

EVALUASI EFEK INKORPORASI KOMBINASI DOPAN Mg^{2+} DAN Fe^{3+} TERHADAP KARAKTERISTIK OPTIK DAN STRUKTUR NANOPLATFOM TERANOSTIK ZnO

Achmad Himawan¹, Vidya Amaliatul Jannah Yusuf¹, Tiffany Dewi Wijaya¹, Andi Arjuna¹, Abdur Rahman Arif², Nur Hasanah³

¹Fakultas Farmasi, Universitas Hasanuddin, Makassar

²Departemen Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Hasanuddin, Makassar

³Departemen Fisika, Fakultas MIPA, Universitas Hasanuddin, Makassar

ABSTRAK

Nanopartikel Zink Oksid (ZnO -NP) merupakan suatu material yang dapat digunakan sebagai nanoplatfom dalam sistem penghantaran obat sekaligus pencitraan biologis karena karakteristiknya yang unik. Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis serta mengevaluasi pengaruh inkorporasi dua dopan (*co-doping*) magnesium (Mg^{2+}) dan besi (III) (Fe^{3+}) terhadap karakteristik optik dan struktur dari ZnO -NP. ZnO -NP (tanpa dopan, dengan dopan tunggal dan dengan dopan kombinasi) disintesis lewat jalur kimiawi dengan menggunakan metode ko-presipitasi sederhana. Larutan Zink Klorida dalam air digunakan sebagai material awal dan diendapkan dengan menambahkan Natrium Hidroksida dengan perbandingan molar 1:2. Sampel dikarakterisasi dengan menggunakan spektrofotometer UV-Visible dan *Powder X-Ray Diffractometer* (P-XRD). Hasil analisis sifat optik menunjukkan serapan maksimum sampel berada pada kisaran 361- 367 nm dan kalkulasi nilai *bandgap* berdasarkan data serapan tersebut berada pada rentang 3,09-3,23 eV. Difraktogram sampel menunjukkan sampel yang terbentuk adalah ZnO -NP dengan struktur kristal hexagonal *wurtzite*. Dari data difraktogram yang diperoleh, besar ukuran butir diestimasi dengan beberapa persamaan dan diketahui rentang diameter kristal berada pada kisaran 17,25 hingga 27,74 nm. Dari hasil penelitian ini dapat ditarik kesimpulan bahwa inkorporasi dopan Mg^{2+}/Fe^{3+} mempengaruhi karakteristik ZnO -NP. Perubahan karakteristik ini dapat mempengaruhi performa nanomaterial ini sebagai agen teranostik.

Kata Kunci :

Nanopartikel ZnO ,
Dopan Kombinasi,
Magnesium, Besi (III)

PENDAHULUAN

Pemanfaatan nanopartikel zink oksida (ZnO -NP) kini banyak diteliti untuk dimanfaatkan dalam bidang biomedik, khususnya sebagai material inti suatu sistem teranostik. Nanomaterial teranostik adalah suatu sistem yang berfungsi ganda yang menggabungkan kemampuan material untuk menghantarkan suatu zat terapeutik/obat dan sekaligus sebagai agen diagnostik. Penggabungan ini menjadi memungkinkan pendekatan yang lebih spesifik dalam manajemen penyakit, seperti mendiagnosis penyakit, menghantarkan molekul obat dengan basis sistem penghantaran tertarget dan memantau respon terapi obat tersebut karena material yang sama juga berfungsi sebagai agen pencitraan (*imaging*) molekuler (1).

Zink oksid (ZnO) merupakan salah satu oksida logam semikonduktor yang memiliki nilai energi celah pita (*bandgap*) lebar (3,37 eV pada suhu ruang, *exciton binding energy* yang besar (60 meV) serta memiliki jari-jari exciton Bohr sebesar ~2,34 nm (2). ZnO memiliki tiga bentuk kristal/fase yaitu *wurtzite* heksagonal, *zinblend* kubik, dan *rocksalt* kubik. Struktur *wurtzite* merupakan struktur kristal ZnO yang paling stabil secara dengan konstanta kisi $a = 3,25 \text{ \AA}$ dan $c = 5,2 \text{ \AA}$; rasio $c/a \sim 1,60$ yang nilainya hampir mendekati ideal untuk suatu sel/kisi berbentuk heksagonal yaitu $c/a = 1,633$ (3). Nanostruktur ZnO memiliki kemampuan untuk dapat menyerap foton sinar UV dan menunjukkan spektrum emisi fotoluminesensi yang cukup kuat pada suhu ruang (2,4). Pita emisi ZnO pada daerah UV bersumber dari proses rekombinasi radiatif dari elektron yang

berasal dari pita konduksi dengan *electron hole* di pita valensi. Proses rekombinasi ini menghasilkan foton sebagai produk emisinya (5). Sedangkan untuk emisi spektrum visibel, peningkatan intensitasnya diasumsikan bersumber dari keberadaan *point defect* pada material, seperti oksigen *vacancy* (V_O) atau kekosongan oksigen, *zinc vacancy* (V_{Zn}) atau kekosongan Zn, oksigen *interstitial* (O_i) yaitu keberadaan oksigen pada celah kisi antar atom, dan *zinc interstitials* (Zn_i) yaitu keberadaan zink pada celah kisi (2,6).

Inkorporasi dopan merupakan salah satu penekatan yang dapat ditempuh untuk mengubah sifat-sifat suatu nanopartikel, yaitu dengan cara mengintegrasikan bahan "pengotor" ke dalam struktur kristal semikonduktor (7). Magnesium (Mg^{2+}) merupakan salah satu unsur yang masuk dalam golongan IIA pada tabel periodik yang dapat digunakan untuk memodifikasi sifat optik melalui efek perubahan nilai *bandgap*. Ion Mg^{2+} mempunyai jari-jari ionik sebesar $0,65 \text{ \AA}$, yang hampir sama dengan Zn^{2+} ($0,74 \text{ \AA}$), sehingga ketika ion Mg^{2+} tersubstitusi ke dalam struktur ZnO , tidak terjadi perubahan yang cukup besar, namun berarti, pada ukuran kristal ZnO *wurtzite* (8). Ion Mg^{2+} dapat dikategorikan ke dalam dopan "tipe p", karena dapat menambah jumlah *hole*, serta memberikan tingkat energi akseptor yang rendah (9). Penelitian sebelumnya melaporkan bahwa nanostruktur ZnO yang diberi dopan Mg^{2+} mengalami penurunan nilai *bandgap* (10, 11).

Masuk 30-12-2019
Revisi 07-02-2020
Diterima 15-02-2020

Korespondensi

Achmad Himawan
himawan@unhas.ac.id

Copyright

© 2020 Majalah Farmasi
Farmakologi Fakultas
Farmasi · Makassar

Diterbitkan tanggal
16-02-2020

DOI

10.20956/mff.v23i3.9403

Dapat Diakses Daring

Pada:
<http://journal.unhas.ac.id/index.php/mff>



Penelitian lainnya melaporkan yang cukup berbeda, bahwa dengan penambahan dopan Mg²⁺ dapat meningkatkan nilai *bandgap*, seperti yang dilaporkan oleh (12, 13) menunjukkan bahwa nanopartikel ZnO yang diberi dopan Mg²⁺ dapat menaikkan nilai *bandgap* pada kisaran konsentrasi 0,02-2%.

Besi III (Fe³⁺) merupakan salah satu logam transisi yang jika digunakan sebagai dopan, dapat mempengaruhi sifat magnetik dan optik suatu nanopartikel semikonduktor (14). Fe³⁺ tergolong dalam dopan tipe p, sehingga dapat menambah jumlah *electron hole* pada struktur kisi nanomaterial ZnO. Dopan Fe³⁺ yang tersubstitusi menggantikan atom Zn dalam kisi akan menghasilkan tingkat energi baru yang terletak antara pita konduksi (CB) dan pita valensi (VB) ZnO. Hal ini menyebabkan penurunan nilai *bandgap*, serta memungkinkan nanopartikel ZnO untuk dapat menyerap foton dalam jumlah yang lebih banyak (15). Beberapa penelitian melaporkan penurunan nilai *bandgap* pada nanopartikel ZnO yang diberi dopan Fe³⁺ (16, 17).

Sejauh ini belum dilaporkan bagaimana pengaruh penambahan kombinasi kedua dopan (Mg²⁺ dan Fe³⁺) dalam satu struktur kisi kristal ZnO. Penelitian ini dilakukan untuk mengevaluasi pengaruh penambahan dopan Mg²⁺, Fe³⁺, dan kombinasi Mg²⁺/Fe³⁺ terhadap karakteristik optik dan geometri serta struktur nanopartikel ZnO yang disintesis dengan menggunakan metode kopresipitasi sederhana.

METODE PENELITIAN

Material

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Zink klorida anhidrat (ZnCl₂), natrium hidroksida (NaOH), besi (III) klorida heksahidrat (FeCl₃.6H₂O), magnesium klorida heksahidrat (MgCl₂.6H₂O) dan air deionisasi. Semua bahan yang digunakan adalah grade pro analisa.

Penyiapan ZnO-NP, Zn_{0.95}Fe_{0.05}O-NP, Zn_{0.95}Mg_{0.05}O-NP dan Zn_{0.95}Fe_{0.025}Mg_{0.025}O-NP

Semua sampel dibuat dengan metode kopresipitasi sederhana. Larutan ZnCl₂ dengan konsentrasi 0,035 M dipanaskan hingga suhu 65±5°C dan diaduk kuat menggunakan pengaduk magnetik selama 30 menit pada kondisi refluks. Larutan tersebut didinginkan hingga mencapai suhu ruang. Larutan NaOH dengan konsentrasi 0,070 M selanjutnya ditambahkan tetes-demi-tetes ke dalam larutan ZnCl₂ disertai dengan pengadukan kuat hingga seluruh larutan basa habis. Pengadukan untuk campuran tersebut diteruskan hingga 60 menit. Presipitat yang terbentuk dikumpulkan dengan cara disentrifugasi pada kecepatan 4000 rpm selama 15 menit. Presipitat yang terkumpul kemudian dicuci kembali sebanyak tiga kali menggunakan air deionisasi dan dikeringkan di dalam oven pada suhu 100°C selama 8 jam. Serbuk kering kemudian yang diperoleh selanjutnya dikalsinasi (*annealed*) menggunakan tanur pada suhu 200°C selama kurang lebih 5 jam. Dopan untuk Zn_{0.95}Fe_{0.05}O-NP, Zn_{0.95}Mg_{0.05}O-NP dan Zn_{0.95}Fe_{0.025}Mg_{0.025}O-NP ditambahkan dari larutan stok MgCl₂ dan FeCl₃ sejumlah ekuivalen fraksi bobotnya terhadap berat zink elemental.

Karakterisasi

Analisis *Bandgap* dan Serapan Sampel

Serapan nanopartikel yang didispersikan dalam air diukur dengan menggunakan Spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 200 hingga 800 nm. Data hasil serapan digunakan untuk menentukan nilai *bandgap* menggunakan *Tauc plot* setelah mengekstrapolasikan bagian linear dari kurva yang dihitung menggunakan persamaan 1 (18).

$$ahv = Ed (hv - E_g)^{1/2} \quad \dots \text{(Persamaan 1)}$$

Estimasi Ukuran Butir (*Grain Size*)

Formula Scherrer

Ukuran butir dapat diperkirakan dengan menggunakan rumus *Scherrer* (persamaan 2). Nilai D menyatakan ukuran kristal (butir), λ adalah panjang gelombang sinar-x dalam nm, θ merupakan sudut difraksi Bragg, β adalah nilai FWHM puncak dalam radian (19), dan K adalah konstanta bentuk kristal. Nilai yang umumnya digunakan adalah 0,94 (20, 21).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \dots \text{(Persamaan 2)}$$

Debye Scherrer Plot

Ukuran butir diestimasi dengan menggunakan formula *Debye-Scherrer plot* seperti yang dijabarkan pada persamaan 3. Berdasarkan persamaan tersebut, grafik dibuat dengan memplot nilai 1/β pada sumbu x dan cos θ pada sumbu y, yang kemudian dianalisis dengan menggunakan metode regresi linear. Ukuran kristal diestimasi berdasarkan nilai kemiringan (*slope*) dari persamaan garis lurus yang diperoleh (22).

$$\cos \theta = \frac{K\lambda}{D} \left(\frac{1}{\beta} \right) \quad \dots \text{(Persamaan 3)}$$

Williamson-Hall Method

Ketidaksempurnaan kristal dan gangguan/distorsi dari pelebaran puncak yang diinduksi oleh *strain* dapat dihubungkan dengan persamaan 4 (23).

$$\varepsilon \approx \beta_s / \tan \theta \quad \dots \text{(Persamaan 4)}$$

Bentuk awal persamaan untuk analisis Williamson-Hall adalah sebagai berikut (23) :

$$\beta_{hkl} = \left(\frac{k\lambda}{D \cos \theta} \right) + 4\varepsilon \tan \theta \quad \dots \text{(Persamaan 5)}$$

Uniform Deformation Model (UDM)

Dalam WH-UDM *strain* diasumsikan seragam di semua arah kristalografi. Ukuran butir ditentukan berdasarkan nilai titik potong (*intercept*) pada persamaan garis lurus yang diperoleh dari grafik UDM yang nilai-nilainya ditentukan berdasarkan persamaan 6 (23).

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad \dots \text{(Persamaan 6)}$$

Uniform Stress Deformation Model (USDM)

Dalam analisis WH-USDM, *strain* dihitung berdasarkan hukum Hook seperti pada persamaan 7 Nilai *modulus Young* (Y) dapat dihitung berdasarkan persamaan 8 (23).

$$\sigma = Y\varepsilon \quad \dots \text{(Persamaan 7)}$$

$$Y_{hkl} = \frac{\left[h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} + \left(\frac{al}{c} \right)^2 \right]^2}{S_{11} \left(h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} \right)^2 + S_{33} \left(\frac{al}{c} \right)^4 + (2S_{13} + S_{44}) \left(h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} \right) \left(\frac{al}{c} \right)^2} \quad \dots \text{(Persamaan 8)}$$

Dengan menyusun ulang persamaan 6, maka diperoleh persamaan 9 untuk metode USDM :

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + \frac{4\sigma \sin \theta}{Y_{hkl}} \quad \dots \text{(Persamaan 9)}$$

Uniform Deformation Energy Density Model (UEDM)

Analisis WH-UEDM digunakan untuk menghitung kerapatan energi (energy density) suatu kristal. Berdasarkan persamaan 11 (23), kristal diasumsikan bersifat homogen dan isotropik. Kerapatan energi (u) dapat dihitung berdasarkan persamaan 10.

$$u = (\varepsilon^2 Y_{hkl}) / 2 \quad \dots \text{(Persamaan 10)}$$

$$\beta_{hkl} = \frac{k\lambda}{D} + (4 \sin \theta \left(\frac{2u}{Y_{hkl}} \right)^{1/2}) \dots \text{(Persamaan 11)}$$

Size Strain Plot

Ukuran kristal diestimasi dengan metode *Size-Strain Plot* berdasarkan persamaan 12 (22). Selanjutnya, dibuat grafik dengan memplot $(d_{hkl}^2 \beta_{hkl} \cos \theta)$ pada sumbu x dan $(d_{hkl} \beta_{hkl} \cos \theta)^2$ pada sumbu y. Titik-titik data dianalisis dengan regresi linear dan ukuran kristal diperoleh dari nilai *slope* persamaan garis lurus tersebut.

$$(d_{hkl} \beta_{hkl} \cos \theta)^2 = \frac{k}{D} (d_{hkl}^2 \cos \theta) + \left(\frac{\varepsilon}{2} \right)^2 \dots \text{(Persamaan 12)}$$

Analisis Geometri dan Penetapan Parameter Struktur Kristal

Sampel nanopartikel ZnO-NP, Zn_{0.95}Fe_{0.05}O-NP, Zn_{0.95}Mg_{0.05}O-NP dan Zn_{0.95}Fe_{0.025}Mg_{0.025}O-NP dianalisis menggunakan *Powder X-Ray Diffractometer*. Data dari difraktogram selanjutnya digunakan untuk mengevaluasi parameter geometri kristal dan parameter struktur material yang diperoleh. Sampel dipindai pada rentang 2 θ 25°-75° dengan kecepatan pemindaian 2°/menit menggunakan sumber radiasi CuK α (40 kV, 30 mA).

Dislocation Density (δ)

Dislocation density merupakan ukuran ketidakaturan struktur kristal yang terbentuk saat deposisi atom. *Dislocation density* dapat dihitung menggunakan persamaan 13 (24).

$$\delta = \frac{1}{D^2} \dots \text{(Persamaan 13)}$$

Lattice Strain (ε)

Lattice strain adalah ukuran ketidaksempurnaan kristal yang menyebabkan adanya regangan yang terdapat pada kisi kristal. *Lattice strain* dihitung dengan persamaan 14 (25).

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \dots \text{(Persamaan 14)}$$

Lattice Parameters

Parameter kisi kristal atau jarak antar bidang dalam kisi (d) dari sistem *hexagonal* seperti ZnO dapat dihitung menggunakan persamaan 15 (24).

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left\{ \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right\} + \frac{l^2}{c^2} \dots \text{(Persamaan 15)}$$

Volume Unit Cell (V)

Volume *unit cell* dari untuk struktur wurtzite (heksagonal) dihitung dari nilai a dan c yang sudah diestimasi sebelumnya dengan menggunakan persamaan 16 (26).

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \dots \text{(Persamaan 16)}$$

Interplanar Angle ($\cos \varphi$)

Interplanar angle menyatakan sudut antara dua bidang, yaitu bidang $(h_1 k_1 l_1)$ ke d_1 dan bidang $(h_2 k_2 l_2)$ ke d_2 , yang dihitung dengan persamaan 17 (24). Bidang yang dipilih adalah *twinning plane* untuk ZnO.

$$\cos \phi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2} (h_1 k_2 + h_2 k_1) + \frac{3a^2}{4c^2} l_1 l_2}{\sqrt{\left(h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3a^2}{4c^2} l_1^2 \right) \left(h_2^2 + k_2^2 + \frac{3a^2}{4c^2} l_2^2 \right)}} \dots \text{(Persamaan 17)}$$

Parameter Internal (u)

Parameter internal (u) adalah rasio panjang ikatan yang sejajar ke c -axis dengan parameter kisi c , dihitung dengan persamaan 18 (27).

$$u = \left(\frac{1}{3} \right) \left(\frac{a^2}{c^2} \right) + \frac{1}{4} \dots \text{(Persamaan 18)}$$

Panjang Ikatan (L)

Panjang ikatan adalah jarak terdekat ikatan Zn-O sepanjang c -direction yang dihitung dengan persamaan 19 (28).

$$L = \sqrt{\left(\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{2} - u \right)^2 c^2 \right)} \dots \text{(Persamaan 19)}$$

Atomic Packing Factor (APF)

APF adalah perbandingan volume yang ditempati oleh atom-atom per *unit cell* dengan total volume *unit cell* itu sendiri (29). APF untuk kristal dengan struktur heksagonal dihitung menggunakan persamaan 20 (30).

$$APF (\%) = \frac{2\pi a}{3\sqrt{3}c} \times 100 \dots \text{(Persamaan 20)}$$

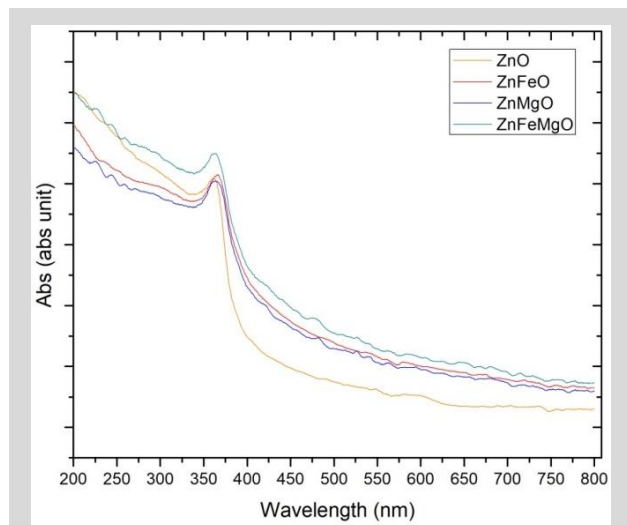
HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil pengukuran serapan maksimum sampel ZnO-NP dengan dan tanpa dopan hasil sintesis pada daerah UV hingga Visibel (200-800 nm) dapat dilihat pada **Gambar 1**. Data serapan tersebut kemudian digunakan untuk mengestimasi nilai *bandgap* berdasarkan *Tauc relationship* (Persamaan 1). *Tauc plot* sampel dapat dilihat pada **Gambar 2**. Nilai panjang gelombang maksimum sampel dan hasil estimasi nilai *bandgap* dapat dilihat pada **Tabel 1**.

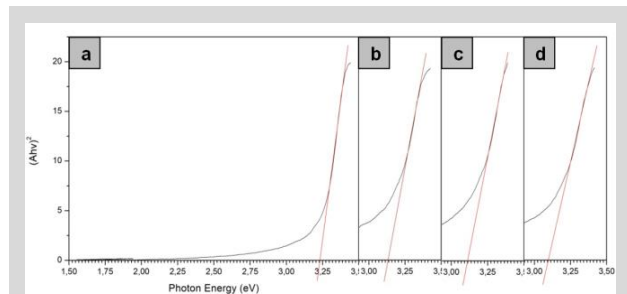
Berdasarkan **Tabel 1** nilai *bandgap* yang setelah inkorporasi dopan Mg²⁺, Fe³⁺ dan kombinasi Mg²⁺/Fe³⁺ lebih rendah dari nilai ZnO-NP hasil sintesis sebagai akibat dari terjadinya pergeseran puncak serapan ke panjang gelombang yang lebih besar (*redshift*). Efek yang teramati ini dapat disebabkan oleh beberapa hal dan efeknya dapat dijelaskan dengan mekanisme yang berbeda-beda. Beberapa penelitian melaporkan bahwa inkorporasi dopan Mg²⁺ ke dalam struktur nano ZnO memiliki pengaruh pada ukuran butir kristal, yang kemudian berimplikasi pada timbulnya efek kurungan kuantum (*quantum confinement*). Apabila ukuran kristal yang diperoleh cenderung lebih besar, maka nilai *bandgap*-nya akan menurun, begitu pula sebaliknya (31, 32). Efek kurungan kuantum ini lebih jelas terlihat pada nanopartikel semikonduktor dengan dimensi *quantum dots* (QDs) (ukuran partikel <6 nm) (33). Penelitian lain menjelaskan bahwa penurunan nilai *bandgap ini dapat* disebabkan karena bertambahnya jumlah cacat dalam kisi kristal (*defect*) yang dapat berupa kekosongan oksigen/*oxygen vacancy* (V_o) akibat keberadaan ion dopan dalam kisi kristal (34). Semua nanomaterial yang dihasilkan menunjukkan nilai *bandgap* lebih kecil dari *bandgap bulk* yang dilaporkan oleh berbagai referensi.

Penelitian lain melaporkan penurunan nilai *bandgap* ZO-NP yang diinkorporasikan ion Fe³⁺ sebagai dopan dikarenakan adanya interaksi dari pertukaran s-p dan p-d antara elektron pada pita ZnO dan lokalisasi elektron pada ion Fe³⁺. Penambahan ion Fe³⁺ dalam kisi kristal menyebabkan adanya kecacatan pada struktur pita elektronik material

semikonduktor, sehingga semakin banyak dopan, semakin banyak pula tingkat energi baru yang muncul akibat adanya *defect* (35,36).



Gambar 1. Kurva serapan sampel.



Gambar 2. Tauc plot untuk sampel (a) ZnO-NP; (b) $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ -NP; (c) $Zn_{0.95}Mg_{0.05}O$ -NP dan (d) $Zn_{0.95}Fe_{0.025}Mg_{0.025}O$ -NP

Tabel 1. Hasil pengukuran panjang gelombang maksimum dan estimasi nilai *bandgap*

NO	Sampel	λ_{maks} (nm)	Bandgap (eV)
1	ZnO-NP	361	3,23
2	$Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ -NP	367	3,11
3	$Zn_{0.95}Mg_{0.05}O$ -NP	363	3,12
4	$Zn_{0.95}Fe_{0.025}Mg_{0.025}O$ -NP	364	3,09

Nilai *bandgap* yang diperoleh setelah inkorporasi dopan kombinasi Mg^{2+} dan Fe^{3+} lebih rendah daripada nilai *bandgap* dari ZnO bulk maupun sampel lainnya. Dapat diasumsikan bahwa efek yang ditimbulkan oleh Mg^{2+} dan Fe^{3+} yang dalam penelitian ini keduanya menurunkan nilai *bandgap* (terlihat pada material dengan dopan tunggal) dapat bertindak secara sinergis. Selain itu kemungkinan adanya kompetisi kedua dopan untuk menempati kisi interstisial dan substitusi atom host juga dapat menyebabkan timbulnya banyak defek dalam kisi. Beberapa studi melaporkan hal yang senada setelah mempelajari efek ko-doping nanopartikel ZnO dengan Fe^{3+} dan atom lainnya yang memiliki valensi 2 (37,38).

Berdasarkan hasil estimasi ukuran pada Tabel 2, semua metode yang digunakan menunjukkan kecenderungan adanya perubahan ukuran butir kristal menjadi lebih kecil dibandingkan dengan material yang tidak diberi dopan, kecuali untuk sampel $Zn_{0.95}Mg_{0.05}O$ yang diestimasi dengan menggunakan *scherrer plot*.

Tabel 2. Hasil estimasi ukuran kristal

NO	Sampel	Formula Scherrer	Scherrer Plot	Williamson-Hall			SSP
				UDM	USDM	UEDDM	
1	A	18,99	27,26	19,94	19,91	19,91	27,75
2	B	16,80	16,99	15,72	15,73	15,73	23,49
3	C	17,25	61,86	15,58	15,60	15,60	23,17
4	D	17,52	25,67	16,91	16,91	16,91	24,42

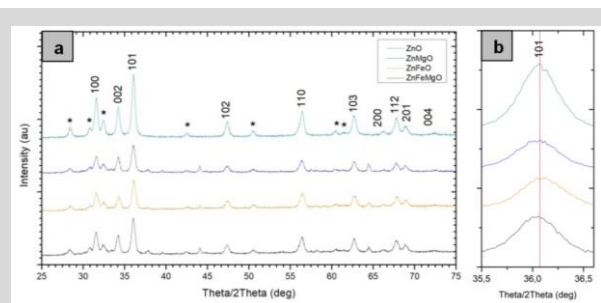
Keterangan:

Semua hasil perhitungan dalam satuan nm

Sampel A= ZnO-NP; B= $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ -NP; C= $Zn_{0.95}Mg_{0.05}O$ -NP dan D= $Zn_{0.95}Fe_{0.025}Mg_{0.025}O$ -NP

Perubahan ukuran butir pada material yang disintesis dapat disebabkan oleh adanya perbedaan jari-jari ionik antar atom host dan atom dopan, sehingga menyebabkan terjadinya gangguan pada kristal dan menghasilkan tegangan (*tension*) yang lebih besar pada ikatan antar atomnya. Inkorporasi dopan tertentu dapat menghambat pertumbuhan kristal baik selama proses sintesis (misalkan mempercepat terjadinya nukleasi) maupun proses kalsinasi (35).

Difraktogram sinar-X dari sampel nanopartikel ZnO-NP, $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ -NP, $Zn_{0.95}Mg_{0.05}O$ -NP dan $Zn_{0.95}Fe_{0.025}Mg_{0.025}O$ -NP dapat dilihat pada Gambar 3a. Pada difraktogram tersebut terlihat puncak-puncak difraksi yang khas yaitu pada bidang kristal (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) dan (201) dan (004). Semua material yang dihasilkan dalam penelitian ini memiliki kecenderungan untuk tumbuh ke arah bidang (101). Keberadaan puncak-puncak khas seperti yang disebutkan sebelumnya mengkonfirmasi terjadinya pembentukan ZnO-NP melalui proses sintesis yang dilakukan dan ZnO-NP yang dihasilkan memiliki struktur wurzite. Dari data difraktogram pula diketahui bahwa tidak terdapat fase lain dari ZnO dan tidak terjadi deformasi/perubahan berarti di dalam struktur tersebut. Selain itu, puncak oksida logam dari dopan yang digunakan juga tidak teramati. Puncak lain yang tidak terindeks dapat bersumber dari ketidakhadiran berupa $Zn(OH)_2$ yang belum terkonversi menjadi ZnO (39,40). Hasil ini menunjukkan bahwa proses kalsinasi dan pengeringan masih membutuhkan optimasi karena parameter yang digunakan sekarang belum mampu mendehidrasi semua hidroksida menjadi oksidanya. Pergeseran puncak difraksi 101 pada Gambar 3b menunjukkan kemungkinan adanya deposisi dopan pada celah interstisial kisi karena jumlah dopan yang digunakan relatif cukup besar (hingga 5% dari berat elemental zink dalam ZnO-NP).



Gambar 3. (a) Difraktogram sinar-X; (b) Pergeseran puncak (101)

Berdasarkan Tabel 3 terlihat bahwa nilai parameter kisi a dan c mengecil pada sampel $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ -NP (konsentrasi dopan 5%) jika dibandingkan dengan ZnO-NP yang tidak diberi dopan. Hal ini kemungkinan disebabkan karena ion Fe^{3+} tersubstitusi menggantikan atom host, yaitu Zn^{2+} dalam kisi kristal ZnO yang menyebabkan timbulnya ketidakcocokan akibat perbedaan jari-jari ionik dari masing-masing logam yang kemudian mempengaruhi panjang ikatan dan posisi ikatan antara atom logam dan oksigen di dalam kisi kristal nanopartikel tersebut (17). Penambahan dopan

Fe^{3+} dapat menggeser puncak difraksi ke arah sudut yang lebih besar (kanan), karena adanya gangguan pada matriks kisi (**Gambar 3b**) (14). Umumnya, apabila jari-jari ionik atom dopan yang digunakan lebih kecil dari jari-jari ionik atom utama ($\text{Fe}^{3+} = 0.68 \text{ \AA}$ dan $\text{Zn}^{2+} = 0.74 \text{ \AA}$), maka akan terjadi puncak difraksi akan bergeser ke arah sudut yang lebih besar yang mengindikasikan bahwa atom dopan yang ditambahkan tersubstitusi ke dalam kisi kristal menggantikan atom *host*, begitupun sebaliknya (41).

Terjadi elongasi pada kisi kristal yang ditandai dengan perubahan nilai parameter kisi *a* dan *c* pada sampel $\text{Zn}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}$ jika dibandingkan dengan ZnO-NP yang tidak diberi dopan. Berdasarkan **Gambar 3b** terlihat bahwa terjadi sedikit pergeseran puncak difraksi ke arah sudut yang lebih kecil. Meskipun begitu, jika dikaitkan dengan jari-jari atom seperti yang dibahas sebelumnya (dalam hal ini jari-jari ionik $\text{Mg}^{2+} = 0.65 \text{ \AA}$ juga lebih kecil dari jari-jari ionik Zn^{2+}), puncak difraksi diprediksi untuk bergeser ke arah kanan. Hal ini

Tabel 3. Hasil analisis geometri dan penetapan parameter struktur kristal

NO	Sampel	Dislocation density ($\times 10^{15}$)	Strain kisi ($\times 10^{-3}$)	Parameter kisi		$\cos \phi$	V (\AA^3)	u	L (\AA)	APF (%)	c/a
				a (\AA)	c (\AA)						
1	ZnO-NP	2,77	5,06	3,2720	5,2229	0,84730	48,4235	0,3808	1,8971	75,71%	1,5962
2	$\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O-NP}$	3,54	5,76	3,2686	5,2160	0,84729	48,2590	0,3809	1,8950	75,73%	1,5957
3	$\text{Zn}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O-NP}$	3,36	5,65	3,2729	5,2282	0,84731	48,4993	0,3806	1,8981	75,65%	1,5974
4	$\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.025}\text{Mg}_{0.025}\text{O-NP}$	3,26	5,52	3,2748	5,2181	0,84726	48,4618	0,3812	1,8976	75,84%	1,5934

kemungkinan disebabkan karena ion Mg^{2+} berinkorporasi ke dalam celah antar atom dalam kisi secara *interstitial* (13,42). Pada sampel yang diberikan dopan kombinasi (Fe^{3+} dan Mg^{2+}) puncak difraksi juga sedikit bergeser ke arah kiri, yaitu ke arah sudut yang lebih kecil. Nilai parameter *a* mengalami pemanjangan, sebaliknya parameter *c* mengalami penyusutan.

Nilai parameter geometri kristal berupa rasio *c/a*, panjang ikatan/*bond length* (*L*) dan *volume unit cell* (*V*) cenderung menurun setelah inkorporasi Fe^{3+} sebagai akibat dari penyusutan pada parameter kisi. Sebaliknya nilai rasio *c/a*, *V* dan *L* mengalami peningkatan setelah inkorporasi dopan Mg^{2+} yang dapat disebabkan oleh pemanjangan kisi kristal pada arah *c* maupun *a*.

Nilai Faktor Susunan Atom/*Atomic Packing Factor* (APF) dan parameter internal (*u*) meningkat setelah inkorporasi dopan Fe^{3+} dan menurun dengan penambahan dopan Mg^{2+} . Nilai APF ini tidak mencapai nilai ideal karena defek pada kisi setelah penambahan dopan. (43). Literatur menyebutkan bahwa jika rasio *c/a* dari suatu kisi kristal menurun, maka nilai *u* cenderung akan meningkat sedemikian rupa sehingga jarak keempat tetrahedral akan tetap konstan dan sebaliknya (44).

Dari hasil perhitungan diperoleh hasil yaitu perubahan ukuran *strain* adalah kebalikan dari perubahan ukuran butir. Nilai *strain* meningkat sedangkan ukuran kristal menurun setelah inkorporasi dopan Fe^{3+} , Mg^{2+} maupun dopan kombinasi. Hal ini juga kemungkinan disebabkan oleh adanya perbedaan jari-jari ionik atom *host* dan dopan. Apabila jari-jari ionik dopan lebih kecil dari Zn^{2+} , maka akan menyebabkan regangan pada ikatan antara atom logam dan oksigen (dengan mengasumsikan posisi atom dopan menggantikan atom *host*), sehingga *strain* kisi menjadi lebih besar (16).

Dislocation density memberi gambaran tentang jumlah defek pada kisi kristal yang timbul pada saat proses deposisi. Nilai parameter ini cenderung meningkat setelah penambahan dopan Fe^{3+} , Mg^{2+} maupun dopan kombinasi. Hal ini juga dapat dijelaskan dengan mekanisme yang sama dengan perubahan nilai *strain* kisi dan parameter lainnya (35).

KESIMPULAN

Kesimpulan yang dapat ditarik dari penelitian ini adalah bahwa inkorporasi dopan tunggal dan kombinasi berupa ion

Fe^{3+} dan Mg^{2+} ke dalam struktur nano ZnO berpengaruh pada karakteristik optik serta strukturnya. Nilai *bandgap*, dilaporkan menurun seiring dengan bergesernya puncak serapan sinar UV ke panjang gelombang yang lebih besar. Inkorporasi dopan ini juga mempengaruhi ukuran (berdasarkan hasil estimasi) dan struktur serta geometri kristal nanostruktur ZnO.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan terima kasih kepada Universitas Hasanuddin yang telah membantu mendanai penelitian ini lewat hibah kompetitif internal Penelitian Dosen Pemula Unhas (PDPUP) tahun anggaran 2019.

DAFTAR PUSTAKA

- Jokerst, J.V dan Gambhir, S.S. Molecular Imaging with Theranostic Nanoparticles. *Accounts Of Chemical Research*. 2011;44(10):1050–1060. DOI: 10.1021/ar200106e
- Carmona, M.M., Gun'ko, Y., Regi, M.V. Review : ZnO Nanostructures for Drug Delivery and Theranostic Applications. *Nanomaterials*. 2018;8(268): 1-27. DOI:10.3390/nano8040268
- Sawyer, S., Qin, L., Shing, C. Zinc Oxide Nanoparticles For Ultraviolet Photodetection. *International Journal of High Speed Electronics and Systems*. 2011;20(1):183–194. DOI:10.1142/S0129156411006519
- Jiang, J., Pi, J., dan Cai, J. Review Article : The Advancing of Zinc Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications. *Bioinorganic Chemistry and Applications*. 2018;Volume 2018: 1-18. DOI:https://doi.org/10.1155/2018/1062562
- Zhang, L., Yin, L., Wang, C., lun, N., Qi, Y., Xiang, D. Origin of Visible Photoluminescence of ZnO Quantum Dots: Defect-Dependent and Size-Dependent. *J. Phys. Chem. C*. 2010;114:9651–9658. DOI:10.1021/jp101324a
- Ma, Y., Choi, T.W., Cheung, S.H., Cheng, Y. Xu, X., Xie, Y.M., Li, H.W., Li, M., Luo, H., Zhang, W., So, S.K., Chen, S., Tsang, S.W. Charge Transfer Induced Photoluminescence in ZnO Nanoparticles. *The Royal Society of Chemistry*. 2013. DOI: 10.1039/x0xx00000x
- Md, T. Doped Zinc Oxide Nanostructures for Photovoltaic Solar Cells Application. *Zinc Oxide Based Nano Materials and Devices*. 2019. DOI: http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.86254
- Ghosh, M., Dilawar, N., Bandyopadhyay, A.K., Raychaudhuri, A.K. Phonon dynamics of Zn(Mg,Cd)O alloy nanostructures and their phase segregation. *Journal Of Applied Physics*. 2009;106. DOI:10.1063/1.3243341
- Xu, Q., Zhang, X.W., Fan, W.J., Li, S.S., Xia, J.B. Electronic structures of wurtzite ZnO, BeO, MgO and p-type doping in Zn_{1-x}YxO (Y = Mg, Be). *Computational Materials Science*. 2008;44:72–78. DOI:10.1016/j.commatsci.2008.01.030
- Viswanatha, R., Nayaka, Y.A., Vidyasagar, C.C., Venkatesh, T.G. Structural and optical properties of Mg doped ZnO nanoparticles. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. 2012;4(4):1983-1989. Available from: www.jocpr.com
- Abdissa, Y., Siraj, K., Selale, G. Effect of Mg²⁺, Ca²⁺ and Sr²⁺ Ions Doping on the Band Gap Energy of ZnO Nanoparticle. *Juniper Online Journal Material Science*. 2018;3(4):1-6. DOI:10.19080/JOJMS.2018.03.555620

12. Etacheri, V., Roshan, R., Kumar, V. Mg-Doped ZnO Nanoparticles for Efficient Sunlight-Driven Photocatalysis. ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. DOI: dx.doi.org/10.1021/am300359h
13. Abed, C., Bouzidi, C., Elhouichet, H., Gelloz, B., Ferid, M. Mg doping induced high structural quality of solgel ZnO nanocrystals: application in photocatalysis. Applied Surface Science. 2015;1-19. DOI: http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.apsusc.2015.05.078
14. Fabbriola, S., Kennedy, L.J., Ratnaji, T., Vijaya, J.J., Aruldoss, U., Bououdina, M. Effect Of Fe-doping on the Structural, Optical and Magnetic Properties of Zn Nanostructures Synthesized By Co-precipitation Method. Ceramics International. 2016;42:1588-1596. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.09.110
15. Habba, Y.G., Gnambodoe, M.C., Wang, Y.L. Enhanced Photocatalytic Activity of Iron-Doped ZnO Nanowires for Water Purification. Appl. Sci. 2017;7(1185):1-10. DOI:10.3390/app7111185
16. Xia, C., Hu, C., Tian, Y.T., Chen, P., Wan, B., Xu, J. Room-temperature ferromagnetic properties of Fe-doped ZnO rod arrays. Solid State Sciences. 2011;13: 388-393. DOI:10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.041
17. Srinivasulu, T., Saritha, K., Ramakrishna, K.T., Reddy. Synthesis and Characterization of Fe-doped ZnO Thin Films Deposited by Chemical Spray Pyrolysis. Modern Electronic Materials. 2017. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.moem.2017.07.001
18. Samanta, P.K., Saha, A., dan Kamilya, T. Chemical Synthesis and Optical Properties of ZnO Nanoparticles. Journal of Nanoscience Nano- and Electronic Physics. 2014;6(4):1-2.
19. Chaki, S.H., Malek, T.K., Chaudhary, M.D., Tailor, J.P., Deshpande, M.P. Magnetite Fe₃O₄ nanoparticles synthesis by wet chemical reduction and their characterization. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology. 2015;6:1-6. DOI:10.1088/2043-6262/6/3/035009
20. Sumadiyasa, M., and Manuaba, I.B.S. Penentuan Ukuran Kristal Menggunakan Formula Scherrer, Williamson-Hull Plot, dan Ukuran Partikel dengan SEM. Buletin Fisika Udayana. 2018;19(1):28-34
21. Kahouli, M., Barhoumi, A., Bouzid, A., Al-Hajry, A., dan Guermazi, S. Review : Structural and Optical Properties of ZnO Nanoparticles Prepared by Direct Precipitation Method. Superlattices and Microstructures. 2015;85:7-23. DOI:10.1016/j.spmi.2015.05.007
22. Zak, A. K., Majid, W. H. A., Abrishami, M. E., Yousefi, R., dan Parvizi, R. Synthesis, Magnetic Properties, and X-ray Analysis of Zn_{0.97}X_{0.03}O Nanoparticles (X = Mn, Ni, and Co) Using Scherrer and Size-Strain Plot Methods. Solid States Sciences. 2012;14:488-494. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2012.01.019
23. Prabhu, Y.T., Rao, K.V., Kumar, V.S.S. and Kumari, B.S. X-Ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO Nanoparticles with Fuel Variation. World Journal of Nano Science and Engineering. 2014;4:21-28. DOI:org/10.4236/wjnse.2014.41004
24. Sahai, A. dan Goswami, N. Structural and Vibrational Properties of ZnO Nanoparticles Synthesized by Chemical Precipitation Method. Physica E. 2013. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2013.12.009
25. Yadav, H., Sinha, N., Goel, S., dan Kumar, B. Eu-Doped ZnO Nanoparticles for Dielectric, Ferroelectric, and Piezoelectric Application. Journal of Alloys and Compounds. 2016. DOI:10.1016/j.jallcom.2016.07.329
26. Ullah, Z., Atiq, S., dan Naseem, S. Indexing the Diffraction Patterns and Investigating the Crystal Structure of Pb-doped Strontium Ferrites. Journal of Scientific Research. 2012;5(2):235-244. DOI: http://dx.doi.org/10.3329/jsr.v5i2.11578
27. Thool, G. S., Singh, A.K., Singh, R. S., Gupta, A., dan Susan, M. A. B. H. Facile Synthesis of Flat Crystal ZnO Thin Films by Solution Growth Method : A Micro-structural Investigation. Journal of Saudi Chemical Society. 2014. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jscc.2014.02.005
28. Hassan, M. M., Khan, W., Azam, A., dan Naqvi, A. H. Effect of Size Reduction on Structural and Optical Properties of ZnO Matrix due to Successive Doping of Fe Ions. Journal of Luminescence. 2014;145:160-166. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.06.024
29. Benerjee, G. K. Electrical and Electronics Engineering Materials. Delhi : PHI Learning Private Limited; 2015
30. Kanchana, S., Chithra, M. J., Ernest, S., dan Pushpanathan, K. Violet Emission from Fe Doped ZnO Nanoparticles Synthesized by Precipitation Method. Journal of Luminescence. 2015. DOI:org/10.1016/j.jlumin.2015.12.047
31. Raj, K.P., Sadaiyandi, K., Kennedy, K., Sagadevan, S., Chowdhury, Z.Z., Johan, M.R.B., Aziz, F.A., Rafique, R.F., Selvi, R.T., Bala, R.R. Influence of Mg Doping on ZnO Nanoparticles for Enhanced Photocatalytic Evaluation and Antibacterial Analysis. Nanoscale Research Letters. 2018;13(229):1-13. DOI: https://doi.org/10.1186/s11671-018-2643-x
32. Peveler, W.J., Jaber S.B., Parkin, I.P. Nanoparticles in explosives detection—the state-of-the-art and future directions. Forensic Sci Med Pathol. 2017;13:490-494. DOI:10.1007/s12024-017-9903-4
33. Kumar, D.S., Kumar, B.J., Mahesh, H.M. Chapter 3 Quantum Nanostructures (QDs): An Overview. Synthesis of Inorganic Nanomaterials. 2018. DOI: https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101975-7.00003-8
34. Zamiri, R., Singh, B., Bdikin, I., Rebelo, A., Belsley, M.S., Ferreira, J.M.F. Influence of Mg doping on dielectric and optical properties of ZnO nanoplates prepared by wet chemical method. Solid State Communications. 2014;195:74-79. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2014.07.011
35. Ciciliati, M.A., Silva, M.F., Fernandes, D.M., Melo, M.A.C.d., Hechenleitner, A.A.W., Pineda, E.A.G. Fe-doped ZnO nanoparticles: Synthesis by a modified sol-gel method and characterization. Materials Letters. 2015;159: 84-86. DOI:10.1016/j.matlet.2015.06.023
36. Singhal, R., Fernando, M., LeMaire, P.K., Wu, B. Characterization of ZnO and Fe doped ZnO nanoparticles using fluorescence spectroscopy. Oxide-based Materials and Devices X. 2019;Vol 10919:1-10. DOI:10.1117/12.2510983
37. Moussa, D., Bakeer, D.E.S., Awad, R., Gaber. A.M.A. Physical properties of ZnO nanoparticles doped with Mn and Fe. Journal of Physics: Conf. Series. 2017;869:1-4. DOI:10.1088/1742-6596/869/1/012021
38. Jimenez, J.J.B., Barrero, C.A., Punnoose, A. Evidence of Ferromagnetic Signal Enhancement in Fe and Co Co-Doped ZnO Nanoparticles by Increasing Superficial Co³⁺ Content. J. Phys. Chem. C. 2014. DOI:10.1021/jp501933k
39. Rai, P dan Yu, Y.T. Citrate-assisted hydrothermal synthesis of single crystalline ZnO nanoparticles for gas sensor application. Sensors and Actuators B. 2012; 173:58-65. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2012.05.068
40. Tao, S., Yang, M., Chen, H., Ren, M., Chen, G. Continuous synthesis of hedgehog-like Ag-ZnO nanoparticles in a two-stage microfluidic system. RSC advances. 2016;6:45503-45511. DOI:10.1039/c6ra06101j
41. Khorrami ,G.H., Zak, A.K., Kompany, A., Yousefi, R. Optical and structural properties of X-doped (X = Mn, Mg, and Zn) PZT nanoparticles by Kramers-Kronig and size strain plot methods. Ceramics International. 2012;38:5683-5690. DOI:doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.04.012
42. Ivetic, T.B., Dimitrievska, M.R., Fincur, N.L., Dacanin, L.R., Guth, I.O., Abramovic, B.F., Petrovic, S.R.L. Effect of annealing temperature on structural and optical properties of Mg-doped ZnO nanoparticles and their photocatalytic efficiency in alprazolam degradation. Ceramics International. 2013;1-8. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.041
43. Jeyasubramaniana, K., Hikkua, G.S., Sharma. R.K. Photo-catalytic degradation of methyl violet dye using zinc oxidenano particles prepared by a novel precipitation method and its anti-bacterial activities. Journal of Water Process Engineering. 2015;8:35-44. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.08.007
44. Bindu, P dan Thomas, S. Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis . J Theor Appl Phys. 2014;8:126-129. DOI: 10.1007/s40094-014-0141-9