

DOI: doi.org/10.21009/03.1301.FA20

PENGARUH KOMBINASI LARUTAN PREKURSOR TERHADAP BANDGAP ENERGY DARI ZNO YANG DISINTESIS DENGAN METODE HIDROTERMAL

Shafa Rahma Cyrilla^{1, a)}, Rahmat Setiawan Mohar^{2, b)}, Iwan Sugihartono^{1, c)},
Maykel Manawan^{3, d)}

¹Program Studi Fisika, FMIPA Universitas Negeri Jakarta, Jl. Rawamangun Muka No. 01, Jakarta Timur, DKI Jakarta

²Pusat Riset Fotonika, Badan Riset dan Inovasi Nasional, Kawasan Sains dan Teknologi B.J. Habibie, Tangerang Selatan, Banten

³Pusat Riset Material Maju, Badan Riset dan Inovasi Nasional, Kawasan Sains dan Teknologi B.J. Habibie, Tangerang Selatan, Banten

Email: ^{a)}shafarahma163@gmail.com

Abstrak

Struktur nano ZnO telah disintesis melalui metode hidrotermal pada suhu 95°C selama 4 jam dengan menggunakan kombinasi larutan prekursor yang berbeda, yaitu *zinc nitrate hexahydrate* [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] dan ammonia [NH_3], serta *zinc nitrate hexahydrate* (ZNH) [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] dan hexamethylenetetramine (HMT) [$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$]. Sifat optik kemudian diselidiki dengan memindai difraksi sinar-X dan spektrofotometer UV-Vis Diffuse Reflectance. Analisis sifat optik dilakukan dengan mengacu pada pola reflektansi, sehingga dapat ditentukan besar celah energi struktur nano ZnO menggunakan teknik Tauc Plot. Hasil analisis Tauc Plot menunjukkan bahwa energi celah pita dengan prekursor NH_3 (3.09 eV) lebih rendah dibandingkan dengan menggunakan HMT (3.22 eV).

Kata-kata kunci: Energi celah pita, Hidrotermal, Struktur nano ZnO, Prekursor, Reflektansi.

Abstract

Nanostructure ZnO has been synthesized via hydrothermal method at 95°C for 4 hours using different combinations of precursor solutions, namely zinc nitrate hexahydrate and ammoniac [NH_3], as well as zinc nitrate hexahydrate [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] and hexamethylenetetramine (HMT) [$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$]. The optical properties were then investigated by scanning X-ray diffraction and UV-Vis Diffuse Reflectance spectrophotometer. The analysis of optical properties is carried out with reference to the reflectance pattern, so that the energy gap of ZnO nanostructures can be determined using the Tauc Plot technique. The Tauc Plot analysis results show that the band gap energy with NH_3 precursor (3.09 eV) is lower than that using HMT (3.22 eV).

Keywords: Band gap energy, Hydrothermal, ZnO Nanostructures, Precursor, Reflectance.

PENDAHULUAN

Zinc Oxide (ZnO) adalah salah satu material semikonduktor yang telah banyak diteliti untuk memaksimalkan potensinya dalam berbagai aplikasi optoelektronik. ZnO dianggap sebagai material yang berpotensi untuk berbagai macam aplikasi diantaranya sebagai biosensor [1], sensor gas [2], DSSC [3] dan fotokatalis [4]. Hal tersebut karena ZnO memiliki rapat jenis

elektron yang tinggi, mobilitas tinggi, konduktivitas termal tinggi, energi eksiton kuat, dan celah pita energi 3.37 eV pada suhu ruang [5]. Lebih lanjut, ZnO memiliki kemudahan untuk dibentuk dalam berbagai macam struktur nano, seperti *nanoflower-like* [6], *nanorods* [5], *nanotubes* [7], *nanowires* [8], *nanoflakes* [9], *nanobelts* [10], *tetrapod* [11] dan *nanoparticle* [12].

Terdapat banyak metode sintesis kimia untuk mendapatkan struktur nano ZnO, yaitu metode sol-gel [13], hidrotermal [14], dan presipitasi [15]. Diantara berbagai macam metode tersebut, hidrotermal adalah metode yang paling populer untuk mensintesis struktur nano ZnO [4, 14, 16, 17]. Metode hidrotermal juga merupakan metode yang efektif untuk menghasilkan struktur nano ZnO dengan morfologi dan sifat yang terkendali [14]. Struktur nano ZnO yang dihasilkan dapat dengan mudah diubah dengan memvariasikan parameter reaksi seperti jenis dan konsentrasi prekursor, pelarut, zat penstabil, serta suhu dan waktu reaksi [18,19].

Banyak penelitian yang telah mempelajari sintesis struktur nano ZnO dengan mengendalikan jenis prekursor maupun konsentrasi prekursor. Kathalingan dkk [20] melakukan sintesis struktur nano ZnO dengan menggunakan beberapa kombinasi prekursor digunakan, yaitu seng nitrat heksahidrat [$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] dengan natrium hidroksida [NaOH], seng nitrat dengan *hexamethylenetetramine* (HMT) [$C_6H_{12}N_4$], dan seng asetat dihidrat [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$] dengan NaOH. Gatou dkk [21] melakukan sintesis *nanoplate* dan motif *flower-like* yang terdiri dari *nanorod* dengan menggunakan seng sulfat heptahidrat ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) dan natrium hidroksida (NaOH) sebagai bahan awal sistem hidrotermal, dan struktur seperti landak yang terdiri dari *nanoplate* ZnO yang diperoleh dengan menggunakan Vitamin C sebagai *directing agent*. Jangir dkk.[22] juga melaporkan variasi struktur nano ZnO yang disintesis melalui jalur kimia menggunakan tiga prekursor.

Dalam artikel ini, struktur nano ZnO disintesis menggunakan kombinasi larutan prekursor *zinc nitrate hexahydrate* dengan *Hexamethylenetetramine* (HMT) dan *zinc nitrate hexahydrate* dengan *ammonia* (NH₃). Selanjutnya, dilakukan analisis sifat optik dari struktur nano ZnO dengan UV-Vis *diffuse reflectance spectrophotometer*. Lalu, pengaruh kombinasi larutan prekursor terhadap *band gap energy* struktur nano ZnO juga dipelajari dalam penelitian ini.

METODE

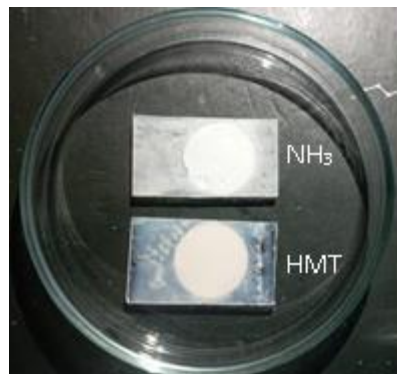
Struktur nano ZnO dibuat melalui proses dua langkah. Langkah pertama adalah deposisi lapisan benih menggunakan metode *Ultrasonic Spray Pyrolysis* (USP). Larutan benih disiapkan dengan menggunakan 0.18 M seng asetat dihidrat $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ dalam 100 mL aquades

Selanjutnya, substrat dipanaskan pada suhu 280°C di atas *hotplate* dan diuapkan secara kontinyu selama 15 menit. Langkah kedua yaitu penumbuhan struktur nano ZnO pada lapisan benih dengan metode hidrotermal. Dua jenis struktur nano ZnO dibuat dengan menggunakan dua kombinasi larutan prekursor yang berbeda yaitu, (1) *zinc nitrate hexahydrate* [$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] dan *ammonia* [NH₃], serta (2) *zinc nitrate hexahydrate* (ZNH) [$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] dan *hexamethylenetetramine* (HMT) [$C_6H_{12}N_4$]. Pembuatan sampel pertama diawali dengan menyiapkan 0.04M larutan *zinc nitrate hexahydrate* dan 0.4M NH₃ dalam 100 mL aquades. Kemudian larutan tersebut diaduk hingga homogen. Campuran larutan ini dipindahkan ke dalam botol duran dan disimpan dalam oven hidrotermal pada suhu 95 °C selama 4 jam. Langkah serupa dilakukan pada pembuatan sampel kedua, dengan mengganti larutan prekursor menjadi 0,04M larutan *zinc nitrate hexahydrate* dan 0.04M HMT. Setelah kedua sampel telah berhasil disintesis, substrat kaca dicuci dan dikeringkan dengan *hotplate* pada suhu 100°C selama 1 jam. Struktur nano ZnO kemudian dikarakterisasi dengan menggunakan UV-Vis *diffuse reflectance spectrophotometer* Maya Ocean optics pro dengan panjang gelombang 300-800 nm.

HASIL DAN PEMBAHASAN

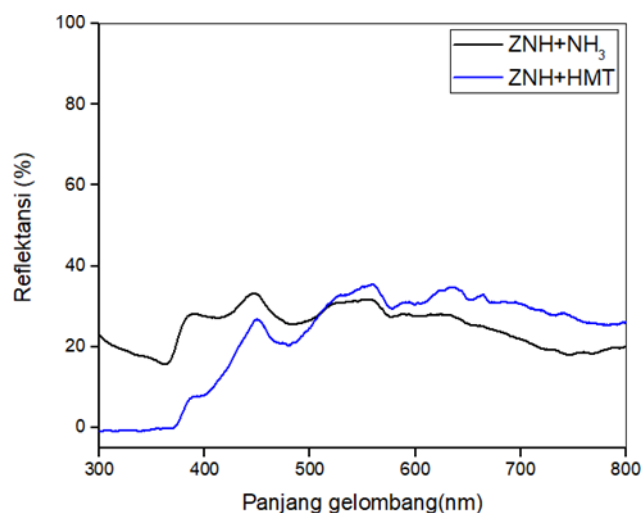
Dalam penelitian ini, struktur nano ZnO berhasil ditumbuhkan di atas substrat kaca menggunakan berbagai larutan prekursor. Gambar 1 menunjukkan hasil sintesis struktur nano ZnO menggunakan

dua prekursor, yaitu *zinc nitrate hexahydrate* dan ammonia, serta *zinc nitrate hexahydrate* dan *hexamethylenetetramine*.



Gambar 1. Hasil sintesis struktur nano ZnO dengan variasi kombinasi larutan prekursor

Dari gambar 1 terlihat adanya perbedaan, yaitu pada struktur nano ZnO dengan prekursor zinc nitrate hexahydrate dan ammonia memiliki permukaan yang tampak lebih keruh dibandingkan dengan struktur nano ZnO dengan prekursor zinc nitrate hexahydrate dan hexamethylenetetramine. Reflektansi optik sampel ditentukan pada suhu kamar menggunakan UV-Vis diffuse reflectance spectrophotometer dalam rentang panjang gelombang 300–800 nm. Dalam pengukuran diffuse reflectance, sampel perlu memiliki ketebalan sekitar 1-3 mm agar cahaya yang masuk dapat diserap dan dihamburkan secara efektif sebelum mencapai permukaan belakang lapisan [23]. Sampel yang digunakan memiliki ketebalan antara 1-1.2 mm. Spektrum reflektansi dari sampel struktur nano ZnO ditunjukkan pada gambar 2.



Gambar 2. Spektrum reflektansi Uv-Vis struktur nano ZnO

Dari gambar 2 dapat dilihat bahwa pada wilayah spektrum UV dengan panjang gelombang 300-370 nm, struktur nano dengan prekursor ZNH+HMT tidak menunjukkan adanya reflektansi karena serapan optik yang dominan pada panjang gelombang tersebut [24]. Sebaliknya, struktur nano dengan prekursor ZNH+NH₃ menunjukkan sedikit reflektansi. Penyerapan optik yang kuat pada sekitar 370 nm merupakan karakteristik dari transisi celah pita langsung ZnO [25]. Kedua struktur nano ZnO tersebut menunjukkan reflektansi yang tinggi pada wilayah spektrum tampak.

Penentuan nilai band gap energy adalah langkah penting karena merupakan parameter utama dalam menentukan aplikasi yang tepat untuk suatu material semikonduktor [25]. Metode Tauc dapat digunakan untuk memperkirakan bandgap energy semikonduktor dari spektrum serapan optik yang diperoleh melalui spektroskopi UV-vis, dan metode ini dapat diterapkan pada bahan nano amorf maupun kristal. [26, 27].

Diasumsikan bahwa koefisien serapan optik (α) dari semikonduktor bergantung pada energi ($h\nu$), yang dinyatakan dalam Persamaan (1) [27,28].

$$(ah\nu)^{1/n} = C(h\nu - E_g) \tag{1}$$

dengan n adalah faktor yang bergantung pada sifat transisi elektron dan memiliki nilai dengan 1/2 untuk *direct allowed*, 3/2 untuk *direct forbidden*, 2 untuk *indirect allowed* atau 3 untuk *indirect forbidden transition* [29].

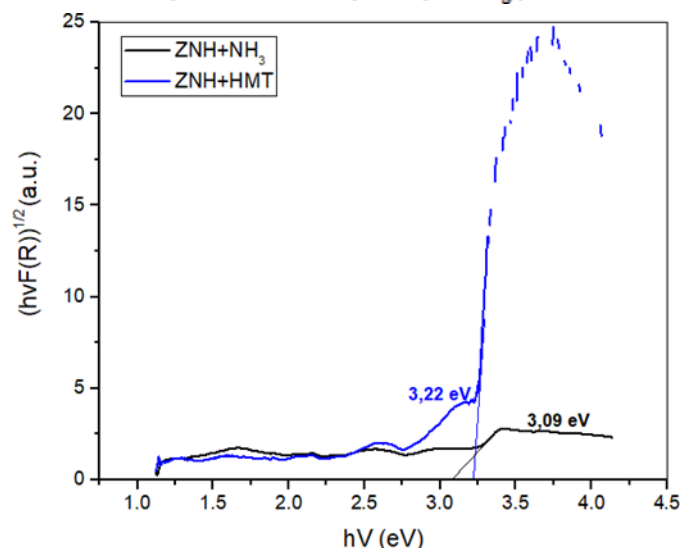
Terdapat beragam metode yang dapat digunakan untuk menentukan nilai α , tergantung pada jenis data primer atau teknik pengukuran yang digunakan (seperti spektrum A, T, atau R) yang dihasilkan selama pengukuran UV-vis. α dapat dihitung dari spektrum *diffuse reflectance* menggunakan hubungan Kubelka Munk. Hubungan K-M ditunjukkan pada Persamaan (2) [29].

$$(F(R_\infty)(ah\nu)^{1/n}) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \tag{2}$$

Di mana $R_\infty = \frac{R_{sampel}}{H_{standar}}$ adalah reflektansi (R) dari spesimen dengan ketebalan tak terhingga, sedangkan K dan S masing-masing merupakan koefisien serapan dan hamburan KM.

Energi celah pita dapat ditentukan dengan membuat plot dari kombinasi hubungan Tauc dan fungsi Kubelka-Munk (K-M) yang ditunjukkan pada persamaan (3) [29].

$$(F(R_\infty)(ah\nu)^{1/n}) = C(h\nu - E_g) \tag{3}$$



Gambar 3. Energi celah pita struktur nano ZnO

Pada gambar 3 terlihat bahwa pada struktur nano ZnO dengan larutan prekursor ZNH+ HMT memiliki energi celah pita yang lebih besar dibandingkan dengan struktur nano ZnO dengan larutan prekursor ZNH+NH3. Didapatkan besar celah energi pita berturut-turut sebesar 3,22 eV dan 3,09 eV. Bandgap energy yang didapat pada penelitian ini sesuai dengan penelitian sebelumnya, yaitu ZnO yang disintesis dengan HMT 0.04M memiliki band gap sekitar 3.2 eV [30] sedangkan ZnO yang disintesis dengan NH3 memiliki bandgap sekitar 3.2 eV [31]. Nilai band gap yang lebih besar pada struktur nano ZnO dengan prekursor HMT menunjukkan bahwa bahan ini memerlukan energi yang lebih tinggi untuk mendorong elektron dari pita valensi ke pita konduksi [32].

KESIMPULAN

Penelitian ini menunjukkan keberhasilan dalam sintesis struktur nano ZnO menggunakan kombinasi larutan prekursor yang berbeda melalui metode hidrotermal. Hasil penelitian menunjukkan bahwa variasi larutan prekursor ini berpengaruh pada band gap energy dari struktur nano ZnO yang dihasilkan. Hasil analisis juga menunjukkan bahwa struktur nano ZnO dengan prekursor HMT memiliki energi celah pita yang lebih besar daripada prekursor NH3. Hasil penelitian ini dapat memberikan pemahaman yang penting dalam pemilihan proses sintesis untuk mencapai

band gap energy yang diinginkan untuk aplikasi tertentu. Penelitian ini juga memberikan dasar untuk penelitian lanjutan dalam pengembangan aplikasi-optik struktur nano ZnO.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terimakasih disampaikan kepada Lembaga Penelitian dan Pengabdian Masyarakat (LPPM), Badan Riset dan Inovasi Nasional (BRIN), dan Universitas Negeri Jakarta (UNJ).

REFERENSI

- [1] Mohammed, A. M., Ibraheem, I. J., Obaid, A. S., & Bououdina, M. (2017). Nanostructured ZnO-based biosensor: DNA immobilization and hybridization. *Sensing and Bio-sensing Research*, 15, 46–52.
- [2] Agarwal, S., Rai, P., Gatell, E. N., Llobet, E., Güell, F., Kumar, M., & Awasthi, K. (2019). Gas sensing properties of ZnO nanostructures (flowers/rods) synthesized by hydrothermal method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 292, 24–31.
- [3] Adedokun, O., Bello, I. T., Sanusi, Y. K., & Awodugba, A. O. (2020). Effect of precipitating agents on the performance of ZnO nanoparticles-based photo-anodes in dye-sensitized solar cells. *Surfaces and Interfaces*. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100656>
- [4] Zou, X., Ke, J., Hao, J., Yan, X., & Tian, Y. (2022). A new method for synthesis of ZnO flower-like nanostructures and their photocatalytic performance. *Physica B: Condensed Matter*, 624, 413395.
- [5] Sugihartono, I., Fauzia, V., Umar, A., & Sun, X. (2016). Room temperature photoluminescence properties of ZnO nanorods grown by hydrothermal reaction. *AIP Conference Proceedings*, 1729, 020031. <https://doi.org/10.1063/1.4946934>
- [6] Cai, Z., Park, J., & Park, S. (2023). Synthesis of flower-like ZnO and its enhanced sensitivity towards NO₂ gas detection at room temperature. *Chemosensors*, 11(6), 322.
- [7] Schlur, L., Calado, J. R., & Spitzer, D. (2018). Synthesis of zinc oxide nanorods or nanotubes on one side of a microcantilever. *Royal Society Open Science*, 5(8), 180510.
- [8] Alshehri, N. A., Lewis, A. R., Pleydell-Pearce, C., & Maffei, T. G. (2018). Investigation of the growth parameters of hydrothermal ZnO nanowires for scale-up applications. *Journal of Saudi Chemical Society*, 22(5), 538–545.
- [9] Nakate, U. T., Yu, Y. T., & Park, S. (2022). Hydrothermal synthesis of ZnO nanoflakes composed of fine nanoparticles for H₂S gas sensing application. *Ceramics International*, 48(19), 28822–28829.
- [10] Hong, M., Meng, J., Yu, H., Du, J., Ou, Y., Liao, Q., & Zhang, Y. (2021). Ultra-stable ZnO nanobelts in electrochemical environments. *Materials Chemistry Frontiers*, 5(1), 430–437.
- [11] Yan, L., Uddin, A., & Wang, H. (2015). ZnO tetrapods: synthesis and applications in solar cells. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 5, 19.
- [12] Sugihartono, I., Dianisya, D., & Isnaeni, I. (2018, December). Crystal structure analyses of ZnO nanoparticles growth by simple wet chemical method. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 434, p. 012077). IOP Publishing.
- [13] Hasnidawani, J. N., Azlina, H. N., Norita, H., Bonnia, N. N., Ratim, S., & Ali, E. S. (2016). Synthesis of ZnO nanostructures using sol-gel method. *Procedia Chemistry*, 19, 211–216.
- [14] Krasovska, M., Gerbreder, V., Sledevskis, E., Gerbreder, A., Mihailova, I., Tamanis, E., & Ogurcovs, A. (2020). Hydrothermal synthesis of ZnO nanostructures with controllable morphology change. *CrystEngComm*. <https://doi.org/10.1039/c9ce01556f>

- [15] Sadraei, R. (2016). A simple method for preparation of nano-sized ZnO. *Research and Reviews: Journal of Chemistry*, 5, 45–49.
- [16] Khudiar, S. S., Mutlak, F. A. H., & Nayef, U. M. (2021). Synthesis of ZnO nanostructures by hydrothermal method deposited on porous silicon for photo-conversion application. *Optik*, 247, 167903.
- [17] Shaat, S. K. K., Musleh, H., Zayed, H., Asad, J., & AlDahoudi, N. (2020). Structural parameters of hydrothermally synthesized ZnO nanostructure and their solar cell applications. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 23, 100515.
- [18] Smita, D., Souvik, D., & Asit Kumar, K. (2021). Role of precursor-dependent nanostructures of ZnO on optical and photocatalytic activity. *Materials Chemistry and Physics*. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124872>
- [19] Wasly, H. S., El-Sadek, M. S. A., & Henini, M. (2018). Influence of reaction time and synthesis temperature on ZnO nanoparticles synthesized hydrothermally. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 124(1). <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1482-4>
- [20] Kathalingam, A., Park, H. C., Kim, S. D., Kim, H. S., Velumani, S., & Mahalingam, T. (2015). Synthesis of ZnO nanorods using different precursor solutions. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(8), 5724–5734. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3129-6>
- [21] Gatou, M. A., Lagopati, N., Vagena, I. A., Gazouli, M., & Pavlatou, E. A. (2022). ZnO nanoparticles from different precursors and their photocatalytic potential for biomedical use. *Nanomaterials*, 13(1), 122.
- [22] Jangir, L. K., Kumari, Y., Kumar, A., Kumar, M., & Awasthi, K. (2017). Investigation of luminescence and structural properties of ZnO nanoparticles synthesized with different precursors. *Materials Chemistry Frontiers*, 1(7), 1413–1421.
- [23] Murphy, A. B. (2007). Band-gap determination from DR measurements of semiconductor films and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(14), 1–12.
- [24] Chen, Z., & Jaramillo, T. F. (2017). The use of UV-visible spectroscopy to measure the band gap of a semiconductor. *Department of Chemical Engineering, Stanford University*.
- [25] Zheng, Y., Zheng, L., Zhan, Y., Lin, X., & Wei, K. (2007). Ag/ZnO heterostructure nanocrystals: Synthesis, characterization, and photocatalysis. *Inorganic Chemistry*, 46, 6980–6986.
- [26] Trimuda, G. E., & Maddu, A. (2010). Pengaruh ketebalan terhadap sifat optik lapisan semikonduktor Cu₂O yang dideposisikan dengan metode chemical bath deposition (CBD). *Jurnal Ilmu Pengetahuan dan Teknologi TELAAH*, 28, 1–4.
- [27] Coulter, J. B., & Birnie III, D. P. (2018). Assessing Tauc plot slope quantification: ZnO thin films as a model system. *Physica Status Solidi (B)*, 255(3), 1700393.
- [28] Tauc, J., Grigorovici, R., & Vancu, A. (1966). Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Physica Status Solidi (B)*, 15(2), 627–637.
- [29] Jubu, P. R., Yam, F. K., Igba, V. M., & Beh, K. P. (2020). Tauc-plot scale and extrapolation effect on bandgap estimation from UV–vis–NIR data: A case study of β -Ga₂O₃. *Journal of Solid State Chemistry*, 290, 121576.

- [30] Jubu, P. R., Obaseki, O. S., Nathan-Abutu, A., Yam, F. K., Yusof, Y., & Ochang, M. B. (2022). Dispensability of the conventional Tauc's plot for accurate bandgap determination from UV-vis optical diffuse reflectance data. *Results in Optics*, 9, 100273.
- [31] Tan, H. J., Zainal, Z., Talib, Z. A., Lim, H. N., Shafie, S., Tan, S. T., & Bahrudin, N. N. (2021). Synthesis of high-quality hydrothermally grown ZnO nanorods for photoelectrochemical cell electrode. *Ceramics International*, 47(10), 14194–14207. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.005>
- [32] Dharma, J., Pisal, A., & Shelton, C. T. (2009). Cara sederhana pengukuran nilai energi celah pita TiO₂ dalam bentuk bubuk menggunakan spektrometer UV/Vis/NIR. *Catatan Aplikasi Shelton*.