetik dan muatan elektron dari semikonduktor *host*-nya secara bersamaan [37]. Hal yang diharapkan dalam aplikasi spintronik adalah sistem DMS yang elektron-elektronnya memiliki spin yang terpolarisasi dengan derajat tinggi dan dapat disesuaikan (*tunable and high-grade spin polarization*) sehingga DMS perlu memperlihatkan karakteristik feromagnetik pada temperatur ruang [1]. Namun kebanyakan sistem DMS memperlihatkan karakteristik feromagnetik di bawah temperatur ruang. Oleh karena itu banyak penelitian dilakukan untuk memperoleh sistem DMS yang

dapat memperlihatkan karakteristik feromagnetik pada temperatur ruang agar divais spintronik dapat direalisasikan [3]. ZnO dan GaN merupakan kandidat sistem DMS yang ideal dapat memperlihatkan karakteristik feromagnetik pada temperatur ruang berdasarkan studi teoritik yang dilakukan oleh Dietl dkk. [4]. Temperatur Curie dari beberapa sistem DMS dihitung dengan menggunakan model Zener dan model medan rata-rata (*mean field*). Model yang digunakan mengasumsikan ketergantungan susceptibilitas magnetik terhadap temperatur di atas temperatur transisi mengikuti hukum Curie-Weiss, dan interaksi *sp-d* dianggap sebagai medan magnet efektif yang mempengaruhi sistem muatan pembawa. Jika magnetisasi spontan dan *hole* hadir maka terjadi *spinsplitting* pada pita valensi dan energi dari sistem pembawa muatan akan berkurang sebagai akibat dari secara bersamaan magnetisasi spontan yang menaikkan energi bebas dari spin magnet yang terlokalisasi. Kehilangan karena peningkatan energi bebas ini akan turun dengan berkurangnya temperatur dan sampai temperatur tertentu energi yang dihasilkan akan berimbang dengan energi yang hilang, yang merupakan temperatur Curie, T_C untuk model medan rata-rata dan disebut sebagai feromagnetik Zener [4]. Hasil perhitungan teoritis menunjukkan bahwa temperatur Curie dapat mencapai di atas temperatur ruang seperti ditunjukkan grafik batang pada Gambar 2. Hasil perhitungan juga menunjukkan bahwa feromagnetik stabil pada sistem DMS dengan semikonduktor yang memiliki energi gap yang lebar, yakni ZnO dan GaN [4]. Selain itu studi teoritik feromagnetik pada sistem DMS berbasis ZnO juga dilakukan oleh Sato dan Katayama-Yoshida [38].



Gambar 2. Nilai temperatur Curie hasil perhitungan untuk beberapa sistem DMS tipe p dengan dopan Mn sebanyak 5 % dan *hole* sebanyak $3.5 \times 10^{20} \text{ hole cm}^{-3}$ [4]

Kedua studi teoritis ini merupakan langkah awal yang mendorong penelitian-penelitian eksperimental untuk sistem DMS berbasis ZnO yang didop dengan logam-logam transisi.

Sistem DMS ZnO bertipe *n* dengan temperatur Curie yang tinggi mungkin tercapai berdasarkan prediksi teoritis dari Sato dan Katayama-Yoshida [38] yang menyatakan bahwa keadaan feromagnetik dari ion Co^{2+} (d^7) dapat distabilkan dengan hibridisasi. Sistem DMS berbasis ZnO secara eksperimen pertama kali dilaporkan oleh Ueda dkk. [6] yang memperoleh momen magnet rata-rata per atom Co sebesar $2\mu_B$ untuk $\text{Zn}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}$. Walaupun prediksi teoritis hanya mendukung sistem DMS bertipe *p* dari ZnO didop Mn, namun hasil eksperimen memperlihatkan diperolehnya karakteristik feromagnetik untuk ZnO didop Mn yang bersifat isolator [39] dan ZnO didop Mn tipe *n* [40, 41]. Nilai temperatur

Curie di atas temperatur ruang diperoleh untuk lapisan tipis ZnO didop Co yang bersifat isolator [42]. Cho dkk. [43] juga mendapatkan feromagnetik dengan temperatur Curie di atas 300 K untuk lapisan tipis $Zn_{1-x}(Co_{0.5}Fe_{0.5})_xO$. Namun Yoon dkk [44] mendapatkan $Zn_{1-x}Co_xO$ merupakan antiferomagnetik. Karakteristik antiferomagnetik tersebut dihubungkan dengan pembentukan *cluster* Co dan kehadiran interstisial atom-atom Co pada kisi ZnO dan bukannya substitusi Zn oleh atom-atom Co. Eksperimen Kim dkk. [45] menghasilkan karakteristik spin-glass untuk lapisan tipis $Zn_{1-x}Co_xO$ yang homogen, sedangkan lapisan tipis yang tidak homogen menunjukkan karakteristik feromagnetik pada temperatur ruang. *Cluster* Co diduga berperan untuk diperolehnya feromagnetik pada T_C yang tinggi pada $Zn_{1-x}Co_xO$. Ando dkk. [46] mendapatkan elektron-elektron *delocalized sp* berinteraksi dengan elektron-elektron *localized* di orbital *d* pada lapisan tipis $Zn_{1-x}TM_xO$ (TM = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu), namun karakteristik feromagnetik tidak diperoleh hingga temperatur 5 K.

2.3. Feromagnetik ZnO Didop TM

Mekanisme yang menghasilkan magnetisme pada sistem DMS berbasis ZnO masih menuai kontroversi [6,47,48]. Penyebab feromagnetik pada ZnO yang didop logam transisi belum sepenuhnya dipahami dan masih menjadi pertentangan apakah disebabkan oleh kehadiran defek atau ion-ion logam transisi. Beberapa kelompok peneliti [49-52] menyatakan bahwa feromagnetik merupakan kontribusi defek, yakni menurut Tuomisto dkk. [49] berupa vakansi Zn, menurut Mahan [50] berupa vakansi oksigen, menurut Neumann [51] berupa interstisial Zn, sedangkan menurut Brauer dkk. [52] berupa interstisial oksigen. Sundaresan

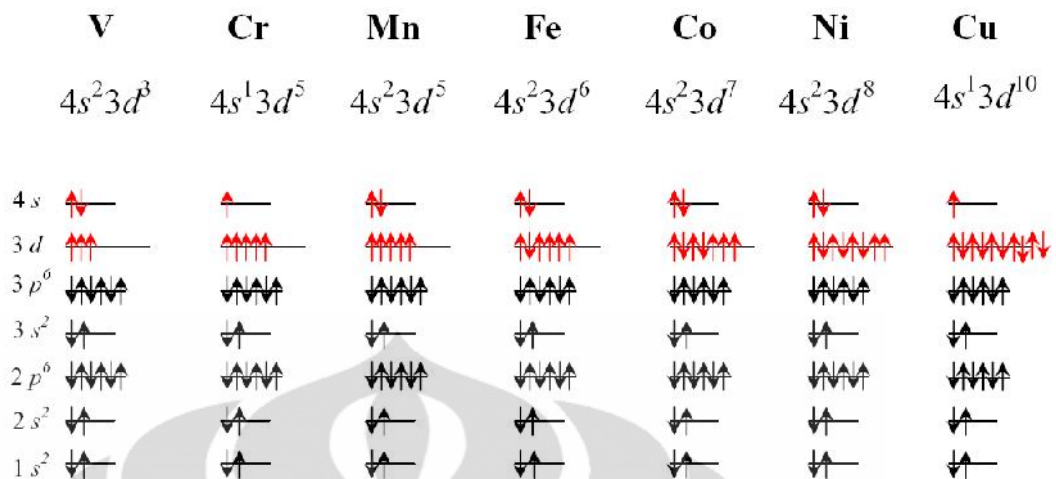
dkk. [53] mendapatkan RTFM untuk nanopartikel oksida logam CeO_2 , Al_2O_3 , ZnO , In_2O_3 , and SnO_2 dan menjelaskan bahwa feromagnetik yang dihasilkan merupakan kontribusi dari interaksi pertukaran antara momen spin elektron *localized* yang berada pada permukaan nanopartikel.

Zener [54-56] merupakan peneliti pertama yang mengajukan teori tentang interaksi pertukaran (*exchange interaction*) antara pembawa muatan dengan ion-ion magnetik *localized*. Teorinya menunjukkan bahwa interaksi *direct superexchange* antara ion-ion magnetik tidak menghasilkan keadaan feromagnetik, tetapi interaksi *indirect superexchange* yang melibatkan pembawa muatan, yang akan menghasilkan feromagnetik. Kemudian sejumlah teori juga diajukan oleh para peneliti untuk menerangkan mekanisme pertukaran yang lebih detail. Model-model tersebut berdasarkan *mean field*, perhitungan *first principle*, *bound magnetron polaron* dan lain-lain yang semuanya dikembangkan untuk menjelaskan karakteristik magnetik hasil eksperimen meskipun setiap model memiliki keterbatasannya masing-masing. Namun kompleksitas sistem DMS dan kemungkinan hadirnya presipitasi fase kedua menyulitkan untuk mendapatkan teori yang universal, selain dari perhitungan numerik *ab initio* untuk menjelaskan fenomena yang terjadi pada sistem DMS [37].

Kehadiran ion-ion magnetik berpengaruh pada kelakuan pembawa muatan bebas melalui interaksi pertukaran *sp-d* antara momen magnetik elektron *localized* dan spin-spin dari perpindahan pembawa muatan [36]. Unsur-unsur logam transisi memiliki elektron-elektron valensi pada orbital $4s$ dan orbital $3d$ yang tidak terisi penuh. ZnO memiliki struktur *wurtzite* yang dibentuk dari ikatan tetrahedral sp^3 . Umumnya ion-ion logam transisi menyubstitusi kation dari semikonduktor *host*.

Misalnya sistem ZnO didop Mn, maka Mn akan memberikan elektron-elektron $4s^2$ pada ikatan sp^3 sehingga dapat menggantikan posisi Zn yang berikatan tetrahedral untuk membentuk keadaan Mn^{3+} ($3d^4$). Orbital $3d$ dari ion-ion Mn^{2+} tidak terisi penuh hanya terisi lima elektron dari sepuluh keadaan yang tersedia dan terdapat gap energi antara keadaan yang terisi spin *up* (\uparrow) dan keadaan yang tidak terisi spin *down* (\downarrow). Orbital untuk logam-logam transisi lainnya seperti Fe, Co dan Ni biasanya sebagian terisi (spin *up* atau spin *down*) seperti ditunjukkan pada Gambar 3. Orbital d dari logam transisi berhibridisasi dengan orbital p dari O pada pita valensi dari semikonduktor *host* untuk membentuk ikatan tetrahedral. Hibridisasi ini akan meningkatkan interaksi pertukaran antara spin $3d$ *localized* dengan pembawa muatan pada pita valensi semikonduktor *host*. Gambaran sederhananya, orbital s pada pita konduksi semikonduktor *host* tidak tumpang tindih dengan orbital d dari logam transisi namun demikian masih dapat dipengaruhi oleh ion-ion magnetik [37].

Dua pendekatan dasar digunakan untuk memahami karakteristik magnetik dari sistem DMS. Pendekatan pertama berdasarkan pada teori medan rata-rata (*mean-field*) yang secara implisit mengasumsikan bahwa DMS sedikit banyak merupakan *alloy* yang random seperti ZnO didop TM, dengan logam transisi TM menyubstitusi salah satu atom-atom penyusun semikonduktor *host*.



Gambar 3. Konfigurasi elektron 3d dan 4s logam-logam transisi dari V sampai Cu [37]

Feromagnetik terjadi melalui interaksi antara momen lokal dari atom-atom logam transisi yang dimediasi oleh pembawa muatan bebas dari semikonduktor *host*. Kopling *spinspin* diasumsikan merupakan interaksi rentang jauh sehingga pendekatan medan rata-rata dapat digunakan. Pendekatan kristal virtual juga digunakan untuk menghitung densitas spin efektif yang dihasilkan dari distribusi ion-ion logam transisi.

Interaksi langsung antara logam transisi merupakan antiferomagnetik sehingga temperatur Curie dari sistem DMS dengan konsentrasi ion logam transisi dan densitas *hole* tertentu ditentukan oleh kompetisi antara interaksi feromagnetik dan antiferomagnetik. Pendekatan kedua memperkirakan atom-atom magnetik membentuk *cluster* yang menghasilkan feromagnetik. Mekanisme yang berkontribusi terhadap karakteristik magnetik ini sulit dibuktikan secara eksperimen, karena sistem DMS yang dihasilkan bergantung pada kondisi pembuatan sehingga mungkin saja dihasilkan sampel yang memuat *alloy* berfase tunggal yang random, *nanocluster* dari atom-atom-atom magnetik, presipitasi dan pembentukan fase kedua atau kombinasi dari kemungkinan-kemungkinan

tersebut. Pemilihan pendekatan yang digunakan untuk menjelaskan karakteristik magnetik perlu dilakukan dengan cermat yakni menghubungkan karakteristik magnetik dan magnetoelektrik yang diukur dengan metode analisis material yang mampu untuk mendeteksi kehadiran fase kedua atau presipitasi. Jika karakteristik sistem DMS menunjukkan adanya fase kedua maka pendekatan model medan rata-rata tidak sesuai untuk digunakan dalam menjelaskan feromagnetik sistem DMS tersebut [57].

2.3. Sistem DMS ZnO didop Cu

DMS yang ideal diharapkan dapat memperlihatkan karakteristik feromagnetik pada temperatur ruang dan memiliki dopan magnetik yang terdistribusi homogen. Oleh karena itu kehadiran presipitasi magnetik pada semikonduktor *host* berupa *cluster* dopan magnetik atau fase keduanya tidak diharapkan dalam aplikasi riil DMS sehingga harus dihindari [58]. Salah satu cara untuk mencegah kehadiran presipitasi magnetik adalah dengan dopan berupa atom-atom yang tidak bersifat magnetik sehingga oksidanya juga diharapkan tidak bersifat magnetik, dan dapat diperoleh sistem DMS dengan feromagnetik yang tidak ambigu dan bebas dari presipitasi magnetik. Sistem ZnO didop Cu merupakan sistem DMS berbasis ZnO pertama yang diteliti untuk memenuhi harapan di atas. Studi awal Sato dan Katayama-Yoshida [38] memprediksikan bahwa ZnO yang didop dengan 25 % Cu tidak bersifat magnetik. Hasil ini diperoleh karena perhitungan dilakukan untuk *supercell* yang kecil (konsentrasi Cu tinggi) sehingga penempatan atom Cu harus diletakkan di atas dan bawah dari bidang basal yang berdekatan (berjarak 5,20 Å) dan posisi kation yang berdekatan di antara satu bidang basal (berjarak

3,25 Å). Studi teoritis ZnO didop Cu selanjutnya memprediksikan feromagnetik terjadi pada konsentrasi Cu rendah 6,25 % [21] dan 3,125 % [59]. Kedua studi teoritis tersebut berturutan berdasarkan *local spin density approximation* (LSDA/LSDA+U) dan *generalized gradient approximation* (GGA/GGA+U) dengan jarak antar atom Cu 6,1 Å. Studi teoritis selanjutnya yang dilakukan oleh Feng [60] memperhitungkan pengaruh jarak antar atom Cu dan stabilitas keadaan feromagnetik dari sistem ZnO didop Cu. Keadaan feromagnetik tercapai bila atom-atom Cu berjarak 5,20 Å sepanjang sumbu *c*, sedangkan jika jaraknya 3,25 Å antara bidang basal maka keadaan yang terjadi adalah antiferomagnetik, namun keadaan antiferomagnetik memiliki energi total yang lebih tinggi dibandingkan keadaan feromagnetik untuk jarak Cu yang besar. Oleh karena itu harapan memperoleh keadaan feromagnetik melalui pemberian dopan Cu pada semikonduktor *host* ZnO mungkin untuk direalisasikan.

Eksperimen awal untuk sistem DMS ZnO didop Cu dilakukan oleh Jin dkk. [61] untuk lapisan tipis yang dihasilkan dengan metode laser *molecular beam epitaxy* (MBE) namun gagal mendapatkan feromagnetik sampai temperatur di bawah 3 K. Ando dkk. [46] mendapatkan feromagnetik dengan pengukuran *magnetic circular dichroism* (MCD) dari lapisan tipis ZnO hasil teknik deposisi *pulsed-laser* untuk dopan 0,3 % Cu. Eksperimen lanjutan dilakukan oleh Lee dkk. [62] untuk berbagai variasi konsentrasi Cu mendukung kehadiran feromagnetik pada ZnO didop Cu. Buchholz dkk. [26] mendapatkan antiferomagnetik pada temperatur ruang untuk lapisan tipis ZnO didop Cu tipe n, namun lapisan tipis ZnO tipe p menunjukkan karakteristik feromagnetik pada temperatur ruang. Ye dkk. [22] menganalisis secara teoritis lebih mendalam tentang kehadiran

feromagnetik pada temperatur ruang untuk sistem ZnO didop Cu dengan perhitungan yang akurat menggunakan *full-potential linearized augmented plane-wave* dan DMol yang berdasarkan *density functional theory* (DFT). Setiap dopan Cu membawa momen magnet $1 \mu_B$. ZnO yang didop dengan 12,5 % Cu menunjukkan keadaan feromagnetik pada temperatur Curie sekitar 380 K. Hasil prediksi Ye dkk. [22] menunjukkan bahwa karakteristik feromagnetik diperlihatkan oleh ZnO didop Cu yang bertipe *p* maupun *n*. Feromagnetik lapisan tipis bertipe *n* juga diamati oleh Hou dkk. [63] untuk satu seri lapisan tipis ZnO didop Cu yang dibuat dengan teknik *dc reactive magnetron sputtering* di atas substrat kaca untuk mengurangi pengaruh impuritas feromagnetik. Seluruh lapisan tipis dengan konsentrasi Cu dari 2 sampai 12 % memperlihatkan feromagnetik pada temperatur ruang. Momen magnet untuk setiap ion Cu cenderung berkurang dengan peningkatan konsentrasi Cu dan jumlah dopan nitrogen. Huang dkk. [64] mendapatkan ZnO didop Cu dengan konsentrasi 3,0 sampai 12,5 % Cu menunjukkan karakteristik feromagnetik yang stabil. Ferromagnetik tersebut dinyatakan sebagai hasil hibridisasi orbital *3d* dari Cu dan orbital *2p* dari O melalui mekanisme *ferromagnetic exchange interaction*. Keavney dkk. [65] menyatakan bahwa hasil karakterisasi dengan MCD pada lapisan tipis ZnO didop Cu tidak dapat mendeteksi polarisasi spin yang signifikan dari hibridisasi orbital *3d* dari Cu dan orbital *2p* dari O, namun sistem yang dipelajari menunjukkan kehadiran feromagnetik pada temperatur ruang. Beberapa sistem oksida DMS yang didop Cu dipelajari oleh Dutta dkk. [66] yakni ZrO_2 , TiO_2 , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 dan ZnO dan diperoleh hanya sistem DMS ZnO yang memperlihatkan feromagnetik dan fase kedua Cu yang terbentuk diperkirakan bersifat

paramagnetik. Pengaruh homogenitas struktur terhadap feromagnetik pada temperatur ruang dipelajari oleh Xing dkk. [67] yang mendapatkan peningkatan feromagnetik pada temperatur ruang dengan ketidakhomogenan struktur dan menduga bahwa feromagnetik secara alami merupakan efek permukaan dan bukan merupakan sifat dari *bulk* yang homogen.



BAB 3

EKSPERIMEN

3.1. Sintesis Nanopartikel ZnO didop Cu

Sintesis nanopartikel ZnO didop Cu dilakukan dengan teknik kopresipitasi menggunakan *zinc sulphate heptahydrate*, $\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99%) dari Sigma Aldrich, *copper sulphate pentahydrate*, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaOH (99%) dari e-Merck, dan *sodium hydroxide*, NaOH yang digunakan tanpa pemurnian lebih lanjut.

Nanopartikel ZnO didop Cu dibuat dengan empat variasi mol *copper sulphate hydrate*, yakni 0,03, 0,06, 0,10, dan 0,20 mol, yang melibatkan dua tahap reaksi untuk setiap mol. Tahap pertama merupakan reaksi kimia antara *zinc sulphate* dengan *copper sulphate* yang masing-masing telah dilarutkan dengan akuades kemudian melalui proses sonikasi menggunakan ultrasonik selama 2 jam pada suhu 50 °C bertujuan meratakan distribusi partikel terlarut. Tahap selanjutnya, larutan hasil reaksi kemudian diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* yang diatur pada suhu 80° C selama 0,5 jam dan ditambahkan dengan larutan *sodium hydroxide* 0,1 M untuk memberikan suasana basa dengan pH 13. Setelah itu larutan dibiarkan mengendap selama 4 jam kemudian dilakukan pemisahan dengan peralatan *sentrifuge* untuk tiga kali pemutaran dengan masing-masing putaran selama 15 menit, 15 menit dan 1 jam. Hasil pengendapan dicuci dengan akuades dan etanol kemudian disimpan selama 24 jam. Penyimpanan ini bertujuan untuk meningkatkan ukuran partikel dan luas area distribusi partikel [68]. Setelah itu sampel dikeringkan dengan *furnace* yang diberi aliran gas Argon selama 4 jam pada suhu 100 °C.

3.2. Karakterisasi Nanopartikel ZnO didop Cu

Karakterisasi struktur nanopartikel ZnO didop Cu dilakukan dengan spektroskopi XRD menggunakan XRD Philips PW 1710 yang dilakukan di laboratorium XRD BATAN Serpong. Sumber radiasi berupa berkas Cu-K α dengan panjang gelombang $\lambda=1,54060 \text{ \AA}$ beroperasi pada tegangan 40 kV dan arus 20 Ma yang menggunakan *receiving slit* 0,2 dan *scan step size* sebesar $0,02^\circ$ untuk sudut difraksi 2θ dari 10° sampai 80° . Spektrum hasil pengukuran berupa puncak-puncak difraksi dari bidang-bidang difraksi pada posisi 2θ untuk setiap orientasi yang hadir pada nanopartikel ZnO didop Cu. Posisi puncak-puncak difraksi 2θ dapat digunakan untuk menentukan jarak antar bidang difraksi d dengan arah tertentu menggunakan formulasi Bragg berikut:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

dengan λ merupakan panjang gelombang sinar-X yang digunakan, dan θ merupakan sudut difraksi Bragg.

Lebar puncak-puncak difraksi mewakili *crystallite size* dan *microstrain*, yang dapat ditentukan dari nilai FWHM (*Full Width Half Maximum*) puncak-puncak difraksi dengan menggunakan persamaan Scherrer untuk *crystallite size* D [69]:

$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

dengan λ merupakan panjang gelombang sinar-X yang digunakan, θ merupakan sudut difraksi Bragg, β adalah nilai FWHM dalam satuan radian dan konstanta 0,94 merupakan konstanta Scherrer untuk kristal berbentuk sferis. *Microstrain* dan *grain size* dapat diperoleh dari persamaan William-Hall [70]:

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (3)$$

dengan β adalah nilai FWHM, λ adalah panjang gelombang sinar-X yang digunakan, θ merupakan sudut difraksi Bragg, D merupakan *grain size* dan ε merupakan *microstrain*. Nilai D dan ε diperoleh dengan membuat plot grafik $\beta \cos \theta$ terhadap $4 \sin \theta$, dengan gradien grafik tersebut merupakan nilai strain ε , dan perpotongan garis linier dengan sumbu $-y$ merupakan nilai D .

Kurva hasil pengukuran XRD berupa puncak-puncak difraksi pada posisi 2θ yang mewakili bidang-bidang difraksi pada arah tertentu dapat diolah dengan menggunakan perangkat lunak *Material Analysis Using Diffraction (MAUD)* yang dikembangkan oleh Luca Lutterotti [71] yang dapat memberikan informasi tentang struktur kristal, fase-fase kristal yang mungkin hadir, nilai parameter kisi a , b dan c , nilai *microstrain* dan *grain size*. Parameter kisi a , b dan c dapat digunakan untuk memperoleh panjang ikatan l antar atom dari struktur kristal yang diperoleh dan volume dari kisi kristal yang diperoleh. Untuk struktur kristal ZnO dengan struktur kristal heksagonal *wurtzite*, panjang ikatan l adalah:

$$l = \sqrt{\left[\frac{a^2}{3} + \left(\frac{3}{4} - \frac{a^2}{3c^2} \right)^2 c^2 \right]} \quad (4)$$

dengan l merupakan panjang ikatan Zn-O, a dan c merupakan parameter kisi. sedangkan volume kisi heksagonal V dapat diperoleh dari persamaan berikut berikut [72]:

$$V = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2} = 0,866a^2c \quad (5)$$

dengan a dan c adalah nilai parameter kisi.

Nanopartikel ZnO didop Cu juga dikarakterisasi dengan menggunakan spektroskopi FTIR SHIMADZU IR Prestige 21 yang dilakukan di Departemen Kimia, FMIPA UI untuk daerah frekuensi mid inframerah 400-4000 cm^{-1} . Nanopartikel ZnO didop Cu dibentuk menjadi *pellet* dengan referensi garam KBr. Spektrum hasil pengukuran telah dikurangi dengan sinyal *background* dari referensi.

Spektrometer UV-Vis SHIMADZU UV-1450 digunakan untuk mengukur reflektansi difus dari nanopartikel ZnO didop Cu untuk panjang gelombang 200-800 nm yang dilakukan di Departemen Kimia FMIPA UI. Hasil pengukuran reflektansi difus untuk setiap panjang gelombang kemudian diolah dengan menggunakan formulasi dari Kubelka-Munk [73] berikut:

$$F(R)^2 = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (6)$$

dimana R merupakan nilai reflektansi difus untuk setiap panjang gelombang.

Komposisi nanopartikel ZnO didop Cu ditentukan dengan menggunakan spektroskopi *Energi Dispersive* LEO 420 yang dilakukan di Departemen Metalurgi dan Material FTUI untuk daerah energi 0,33-11 keV.

Pengukuran dengan spektroskopi ESR JEOL JES-REIX dilakukan di laboratorium Nuklir BATAN Serpong dengan frekuensi X-band 9,3 GHz untuk temperatur ruang pada rentang medan magnet 2100-4900 gauss. Kurva hasil pengukuran ESR akan diolah untuk mendapatkan harga g dengan menggunakan persamaan berikut :

$$g = 0,714484 \frac{\nu[\text{MHz}]}{B[\text{G}]} \quad (7)$$

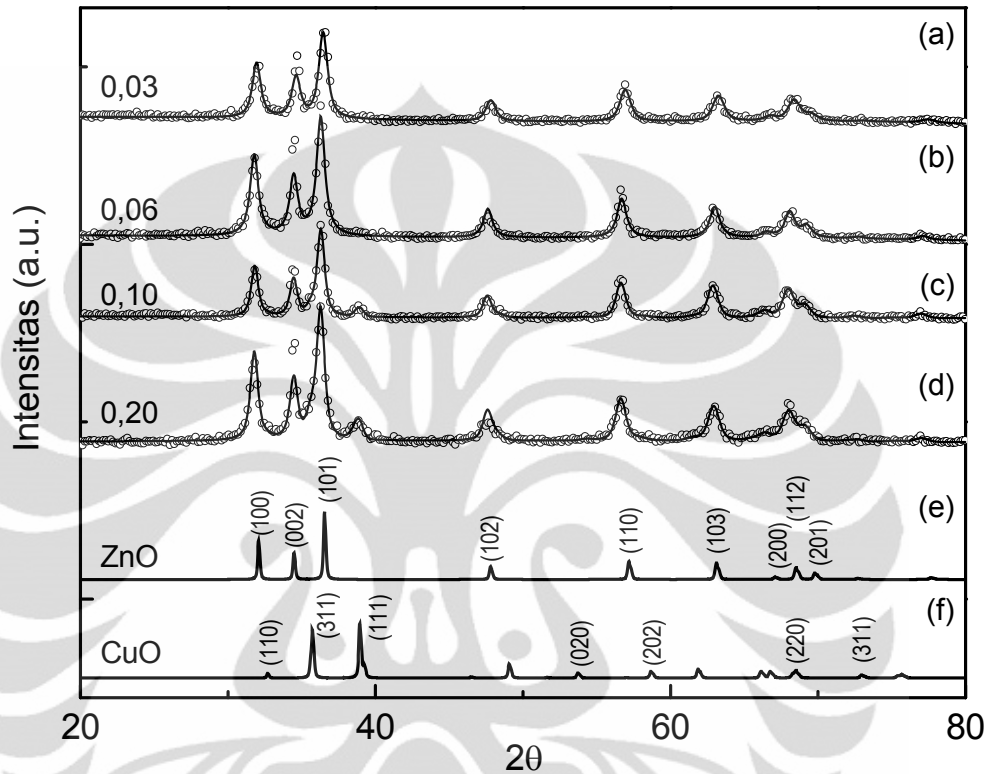
dengan ν merupakan nilai frekuensi gelombang radio yang digunakan dalam MHz dan B merupakan medan magnet eksternal yang diberikan dalam gauss.

Karakterisasi magnetik diukur menggunakan spektroskopi VSM tipe OXFORD 1,2 T dengan jangkauan $H = \pm 1$ T yang dilakukan di BATAN Serpong.



BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN



Gambar 4. Kurva XRD nanopartikel ZnO didop Cu untuk empat variasi mol CuSO_4 , data ZnO tanpa dopan [74] dan data CuO [74]

Gambar 4a sampai 4d menunjukkan hasil karakterisasi XRD dari sampel nanopartikel yang disintesis dengan CuSO_4 sebanyak 0,03, 0,06, 0,10 dan 0,20 mol. Kurva XRD dari ZnO tanpa dopan juga ditampilkan pada Gambar 4e. Gambar 4 memperlihatkan bahwa posisi puncak-puncak difraksi dari keempat sampel bersesuaian dengan bidang-bidang (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), dan (202) pada posisi 2θ berikut: $32,08^\circ$, $34,48^\circ$, $36,54^\circ$, $47,80^\circ$, $57,18^\circ$, $63,12^\circ$, $67,08^\circ$, $68,50^\circ$, $69,78^\circ$, $72,68^\circ$, dan $77,66^\circ$ dari kurva ZnO tanpa dopan. Data ZnO tanpa dopan diperoleh dari *Crystallography Open*

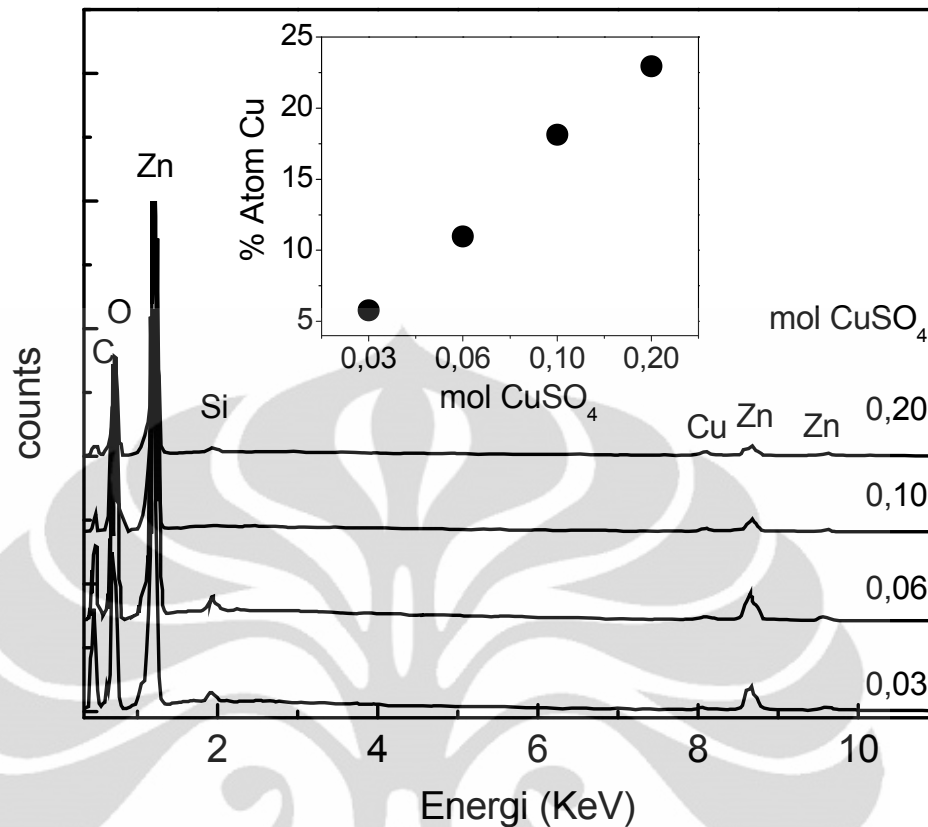
Database (COD) kode No. 1011258 ($a=b=3,220 \text{ \AA}$, $c=5,200 \text{ \AA}$) [74], dan data tersebut digunakan dalam proses *fitting* dengan program MAUD. Data-data hasil eksperimen diperlihatkan dengan simbol \bigcirc dan hasil *fitting* dengan garis tebal pada Gambar 4a sampai 4d. Perbandingan antara data-data eksperimen dan hasil *fitting* memperlihatkan kesesuaian dengan berhimpitnya hasil *fitting* hampir di seluruh puncak-puncak difraksi. Kesesuaian antara hasil *fitting* dengan eksperimen menunjukkan bahwa sampel tersebut memiliki struktur yang diwakili oleh data ZnO tanpa dopan, yakni struktur heksagonal *wurtzite* dengan *space group* $p6_3mc$ No.186 (notasi Hermann–Mauguin). Hasil eksperimen dari sampel yang dibuat dengan 0,03 dan 0,06 mol CuSO_4 tidak memperlihatkan puncak-puncak difraksi tambahan dari fase impuritas Cu, dan oksidanya (CuO , Cu_2O , Cu_4O_3), $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Zn, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ dan binari CuZn maupun senyawa yang berasal dari reagen yaitu CuSO_4 dan ZnSO_4 seperti ditunjukkan pada Gambar 4a dan 4b. Kedua sampel dapat dikatakan memiliki fase tunggal ZnO. Untuk konsentrasi CuSO_4 yang lebih tinggi yakni 0,10 dan 0,20 mol terdapat satu puncak tambahan dibandingkan sampel yang disintesis dengan mol CuSO_4 yang lebih kecil seperti ditunjukkan oleh Gambar 4c dan 4d. Oleh karena itu selain data ZnO tanpa dopan, data CuO juga digunakan dalam proses *fitting* dengan program MAUD. Data CuO diperoleh dari *Crystallography Open Database* (COD) kode No. 1011148 ($a=4,653 \text{ \AA}$, $b=3,410 \text{ \AA}$, $c=5,108 \text{ \AA}$) [74]. Kurva XRD dari CuO tersebut ditampilkan pada Gambar 4e. Perbandingan data-data eksperimen dengan hasil *fitting* dengan program MAUD untuk kedua sampel dengan konsentrasi CuSO_4 0,10 dan 0,20 mol menunjukkan puncak difraksi tambahan bersesuaian dengan bidang difraksi (111) dari fase CuO. Hal ini menunjukkan bahwa selain fase ZnO

dengan struktur kristal heksagonal *wurtzite* juga hadir fase kedua CuO dengan struktur kristal *tenorite* dan *space group* C2/c No.15 (notasi Hermann–Mauguin). Puncak-puncak difraksi dari fase impuritas lainnya seperti Cu, Cu₂O, Cu₄O₃, Cu(OH)₂, Zn, Zn (OH)₂ dan binari CuZn maupun senyawa yang berasal dari reagen yaitu CuSO₄ dan ZnSO₄ tidak terdapat pada kurva hasil eksperimen kedua sampel yang dihasilkan dengan konsentrasi CuSO₄ 0,10 dan 0,20 mol. Hasil *fitting* juga memberikan persentase fase CuO yang terbentuk yakni sekitar 8% untuk 0,10 mol CuSO₄ dan sekitar 11% untuk 0,20 mol CuSO₄, dengan demikian sampel masih didominasi oleh fase ZnO.

Fase tunggal dari nanopartikel ZnO didop Cu juga diperoleh oleh Chauhan dkk. [32] yang menggunakan reagen yang sama dengan teknik kopresipitasi seperti yang digunakan pada penelitian ini, namun ditambah dengan larutan *buffer* Na₂CO₃ dan proses kalsinasi. Beberapa peneliti juga memperoleh fase tunggal ZnO dengan menggunakan teknik sintesis dan reagen yang berbeda, seperti Reddy dkk. [75], Sharma dkk. [30] untuk konsentrasi dopan kurang dari 8%, Kanade dkk. [76], Khassin dkk. [77], Liu dkk. [29] untuk konsentrasi Cu sampai 4 % fraksi molar, Gao dkk. [31] untuk konsentrasi Cu kurang dari 11 % fraksi molar, Wang dkk. [78] yang memperoleh untuk konsentrasi Cu kurang dari 1%, Owens [27] sampai dengan konsentrasi Cu 12%. Ion Cu diperkirakan mensubstitusi posisi Zn tanpa mengubah struktur *wurtzite*. Chauhan dkk. [32] menyatakan bahwa ion Cu cenderung menempati posisi Zn pada kisi dibandingkan pada posisi interstisial.

Kehadiran fase kedua pada ZnO didop Cu dapat terjadi jika konsentrasi Cu dalam sistem ZnO melewati batas kelarutannya. Kehadiran fase kedua pada sampel ZnO didop Cu hasil penelitian ini terjadi pada sampel yang dibuat dengan konsentrasi 0,10 mol CuSO₄ dan belum hadir pada sampel yang dibuat dengan konsentrasi 0,06 mol. Oleh karena itu batas kelarutan Cu dalam penelitian ini diperkirakan antara 0,06 dan 0,10 mol CuSO₄. Sharma dkk. [30] juga mendapatkan fase CuO (111) untuk konsentrasi Cu lebih dari 8%. Fernandes dkk. [79] mendapatkan untuk konsentrasi Cu di atas 1%. Dong dkk. [80] mendapatkan fase CuO (001) untuk perbandingan Cu:Zn=1:10. Gao dkk. [31] mendapatkan fase CuO (002) saat komposisi Cu $x \geq 0,11$. Wang dkk. [78] mendapatkan fase Cu (111) untuk konsentrasi Cu di atas 1%. Liu dkk. [81] mendapatkan fase Cu untuk komposisi $x > 0,4$. Zhao dkk. [82] mendapatkan fase CuO untuk persen atom CuO $\geq 6\%$. Fernandes dkk. [79] menyatakan bahwa fase kedua timbul karena ion Cu²⁺ diperkirakan bermigrasi ke matriks ZnO dan menempati posisi defek, yakni posisi oktahedral karena koordinasi tetrahedral tidak memungkinkan untuk ditempati oleh ion tersebut jika konsentrasi dopan melebihi batas kelarutannya. Frantsevich dkk. [83] menyatakan batas kelarutan konsentrasi dopan Cu maksimum 1%. Batas kelarutan Cu dalam penelitian ini diperkirakan antara 0,06 dan 0,10 mol CuSO₄.

Gambar 4a sampai 4d juga memperlihatkan intensitas puncak-puncak difraksi keempat sampel yang cukup tinggi dan tajam. Hal ini menunjukkan bahwa sampel memiliki derajat kristalisasi yang tinggi. Selain itu sampel yang dihasilkan juga merupakan polikristal. Reddy dkk. [75], Liu dkk. [29], Gao dkk. [31], Dong dkk. [80], Kanade dkk. [76], Fernandes dkk. [79], Wang dkk. [78], Ran dkk. [84], Owens [27], Chauhan dkk. [32] juga mendapatkan puncak-puncak difraksi yang



Gambar 5. Kurva EDX nanopartikel ZnO didop Cu untuk empat variasi mol CuSO₄. Inset menunjukkan persen atom Cu untuk setiap variasi mol CuSO₄

demikian walaupun disintesis dengan teknik dan reagen yang berbeda. Lebar puncak-puncak difraksi sampel yang lebih besar dibandingkan dengan ZnO tanpa dopan menunjukkan pembentukan sampel berukuran nano seperti yang dikemukakan oleh Sharma dkk. [30].

Hasil identifikasi unsur-unsur yang terdapat dalam sampel nanopartikel yang disintesis dengan empat variasi mol CuSO₄ dengan menggunakan EDX diperlihatkan pada Gambar 5. Keempat kurva memperlihatkan kehadiran unsur Zn, Cu, dan O. Puncak Zn dan O sangat jelas terlihat. Puncak O terdapat pada 0,69 keV dan Zn pada 1,20, 8,70, 9,60 keV, sedangkan puncak Cu pada 8,69 keV. Persen atom Zn, O, dan Cu dapat diperoleh dari hasil pengukuran EDX seperti diperlihatkan pada Tabel 1. Plot persen atom Cu dalam sampel untuk setiap mol

CuSO₄ juga ditampilkan pada inset Gambar 5. Persen atom Cu cenderung meningkat dengan bertambahnya mol CuSO₄ dan peningkatannya cenderung linier. Persen atom Cu kurang dari 23% untuk mol CuSO₄ sampai 0,20, dengan demikian persen atom Zn dan O masih dominan dalam sampel. Tabel 1 memperlihatkan persen atom O yang besarnya hampir dua kali dari atom Zn untuk keempat sampel, namun rasio atom O terhadap Zn relatif konstan. Jumlah persen atom O yang lebih banyak menyatakan bahwa nanopartikel ZnO yang dihasilkan tidak stoikiometri. Gambar 5 dan Tabel 1 juga memperlihatkan kehadiran sedikit unsur C dan Si yang relatif konstan terhadap peningkatan mol CuSO₄. Unsur Si merupakan *chip* Si pada detektor dan unsur C berasal dari perekat konduktif yang terbuat dari bahan polimer yang kaya akan karbon pada tempat sampel. Rasio keduanya yang relatif konstan dan ketidakhadiran fase yang melibatkan kedua unsur tersebut pada hasil karakterisasi XRD maka dapat dikatakan kedua unsur tersebut tidak terdapat dalam sampel.

Nilai d_{hkl} yang mewakili jarak antar bidang hkl dapat diperoleh dari persamaan 1. Tabel 2 memperlihatkan nilai d_{hkl} untuk keenam puncak-puncak difraksi (100), (002), (101), (102), (110) dan (103) untuk keempat variasi persen atom Cu. Nilai d_{hkl} dari ZnO tanpa dopan untuk keenam puncak-puncak difraksi

Tabel 1. Persen atom setiap unsur dari nanopartikel ZnO didop Cu hasil pengukuran EDX

	Mol CuSO ₄			
	0,03	0,06	0,10	0,20
O	53.93	49.13	42.19	40.03
Zn	32.66	34.61	32.62	27.74
Cu	5.76	10.96	18.12	22.92
Total(%)	92.35	94.7	92.93	90.69
Si,C	7.65	5.30	7.07	9.31

Tabel 2. Nilai d_{hkl} nanopartikel didop Cu dan data ZnO tanpa dopan

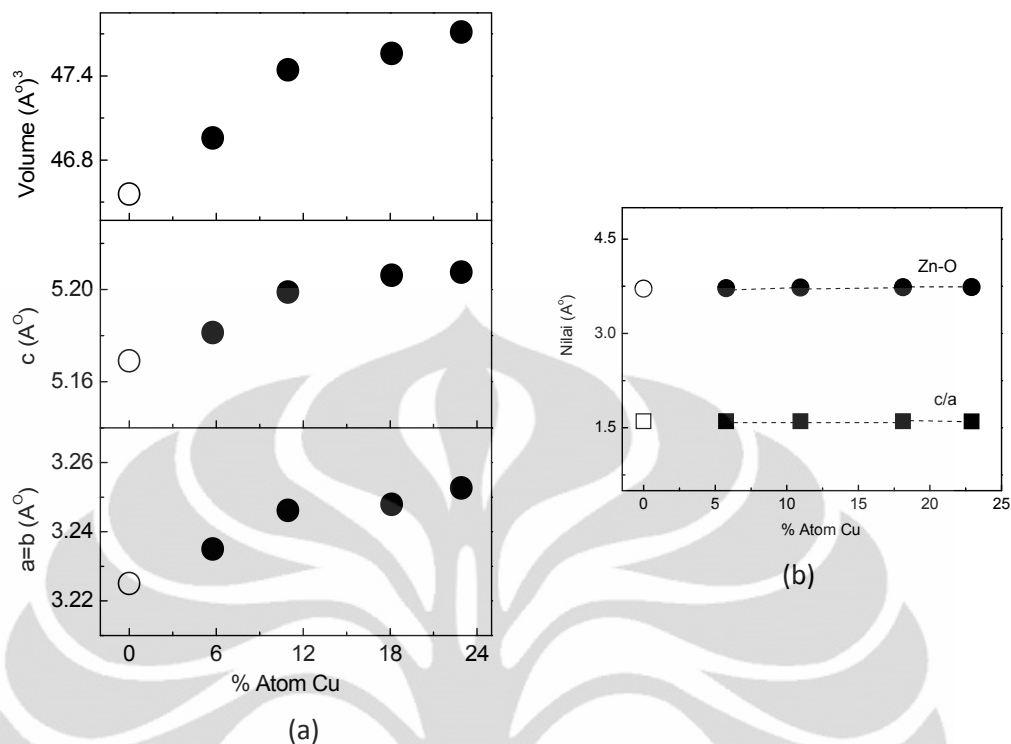
Data	Bidang difraksi	d_{hkl} (nm)				
		0,00	5,76	10,96	18,12	22,92
1	(100)	0,278	0,278	0,280	0,280	0,281
2	(002)	0,258	0,258	0,260	0,260	0,260
3	(101)	0,244	0,246	0,247	0,248	0,247
4	(102)	0,189	0,190	0,191	0,191	0,191
5	(110)	0,162	0,161	0,162	0,162	0,162
6	(103)	0,147	0,147	0,147	0,148	0,148

Tabel 3. Nilai parameter kisi, rasio c/a , volume unit sel dan panjang ikatan ZnO dari nanopartikel ZnO didop Cu dan data ZnO tanpa dopan

% Atom Cu	Parameter kisi (Å)			c/a (Å)	V (Å) ³	l (Å)
	a	b	c			
0,00	3,225	3,225	5,169	1,603	46,557	3,708
5,76	3,235	3,235	5,181	1,602	46,957	3,716
10,96	3,246	3,246	5,199	1,602	47,442	3,729
18,13	3,248	3,248	5,206	1,603	47,559	3,734
22,92	3,253	3,253	5,207	1,601	47,712	3,735

juga ditampilkan dalam tabel tersebut. Nilai d_{hkl} untuk keenam bidang nanopartikel hasil penelitian ini relatif tidak berubah dengan variasi atom Cu, sedangkan nilainya relatif tidak berbeda jauh dengan nilai ZnO tanpa dopan hanya $\pm 0,001$ nm. Hal ini menunjukkan bahwa penambahan dopan Cu kurang dari 23 % dalam sistem ZnO tidak mengubah jarak antar bidang difraksi d_{hkl} . Hal ini bersesuaian dengan masih dominannya fase ZnO yang berstruktur *wurtzite*.

Nilai parameter kisi dapat diperoleh dari hasil *fitting* kurva hasil eksperimen untuk keempat variasi persen atom Cu diperlihatkan pada Tabel 3. Volume, rasio parameter kisi c/a juga ditampilkan pada tabel tersebut, demikian pula panjang ikatan antar atom dalam struktur kristal heksagonal *wurtzite* yang dihitung menggunakan persamaan 4. Nilai volume, parameter kisi, rasio c/a ,

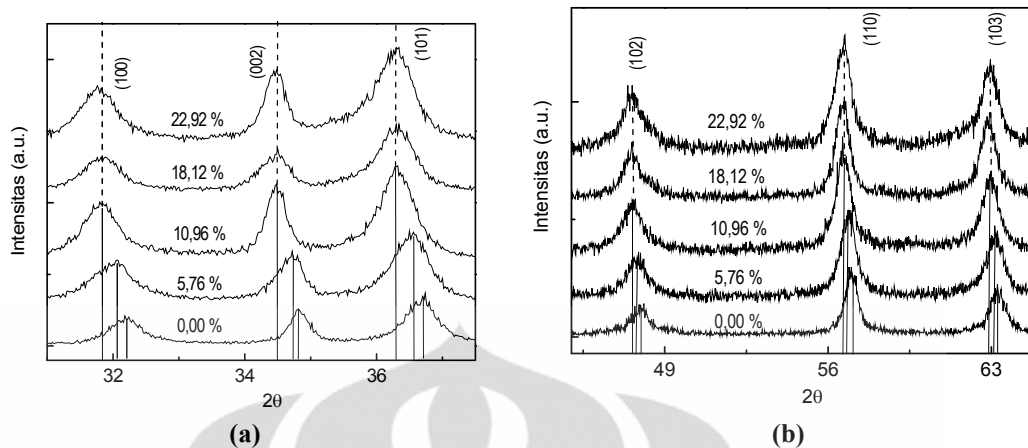


Gambar 6. (a) Nilai parameter kisi a , c , volume, dan (b) Rasio c/a dan panjang ikatan ZnO terhadap peningkatan persen atom Cu untuk nanopartikel ZnO didop Cu (●) dan ZnO tanpa dopan (○)

dan panjang ikatan ZnO untuk ZnO tanpa dopan juga ditampilkan pada tabel tersebut. Parameter kisi a ($=b$) dan c untuk keempat sampel ZnO didop Cu memiliki nilai yang lebih besar dari ZnO tanpa dopan, demikian pula dengan volume kisi. Panjang ikatan Zn-O dan rasio c/a keempat sampel yang didop Cu relatif tidak berubah dibandingkan ZnO tanpa dopan. Gambar 6a dan 6b memperlihatkan pengaruh peningkatan persen atom Cu terhadap parameter kisi, volume, rasio c/a , dan panjang ikatan ZnO. Garis pada gambar bukan merupakan suatu fungsi tetapi hanya alat bantu untuk melihat kecenderungan data. Gambar 6a memperlihatkan nilai parameter kisi a dan c yang cenderung bertambah dengan peningkatan persen atom Cu sampai 10,96 %, kemudian relatif konstan dengan peningkatan persen atom Cu selanjutnya. Tendensi yang sama juga diperoleh

untuk volume kisi. Sedangkan rasio c/a dan panjang ikatan ZnO relatif konstan dengan peningkatan persen atom Cu seperti diperlihatkan Gambar 6b. Peningkatan parameter kisi a dan c dengan bertambahnya persen atom Cu dijelaskan oleh Liu dkk. [81] sebagai akibat dari perbedaan radius ion Cu dan ion Zn yang berpengaruh pada nilai kedua parameter kisi saat terjadi substitusi ion Cu untuk menggantikan ion Zn pada kisi. Adapun peningkatan persen atom Cu lebih besar dari 10,96 % tidak meningkatkan nilai kedua parameter kisi a dan c diperkirakan karena batas kelarutan Cu dalam kisi ZnO yang sudah terlewati, sehingga penambahan persen atom Cu selanjutnya tidak menambah jumlah ion Cu yang menyubstitusi ion Zn melainkan menyebabkan timbulnya fase kedua CuO. Nilai rasio c/a yang relatif konstan dan bersesuaian dengan nilai standar 1,60 menunjukkan bahwa walaupun terdapat peningkatan nilai parameter kisi a dan c untuk persen atom Cu 5,75 % dan 10,96% namun struktur kristal dari nanopartikel masih merupakan struktur *wurtzite*, yang didukung dengan tendensi yang serupa dari panjang ikatan ZnO dengan peningkatan persen atom Cu.

Kurva hasil eksperimen ZnO didop Cu untuk keempat variasi persen atom Cu untuk ketiga bidang difraksi (100), (002), (101) diperlihatkan pada Gambar 7a, dan ketiga bidang difraksi lain yang memiliki intensitas cukup signifikan (102), (110), (103) ditampilkan pada Gambar 7b. Peningkatan nilai persen atom Cu dari 5,76 % ke 10,96 % memperlihatkan pergeseran keenam puncak-puncak bidang difraksi tersebut ke arah kiri, yakni ke nilai 2θ yang lebih kecil, namun peningkatan persen atom Cu selanjutnya dari 10,96 % ke 18,13 % dan ke 22,92 % relatif tidak menggeser posisi puncak-puncak keenam bidang difraksi tersebut.



Gambar 7. (a) Puncak-puncak difraksi (100), (002), (101), (b) Puncak-puncak difraksi (102), (110), (103) dari nanopartikel ZnO didop Cu untuk empat variasi persen atom Cu

Pergeseran posisi puncak-puncak bidang difraksi dari keenam bidang tersebut untuk peningkatan persen atom Cu 5,76 % ke 10,96 % dapat dilihat melalui posisi 2θ dari keenam puncak-puncak bidang difraksi tersebut. Posisi 2θ dari keenam puncak difraksi dapat diperoleh melalui proses *fitting* terhadap kurva XRD hasil eksperimen yang hasilnya ditampilkan pada Tabel 4. Posisi 2θ dari sampel ZnO yang didop dengan persen atom Cu 10,96 % bergeser ke harga sudut 2θ yang lebih rendah dibandingkan dengan sampel dengan persen atom Cu 5,76 %. Peningkatan persen atom Cu selanjutnya relatif tidak menggeser posisi 2θ ke nilai yang lebih rendah. Reddy dkk. [75], Liu dkk. [81], Owens [27] dan Gao dkk. [31] juga mendapatkan pergeseran posisi puncak-puncak bidang difraksi ke nilai 2θ yang lebih kecil dengan peningkatan konsentrasi Cu, dan para peneliti menghubungkan hal tersebut sebagai penempatan ion Cu^{2+} di posisi Zn pada kisi. Menurut Owens [27], pergeseran 2θ ke sudut yang lebih kecil menunjukkan ekspansi dari parameter kisi dengan bergabungnya Cu menggantikan posisi Zn. Heng dkk. [85] dan Senthilkumar dkk. [86] menghubungkan pergeseran 2θ ke sudut yang lebih kecil dengan peningkatan parameter kisi c . Oleh karena itu

pergeseran 2θ ke sudut yang lebih kecil dengan peningkatan persen atom Cu dari 5,76 % ke 10,96 % pada sampel nanopartikel ZnO didop Cu hasil penelitian ini bersesuaian dengan tendensi peningkatan parameter kisi c dan mendukung terjadinya substitusi ion Cu^{2+} menggantikan Zn pada kristal *wurtzite* ZnO. Peningkatan persen atom Cu selanjutnya ke 18,13 % dan ke 22,92 % yang relatif tidak menggeser posisi 2θ dari posisi sampel dengan persen atom Cu 10,96 % menunjukkan bahwa tidak terjadi lagi substitusi ion Cu^{2+} yang berbeda radius ionnya dengan Zn yang dapat mengakibatkan pergeseran posisi 2θ karena batas kelarutan Cu dalam kisi ZnO telah terlewati. Hal ini bersesuaian dengan tendensi dari parameter kisi a dan c terhadap peningkatan persen atom Cu.

Tabel 4. Posisi 2θ dari nanopartikel ZnO didop Cu dan data ZnO tanpa dopan

Data	Bidang difraksi	Posisi 2θ				
		0,00	5,76	10,96	18,12	22,92
1	(100)	32,18	32,00	31,79	31,84	31,79
2	(002)	34,80	34,69	34,42	34,46	34,48
3	(101)	36,74	36,50	36,27	36,28	36,22
4	(102)	48,10	47,81	47,55	47,64	47,66
5	(110)	56,90	56,87	56,63	56,63	56,65
6	(103)	63,26	63,15	62,85	62,86	62,87

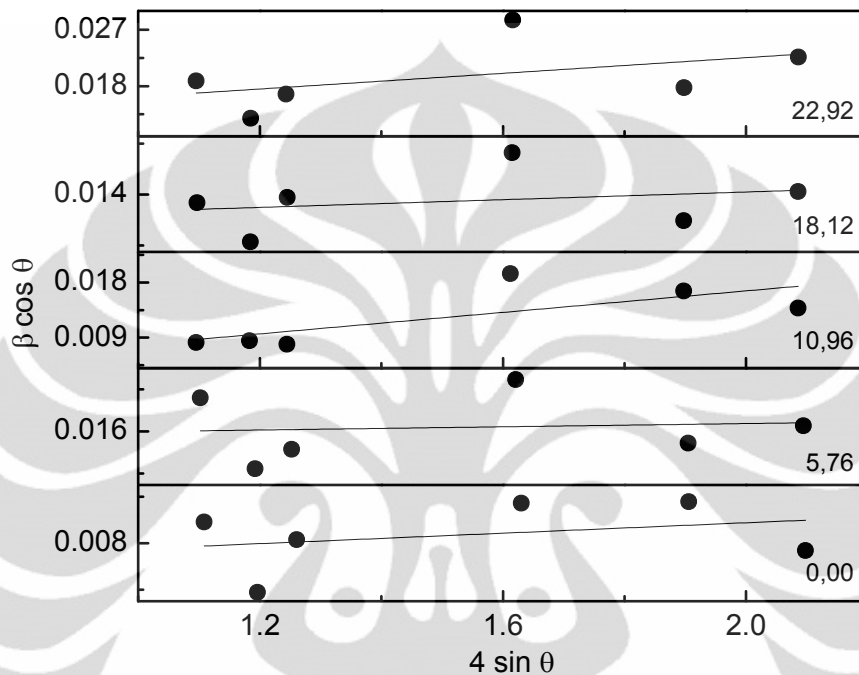
Tabel 5. *Crystallite size* nanopartikel ZnO didop Cu dan data ZnO tanpa dopan

Bidang difraksi	<i>Crystallite size</i> (nm)				
	0,00	5,76	10,96	18,12	22,92
(100)	16,26	7,55	17,68	10,79	7,70
(002)	24,65	11,63	17,06	13,47	11,26
(101)	17,77	10,13	18,30	10,50	8,67
(102)	14,90	6,93	7,45	8,59	5,07
(110)	14,81	9,72	8,71	11,86	8,17
(103)	18,86	8,76	10,49	10,19	6,40
Rata-rata	17,88	9,12	13,28	10,90	7,88

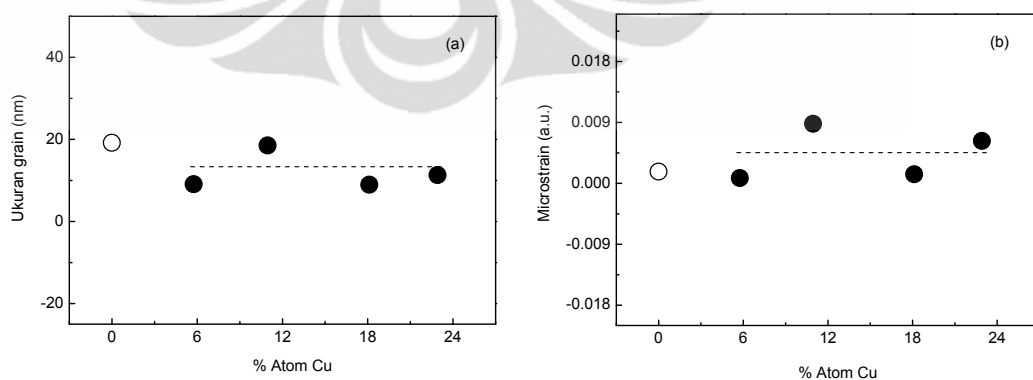
FWHM (*full width half maximum*) dari puncak-puncak difraksi dapat dihubungkan dengan *crystallite size*. *Crystallite size* yang diperoleh dari FWHM puncak difraksi merupakan ukuran domain difraksi yang koheren dan bukan merupakan ukuran partikel hasil *powder aggregates*. *Crystallite size* dapat dihitung dengan menggunakan persamaan 2. Hasil penentuan *crystallite size* untuk keenam bidang difraksi (100), (002), (101), (102), (110) dan (103) diperlihatkan pada Tabel 5. *Crystallite size* ZnO tanpa dopan juga ditampilkan pada tabel tersebut. Nilai *crystallite size* rata-rata dari keempat sampel ZnO didop Cu menunjukkan harga yang lebih kecil dari ZnO tanpa dopan. Nilai *crystallite size* ZnO didop Cu lebih rendah untuk semua bidang difraksi dari ZnO tanpa dopan yang didukung oleh meningkatkannya nilai FWHM terhadap peningkatan persen atom Cu. Nilai *crystallite size* ZnO didop Cu yang lebih rendah dibandingkan ZnO tanpa dopan juga didapatkan oleh Reddy dkk. [75]. Rata-rata nilai *crystallite size* dalam penelitian ini 10,29 nm untuk sampel ZnO didop Cu dan 37,08 nm untuk ZnO tanpa dopan. Hasil *fitting* program MAUD juga memberikan rata-rata nilai *crystallite size* yakni sebesar 18,87 nm. Hasil perhitungan dengan persamaan 2 dan hasil *fitting* dengan program MAUD menunjukkan bahwa sampel ZnO didop Cu hasil penelitian ini merupakan partikel berukuran nano dengan orde ukuran kristal 10-20 nm.

Penentuan ukuran kristal dengan menggunakan persamaan 2 dapat dilakukan untuk bidang dengan tinggi puncak difraksi paling dominan. Penentuan ukuran kristal dengan menggunakan beberapa puncak difraksi dari bidang-bidang yang memiliki intensitas yang cukup signifikan dapat dilakukan dengan persamaan 3, yang merupakan metode yang dikembangkan oleh William dan Hall [70], yakni

dengan membuat plot $\beta \cos \theta$ terhadap $4 \sin \theta$. Nilai perpotongan garis dengan sumbu-y merupakan ukuran *grain*, sedangkan gradien plot tersebut merupakan *microstrain*.



Gambar 8. Kurva $\beta \cos \theta$ terhadap $4 \sin \theta$ dari nanopartikel ZnO didop Cu (●) dari persamaan William-Hall dan ZnO tanpa dopan (○)



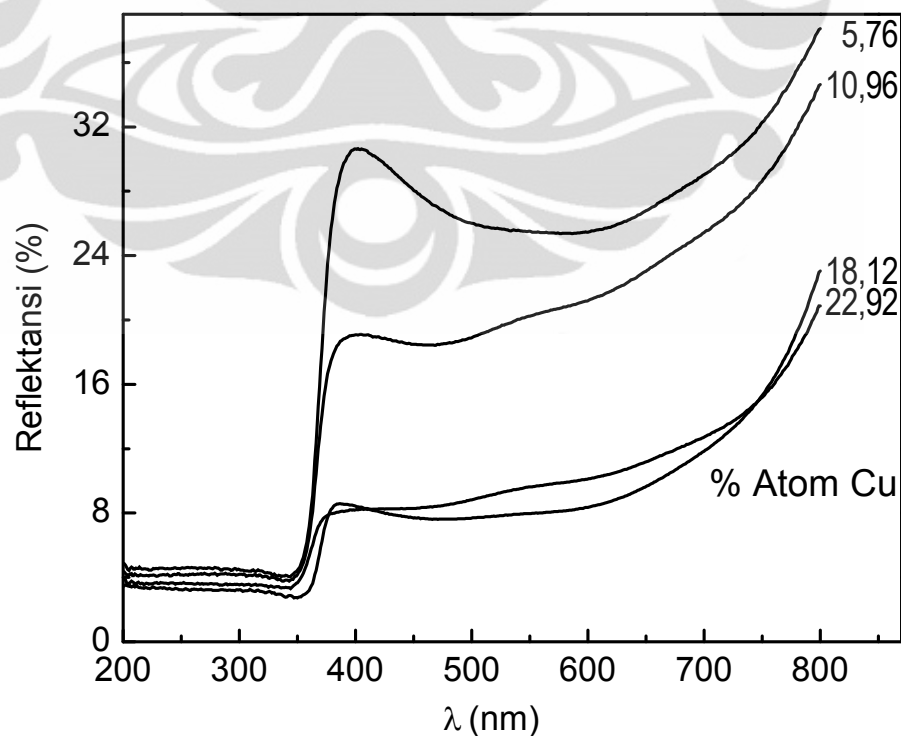
Gambar 9. (a) Nilai ukuran *grain*, dan (b) *microstrain* terhadap peningkatan persen atom Cu dari persamaan William-Hall untuk nanopartikel ZnO didop Cu (●) dan ZnO tanpa dopan (○)

Plot dengan menggunakan persamaan William-Hall untuk keenam bidang difraksi dari keempat sampel ZnO didop Cu diperlihatkan pada Gambar 8. Plot untuk data ZnO tanpa dopan juga ditampilkan pada gambar tersebut. Ukuran *grain* dan *microstrain* yang diperoleh dari hasil plot tersebut diperlihatkan pada Gambar 9a dan 9b untuk setiap persen atom Cu. Garis pada gambar bukan merupakan suatu fungsi tetapi hanya alat bantu untuk melihat kecenderungan data.

Rata-rata ukuran *grain* yang didapatkan dari perpotongan garis dengan sumbu-y adalah 11,96 nm untuk ZnO didop Cu dan 46,56 nm untuk ZnO tanpa dopan. Nilai ukuran *grain* yang diperoleh tidak berbeda jauh dengan nilai *crystallite size* yang diperoleh dengan persamaan 2 dari persamaan Scherrer. Oleh karena itu penentuan ukuran kristal dengan menggunakan persamaan William-Hall merupakan alternatif dari persamaan Scherrer apabila hasil pengukuran XRD menghasilkan beberapa puncak difraksi dengan tinggi yang cukup signifikan atau tidak terdapat puncak difraksi yang memiliki tinggi yang dominan atau puncak-puncak difraksi yang diperoleh tidak terlalu tinggi atau hampir sama tingginya untuk seluruh sudut difraksi 2θ . Adapun *microstrain* yang diperoleh dari gradien plot persamaan William-Hall cenderung konstan terhadap peningkatan persen atom Cu. Apabila dibandingkan dengan ZnO tanpa dopan, nilai *microstrain* ZnO didop Cu juga tidak menunjukkan perbedaan yang berarti dengan nilai *microstrain* ZnO tanpa dopan. Nilai *microstrain* yang cenderung konstan dengan peningkatan persen atom Cu menunjukkan bahwa sampel nanopartikel ZnO didop Cu tidak mengalami *microstrain* dengan kehadiran Cu dan peningkatan jumlah Cu karena sampel bukan merupakan *bulk* namun berbentuk nanopartikel yang lebih menyerupai *powder* yang terdiri atas butiran-butiran yang tidak saling berinteraksi

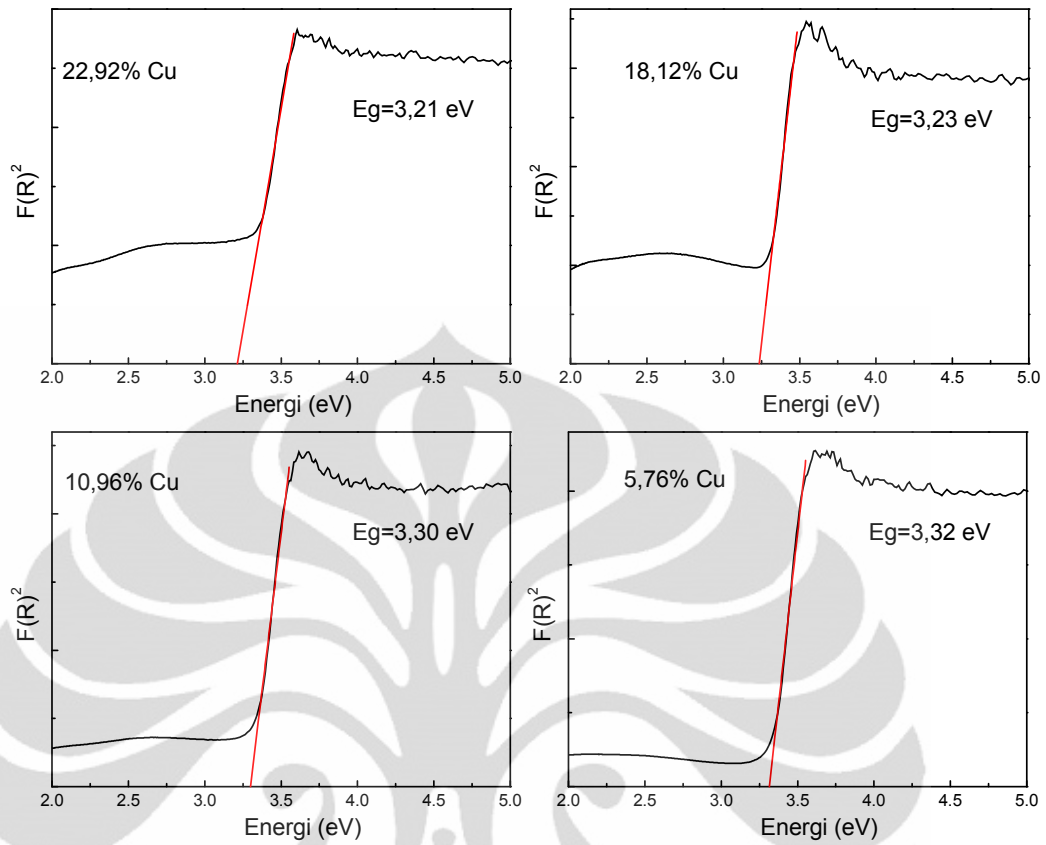
untuk menghasilkan *strain* dalam skala kecil walaupun dipadatkan saat pengukuran XRD.

Untuk nanopartikel ZnO didop Cu yang tidak transparan maka absorpsi dapat diketahui dengan mempelajari hamburan atau refleksi difus dari sampel. Reflektansi dari sampel nanopartikel ZnO didop Cu di daerah 200-800 nm diperlihatkan pada Gambar 10 untuk empat variasi persen atom Cu. Nilai reflektansi maksimum yang dihasilkan oleh keempat sampel kurang dari 40%, dengan demikian sebagian besar cahaya datang di daerah 200-800 nm diabsorpsi oleh sampel nanopartikel. Gambar tersebut memperlihatkan hampir seluruh cahaya yang datang pada sampel tidak direfleksikan di daerah 200-350 nm, dengan demikian dapat dikatakan bahwa hampir seluruh cahaya diabsorpsi oleh sampel.

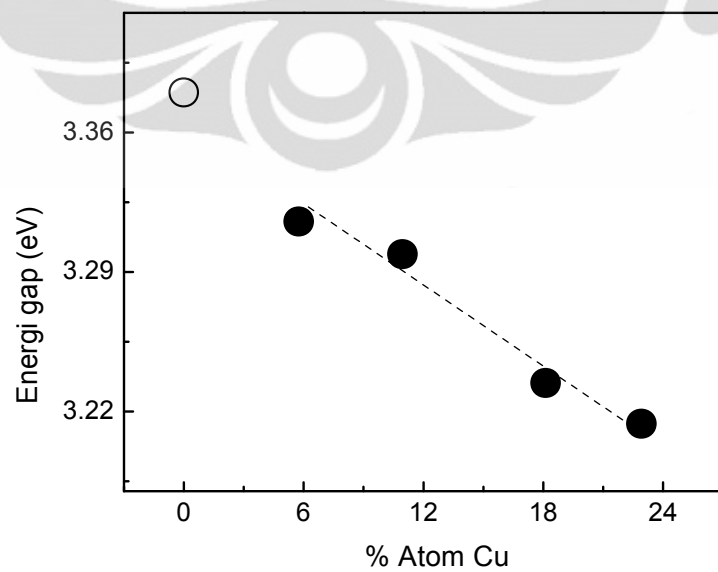


Gambar 10. Kurva reflektansi untuk panjang gelombang 200-800 nm dari nanopartikel ZnO didop Cu untuk empat variasi persen atom Cu

Setelah panjang gelombang 350 nm, keempat sampel nanopartikel mulai merefleksikan cahaya yang datang. Intensitas cahaya yang direfleksikan oleh keempat sampel nanopartikel meningkat drastis sampai panjang gelombang 450 nm. Hal ini menunjukkan bahwa jumlah cahaya yang diabsorpsi keempat sampel berkurang secara drastis mulai panjang gelombang 350 nm. Hasil pengukuran reflektansi dapat digunakan untuk memperoleh nilai energi gap optik dari sampel nanopartikel menggunakan formulasi Kubelka-Munk pada persamaan 6, dengan membuat grafik $F(R)^2$ terhadap energi (eV). Nilai energi gap optik didapatkan dari ekstrapolasi grafik $F(R)^2$ terhadap energi (eV) ke harga $F(R)^2 = 0$ di daerah panjang gelombang 350-450 nm (2,76-3,54 eV) saat cahaya datang pada sampel mulai direfleksikan secara drastis. Grafik $F(R)^2$ terhadap energi (eV) dari keempat sampel nanopartikel ditampilkan pada Gambar 11. Nilai energi gap optik untuk setiap persen atom Cu diperlihatkan pada Gambar 12. Garis pada Gambar 12 bukan merupakan suatu fungsi tetapi sebagai alat bantu untuk melihat kecenderungan data. Simbol (O) merupakan data energi gap optik ZnO tanpa dopan 3,38 eV. Gambar 12 memperlihatkan nilai energi gap optik cenderung berkurang dengan peningkatan persen atom Cu dan nilai energi gap optik dari ZnO tanpa dopan lebih tinggi dibandingkan nilai energi gap optik sampel ZnO didop Cu yang diperoleh pada penelitian ini. Reddy dkk. [75] juga mendapatkan nilai energi gap optik dari nanopartikel ZnO tanpa dopan (3,28 eV) yang lebih tinggi dari ZnO didop Cu (3,04 eV) yang dibuat dengan teknik dan reagen yang berbeda dari penelitian ini. Chauhan dkk. [32] juga memperoleh nilai energi gap optik yang lebih tinggi untuk nanopartikel ZnO tanpa dopan (3,15 eV)



Gambar 11. Fungsi Kubelka-Munk sebagai fungsi energi dari nanopartikel ZnO didop Cu untuk empat variasi persen atom Cu

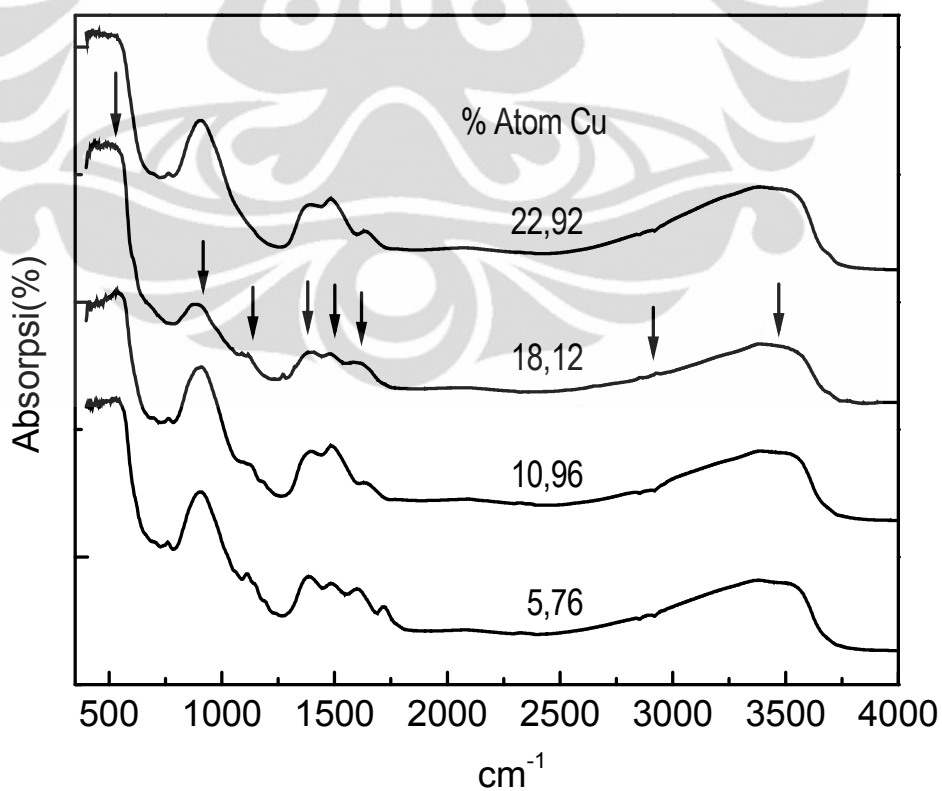


Gambar 12. Nilai energi gap optik dari nanopartikel ZnO didop Cu (●) dan data ZnO tanpa dopan (○)

dari ZnO didop Cu (2,92 eV) yang dibuat dengan teknik kopresipitasi dan reagen yang sama namun melibatkan larutan *buffer* Na_2CO_3 dan proses kalsinasi. Ghotbi dkk. [87] mendapatkan nilai energi gap optik untuk nanokristal ZnO tanpa dopan (3,26 eV) yang lebih tinggi dari ZnO didop Cu 10 % (3,12 eV). Kanade dkk. [76] juga memperoleh berkurangnya energi gap optik dengan peningkatan jumlah Cu untuk sampel nanopartikel ZnO didop Cu. Beberapa peneliti mendapatkan kecenderungan serupa untuk sampel dalam bentuk lapisan tipis yakni Chen dkk. [88], Ahn dkk. [89] dan Zou dkk. [90]. Menurut Reddy dkk. [75], pergeseran energi gap optik ke nilai yang lebih rendah mendukung pernyataan terjadinya substitusi ion Cu menggantikan ion Zn pada kisi dengan peningkatan persen atom Cu. Pergeseran ke energi yang lebih rendah dengan adanya Cu menunjukkan terbentuknya *shallow level* pada daerah gap yang disebabkan oleh level *3d* dari Cu membentuk level energi baru di bawah pita konduksi seperti disampaikan oleh Kanade dkk. [76]. Pergeseran energi gap optik ke harga yang lebih rendah pada logam transisi yang didop ke semikonduktor II-VI merupakan hasil interaksi pertukaran spin *p-d* antara elektron pada pita dan elektron terlokalisasi di orbital *d* dari logam transisi yang menggantikan kation. Analisis terhadap sebagian densitas keadaan elektron memperlihatkan bahwa gap optik mengalami penyempitan terutama disebabkan oleh *overlap orbital p-d* antara atom O dan Cu [75]. Blysm dkk. [91] menjelaskan mekanisme interaksi pertukaran elektron *s-d* dan *p-d* secara teoritis dengan menggunakan teori perturbasi orde kedua yang menghubungkannya dengan berkurangnya gap energi. Bahsi dkk. [92] menyatakan bahwa berkurangnya nilai energi gap disebabkan berkurangnya konsentrasi muatan yang didonasikan oleh interstisial atom Zn atau vakansi O

dengan keberadaan Cu dalam sampel. Nilai energi gap optik dari sampel ZnO didop Cu yang diperoleh pada penelitian ini sebesar 3,32 eV untuk 5,76 % atom Cu dan berkurang sampai 3,21 eV untuk 22,92 % atom Cu. Nilai energi gap optik yang diperoleh pada penelitian ini lebih besar dari nilai yang diperoleh beberapa peneliti lain [89, 32] untuk persen atom Cu yang hampir sama.

Hasil pengukuran FTIR untuk daerah frekuensi 400-4000 cm^{-1} untuk keempat sampel ZnO yang didop Cu diperlihatkan pada Gambar 13. Gambar tersebut memperlihatkan 6 kelompok puncak absorpsi yakni (1) di sekitar 400-650 cm^{-1} , (2) di sekitar 900 cm^{-1} , (3) *shoulder* di sekitar 1100 cm^{-1} , (4) di sekitar 1250-1700 cm^{-1} , (5) *shoulder* di sekitar 2800-2900 cm^{-1} , dan (6) di sekitar 3500 cm^{-1} . Puncak absorpsi di sekitar 400-650 cm^{-1} menunjukkan puncak absorpsi dari ZnO dan CuO.



Gambar 13. Spektrum inframerah nanopartikel ZnO didop Cu untuk empat variasi persen atom Cu

Beberapa peneliti menyatakan absorpsi di daerah tersebut merupakan mode vibrasi *stretching* Zn-O pada sampel ZnO didop Cu, seperti Reddy dkk. [75] yang memperolehnya di sekitar 420 cm^{-1} . Makkar dkk. [93] mendapatkan mode vibrasi tersebut di sekitar 460 cm^{-1} untuk sampel ZnO tanpa dopan dan Ghotbi dkk. [87] mendapatkannya di sekitar $410\text{-}438\text{ cm}^{-1}$, sedangkan Azzam dkk. [94] mendapatkan mode vibrasi *stretching* Zn-O di daerah $452, 488, 499, 620$ dan 671 cm^{-1} , Kleinwechter dkk. [95] mendapatkannya di daerah 464 cm^{-1} , Hamedani dkk. [96] mendapatkannya di daerah 500 cm^{-1} dan data referensi spektrum FTIR [97] menyatakan bahwa absorpsi di sekitar 406 cm^{-1} dan 512 cm^{-1} merupakan vibrasi *stretching* ZnO untuk ZnO berbentuk *powder*. Fernandes dkk. [79] mendapatkan absorpsi Cu-O di daerah $480\text{-}588\text{ cm}^{-1}$.

Shoulder di sekitar 1100 cm^{-1} merupakan mode vibrasi *stretching* C-O, *shoulder* di sekitar $2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ merupakan mode vibrasi *stretching* -CH_2 dan -CH_3 . Makkar [93] mendapatkan mode vibrasi *stretching* C-O di sekitar 1065 cm^{-1} . Fernandes [79] menyatakan *shoulder* di sekitar 2900 cm^{-1} merupakan mode vibrasi *stretching* -CH_2 dan -CH_3 . Absorpsi di sekitar $1250\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ selain kontribusi mode vibrasi *bending* O-H vibrasi dari mode asimetrik deformasi -CH_3 dan mode deformasi -CH_2 . Hasil karakterisasi XRD untuk keempat sampel ZnO didop Cu menunjukkan bahwa ketidakhadiran fase karboksil Cu maupun Zn mendukung kehadiran etanol hanya pada permukaan sampel dan tidak berada dalam struktur kristal. Proses pencucian sampel dengan etanol tidak memberikan kontribusi kehadiran gugus C-O, -CH_2 dan -CH_3 dalam sampel karena proses pengeringan dilakukan pada temperatur 100°C selama 4 jam, dengan demikian

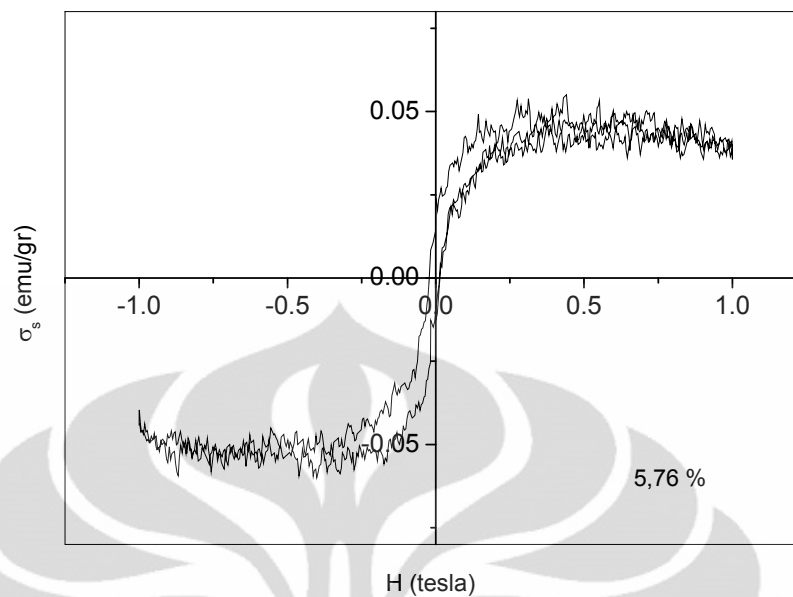
etanol diperkirakan sudah menguap seluruhnya pada temperatur tersebut ($T_d=78,5^\circ\text{C}$) [98].

Absorpsi di sekitar 3500 cm^{-1} merupakan mode vibrasi *stretching* O-H. Reddy dkk. [75] menyatakan absorpsi di sekitar 3428 cm^{-1} sebagai mode vibrasi tersebut untuk sampel ZnO didop Cu. Makkar dkk. [93] memperoleh mode vibrasi tersebut di sekitar 3390 cm^{-1} , Ghotbi dkk. [87] memperolehnya sebagai absorpsi lebar di daerah $3488\text{-}3493\text{ cm}^{-1}$, Hamedani dkk. [96] memperoleh mode vibrasi tersebut sebagai absorpsi lebar dengan intensitas yang rendah di 3493 cm^{-1} , Fernandes dkk. [79] mendapatkannya di sekitar $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ untuk ZnO tanpa dopan. Kehadiran absorpsi dari gugus O-H pada keempat sampel ZnO didop Cu menunjukkan kehadiran sejumlah kecil uap air (H_2O) pada sampel, seperti yang dinyatakan juga oleh Reddy dkk. [75]. Beberapa peneliti yang mendapatkan absorpsi di daerah ini menyatakan bahwa kehadiran mode vibrasi gugus O-H dari uap air menunjukkan sejumlah kecil uap air diadsorpsi oleh permukaan nanopartikel ZnO [79, 99]. Kehadiran sejumlah kecil uap air pada sampel ZnO didop Cu juga terlihat dari absorpsi di sekitar 1600 cm^{-1} untuk keempat sampel yang merupakan vibrasi *bending* gugus O-H. Ghotbi dkk. [87] mendapatkan vibrasi tersebut di sekitar 1640 cm^{-1} , Hamedani dkk. [96] mendapatkannya di 1628 cm^{-1} dan Fernandes dkk. [79] mendapatkannya di $1630\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$.

Hasil pengukuran inframerah nanopartikel ZnO didop Cu dari beberapa peneliti lain [75, 79, 87, 99] menunjukkan kehadiran absorpsi di sekitar 900 cm^{-1} namun relatif tidak terlalu besar sehingga mode vibrasi yang berkontribusi pada frekuensi tersebut tidak dijelaskan. Absorpsi tersebut terlihat setelah proses kalsinasi oleh Reddy dkk [75], dan dengan pemberian Cu dan peningkatan Cu

dalam nanopartikel ZnO [79]. McCluskey dan Jokela [100], menyatakan bahwa frekuensi vibrasi di sekitar 900 cm^{-1} berhubungan dengan kehadiran hidrogen. Penjelasan tentang mode vibrasi yang berkontribusi pada absorpsi di sekitar 900 cm^{-1} diperoleh dari perhitungan teoritis yang dilakukan oleh Van de Walle [101] yang mengusulkan 2 model untuk interstisial hidrogen pada ZnO. Model pertama, hidrogen berada pada orientasi *antibonding* ($AB_{O\perp}$), yang berikatan dengan atom oksigen (sebagai atom semikonduktor *host*) dengan arah ke luar ikatan Zn-O. Model kedua merupakan konfigurasi *bond-centered* ($BC_{||}$), hidrogen berada di antara atom-atom semikonduktor *host* (Zn dan O). Hasil perhitungan mode vibrasi *stretching* dan *wagging* O-H dari model pertama diperoleh pada frekuensi 3550 cm^{-1} dan 900 cm^{-1} , sedangkan untuk model kedua diperoleh frekuensi pada 3680 cm^{-1} dan 450 cm^{-1} untuk vibrasi *stretching* dan *wagging* O-H. Perhitungan teoritis dengan menggunakan *first-principle* yang dilakukan oleh Janotti dan Van de Walle [102] menunjukkan bahwa hidrogen dapat menempati posisi oksigen dengan substitusi dan bertindak sebagai *shallow donor*. Substitusi hidrogen ini dapat digambarkan berupa vakansi oksigen dengan atom hidrogen tunggal terletak dekat pusat. Frekuensi vibrasi hasil perhitungan diperoleh pada 800 cm^{-1} . Oleh karena itu absorpsi di daerah 900 cm^{-1} hasil pengukuran inframerah pada penelitian ini dapat dihubungkan dengan kehadiran hidrogen dengan dua kemungkinan yakni interstisial hidrogen dengan orientasi *antibonding* ($AB_{O\perp}$) atau *substitutional* hidrogen.

Karakterisasi magnetik dari sampel nanopartikel ZnO didop Cu dari hasil pengukuran VSM untuk persen atom Cu 5,76 % diperlihatkan pada Gambar 14.

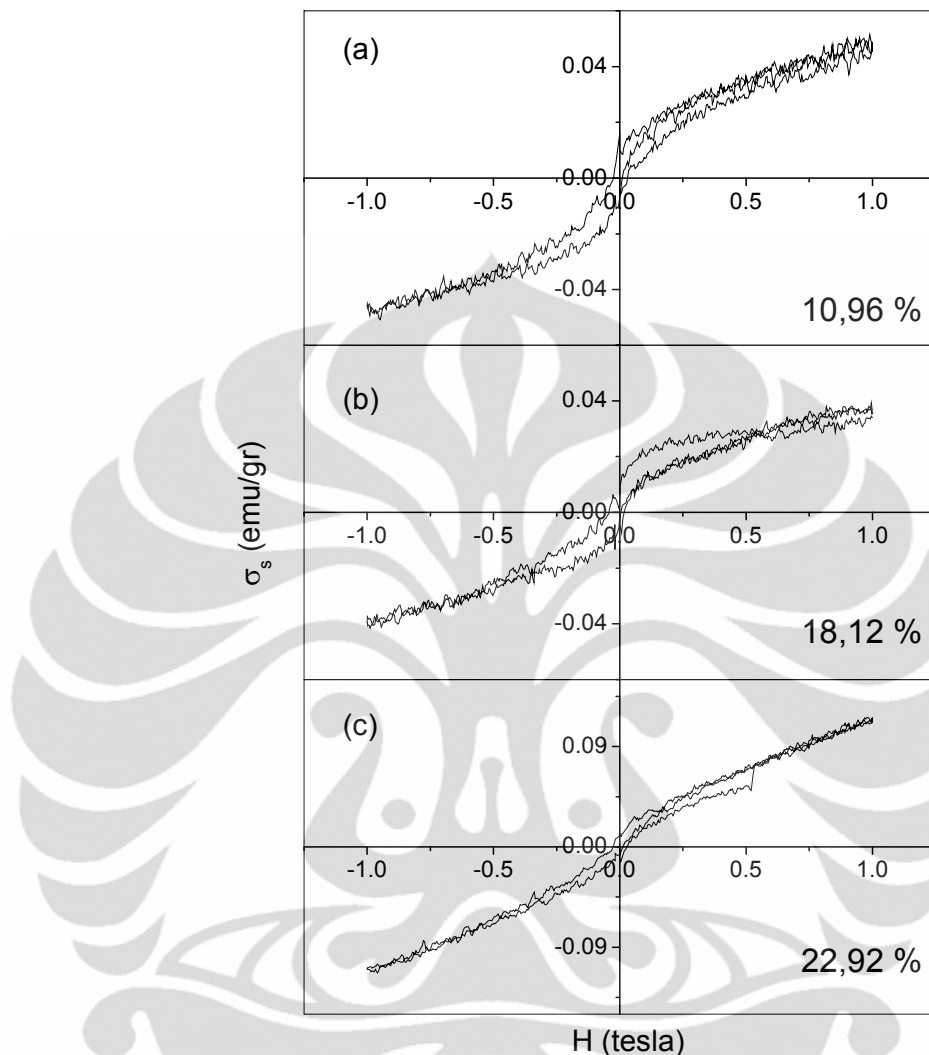


Gambar 14. Kurva medan magnetisasi massa nanopartikel ZnO didop Cu untuk persen Cu 5,76%

Gambar 14 menunjukkan nilai susceptibilitas massa yang bernilai positif ($\chi_m > 0$) dengan orde 10^{-4} m³/kg untuk rentang medan magnet besar ~ 1 T yang menunjukkan kehadiran karakteristik feromagnetik pada temperatur ruang. Hal ini juga didukung dengan terbentuknya *loop* histeresis pada medan magnet besar ~ 1 T dan tercapainya magnetisasi massa yang saturasi pada medan magnet besar, dengan nilai 0,0385 emu/g. Namun karakteristik feromagnetik yang dihasilkan merupakan feromagnetik yang lemah karena nilai saturasi yang diperoleh dalam rentang $10^{-2} - 10^{-4}$ emu/g seperti pernyataan Qin dkk. [103] dan Maensiri dkk. [13]. Beberapa peneliti lain juga mendapatkan karakteristik feromagnetik yang demikian, antara lain Elilarassi dan Chandrasekaran [28] yang mendapatkan nilai magnetisasi saturasi massa sebesar 0,03 emu/g untuk komposisi $x = 0,02$. Sharma dkk. [30] mendapatkan nilai kurang dari 0,0008 emu/g untuk konsentrasi Cu 10 %. Perales-Perez dkk. [104] mendapatkan kurang dari 0,003 emu/g untuk

komposisi $x=0,05$. Xu dkk. [105] mendapatkan kurang dari 0,04 emu/g. Dari kurva magnetisasi massa pada Gambar 14 juga dapat diperoleh nilai momen magnet per Cu yakni $0,004 \mu_B/\text{Cu}$. Nilai ini lebih kecil jika dibandingkan dengan perhitungan teori sebesar $1 \mu_B/\text{Cu}$. Liu dkk [81] menghubungkan perolehan nilai momen magnet per Cu yang lebih rendah dari perhitungan teori sebagai pengaruh struktur nanopartikel pada sampel nano dan pertukaran interpartikel yang lemah.

Hasil pengukuran VSM untuk 10,96 %, 18,12 % dan 22,92 % atom Cu diperlihatkan pada Gambar 15. Ketiga gambar tersebut memperlihatkan susceptibilitas massa yang bernilai positif ($\chi_m > 0$) dengan orde $10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$ untuk rentang medan magnet besar menunjukkan kehadiran karakteristik feromagnetik pada temperatur ruang. Namun demikian *loop* histeresis terbentuk pada medan magnet yang rendah (kurang dari 1 T) dan tidak tercapainya saturasi magnetisasi massa pada medan magnet besar sehingga dapat dikatakan bahwa selain karakteristik feromagnetik juga terdapat karakteristik paramagnetik pada ketiga sampel. Rentang medan magnet yang menghasilkan *loop* histeresis pada ketiga sampel tersebut menunjukkan penurunan dengan bertambahnya persen atom Cu. Oleh karena itu diperkirakan terjadi penurunan karakteristik feromagnetik atau terjadi peningkatan karakteristik paramagnetik dengan bertambahnya persen atom Cu. Bahkan untuk nilai persen atom Cu 22,92 %, kontribusi paramagnetik terlihat lebih dominan. Beberapa peneliti seperti Sharma dkk. [30], Liu dkk. [81] dan Owens [27] menjelaskan hal tersebut karena interaksi antar ion Cu membentuk konfigurasi antiferomagnetik. Hal ini juga sesuai dengan perhitungan teoritis yang dilakukan oleh beberapa peneliti [17, 21, 59] yang mendapatkan bahwa posisi ion Cu satu sama lain dapat mempengaruhi sifat-sifat magnetik dari sampel.



Gambar 15. Kurva medan magnetisasi massa nanopartikel ZnO didop Cu untuk persen Cu 10,96 %, 18,12 % dan 22,92 %

Pembentukan konfigurasi antiferomagnetik ini juga didukung oleh pembentukan fase kedua CuO yang bersifat antiferomagnetik untuk persen atom Cu yang lebih besar seperti dikonfirmasi oleh hasil pengukuran XRD. Nilai momen magnet ketiga sampel juga dapat diperoleh dari kurva magnetisasi massa pada Gambar 15 dengan menggunakan kelinearan kurva magnetisasi massa pada medan magnet rendah. Nilai momen magnet untuk persen atom Cu 10,96 %, 18,12 % dan 22,92

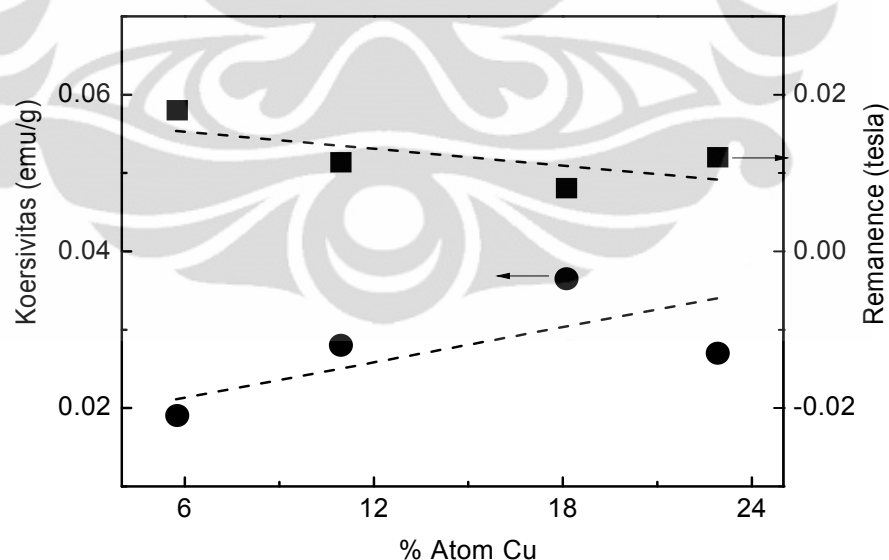
% berturut-turut adalah $0,12 \mu_B/\text{Cu}$, $0,13 \mu_B/\text{Cu}$ dan $0,20 \mu_B/\text{Cu}$. Nilai momen magnet ketiganya juga lebih rendah dibandingkan perhitungan teori $1 \mu_B/\text{Cu}$. Mi dkk. [106] dan Shukla dkk. [107] menyatakan bahwa nilai momen magnet yang lebih rendah dari perhitungan teori merupakan salah satu fenomena dalam sistem DMS sebagai hasil interaksi *super-exchange* ion TM yang membentuk konfigurasi antiferomagnetik dengan mediasi atom oksigen. Menurut Xu dkk. [108] adanya interaksi tersebut untuk membentuk konfigurasi antiferomagnetik akan mengurangi karakteristik feromagnetik sehingga nilai momen magnet yang didapatkan lebih rendah dari perhitungan teori.

Hasil pengukuran VSM menunjukkan bahwa hanya nanopartikel dengan persen atom Cu 5,76 % yang dibuat dengan 0,03 mol CuSO_4 yang dapat mencapai saturasi magnetisasi massa pada medan magnet besar $\sim 1\text{T}$. Liu dkk. [81] mendapatkannya untuk komposisi $x < 0,04$ mol. Beberapa peneliti [17, 21, 59] yang melakukan perhitungan teori untuk ZnO didop Cu mendapatkan bahwa karakteristik feromagnetik dapat diperoleh hingga nilai persen atom Cu 25 %. ZnO bukan merupakan feromagnetik sehingga kehadiran feromagnetik pada nanopartikel dengan persen atom Cu 5,76 % yang belum memiliki fase kedua CuO merupakan karakteristik intrinsik dari substitusi Cu menggantikan Zn pada temperatur ruang. Menurut Shukla [107], Cu menempati posisi Zn pada *site* tetrahedral dengan konfigurasi *high-spin*. Kehadiran feromagnetik untuk nanopartikel dengan persen atom 5,76 % dapat diperoleh dari penjelasan Sharma dkk. [30] yang menghubungkannya dengan kehadiran sejumlah kecil dipol magnet pada permukaan nanokristal yang berinteraksi dengan dipol terdekat. Energi pertukaran antar dipol magnet akan membuat dipol terdekat mengarah

pada arah yang sama. Jumlah dipol magnet yang terorientasi pada arah yang sama pada permukaan tersebut akan bertambah dengan meningkatnya perbandingan luas permukaan terhadap volume. Elilarassi dan Chandrasekaran [28] juga menjelaskan kehadiran feromagnetik yang menghubungkannya dengan adanya interaksi pertukaran spin terlokalisasi orbital d dari Cu dengan pembawa muatan terdelokalisasi (*hole* atau elektron dari pita valensi). Untuk persen atom Cu yang lebih tinggi 10,96 %, 18,12 % dan 22,92 %, walaupun hasil pengukuran VSM menunjukkan tidak diperolehnya saturasi magnetisasi massa pada medan magnet besar dan adanya kontribusi paramagnetik yang semakin meningkat dengan persen atom Cu, namun ketiga nanopartikel tersebut masih menunjukkan karakteristik feromagnetik pada temperatur ruang. ZnO maupun oksida Cu (CuO dan Cu₂O) bukan merupakan feromagnetik sehingga presipitasi fase kedua yang bersifat magnetik tidak terdapat pada nanopartikel ZnO didop Cu hasil penelitian ini. Oleh karena itu feromagnetik pada temperatur ruang yang dihasilkan juga merupakan karakteristik instrinsik untuk ketiga sampel nanopartikel baik yang belum maupun yang sudah memiliki fase kedua CuO. Terdapat dua faktor yang mungkin mempengaruhi sifat magnetik dari ZnO didop Cu. Pertama geometri ikatan antara Cu dengan oksigen yang dijelaskan melalui aturan *Goodenough-Kanamori-Anderson* (GKA) dengan hadirnya feromagnetik lemah karena interaksi pertukaran membentuk sudut 90° antara orbital tak terisi penuh [109]. Kemungkinan kedua melalui *double exchange interaction* dari *hopping* pembawa muatan menuju TM terdekat [110].

Hasil pengukuran VSM juga memberikan nilai koersivitas dan *remanence* untuk keempat sampel ZnO didop Cu. Kurva nilai koersivitas dan *remanence*

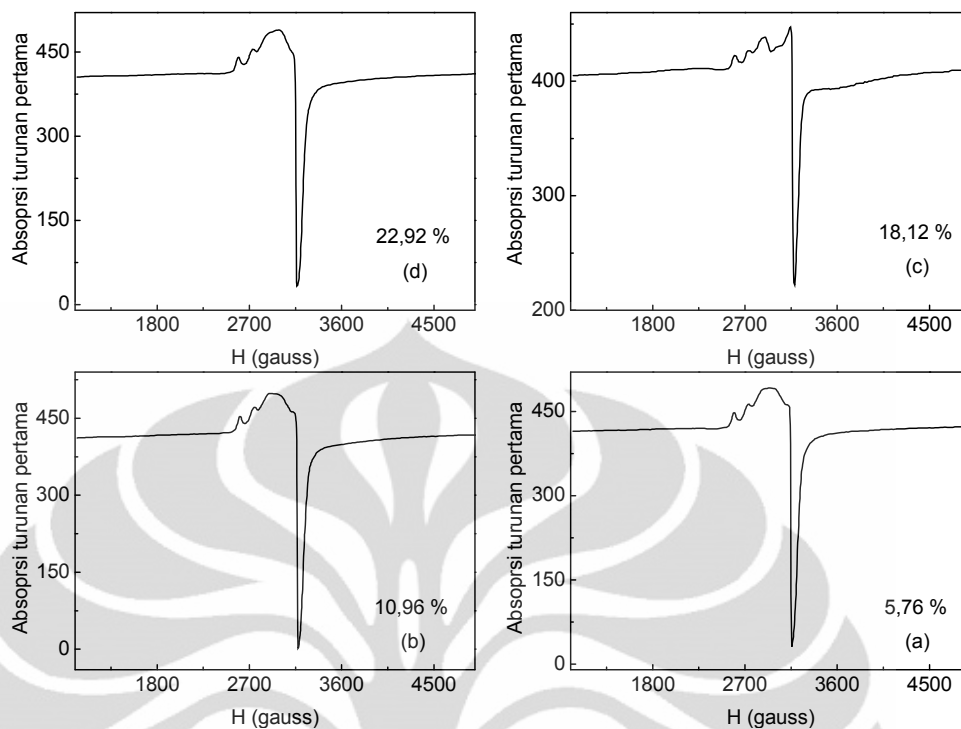
terhadap peningkatan persen atom Cu untuk keempat sampel nanopartikel diperlihatkan pada Gambar 16. Medan koersivitas menunjukkan besar medan magnet kebalikan yang diperlukan untuk mengurangi rapat fluks magnet hingga bernilai nol setelah sampel dimagnetisasi. Gambar 16 menunjukkan nilai medan koersivitas yang meningkat dengan penambahan persen atom Cu. Peningkatan nilai koersivitas tersebut menunjukkan besarnya anisotropi permukaan dari *TM* doped ZnO seperti penjelasan Wesselinowa dan Apostolov [111]. Hasil ini sesuai dengan model Stoner dan Wohlfarth [112] untuk sampel feromagnetik dengan nilai medan koersivitas yang sebanding dengan konstanta anisotropi pada sampel dan berbanding terbalik dengan nilai magnetisasi saturasi. *Remanence* adalah rapat fluks magnet yang masih tertinggal pada sampel saat medan magnet luar telah bernilai nol.



Gambar 16. Nilai koersivitas dan *remanence* untuk keempat persen atom Cu

Gambar 16 memperlihatkan kecenderungan nilai *remanence* yang cenderung berkurang dengan peningkatan persen atom Cu. Tendensi *remanance* terhadap peningkatan persen atom Cu menunjukkan kecenderungan yang berbeda dengan tendensi medan koersivitas.

Sampel nanopartikel ZnO didop Cu juga dikarakterisasi dengan spektroskopi ESR. Spektrometer ESR digunakan untuk mendeteksi interaksi elektron yang tidak berpasangan. Hasil pengukuran untuk keempat variasi persen atom Cu pada medan magnet 1000-4900 gauss diperlihatkan pada Gambar 17. Spektrum ESR memperlihatkan satu kurva tunggal yang lebar untuk keempat variasi persen atom Cu. Kurva tunggal yang lebar juga diperoleh Elliarasi dan Chandrasekaran [28] untuk sampel ZnO didop Cu berbentuk *powder*. Mereka menyatakan sinyal ESR yang tunggal dan lebar merupakan hasil interaksi pertukaran (*exchange interaction*) dari ion-ion dopan Cu^{2+} yang menyubstitusi ZnO. Kurva tunggal yang lebar juga diperoleh Limaye dkk. [113] untuk nanopartikel ZnO tanpa dopan dan ZnO didop Fe. Singh dkk. [114] dan Venkatesan dkk. [115] juga memperolehnya untuk nanopartikel CdSe dan GaN tanpa dopan. Limaye dkk. [116] menyatakan bahwa kurva yang lebar tersebut merupakan superposisi dari sinyal-sinyal resonansi yang berhubungan dengan *exchange interaction* dari ion-ion dopan. Kurva tunggal yang lebar menunjukkan bahwa interaksi *hyperfine* yang umumnya hadir dalam bentuk beberapa sinyal resonansi pada spektrum ESR dari sampel ZnO didop Cu tidak diperoleh untuk setiap sampel hasil penelitian ini. Spektrum ESR merupakan kontribusi interaksi Zeeman (interaksi elektron dengan medan magnet) dan interaksi *hyperfine* (spin elektron dengan spin inti).



Gambar 17. Spektrum ESR nanopartikel ZnO didop Cu untuk empat variasi persen atom Cu

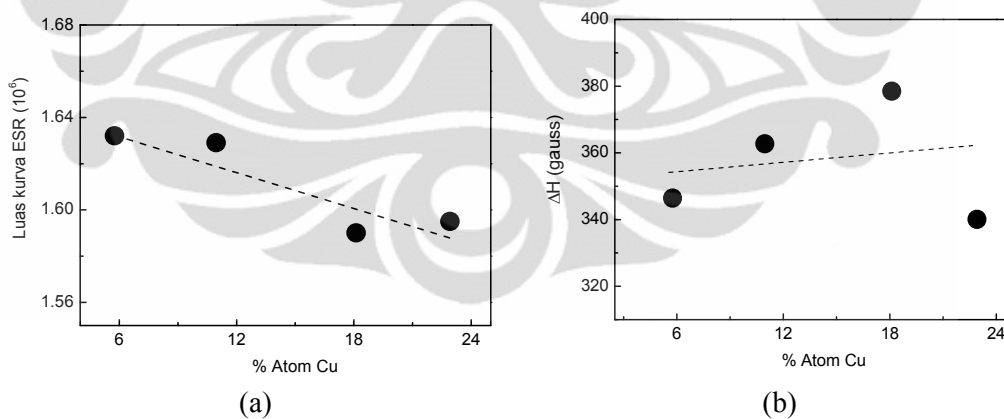
Jika interaksi *hyperfine* juga berkontribusi pada spektrum ESR dari ZnO dengan dopan Cu maka sinyal resonansi tunggal dari interaksi Zeeman akan terbagi menjadi 4 sinyal resonansi hasil interaksi *hyperfine* dengan inti Cu ($I=3/2$) [117].

Interaksi Zeeman menghasilkan degenerasi energi antara interaksi spin elektron yang sejajar dan tegak lurus medan magnet yang menghasilkan nilai *g-factor* dan dapat memberikan informasi tentang struktur elektronik pusat paramagnetik. Secara eksperimen nilai *g-factor* dapat diperoleh dari *fitting* spektrum ESR yang hasilnya digunakan pada persamaan 7. Nilai *g-factor* sampel nanopartikel ZnO didop Cu diperoleh dalam kisaran 2,130-2,144. Reddy dkk. [75] mendapatkan sinyal resonansi yang lebar sebagai kontribusi ion Cu^{2+} dengan nilai *g-factor* yang lebih kecil yakni $g \sim 2,049$, sedangkan Ran dkk. [84] memperoleh sinyal resonansi untuk kontribusi ion Cu^{2+} dengan nilai $g \sim 2,003$. Sinyal resonansi

pada spektrum ESR dapat dihasilkan jika sampel memiliki elektron yang tidak berpasangan seperti radikal bebas pada senyawa organik dan inorganik, molekul dalam keadaan *triplet*, sampel yang memiliki elektron-elektron yang tidak berpasangan pada orbital *d* dan *f* seperti unsur-unsur logam transisi, lantanida dan aktinida. Nilai *g-factor* dari elektron bebas sebesar 2,0023. Nilai *g-factor* dari radikal bebas tidak jauh dari nilai tersebut karena kontribusi elektron yang tidak berpasangannya sangat kecil terhadap momen magnet (kopling *spin-orbit* kecil). Sedangkan untuk unsur-unsur yang memiliki elektron tidak berpasangan pada orbital *d* dan *f* akan memiliki *g-factor* yang berbeda jauh dengan *g-factor* dari elektron bebas karena kopling *spin-orbit*. Hal ini menjelaskan perolehan nilai *g-factor* ion Cu^{2+} yang jauh lebih besar dari nilai *g-factor* elektron bebas. Nilai efektif *g-factor* dari elektron yang tidak berpasangan pada orbital *d* bergantung pada besarnya kontribusi momentum angular orbital pada momen magnet dan bagaimana kontribusi dari momentum angular orbital tersebut searah atau berlawanan arah dengan momentum angular spin. Keadaan dasar dari elektron-elektron tidak berpasangan pada orbital *d* akan memiliki momentum angular total minimum $J = L - S$ untuk unsur-unsur yang orbital *d* terisi elektron kurang dari setengah penuh dan momentum angular totalnya akan maksimum untuk $J = L + S$ jika orbital *d* terisi lebih dari setengah penuh. Ion Cu^{2+} yang memiliki konfigurasi $3d^9$ akan memiliki momentum angular total maksimum dengan nilai *g-factor* > 2.0023 (biasanya 2,2) [118].

Luas kurva ESR dan jarak antar puncak ΔH_{pp} dari spektrum ESR keempat sampel nanopartikel ZnO didop Cu diperlihatkan pada Gambar 18a dan 18b. Luas kurva cenderung berkurang dengan peningkatan persen atom Cu, namun

penurunannya relatif tidak terlalu besar seperti diperlihatkan pada Gambar 18a. Liu dkk. [119] menghubungkan luas kurva absorpsi ESR yang besar dengan karakteristik feromagnetik. Penurunan luas kurva absorpsi ESR dengan peningkatan persen atom Cu dapat dihubungkan dengan berkurangnya karakteristik feromagnetik. Hal ini bersesuaian dengan hasil VSM. Sedangkan nilai ΔH_{pp} cenderung meningkat dengan bertambahnya persen atom Cu. Sambasivam dkk. [120] menghubungkan peningkatan nilai ΔH_{pp} dengan meningkatnya interaksi dipol-dipol antar ion Cu^{2+} dan distribusi acak ion-ion tersebut karena medan magnet luar yang tidak homogen. Güner dkk. [121] menyatakan bahwa ΔH_{pp} berhubungan dengan kontribusi ion Cu^{2+} sebagai pusat paramagnetik. Oleh karena itu dapat dikatakan bahwa peningkatan persen atom Cu akan meningkatkan kontribusi ion Cu^{2+} sebagai pusat paramagnetik.



Gambar 18. (a) Luas kurva spektrum ESR dan (b) ΔH_{pp} dari nanopartikel ZnO didop Cu untuk empat variasi persen atom Cu

BAB 5

KESIMPULAN

Nanopartikel ZnO didop Cu telah berhasil dibuat dengan teknik kopresipitasi menggunakan reagen ZnSO₄ dan CuSO₄ untuk empat variasi mol CuSO₄ dengan komposisi non-stoikiometri. Fase tunggal ZnO berstruktur *wurtzite* diperoleh sampai 11 % atom Cu. Di atas nilai tersebut terdapat fase kedua CuO (111) berstruktur *tenorite*, yang menunjukkan batas kelarutan Cu dalam kisi ZnO. Sampel yang dihasilkan memiliki ukuran kristal atau ukuran grain dalam orde 11-12 nm.

Kehadiran Cu dalam kisi ZnO pada posisi substitusi sampai batas kelarutan Cu didukung dengan kehadiran fase ZnO berstruktur *wurtzite*, peningkatan parameter kisi *a* dan *c*, serta pergeseran posisi 2θ puncak-puncak setiap bidang difraksi ke nilai yang lebih kecil karena perbedaan radius ion Cu dan Zn.

Energi gap nanopartikel ZnO didop Cu cenderung berkurang dengan peningkatan persen atom Cu yang berhubungan dengan pembentukan *shallow level* di daerah gap sebagai kontribusi elektron *3d* yang membentuk level-level energi baru di bawah pita konduksi.

Teknik sintesis dan jenis reagen yang digunakan menghasilkan nanopartikel ZnO didop Cu yang mengandung sejumlah hidrogen dalam sampel, ditandai dengan kehadiran absorpsi di sekitar 900 cm⁻¹ pada spektrum inframerah, dengan kemungkinan berada pada posisi interstisial dalam konfigurasi *antibonding* atau posisi substitusional.

Karakteristik feromagnetik pada temperatur ruang dari nanopartikel ZnO didop Cu yang dihasilkan merupakan karakteristik intrinsik dengan ketidakhadiran presipitasi fase kedua yang bersifat magnetik. Karakteristik feromagnetik cenderung berkurang dengan peningkatan persen atom Cu yang bersesuaian dengan hasil pengukuran ESR.



DAFTAR PUSTAKA

1. H. Ohno, *Science* 281 (1998) 951
2. J-J. Gu, L-H. Liu, Y-K. Qi, Q. Xu, H-F. Zhang, H-Y. Sun, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 023902
3. A. Tiwari, M. Snure, D. Kumar, J. T. Abiade, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 062509
4. T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 195205
5. J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) R29
6. K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 988
7. H. Saeki, *Solid State Commun.* 120 (2001) 439
8. S. J. Han, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 4212,
9. V. Selvaraj, N. Ohashi, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 014905
10. Y. M. Cho, W.K. Choo, H. Kim, D. Kim, Y.E. Ihm, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 3358
11. S. Ramachandran, A. Tiwari, J. Narayan, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 5255
12. A. Manivannan, P. Dutta, G. Glaspell, M. S. Seehra, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 08M110
13. S. Maensiri, P. Laokul, S. Phokha, *J. Magn. Magn. Mater.* 305 (2006) 381
14. S. Deka, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 032508
15. J. Hays, A. Thurber, K. M. Reddy, A. Punnoose, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 08M123
16. J. H. Park, M Kim G, *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2004) 266203
17. K. Sato, Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) L555.
18. P-W.Wang, X-J. Zhang, B-Q. Wang, X-Z. Zhang, D-P. Yu, *Chin. Phys. Lett.* 25 (2008) 3040
19. T-J. Li, G-P. Li, X-X. Gao, J-S. Chen, *Chin. Phys. Lett.* 27 (2010) 087501
20. R-Q. Wu, G-W. Peng, L. Liu, Y-P. Feng, Z-G. Huang, Q-Y. Wu, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 062505
21. M. S. Park, B. I. Min, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 224436
22. L-H. Ye, A. J. Freeman, B. Delley, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 033203
23. K. Osuch, E. B. Lombardi, L. Adamowicz, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 165213
24. H. Pan, J. B. Yi, L. Shen, R. Q. Wu, J. H. Yang, J.Y. Lin, Y. P. Feng, J. Ding, L. H. Van, J. H. Yin, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007)127201
25. D. Chakraborti *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 90 ((2007) 062504
26. D. B. Buchholz, R-P-H. Chang, J-H. Song, J. B. Ketterson, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 082504
27. F. J. Owens, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009) 3734
28. R. Elilarassi dan G. Chandrasekaran, *J. Mater. Sci.-Mater. El.* 11 (2010) 1168
29. H-L. Liu, J-H. Yang, Z. Hua, Y-J. Zhang, L. Yang, L. Xiao, Z. Xie, *Appl. Surf. Science* 256 (2010) 4162
30. P. K. Sharma, R. K. Dutta, A. C. Pandey, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 4001.
31. D-Q. Gao, D-S. Xue, Y. Xu, Z-J. Yan, Z-H. Zhang, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2392
32. R. Chauhan, A. Kumar, R. P. Chaudharya, *J. Chem. Pharm. Res.* 2(4) (2010) 178

33. S. B. Rana, A. K. Sharma, A. W. Carbonari, R. Dogra, *J. Optoelectron. Adv. M.* 12 (2) (2010) 257
34. The Landolt-Börnstein Database. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008
35. W. Prellier, A. Fouchet, B. Mercey, *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003) R1583.
36. J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) R29.
37. C. Liu, F. Yun, H. Morkoç, *J. Mater. Sci.: Mater. Elec.* 16 (2005) 555.
38. K. Sato dan H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) 555.
39. S. W. Jung, S-J. An, G-C. Yi, C-U. Jung, S-I . Lee, S. Cho, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 4561.
40. Y. W. Heo, M. P. Ivill, K. Ip, D. P. Norton, S. J. Pearton, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 2292.
41. D. P. Norton, S. J. Pearton, A. F. Hebard, N. Theodoropoulou, L. A. Boatner, R. G. Wilson, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 239.
42. H-J. Lee, S-Y. Jeong, CR. Cho, C. H. Park, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 4020.
43. Y-M. Cho, W-K. Choo, H. Kim, D. Kim, Y-E. Ihm, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 3358.
44. S-W. Yoon, S-B. Cho, S-C. We, S. Yoon, B-J. Suh, H-K. Song, Y-J . Shin, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 7879.
45. J-H. Kim, H. Kim, Y-E. Ihm, W-K. Choo, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 6066.
46. K. Ando, H. Saito, T. Fukumura, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 7284.
47. K. Rode, A. Anane, R. Mattana, J. P. Contour, O. Durand, R. LeBourgeois, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 7676.
48. M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald, J. G. Lunney, J. M. D. Coey, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 177206.
49. F. Tuomisto, V. Ranki, K. Saarinen, D. C. Look, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 205502
50. G. D. Mahan, *J. Appl. Phys.* 54 (1983) 3825.
51. G. Neumann, *Phys. Status Solidi B* 105 (1981) 605.
52. G. Brauer, W. Anwand, W. Skorupa, J. Kuriplach, O. Melikhova, C. Moisson, H. V. Wenckstern, H. Schmidt, M. Lorenz, M. Grundmann, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 045208.
53. A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh, C. N. R. Rao, *Phy Rev B* 74 (2006) R161306.
54. C. Zener, *Phys. Rev.* 81 (1951) 440.
55. C. Zener, *Phys. Rev.* 82 (1951) 403.
56. C. Zener, *Phys. Rev.* 83 (1951) 299.
57. Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S-J. Cho, H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 041301.
58. R. Q. Wu, G. W. Peng, L. Liu, Y. P. Feng, Z. G. Huang and Q. Y. Wu, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 062505.
59. C-H. Chien, S-H. Chiou, G-Y. Gao, *J. Magn. Magn.Mater.* 305 (2006) 275
60. X. Feng, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) 4251.
61. Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Saito, Y-Z. Yoo, M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasegawa, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 3824.
62. H-J. Lee, B-S. Kim, C-R. Cho, S-Y. Jeong, *Phys. Status Solidi B* 241 (2004) 1533.

63. D-L. Hou, X-J. Ye, H-J. Meng, H-J. Zhou, X-L. Li, C-M. Zhen, G-D. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 142502.
64. L.M. Huang, A.L. Rosa, R. Ahuja, *Phys.Rev.B* 74 (2006) 075206.
65. D. J. Keavney, D. B. Buchholz, Q. Ma, R. P. H. Chang, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 012501.
66. P. Dutta, M. S. Seehra, Y. Zhang, I. Wender, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 07D104.
67. G-Z. Xing, J-B. Yi, J-G. Tao, T. Liu, L-M. Wong, Z. Zhang, G-P. Li, S-J. Wang, J. Ding, T-C. Sum, C. H. A. Huan, T. Wu, *Adv. Mater.* 20 (2008) 3521
68. R. Marczak, D. Segets, M. Voigt, W. Peukert, *Advanced Powder Technology* 21 (2010) 41–49
69. B. D. Cullity, *Elements Of X-Ray Diffraction*. United States Of America : Addison-Wesley, 1956
70. G.K. Williamson, W.H. Hall, *Acta Metall.* 1 (1953) 22–31
71. L. Lutterotti, MAUD version 2.26, 2008, <http://www.ing.unitn.it/~luttero/maud>
72. A. Khorsand, W.H. Abd. Majid, M.E. Abrishami, R. Yousefi, *Solid state sciences* 13 (2011) 251-256
73. Bruce Hapke, *Theory of Reflectance and Emittance Spectroscopy*. Cambridge University Press, 1993
74. Crystallography Open Database, www.crystallography.net
75. A. J. Reddy, M.K. Kokila, H. Nagabhushana, R.P.S. Chakradhar, C. Shivakumara, J.L. Rao, B.M. Nagabhushana, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 5349
76. K. G. Kanade, B. B. Kale, J.-O. Baeg, S.-M. Lee, C. -W. Lee, S.-J. Moon, H.- J Chang, *Mater. Chem. Phys.* 102 (2007) 98–104
77. A. A. Khassin, V. V. Pelipenko, T. P. Minyukova, V. I. Zaikovskii, D. I. Kochubey, T. M. Yurieva, *Catal. Today* 112 (2006) 143
78. X. Wang, J.-B. Xu, W.-Y. Cheung, J. An, N. Ke, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 212502
79. D. M. Fernandes, R. Silva, A.A.Winkler Hechenleitner, E. Radovanovic, M.A. Custódio Melo, E.A. Gómez Pineda, *Mater. Chem. Phys.* 115 (2009) 110
80. L. Dong, Y. Liu, Y. Zhuo, Y. Chu, Y. Wang, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 2021
81. H.-L. Liu, , J-H Yang, Y-J Zhang, Y-X Wang, M-B Wei, *Chem. Res. Chinese Universities* 25(4) (2009) 430
82. M.-G Zhao, X.-C Wanga, L.-L Ning, J.-F. Jia, X.-J Li, L.-L Cao, *Sensors and Actuators B* (2011) in press; doi: doi:10.1016/j.snb.2011.01.070
83. I. N. Frantsevich, R. F. Voitovich, N. A. Lavrenko, *High-temperature Oxidation of Metals and Alloys*, Gostekhizdat TLU, Kiev, 1963, p. 19
84. F.-Y. Ran, M. Subramanian, M. Tanemura, Y. Hayashi, T. Hihara, *Physica B* 405 (2010) 3952
85. T. S. Heng, S.P. Lau, S.F. Yu, J.S. Chen, K.S. Teng, *J. Magn. Magn. Mater.* 315 (2007) 107
86. S. Senthilkumaar, K.Rajendran, S.Banerjee, T.K.Chini, V.Sengodan, *Materials Science in Semiconductor Processing* 11 (2008) 6–12
87. M. Y. Ghotbi, N. Bagheri, S.K. Sadrnezhad, *Adv. Powder Technol.* (2011) in press; doi:10.1016/j.appt.2011.03.007
88. Y. Chen dan X.-L.Xu, *Physica B* 406 (2011) 3121

89. K.-S. Ahn, T. Deutsch, Y. Yan, C.-S. Jiang, C. L. Perkins, J. Turner, M. Al-Jassim, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 023517
90. C.-W. Zou, H. J. Wang, M. L. Yin, M. Li, C.-S. Liu, L.-P. Guo, D.-J. Fu, T.-W. Kang, *J. Cryst. Growth* 312 (2010) 906
91. R. B. Bylisma, W. M. Becker, J. Kossut, U. Debska, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8207
92. Z. Banu Bahsi, A. Yavuz Oral, *Opt. Mater.* 29 (2007) 672
93. M. Makkar, H.S. Bhatti *Chem. Phys. Lett.* (2011) in press; doi:10.1016/j.cplett.2011.03.056
94. A. Azam, F. Ahmed, N. Arshi, M. Chaman, A. H. Naqvi, *J. Alloys Compd.* 496 (2010) 399
95. H. Kleinwechter, C. Janzen, J. Knipping, H. Wiggers, P. Roth, *J. Mater. Sci.* 7 (2002) 4349
96. N. F. Hamedani, F. Farzaneh, *J. Sci. IR Iran* 17 (2006) 231
97. Sadtler Research Laboratories (Ed.), *The Infrared Spectra Handbook of Inorganic Compounds*, Heyden & Son Ltd., London, 1984
98. Richard L. Myers, *The 100 Most Important Chemical Compounds*, Greenwood Press, London
99. B. Choudhary, S. Chawla, K. Jayanthi, K.N. Sood, S. Singh, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 807
100. M. D. McCluskey, S. J. Jokela, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 071101
101. C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 1012
102. A. Janotti and C. G. Van de Walle, *Nature Mater.* 6 (2007) 44
103. H. Qin, Z. Zhang, X. Liu, Y. Zhang, J. Hu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010) 1994–1998
104. O Perales-Perez, A Parra-Palomino, R Singhal, P M Voyles, Y Zhu, W Jia, M S Tomar, *Nanotechnology* 18 (2007) 315606 (5pp)
105. C. Xu, K. Yang, L. Huang, H. Wang, *The Journal Of Chemical Physics* 130 (2009) 124711
106. W. B. Mi, H. L. Bai, Hui Liu, and C. Q. Sun, *J. Appl. Phys.* 101, 023904 (2007); doi: 10.1063/1.2426377
107. G. Shukla, *Appl Phys A* (2009) 97: 115–118, DOI 10.1007/s00339-009-5311-2
108. H. Y. Xu, Y. C. Liu, C. S. Xu, Y. X. Liu, C. L. Shao, and R. Mu, *Appl. Phys. Lett.* 88, 242502 2006
109. R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials Principles and Applications*, Wiley, New York, 2000, p. 99
110. K. Sato dan H. Karayama-Yoshida, *Semicond. Sci. Tech-nol.* 17 (2002) 367
111. J. M. Wesselinowa dan A. T. Apostolov *J. Appl. Phys.* **107**, 053917 (2010); doi: 10.1063/1.3329457
112. K. H. J. Buschow, F. R. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, kluwer academic, 2003, New York
113. M.V. Limaye, S.B. Singh, R. Das, P. Poddar, S.K. Kulkarni, *Journal of Solid State Chemistry* 184 (2011) 391
114. S.B. Singh, M.V. Limaye, S.K. Date, S.K. Kulkarni, *Chem. Phys. Lett.* 464 (2008) 208
115. M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, J.M.D. Coey, *Nature* 430 (2004) 630

116. M.V. Limaye, S.B. Singh, R. Das, P. Poddar, S.K. Kulkarni, *Journal of Solid State Chemistry* 184 (2011) 391
117. N. C. Giles, N. Y. Garces, Lijun Wang, L. E. Halliburton, *Proc. of SPIE Vol.* 5359; doi: 10.1117/12.528094
118. R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Chicago, 1985
119. J. J. Liu, K. Wang, M. H. Yu, W. L. Zhou, *J. Appl. Phys.* 102, 024301 (2007); doi: 10.1063/1.2753589
120. S. Sambasivam, B. Sathyaseelan, D. R. Reddy, B. K. Reddy, C. K. Jayasankar, *Spectrochimica Acta Part A* 71 (2008) 1503–1506
121. S. Güner, M.K. Sener, H. Dincer, Y. Köseoglu, S. Kazan, M.B. Kocak, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 300 (2006) e530–e533

