

Efek Variasi Suhu *Annealing* Terhadap Morfologi Nanotube ZnO yang Di-*doping* Boron

Erawati Pajrin¹, Iwantono¹, Akrajas Ali Umar²

¹Jurusan Fisika–Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Riau
Kampus Binawidya Pekanbaru , 28293, Indonesia

²Institute of Microengineering and Nanoelectronics (IMEN), Universiti Kebangsaan
Malaysia (UKM), Bangi, 43600, Selangor, Malaysia
Erawati_pajrin@yahoo.com

ABSTRACT

ZnO nanotube growth onto Fluorine Tin Oxide (FTO) was successfully carried out by the hydrothermal method. The effect of annealing temperature was evaluated using several methods : Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) and Energy Dispersive X-Ray (EDX). The FESEM images showed ZnO nanotubes with a slightly different size of diameter grown on the substrate. The EDX study confirmed the presence of Zn shown by the three peaks of 1 keV, 8.60 keV, and 9.60 keV, while the presence of B was confirmed by the peak of 0.16 keV. The EDX also informed physically quantified percentage of Zn and O are respectively the weight percentage of 71.22 % and 3.72 % and atomic percentage of 35.40 % and 11.18 %.

Keywords : DSSC, ZnO Nanostructure, Hydrothermal, Boron

ABSTRAK

Penumbuhan nanotube ZnO di atas *Fluorine Tin Oxide* (FTO) telah berhasil dilakukan menggunakan metode hidrotermal dengan memvariasikan efek suhu *annealing*. Sampel dikarakterisasi dengan menggunakan (*Field Emission Scanning Microscope* (FESEM) dan *Energy Dispersive X-ray* (EDX). Foto FESEM memperlihatkan nanotube ZnO tumbuh cukup merata dengan ukuran diameter penampang sekitar 50-200 nm untuk semua sampel. Hasil EDX memperlihatkan bahwa ada tiga puncak untuk Zn (Zink), satu puncak untuk B (Boron), dan satu puncak O (Oksigen), puncak Zn muncul pada 1 keV, 8.60 keV, dan 9.60 keV dan puncak B muncul pada 0,16 keV. Hasil ini juga mengindikasikan Zn, dan O adalah 71,22 %, dan 3,72 %, sedangkan persentase atomnya adalah 35,40 %, dan 11,18 %.

Kata kunci: DSSC, Nanostruktur ZnO, Hidrotermal, Boron

PENDAHULUAN

Unsur logam golongan IIIA (B, Al, Ga, In, dan Tl) digunakan sebagai *doping* karena memiliki konduktivitas tinggi, sehingga dapat meningkatkan jumlah elektron yang terionisasi dari material aktif dan *dye* melalui peningkatan penyerapan foton sinar matahari. *Doping* atom logam pada nanotube ZnO bukan hanya berpengaruh terhadap stabilitas elektron, akan tetapi juga berpengaruh terhadap morfologi yang mampu meningkatkan nilai transparansi dan konduktivitas material aktif tersebut (Caglar et al, 2007). Atom boron adalah salah satu atom logam yang dapat digunakan untuk *pen-doping-an* pada nanostruktur oksida logam (ZnO) (Yadav & Uplane, 2012). Karena sifatnya yang berpengaruh terhadap sifat fisis material aktif, oleh karena itu perlu dikaji terkait pengaruh variasi *annealing* dari nanotube ZnO di-*doping* boron.

Nanostruktur ZnO

ZnO memiliki sifat penghilang bau dan anti bakteri pada ukuran partikel yang halus, akan tetapi tidak pada partikel yang berukuran lebih besar. Perubahan sifat ini hanyalah satu dari berbagai kemungkinan yang dapat terjadi dengan mengecilnya ukuran partikel suatu material, khususnya ZnO. Material pada skala nanometer memiliki rasio luas permukaan terhadap volume yang jauh lebih besar. Reaksi yang terjadi di permukaan partikel dapat lebih intensif. Keuntungannya berupa berkurangnya kuantitas yang diperlukan. Salah satu hal krusial yang dapat diraih dengan memperkecil ukuran ZnO sampai ke skala nanometer adalah terkait dengan perbaikan rekombinasi eksitonik pada ZnO.

Adanya pasangan elektron dan hole yang besar dapat dengan mudah terionisasi dengan proses penghamburan dari fonon

optik longitudinal. Kekuatan dari fonon ini sendiri dapat dikurangi seiring dengan pengecilan ukuran dari ZnO. ZnO sendiri menyerap kuat foton dengan energi lebih besar dari energi celah pita (Cheng, 2008). Material berukuran nanometer memiliki sejumlah sifat kimia dan fisika yang lebih unggul dari material berukuran besar (bulk) (Chotimah et al., 2012). Disamping itu material dengan ukuran nanometer memiliki sifat yang kaya karena menghasilkan sifat yang tidak dimiliki oleh material ukuran besar. Sejumlah sifat tersebut dapat diubah-ubah dengan melalui pengontrolan ukuran material, pengaturan komposisi kimiawi, modifikasi permukaan, dan pengontrolan interaksi antar partikel. Material nanopartikel adalah material-material buatan manusia yang berskala nano yaitu lebih kecil dari 100 nm, termasuk di dalamnya adalah nanodot atau quantum dot, *nanowire* dan *carbon nanotube* (Umar et al, 2011).

Selain nanopartikel juga dikembangkan material nanostruktur, yaitu material yang tersusun oleh beberapa material nanopartikel. Material nanostruktur yang dihasilkan terdiri dari partikel-partikel penyusunnya harus diproteksi sehingga apabila partikel-partikel tersebut digabung menjadi material yang berukuran besar maka sifat individualnya dipertahankan. Sifat material nanostruktur sangat bergantung pada (a) ukuran maupun distribusi ukuran, (b) komponen kimiawi unsur-unsur penyusun material tersebut, (c) keberadaan *interface* (grain boundary), dan (d) interaksi antar grain penyusun material nanostruktur.

Atom Pen-*doping*

Atom *pen-doping* yang umumnya digunakan adalah unsur golongan III A yaitu Boron, Aluminium, Galium, Indium dan Talium. Unsur yang tergolong mempunyai sifat, yaitu makin ke bawah letak suatu unsur dalam sistem periodik maka, nomor atom dan



jari-jari atomnya makin besar sedangkan keelektronegatifan dan energi ionisasinya makin kecil dan begitu pula sebaliknya. Dalam golongan ini, boron merupakan unsur yang unik dan menarik yaitu satu-satunya non-logam dalam golongan III A pada tabel periodik unsur dan menunjukkan kemiripan sifat dengan unsur-unsur tetangga, carbon (C) dan silikon (Si). Kemiripan sifat ini adalah dalam hal pembentukan senyawa kovalen dan senyawa rantai, namun berbeda dalam hal pembentukan senyawa kekurangan elektron.

Atom Boron Sebagai Pen-*doping* ZnO

Atom boron digunakan sebagai pen-*doping* ZnO karena boron merupakan salah satu unsur yang termasuk golongan IIIA dengan nomor atom lima. Warna dari unsur boron adalah hitam. Boron memiliki sifat diantara logam dan nonlogam (semimetalik), boron lebih bersifat semikonduktor daripada konduktor. Secara kimia boron berbeda dengan unsur - unsur satu golongannya. Boron juga merupakan unsur metaloid dan banyak ditemukan dalam bijih borax. Ada dua alotrop boron; boron amorfus adalah serbuk coklat, tetapi boron metalik berwarna hitam. Bentuk metaliknya keras (9,3 dalam skala Moh) dan konduktor yang buruk dalam suhu kamar.

METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian ini dilakukan dengan menggunakan metode eksperimen di Laboratorium. Penelitian ini bertujuan untuk menganalisa efek dari variasi suhu *annealing* terhadap penumbuhan nanotube ZnO pada kaca konduktif FTO. Penelitian ini diawali dengan penumbuhan nanotube ZnO sebagai material aktif sel surya fotoelektrokimia. Penumbuhan nanotube ZnO dilakukan dengan metode *hydrothermal* dan melalui dua tahap, yaitu: pembenihan dengan *spin coater*

dan selanjutnya dilakukan penumbuhan nanotube ZnO yang di-*doping* boron menggunakan metode *hydrothermal*. Setelah dilakukan penumbuhan nanotube ZnO yang di-*doping* atom boron, selanjutnya sampel dikarakterisasi dengan spektroskopi absorpsi FESEM dan EDX.

Proses Penumbuhan Nanostruktur ZnO yang di-*doping* Boron

Nanostruktur ZnO ditumbuhkan dengan membuat mencampurkan Zinc Nitrate Hexahydrate dan HMT. Langkah Pertama yang dilakukan yaitu dengan mencampurkan HMT 0.04 mM + 20 mL *DI Water*. Selanjutnya Zinc Nitrate Hexahydrate (ZNH) dengan konsentrasi 0.04 mM dimasukkan kedalam larutan HMT. Kemudian disonikasi selama 2 menit agar larutannya lebih merata. Setelah tercampur, larutan induk tersebut dipisahkan masing – masing 10 mL.

Larutan boron disiapkan dengan melarutkan boron 0.01 mL dalam dengan *DI water* 0.99 mL, kemudian larutan pengotor dimasukkan sebanyak 1% dari larutan penumbuh ke dalam botol larutan penumbuh (Cheng et al., 2008). Selanjutnya sampel dimasukkan ke dalam botol dengan sampel yang bersifat konduktor menghadap dinding botol sintesis, kemudian sampel dipanaskan ke dalam oven selama 8 jam pada suhu 90°C (Iwantono et al, 2015), kemudian suhunya diturunkan sampai 50°C dan dibiarkan selama 16 jam (Roza et al., 2014). Setelah itu sampel dibilas dengan *DI Water*. Sampel yang telah ditumbuh nanostruktur ZnO selanjutnya ipanaskan dalam *furnace* dengan suhu tinggi (150°C, 250°C, 350°C dan 450°C) selama 30 menit.

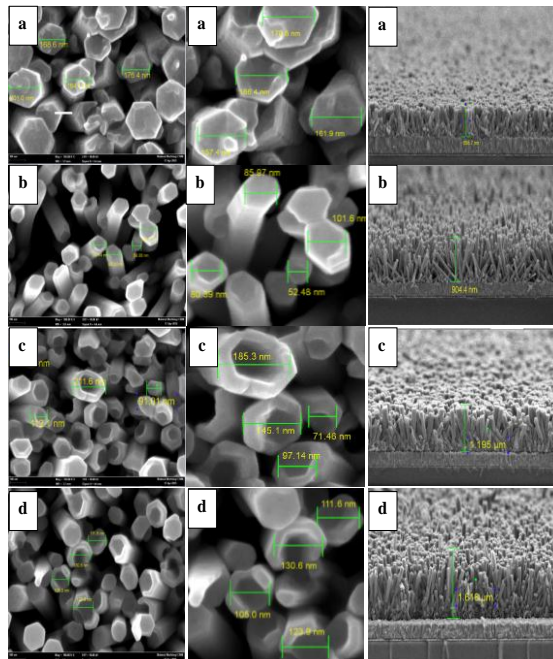
HASIL DAN PEMBAHASAN

Bab ini memaparkan mengenai hasil dan pembahasan dari penelitian yang telah

dilakukan. Hasil penelitian merupakan deskripsi hasil dan analisa dari karakterisasi nanotube yang telah ditumbuhkan di atas FTO dengan metode hidrotermal. Karakterisasi sampel yang digunakan yaitu *Field Emission Scanning Electron Microscopy* dan *Energy Dispersive X-Ray*.

Tinjauan Morfologi Nanotube ZnO

Morfologi dari nanotube ZnO yang di-*doping* boron telah ditumbuhkan di atas FTO dengan variasi suhu *annealing* 150°C, 250°C, 350°C, dan 450°C diperlihatkan pada Gambar 1 memperlihatkan bahwa struktur nanotube yang agak berbeda dihasilkan pada sampel yang disiapkan dengan variasi suhu *annealing*.



Gambar 1. Foto FESEM (ukuran diameter dan *cross section*) nanotube ZnO di-*doping* boron dengan variasi suhu *annealing* (a) 150°C (b) 250°C (c) 350°C (d) 450°C

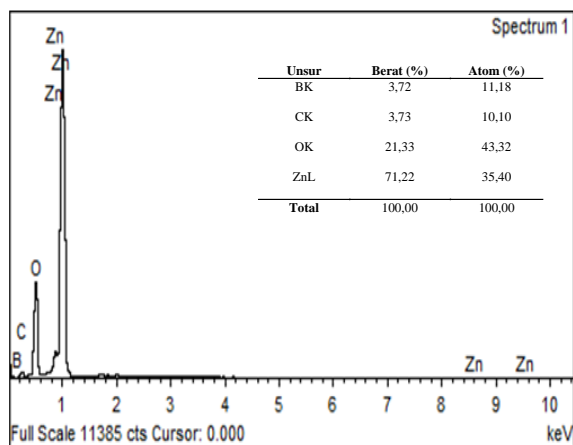
Sampel yang di-*annealing* dengan suhu 150°C belum dihasilkan nanotube ZnO yang sempurna. Nanotube sempurna mulai

terbentuk pada suhu *annealing* 250°C, namun belum semua rod mengalami transformasi menjadi nanotube ZnO.

Sampel dengan suhu *annealing* 350°C menghasilkan nanotube sempurna, seragam, dan merata tumbuh di atas FTO. Namun nanotube yang dihasilkan memiliki dinding yang lebih tipis dibandingkan dengan yang dihasilkan oleh nanotube dengan suhu *annealing* 250°C. Nanotube ZnO juga terbentuk pada suhu *annealing* 450°C, tapi terdapat kerusakan, akibatnya bentuk nanotubanya kurang sempurna. Kerusakan struktur dari nanotube ini disebabkan pengaruh suhu *annealing* yang tinggi (Zhao et al, 2009). Selain itu pada suhu *annealing* 450°C dinding yang dihasilkan jauh lebih tipis dibandingkan dengan nanotube sebelumnya.

Nanotube ZnO juga terbentuk pada suhu *annealing* 450°C, tapi terdapat kerusakan, akibatnya bentuk nanotubanya kurang sempurna. Kerusakan struktur dari nanotube ini disebabkan pengaruh suhu *annealing* yang tinggi (Zhao et al, 2009). Selain itu pada suhu *annealing* 450°C dinding yang dihasilkan jauh lebih tipis dibandingkan dengan nanotube sebelumnya. Tebal dan tipisnya dinding dari nanotube ZnO berpengaruh terhadap luas permukaan, nanotube dengan dinding yang tebal akan menghasilkan luas permukaan yang tinggi (Roza et al, 2015). Diameter nanotube yang dihasilkan bervariasi, yaitu antara 50 sampai 200 nm untuk semua sampel. Sedangkan gambar *cross section* FESEM dari sampel tampak terjadi peningkatan ketebalan seiring dengan kenaikan suhu *annealing* (150°C, 250°C, 350°C, dan 450°C), secara berurutan 591 nm, 831,8 nm, 1217 μm, dan 1418 nm. Dari foto FESEM dan data tersebut dapat disimpulkan bahwa pada suhu *annealing* 250°C nanotube yang dihasilkan memiliki diameter lebih kecil dengan densitas yang cukup tinggi.

Gambar 2 menampilkan spektrum EDX dari nanotube pada suhu *annealing* 250°C yang menghasilkan nanotube ZnO dengan karakteristik optimum dibanding sampel lainnya, yaitu memiliki ukuran diameter yang hampir seragam, sebaran merata, dimungkinkan memiliki luas permukaan yang tinggi dan memiliki densitas yang tinggi. Pada Gambar 2 terlihat ada lima puncak EDX yang menunjukkan keberadaan unsur Zn (Zink/Seng) dengan tiga puncak Zn pada 1 keV, satu puncak Zn pada 8,6 keV, dan satu puncak terakhir pada 9,6 keV, sedangkan unsur O (Oksigen), C (Carbon), dan B (Boron) secara berturut-turut keberadaannya terdeteksi pada energi 0,5 keV, 0,3 keV, dan 0,2 keV. Hasil EDX memperlihatkan bahwa *doping* boron pada nanotube ZnO berhasil dilakukan, hal ini dibuktikan dengan adanya keberadaan boron pada 0,2 keV. Analisa EDX dari nanotube ZnO juga menampilkan persentase berat dan jumlah atom dari setiap unsur. Persentase berat Zn sebesar 71,22 % dan persentase atom Zn sebesar 35,40 %, sedangkan unsur O memiliki persentase berat 21,33 % dan persentase atom sebesar 43,32 %.



Gambar 2. Kurva EDX dari nanorod ZnO *doping* boron pada suhu *annealing* 250°C

Selain kedua unsur tersebut, unsur boron juga terdeteksi dengan persentase berat

sebesar 3,72% dan persentase jumlah atom 11,18 %. Data persentase berat dan persentase atom memperlihatkan bahwa nanotube ZnO yang di-*doping* boron telah terbentuk dengan komposisi persentase berat dan atom yang tertera pada EDX.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan :

1. Nanotube ZnO yang di-*doping* boron variasi suhu *annealing* telah berhasil ditumbuhkan di atas FTO dengan metode hidrotermal, waktu penumbuhan 8 jam pada suhu 90°C dan dilakukan penurunan suhu 50°C selama 16 jam.
2. Efek variasi suhu *annealing* berpengaruh terhadap morfologi, sifat optik, dan sifat listrik dari nanotube ZnO. Berdasarkan hasil analisa foto FESEM diperoleh pada nanotube ZnO di-*doping* boron dengan suhu *annealing* 250°C menghasilkan nanotube dengan dinding yang tebal, luas permukaan yang tinggi dan diameter yang lebih kecil jika dibandingkan dengan suhu *annealing* yang lain.

DAFTAR PUSTAKA

- Caglar, Y., Ilicaan, S., Caglar, M., Yakuphanoglu, F. 2007. Effects of in, Al and Sn Dopants On The Structural and Optical Properties Of ZnO Thin Films. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 67(3-4):1113-1119.
- Cheng, N. S. (2008). "Formula for viscosity of glycerol-water mixture." *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47:3285-3288.

- Grätzel, M. 2004. Conversion of Sunlight to Electric Power by Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 164: 3-14.
- Iwantono, Nurwidya, W, Lestari, L. R., Naumar, F. Y., Nafishah, Umar, A. A., Rahman, M. Y. A., Salleh, M. M. 2015. Effect of growth temperature and time on the ZnO film properties and the performance of dye sensitized solar cell (DSSC). *Journal Solid State Electrochem*.
- Labib, M., F. Harjito, dan S. H. Saputro. 2012. Sintesis Lapis Tipis Seng Oksida (ZnO) Nanorods sebagai Fotoanoda Sel Surya Tersensitasi Zat Warna. *Indonesian Journal Chemical Science*. 1: 1.
- Pawar S.R. Jadkar , M.G. Takwale. (2005). Deposition and characterization of transparent and conductive sprayed ZnO:B thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66:1779–1782
- Roza, M.Y.A. Rahman , A.A. Umar , M.M. Salleh. 2015. Direct growth of oriented ZnO nanotubes by self-selective etching at lower temperature for photo-electrochemical (PEC) solar cell application. Institute of Microengineering and Nanoelectronics (IMEN), Universiti Kebangsaan Malaysia (UKM)
- Sastrawan, R. 2006. “Photovoltaic modules of dye solar cells”, Disertasi University of Freiburg
- Yadav, S. C., & Uplane, M. D. 2012. Synthesis and properties of Boron doped ZnO thin films by spray CVD technique at low substrate temperature. *Journal of Engineering Science and Technology (IJEST)*.