

## ANALISIS STRUKTUR KRISTAL PARTIKEL NANO $Zn_{(1-x)}Mn_x$ ( $x=0,10$ dan $0,20$ ) DENGAN METODE RIETVELD

**Heru Harsono**

Jurusan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya Malang  
Email : heru\_har@ub.ac.id

### INTISARI

Analisis struktur kristal partikel nano  $Zn_{(1-x)}Mn_x$  ( $x=0,10; 0,20$ ) yang disintesis dengan metode kopresipitasi pada suhu rendah berbasis serbuk  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , serbuk  $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ , larutan HCl, dan larutan  $NH_4OH$  sebagai bahan-bahan awal telah dilakukan dengan metode Rietveld. Ukuran partikel dan regangan mikro dihitung dengan menggunakan persamaan Hall's. Pengukuran struktur partikel nano dilakukan dengan menggunakan difraktometer sinar-X Phillips X-pert Powder Diffractometer dengan sumber radiasi  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Analisis identifikasi fasa dilakukan dengan program X'Pert High Score Plus. Analisis pola difraksi dengan metode penghalusan Rietveld menggunakan program Rietica dilakukan untuk menggali informasi struktur kristal. Hasil identifikasi fasa menggunakan High Score Plus menunjukkan bahwa untuk  $x=0,10$  mempunyai fasa wurtzite dengan kuantitas (wt%) sebesar 97,89% dan fasa hetaerolite dengan kuantitas (wt%) sebesar 2,11%. Sedangkan untuk  $x=0,20$  mempunyai fasa wurtzite dengan kuantitas (wt%) sebesar 94,11% dan fasa hetaerolite dengan kuantitas (wt%) sebesar 5,89%. Hasil refinement menunjukkan bahwa untuk  $x=0,10$  mempunyai parameter kisi  $a=3,2503 \text{ \AA}$  dan  $c=5,2065 \text{ \AA}$ , sedangkan untuk  $x=0,20$  mempunyai parameter kisi  $a=3,2504 \text{ \AA}$  dan  $c=5,2075 \text{ \AA}$

**Kata kunci :**  $Zn_{(1-x)}Mn_xO$  ( $x=0,10; 0,20$ ), struktur kristal, wurtzite, hetaerolite

## 1. PENDAHULUAN

Partikel nano magnetik merupakan salah satu obyek penelitian yang saat ini banyak dikaji oleh para peneliti karena mempunyai sifat fisis dan kimia yang berbeda dengan material bulknya. Perbedaan sifat fisis dan sifat kimia ini terkait dengan keberadaan efek ukuran kuantum pada material (Gubin, S.P.et.al,2005). Salah satu partikel nano magnetik yang saat ini banyak diteliti adalah ZnO. Sintesis partikel nano ZnO dan doping ion-ion logam transisi pada ZnO, dalam beberapa tahun terakhir, telah dikerjakan secara mendunia dalam menyongsong teknologi nano (Abrishami,M.E. et al., 2010) dengan berbagai metode, seperti, *mechanical milling* (Damonte, L.C., et al., 2004), mekanokimia (He, R., et al., 2013), kimia basah (Strauma, B.B., et.al., 2010), sol-gel (Dole, B.N., et.al., 2011), dan kopresipitasi (Bagheri, S., et.al., 2013). Di antara sekian banyak metode tersebut, metode kopresipitasi memberikan kontrol yang baik pada ukuran dan morfologi partikel berorde nanometer. Dalam artikel ini, metode kopresipitasi yang sederhana digunakan untuk memfabrikasi partikel nano  $Zn_{(1-x)}Mn_xO$  ( $x=0,10$  dan  $0,20$ ). Analisis konsentrasi doping Mn terhadap struktur kristal dari partikel nano ZnO diinvestigasi.

## 2. METODOLOGI

### 2.1 Bahan-bahan

Bahan dasar utama yang digunakan adalah serbuk *zinc acetate dihydrate* atau  $(CH_3COO)_2 \cdot Zn \cdot 2H_2O$  dengan kemurnian  $\geq 99\%$  produk *Merck Germany*, *manganese (II) acetate tetrahydrate* atau  $(CH_3COO)_2 \cdot Mn \cdot 4H_2O$  dengan kemurnian  $\geq 99\%$ , produk *Aldrich Chemistry Germany* dan larutan HCl 37% (pro-analisis) produk *Merck Germany*,  $NH_4OH$  25% produk *Merck Germany*, *aquades* dan kertas saring.

### 2.2 Prosedur Sintesis

Bahan-bahan awal penyusun partikel nano  $Zn_{(1-x)}Mn_xO$  ( $x=0,10$  dan  $0,20$ ) ditimbang sesuai dengan komposisi molar senyawa. Semua sampel partikel nano  $Zn_{(1-x)}Mn_xO$  ( $x=0,10$  dan  $0,20$ ) disintesis dengan metode kopresipitasi. Proses sintesis semua sampel sama, yang membedakan adalah variasi konsentrasi doping atom mangan. Serbuk *zinc acetate dehydrate* dan *manganese (II) acetate tetrahydrate* dilarutkan dalam HCl

(molaritas=0,5M), kemudian ditambahkan agen pengendap berupa basa  $\text{NH}_4\text{OH}$  (molaritas=3M) ke dalam larutan dengan cara meneteskan pelan-pelan larutan  $\text{NH}_4\text{OH}$  (molaritas=3M) kedalam prekursor hingga dicapai pH larutan 9 yang menyebabkan larutan berwarna bening dan transparan berubah menjadi berwarna putih susu. Agar reaksi berjalan sempurna maka proses pengadukan dilakukan dalam *hot plate stirrer* selama 6 jam pada temperatur 85 °C. Setelah larutan terbentuk dilakukan pencucian dengan aquades berulang-ulang sampai bersih dari pengotornya dan penyaringan dengan kertas saring untuk memisahkan endapan dari larutannya. Pada proses pencucian akan terbentuk tiga lapisan yaitu bening, transparan dan putih susu pada sisi bawah. Hasil penyaringan yang telah dicuci dan disaring berulang-ulang berupa serbuk basah, kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 100 °C selama 3 jam

### 2.3 Karakterisasi

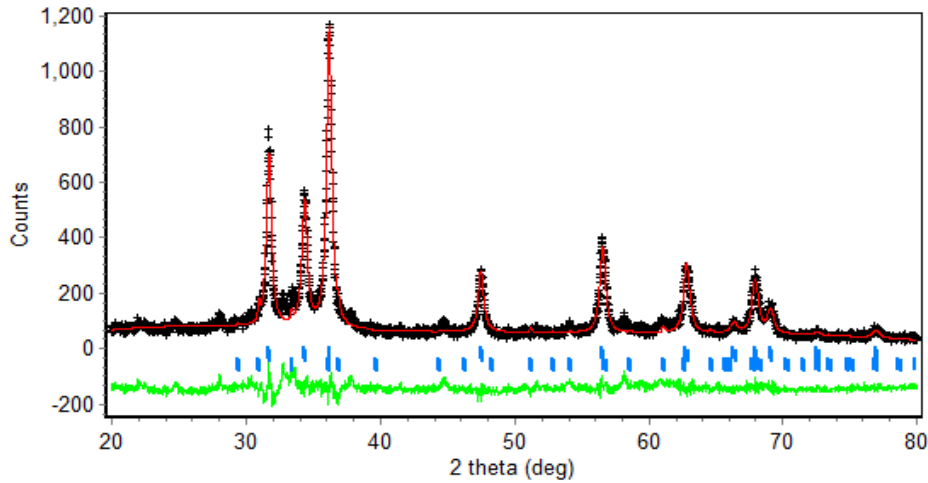
Karakterisasi sampel dilakukan dengan menggunakan *X-ray Diffractometer* (XRD) *Phillips X'pert Powder diffractometer* dengan sumber radiasi  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ). Analisis struktur kristal dilakukan dengan program *X'Pert High Score Plus*, penghalusan Rietveld menggunakan metode Rietica.

## 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Partikel nano  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}$  ( $x=0,10$  dan  $x=0,20$ ) yang telah berhasil disintesis dengan metode Kopresipitasi, dilakukan karakterisasi dengan menggunakan *X-ray Diffractometer* (XRD). Proses selanjutnya adalah identifikasi fasa kristal yang terbentuk dengan cara *search and match* pola difraksi yang terukur dengan data base fasa-fasa terkompilasi. Fasa yang cocok dicari *International Crystal Structure Data* (ICSD), dari data kristalografi ICSD direkonstruksi pola difraksinya dengan menggunakan program analisis Rietveld sehingga diperoleh pola difraksi terhitung ini digunakan untuk proses *refinement* pola difraksi hasil pengamatan. Selanjutnya adalah proses *refinement* data XRD hasil pengamatan dengan melakukan iterasi parameter-parameter struktur. Proses ini hanya dianggap akurat jika diperoleh parameter-parameter kecocokan, seperti  $\text{GoF} < 4\%$  dan nilai  $R_p < 20\%$ ,  $R_{wp} < 20\%$ ,  $R_{exp} < 20\%$ , semakin kecil semakin baik. Dari proses *refinement* ini diperoleh parameter fasa kristal baru dari data pengamatan.

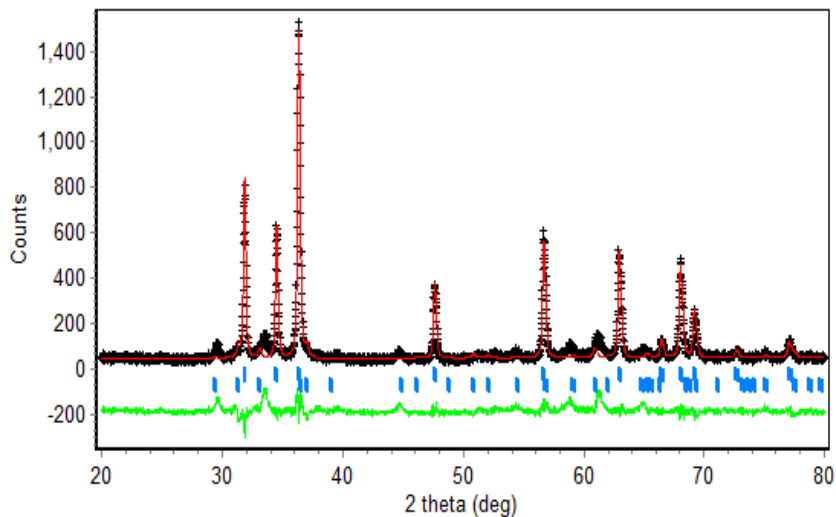
Faktor *reability* (R) hasil penghalusan parameter-parameter puncak difraksi XRD nanopartikel  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}$  ( $x=0,10$  dan  $x=0,20$ ) ditunjukkan dalam Tabel 1 yang terdiri dari faktor profil ( $R_p$ ), *weighted profile factor*-faktor profil terbobot ( $R_{wp}$ ), *expected weighted profile factor* ( $R_e$ ). Proses ini hanya dianggap akurat jika diperoleh parameter-parameter kecocokan, seperti  $\text{GoF} < 4\%$  dan nilai  $R_p < 20\%$ ,  $R_{wp} < 20\%$ ,  $R_e < 20\%$ . Hal ini mengisyaratkan bahwa perbandingan antara optimasi fungsi non-linier dengan pembatas (*constrains*) terhadap intensitas terukur berada dibawah 20%, semakin kecil harga faktor R maka kualitas sampel semakin baik. Sedangkan GoF menyatakan perbandingan antara *weighted profile factor* dengan *expected weighted profile factor* yang

Pola *refinement* Rietveld parameter-parameter puncak difraksi hasil karakterisasi XRD sampel partikel nano  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}$  ( $x=0,10$  dan  $x=0,20$ ) ditampilkan pada gambar dibawah, yang merupakan pola difraksi hasil pengamatan yang ditampilkan bersama dengan pola difraksi hasil perhitungan.



Gambar 1. Pola *refinement* Rietveld data XRD partikel nano  $Zn_{0,90}Mn_{0,10}O$  pada suhu ruang.

Dari hasil pencocokan pola difraksi, nampak adanya pertumbuhan puncak-puncak difraksi baru pada sudut  $2\theta$  sekitar 32,7830; 54,1051; 61,0518; 69,0464 dan 77,0799. Identifikasi puncak-puncak difraksi baru tersebut merujuk pada impuritas *hetaerolite* atau *zinc manganese* ( $ZnMn_2O_4$ ) (No. Kode referensi 01-071-2499). Fasa impuritas ini memiliki struktur kristal tetragonal dengan *space group*  $I41/amd$ .

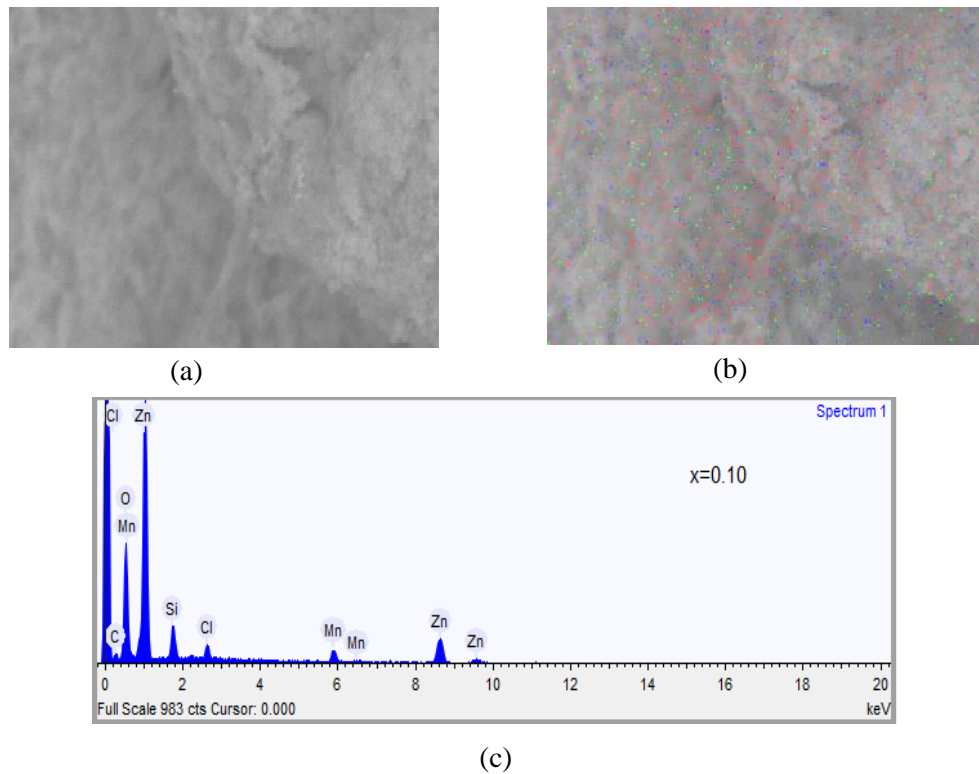


Gambar 2. Pola *refinement* Rietveld data XRD partikel nano  $Zn_{0,80}Mn_{0,20}O$  pada suhu ruang

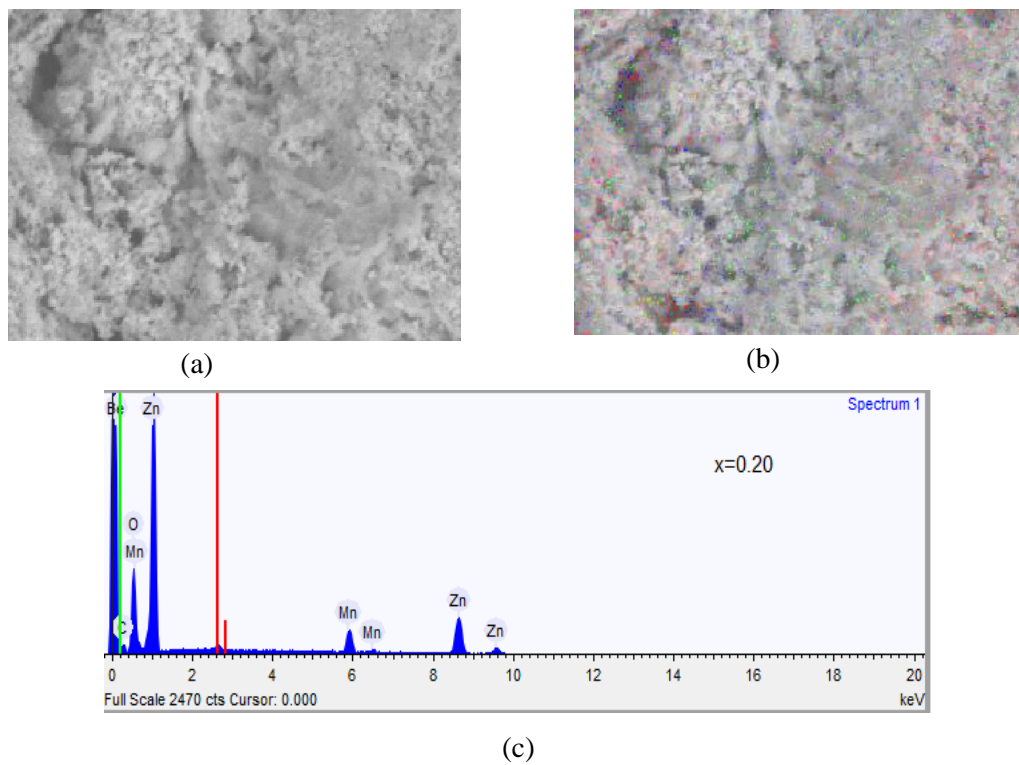
Dari hasil pencocokan pola difraksi, nampak adanya pertumbuhan puncak-puncak difraksi baru pada sudut  $2\theta$  sekitar 29,5897; 31,1464; 44,7454; 54,5150; 58,9867; 64,9670; 69,1477; 75,1123 dan 77,0826. Identifikasi puncak-puncak difraksi baru tersebut merujuk pada impuritas *hetaerolite* atau *zinc manganese* ( $ZnMn_2O_4$ ) (No. Kode referensi 01-071-2499). Fasa impuritas ini memiliki struktur kristal tetragonal dengan *space group*  $I41/amd$

Tabel 1. Data kristalografi nanopartikel  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $x=0,10$  dan  $x=0,20$ ) berdasarkan analisis penghalusan Rietveld

Nanopartikel	a=b (Å)	c (Å)	Volume kisi (Å) <sup>3</sup>	Densitas (kg/m <sup>3</sup> )	Ukuran partikel (nm)	Fraksi berat w:wurtzite h:hetaerolite	R <sub>wp</sub> (%)	R <sub>p</sub> (%)	R <sub>exp</sub> (%)	GOF (%)
$Zn_{0,90}Mn_{0,10}O$	3,2503	5,2065	47,6520	5,60	21,89	97,89w+2,11 h	11,60	8,82	8,79	1,74
$Zn_{0,80}Mn_{0,20}O$	3,2504	5,2075	47,6484	5,52	73,93	94,11w+5,89 h	13,27	9,68	10,32	1,65



**Gambar 3. Foto mikrografi dan luaran analisis pemetaan unsur nanopartikel  $Zn_{0,90}Mn_{0,10}O$  dengan SEM-EDX : (a) struktur mikro, (b) mapping distribusi unsur, dan (c) analisis unsur atom penyusunnya**



**Gambar 4. Foto mikrografi dan luaran analisis pemetaan unsur nanopartikel  $Zn_{0,80}Mn_{0,20}O$  dengan SEM-EDX : (a) struktur mikro, (b) mapping distribusi unsur, dan (c) analisis unsur atom penyusunnya**

Seperti dapat teramati dalam Gambar diatas, hasil karakterisasi SEM menunjukkan bahwa kajian ukuran partikel dari semua sampel ada dalam orde nanometer. Pertumbuhan butir *wurtzite* dihalangi oleh inkorporasi ion  $Mn^{2+}$ , namun demikian ukuran butir partikel nano  $Zn_{(1-x)}Mn_xO$  ( $x=0,01$  dan  $x=0,02$ ) relatif stabil. Foto SEM dengan jelas menggambarkan bahwa morfologi sampel berkarakter tidak homogen dengan distribusi yang tak seragam dan dimensi sekitar 100 nm. Partikel-partikel yang berbeda tidak dapat dibedakan dengan sangat jelas disebabkan oleh bertumbuhnya butir. Dari Gambar diatas juga terlihat dengan jelas bahwa partikelnya bergerombol. Hal ini disebabkan masih rendahnya suhu kalsinasi sehingga masih belum terbentuk *liquid bridge* akibat proses difusi atomik.

#### 4. KESIMPULAN

Hasil identifikasi fasa menggunakan *High Score Plus* menunjukkan bahwa untuk  $x=0,10$  mempunyai fasa *wurtzite* dengan kuantitas (wt%) sebesar 97,89% dan fasa *hetaerolite* dengan kuantitas (wt%) sebesar 2,11%. Sedangkan untuk  $x=0,20$  mempunyai fasa *wurtzite* dengan kuantitas (wt%) sebesar 94,11% dan fasa *hetaerolite* dengan kuantitas (wt%) sebesar 5,89%. Hasil *refinement* menunjukan bahwa untuk  $x=0,10$  mempunyai parameter kisi  $a=3,2503 \text{ \AA}$  dan  $c=5,2065 \text{ \AA}$ , sedangkan untuk  $x=0,20$  mempunyai parameter kisi  $a=3,2504 \text{ \AA}$  dan  $c=5,2075 \text{ \AA}$

#### DAFTAR PUSTAKA

- Gubin, S.P., Koksharov, Y.A., Khumotov, G.B., Yurkov, G.Y., 2005, Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties, *Russian Chemical Reviews*, 6, pp.489-520.
- Abrishami, M.E., Hosseini, S.M., Kakhki, E.A., Kompany, A., M. Ghasemifard, M., 2010, Synthesis and structure of pure and Mn-doped zinc oxide nanopowders, *International Journal of Nanoscience*. 9 (1 & 2),19–28.
- Damonte, L.C., Mendoza, Z., Soucase, B.M., Fenollosa, M.a.H., 2004, Nanoparticles of ZnO obtained by mechanical milling, *Powder Technology* 148, 15-19.
- He, R., Hocking, R.K., Tuzuki, T., 2013, Local structure and photocatalytic property of mechanochemical synthesized ZnO doped with transition metal oxides, *Journal of the Australian Ceramic Society* 49 (1), 70–75.
- Straumal, B.B., Protasova, S.G., Mazilkin, A.A., Myatiev, A.A., Straumal, P.B., Schütz, G., Goering, E., Baretzky, B., 2010, Ferromagnetic properties of the Mn-doped nanograined ZnO films, *Journal of Applied Physics* 108, 073923(1-6).
- Dole, B.N., Mote, V.D., Huse, V.R., Purushotham, Y., Lande, M.K., Jadhav, K.M., Shah, S.S., 2011, Structural studies of Mn doped ZnO nanoparticles, *Current Applied Physics*, 11, 762-766.
- Bagheri, S., Chandrappa, K.G., Hamid, S.B.A., 2013, Facile synthesis of nano-sized ZnO by direct precipitation method”, *Der Pharma Chemica* 5 (3), 265-270.