

DOI: doi.org/10.21009/0305020224

## PENENTUAN UKURAN NANOPARTIKEL ZnO SECARA SPEKTROSKOPIK

Yayah Yuliah<sup>1\*)</sup>, Sri Suryaningsih<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departemen Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjadjaran  
Jl. Raya Bandung-Sumedang Km 21, Jatinangor 45363

\*) email : y.yuliah@phys.unpad.ac.id

### Abstrak

Pada skala nano sifat-sifat bahan terkait dengan ukuran sehingga karakteristik bahan dapat direayasa dengan mengontrol ukurannya. Penentuan ukuran nano partikel seringkali sulit dilakukan mengingat tidak tersedia alat ukur dengan ketelitian dalam orde nano yang dapat digunakan secara langsung. Mikroskop electron (TEM) yang dianggap sebagai piranti paling diandalkan dalam penentuan ukuran dalam skala nano juga tidak mudah dijangkau. Metode pengukuran secara tidak langsung menggunakan berbagai spektrometer seperti XRD, UV-Vis, Fluoresensi dll. dapat digunakan untuk mengatasi hal ini. Pada studi ini penentuan ukuran partikel dilakukan dengan menganalisis spektrum absorpsi UV-Vis bahan menggunakan model massa efektif dari panjang gelombang tepi ( $\lambda_{edge}$ ) dan panjang gelombang puncak ( $\lambda_{peak}$ ). Foto TEM digunakan sebagai pembanding. Nanopartikel ZnO hasil sintesis secara kimia digunakan sebagai sampel. Disiapkan tiga sampel ZnO yang disintesis secara terpisah. Dari hasil UV-Vis diperoleh ukuran partikel masing-masing 4,9nm, 4,7 nm dan 5,6 nm dari panjang gelombang tepi dan 9,8 nm, 9,3 nm dan 11,3 nm dari panjang gelombang puncak. Ukuran partikel yang diperoleh dari foto TEM masing-masing adalah 7,2 nm, 6,3 nm dan 26,4 nm, mayoritas berada pada orde yang sama dan terutama memiliki kecenderungan yang sama dengan hasil UV-Vis. Hasil keseluruhan memperlihatkan bahwa penentuan ukuran nanopartikel secara spektroskopik memberikan hasil yang cukup informatif sebagai studi awal.

**Kata kunci :** ukuran nano, spektroskopi, model massa efektif.

## DETERMINATION of ZnO NANOPARTICLES SIZE SPECTROSCOPYCALLY

### Abstract

At the nano scale the material properties depend on the size such that the characteristics of the materials can be engineered by controlling its size. Determining of the nano-particles size cannot be carried out easily because no available measuring instruments with accuracy in the order of nano which can be used directly. Electron microscope (TEM), which is considered as the most reliable tool in determining the size at the nano-scale is also not easy to accomplish. Indirect measurement method utilizing various spectrometers such as XRD, UV-Vis, and PL can be exploited to overcome this obstacle. In this study, the nano particles size was determined by analyzing the UV-Vis absorption spectra of materials via the effective mass model at the wavelength of the edge and the peak spectra's. TEM Photos were used for confirmation. Three ZnO nano particles synthesized chemically used as the analyzed samples. Average particle size of each 4,92nm, 4,66 nm and 5,57nm were resulted by using the  $\lambda_{edge}$  of UV-Vis spectra's whereas from the  $\lambda_{peak}$  extracted 9,83 nm, 9,32nm and 11,3 nm of particles size respectively. TEM photograph show 7.2 nm, 6.31 nm and 26.37 nm average particle sizes for each ZnO sample. The results commonly are in the same order and particularly have similar trend. The overall results showed that the determination of nano particles size spectroscopically make available informative results as an initial study.

**Keywords:** nano size, spectroscopy, effective mass model.

### 1. Pendahuluan

Nanomaterial, khususnya nanopartikel, telah menjadi komponen kunci dalam pengembangan teknologi baru. Teknologi berbasis nanopartikel telah berkembang secara luas meliputi berbagai

bidang, mulai dari kosmetik, rehabilitasi medis, lingkungan sampai teknologi elektronik [1] (1-5). Pada bahan berukuran nano sifat-sifat fisis bahan berubah dengan berubahnya ukuran partikel. Fenomena ini dikenal dengan efek kuantum confinement. Sifat optik bahan misalnya sangat

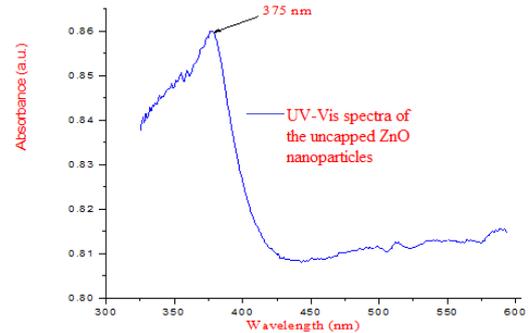
tergantung pada perubahan tingkat energi elektronik bahan yang bersangkutan.

Beberapa metode telah diterapkan untuk mendapatkan informasi tentang ukuran partikel. Sebagian besar teknik pengukuran ini berupa probe lokal, seperti mikroskop elektron scanning (SEM), mikroskop elektron transmisi (TEM), difraksi electron scanning (EDS), dan mikroskop gaya atomik (AFM). Metode lainnya berupa probe massal-sensitif seperti spektroskopi absorpsi optik. Spektroskopi UV-Vis merupakan salah satu spektroskopi optik yang digunakan untuk mengamati karakteristik absorpsi bahan pada rentang panjang gelombang ultraviolet (200nm) dan semua panjang gelombang cahaya tampak (sampai 700nm). Spektroskopi UV-Vis banyak digunakan untuk mengamati karakteristik optik bahan antara lain karena merupakan prosedur pengukuran yang handal dan akurat serta memungkinkan untuk analisis bahan secara kualitatif maupun kuantitatif. Secara khusus, dapat mendeteksi transisi elektronik dari molekul karena proses ini menyerap cahaya UV dan cahaya tampak dari spektrum elektromagnetik. Ketika molekul sampel terkena cahaya dengan energi yang sesuai dengan energi transisi elektronik dalam molekul, cahaya akan diserap dan menyebabkan elektron bertransisi ke energi orbital yang lebih tinggi. Spektrometer optik mencatat panjang gelombang di mana penyerapan terjadi, disertai dengan tingkat penyerapan pada setiap panjang gelombang. Spektrum yang dihasilkan disajikan sebagai grafik absorbansi terhadap panjang gelombang. Puncak dalam spektrum UV-Vis biasanya sesuai dengan transisi  $n \rightarrow \pi^*$  dan/atau  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

Pada spektrum absorpsi UV-Vis dapat terbaca rentang daerah absorpsi eksiton dengan puncak-puncak pada daerah tertentu. Untuk partikel berukuran nano, absorbansi eksiton merupakan hasil dari efek quantum confinement [1].

Zinc Oxide adalah material yang unik, memperlihatkan unsur-unsur bahan semikonduktor, piezoelektrik dan pyroelektrik. karena itu sekarang populer diteliti sebagai bahan masa depan untuk optoelektronik, sensors, transducer, biomedicine seperti UV light emitter, chemical and gas sensor, transparent electronics, piezo elektrik, surface acoustic wave device, dan terutama untuk Light emitting diodes (LEDs).

Material ZnO memiliki celah pita energi 3,4 eV, sifat ini memberikan peluang ZnO untuk diaplikasikan sebagai luminisens.[2]



Gambar 1. Spektrum Absorpsi UV-Vis

Spektrum absorpsi untuk nanopartikel ZnO akan tampak seperti Gambar 1 dengan sela energi dalam bentuk bulk  $E_g^{bulk} = 3.27$  eV, energi ikat eksiton 60 meV, massa efektif elektron dan hole adalah  $m_e^* = 0.24m_0$  and  $m_h^* = 2.31m_0$ .

Setiap bahan aditif yang ditambahkan akan mempengaruhi absorbansi bahan, namun belum tentu mengubah puncak karakteristik absorpsi bahan asal. Keberadaan ethanolamine dalam sampel misalnya tidak mengubah letak puncak absorpsi bahan, tetapi menunjukkan absorbansi eksiton yang lebih sempit yang kemungkinan terjadi karena distribusi ukuran nanokristal yang menyempit [3].

Dari spektrum absorpsi, ukuran rata-rata nanopartikel dapat ditentukan secara empiris dan/atau secara teoritis. Secara empiris diperoleh dengan menentukan  $\lambda_{1/2}$  yaitu rentang panjang gelombang (dalam nm) pada setengah puncak absorpsi eksiton dan diameter nanopartikel rata-rata dihitung melalui hubungan [4] pada persamaan 1:

$$1240 / \lambda_{1/2} = a + d / D^2 - c / D \quad (1)$$

$D$  adalah diameter partikel dalam Å,  $a$ ,  $b$  dan  $c$  adalah konstanta, untuk ZnO masing-masing 3.301, 294 dan  $-1.09$ . Secara teoritis ukuran partikel dapat ditentukan antara lain dengan menggunakan model massa efektif. Dengan metode ini ukuran partikel dapat diungkap dari dua nilai karakteristik pada spektrum absorpsi yang terekam. Pertama dengan terlebih dahulu menentukan energi gap bahan dalam ukuran nano,  $E_g^*$ , dari panjang gelombang absorpsi eksiton maksimum ( $\lambda_{edge}$ ), jari-jari partikel kemudian dihitung melalui hubungan seperti pada persamaan 2: [5]

$$E_g^* \cong E_g^{bulk} + \frac{h^2 \pi^2}{2eR^2} \left( \frac{1}{m_e^* m_0} + \frac{1}{m_h^* m_0} \right) \quad (2)$$

dimana  $E_g^{bulk}$  adalah energi gap bahan ZnO dalam bentuk bulk (eV),  $h$  konstanta Planck,  $m_0$  massa diam elektron,  $m_e$  dan  $m_h$  masing-masing adalah massa efektif elektron dan hole, untuk ZnO  $m_e = 0.26m_0$ ,  $m_h = 0.59m_0$ .

Cara kedua dengan menggunakan model massa efektif ukuran partikel (jari-jari  $r$ ) ditentukan dari panjang gelombang puncak  $\lambda_p$  melalui hubungan pada persamaan 3, [6]

$$r(nm) = \frac{-0,3049 + \sqrt{-26,23012 + \frac{10240,72}{\lambda_p(nm)}}}{-6,3829 + \frac{2483}{\lambda_p(nm)}} \quad (3)$$

Dalam penurunan persamaan tersebut, telah digunakan nilai  $m_e = 0.26 m_0$ ,  $m_h = 0.59 m_0$ ,  $m_0$  massa electron bebas,  $\epsilon_0 = 8.5$ , dan  $E_g \text{ bulk} = 3.3 \text{ eV}$ .

Sebagai data pembanding digunakan hasil pengukuran mikroskop elektron transmisi (TEM) yang merupakan teknik paling umum untuk memperoleh data yang akurat tentang ukuran rata-rata dan distribusi ukuran nanopartikel. Namun, pengukuran dengan TEM memiliki beberapa kelemahan terutama jika proses pengukuran perlu dilakukan secara *in-situ* dan rutin. Analisis TEM tidak memungkinkan dilakukan secara cepat dan dimonitor secara *real-time*. Selain itu, persiapan sampel adalah *trivial* dan dalam kondisi tertentu dapat memodifikasi distribusi ukuran dan morfologi nanopartikel.

## 2. Metode Penelitian

### 2.1. Preparasi Sampel Nanopartikel ZnO

Pembuatan nanopartikel ZnO dilakukan secara kimia dengan metode sol-gel mengacu pada proses yang telah dilakukan pada penelitian-penelitian kami sebelumnya [7]. Untuk studi ini disiapkan 3 sampel nanopartikel ZnO. Sampel pertama ZnO-1 dan kedua ZnO-2, merupakan nanopartikel ZnO murni yang disiapkan dalam fase gel dari hasil sintesis yang berbeda. Sampel ketiga, ZnO-3, adalah nanopartikel ZnO hasil sintesis dengan metode yang sama tetapi pada prosesnya diberikan bahan tambahan dengan tujuan untuk memodifikasi permukaan partikel.

Untuk pengukuran spektrum absorpsi semua sampel dibuat dalam bentuk koloid menggunakan methanol sebagai pelarut dengan konsentrasi disesuaikan dengan intensitas absorpsi yang diinginkan. Pengukuran dengan TEM dilakukan terhadap sampel yang sama yang memperlihatkan intensitas absorpsi sekitar 0,2 a.u.

### 2.2. Karakterisasi Sampel

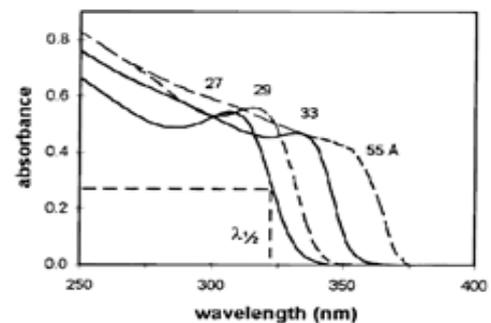
Spektrum absorpsi nanopartikel ZnO direkam dengan menggunakan Spektroskopi T70-UV-Vis pada rentang frekuensi 200 s.d 800 nm pada temperatur kamar.

Foto TEM diambil dengan menggunakan JEOL JEM-1400 pada tegangan akselerasi 120 kV.

### 2.3. Penentuan Ukuran Nanopartikel ZnO

Secara visual ukuran nanopartikel ditentukan dari hasil foto TEM. Ukuran rata-rata dihitung dari tiga partikel pada setiap sampel.

Secara empiris ukuran nanopartikel ditentukan dari hasil spektrum absorpsi UV-Vis dengan menentukan  $\lambda_{1/2}$  seperti pada Gambar (2) dan diameter nanopartikel rata-rata dihitung menurut Persamaan (1)



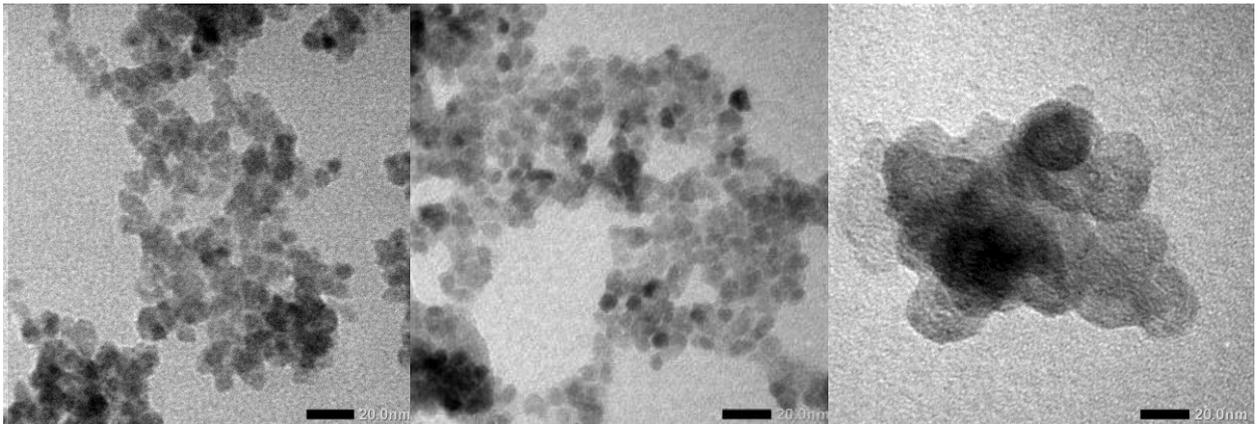
Gambar 2. Spektrum Absorpsi UV-Vis Nanopartikel ZnO dan Skema Penentuan  $\lambda_{1/2}$ .

Sedangkan secara teoritis ditentukan dari panjang gelombang karakteristik pada puncak dan tepi, ukuran partikel kemudian ditentukan melalui hubungan pada persamaan (2) dan persamaan (3).

## 3. Hasil dan Pembahasan

### Hasil TEM Nanopartikel ZnO

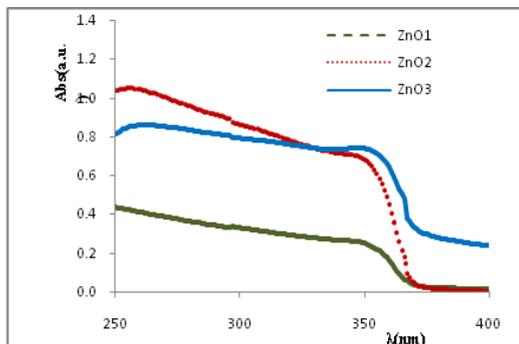
Foto TEM untuk ketiga sampel ZnO yang telah dipersiapkan diperlihatkan pada Gambar 3. Tampak bahwa nanopartikel ZnO hasil sintesis tanpa modifikasi Gambar 3-a dan Gambar 3-b memiliki ukuran dan morfologi serta pola sebaran yang hampir sama sedangkan nanopartikel ZnO dengan modifikasi permukaan memiliki bentuk hampir sferis dengan yang seragam namun dengan ukuran yang jauh lebih besar serta menggumpal.



Gambar 3. Foto TEM untuk ketiga sampel ZnO

### Spektrum Absorpsi Nanopartikel ZnO

Spektrum absorpsi UV-Vis yang terekam untuk masing-masing sampel diperlihatkan pada Gambar 3 dan panjang gelombang karakteristiknya pada Tabel 1. Seperti halnya hasil foto TEM, sampel ZnO-1 dan ZnO-2 menunjukkan nilai karakteristik yang hampir sama sedangkan untuk sampel ZnO-3 terlihat berbeda.



Gambar 3. Spektrum Absorpsi UV-Vis

Tabel 1. Panjang Gelombang Karakteristik

	$\lambda_{\text{edge}}$	$\lambda_{1/2}$	$\lambda_{\text{pck}}$
ZnO-1	349	349	366
ZnO-2	347	347	365
ZnO-3	353	353	372

### Hasil Ukuran Nanopartikel ZnO

Hasil penentuan ukuran nanopartikel secara visual dari foto TEM dan secara spektroskopik dari spectrum absorpsi UV-Vis disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil Perhitungan Ukuran Nanopartikel

Sampel	Ukuran Partikel D(nm)			
	TEM	UV		
		$D_{\lambda_{\text{edge}}}$	$D_{\lambda_{\text{p}}}$	$D_{\lambda_{1/2}}$
ZnO-1	7,26	4,92	9,83	2,681
ZnO-2	6,31	4,66	9,32	2,679
ZnO-3	26,37	5,57	11,13	2,683

### 4. Simpulan

Penentuan ukuran nanopartikel dengan model massan efektif lebih akurat dibandingkan model empiris. Hasil perhitungan menunjukkan bahwa meskipun hasil penentuan secara spektroskopi tampak berbeda namun masih berada pada orde yang sama khususnya untuk sampel ZnO-1 dan ZnO-2. Hal yang terpenting dari hasil ini adalah adanya kecenderungan yang sama sehingga hasil penentuan spektroskopi dapat dijadikan informasi awal untuk mengetahui ukuran partikel terutama ketika informasi diperlukan untuk proses modifikasi.

### Ucapan Terimakasih

Ucapan terimakasih kami sampaikan kepada Program Studi Fisika Unpad atas bantuan yang diberikan baik dalam bentuk dana maupun fasilitas laboratorium.

### Daftar Acuan

- [1] S.T. Tan, B.J. Chen, X.W. Sun, W.J. Fan, J. Appl. Phys. ,98 (2005) 013505.
- [2] J. A. Rodriguez, M. Fernández-Garcia (Eds.) Synthesis, Properties and Applications of

- Oxide Nanoparticles. Wiley: New Jersey (2007).
- [3] Properties Nobathembu Faleni l & Makwena Justice Moloto, Effect Of Glucose As Stabilizer Of ZnO And CdO Nanoparticles on the Morphology And Optical [www.arpapress.com/Volumes/](http://www.arpapress.com/Volumes/) Vol.14Issue1/IJRRAS\_14\_1\_13.pdf
- [4] E. A. Meulenkamp, "Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles," vol. 5647, no. 98, pp. 5566–5572, 1998.
- [5] R. K. Thareja, A. Mohanta, ZnO nanoparticles, in: K. D. Sattler (Ed.), Handbook of Nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots, CRC Press, Boca Raton Florida USA, 2011, pp. 6-1-6-20.
- [6] Soosen Samuel M, Lekshmi Bose And George Kc," Optical Properties Of ZnO Nanoparticles" Academic Review 2009: 57-65, 0973-7464 Vol. XVI: No. 1 & 2.
- [7] Yayah Yuliah, Ayi Bahtiar, Fitrilawati dan Rustam E. Siregar, The optical band gap investigation of PVP-capped ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel method, AIP Conf. Proc. **1712**, 050018 (2016); <http://dx.doi.org/10.1063/1.4941901>.

