

Penentuan Energi Celah Pita (*Band Gap*) Nanopartikel ZnO/Au Hasil Ablasi Laser dalam Cairan

Mardiana Julita¹, Muhandis Shiddiq^{*2}, Miftahul Khair³

^{1,3}Departemen Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Padang

Jln. Prof. Dr. Hamka Air Tawar Padang, Indonesia

²Pusat Riset Fisika Badan Riset dan Inovasi Nasional

Gedung 442, Puspiptek, Tangerang Selatan, Banten 15314

*muhandis.shiddiq@gmail.com

Abstract — The synthesis of ZnO and ZnO/Au nanoparticles using the laser ablation method in liquid has been successfully carried out. Characterization of the optical properties of ZnO and ZnO/Au using a UV-Vis Spectrophotometer (*Ocean Optic MAYA Pro 2000*) which was measured in the wavelength range of 275 - 875 nm. The characterization results obtained are absorbance values and band gap values of ZnO and ZnO/Au nanoparticles. From this study, the absorbance values of ZnO nanoparticles were found at wavelengths of 330 and 335 nm. After obtaining the absorbance value, the band gap value was analyzed for ZnO and ZnO/Au nanoparticles, respectively, namely 3.23 eV and 3.17 eV. The decrease in the band gap value in ZnO is due to the presence of Au in ZnO nanoparticles which can replace one of the lattices in the ZnO crystal structure.

Keywords — *Band Gap, Nanoparticle ZnO/Au, Laser Ablation*

I. PENDAHULUAN

Zink Oxide (ZnO) merupakan salah satu oksida logam yang bersifat semikonduktor dengan nilai celah pita yang lebar (3,37 eV), dan memiliki serapan violet dalam ultraviolet (UV) pada suhu kamar [1]. ZnO dianggap sebagai salah satu oksida logam yang banyak digunakan untuk berbagai macam aplikasi saat ini. Secara khusus, ZnO dapat digunakan sebagai bahan optoelektronik, piezoelektrik dan fotokimia. ZnO disebut material multifungsi karena sifatnya yang luar biasa, efisiensi resistansi yang tinggi, puncak absorbansi yang tinggi di daerah UV, kristal piezoelektrik, transparan, dan konduktivitas listrik yang baik [2]. Selain itu, berbagai struktur nano ZnO seperti ZnO *nanorods*, *nanowires*, *nanobelts*, *nanocomb* dan *nanoparticles* (NPs) dapat disintesis dan dipelajari sifat-sifat optiknya serta dapat disesuaikan dengan mengubah morfologi, struktur, ukuran, dan keadaan permukaannya. ZnO dalam bentuk nanopartikel merupakan salah satu struktur nano ZnO yang telah menarik banyak perhatian karena lebih potensial dalam pengaplikasiannya. Selain itu, doping dan dekorasi permukaan dapat merubah sifat nanopartikel ZnO, sehingga dapat memperluas cakupan aplikasi nanopartikel ZnO dan meningkatkan kinerja aplikasi berbasis ZnO. Di bidang fotovoltaiik, nanopartikel ZnO dan komposit yang mengandung nanopartikel ZnO dianggap sebagai oksida logam yang menjanjikan [3]

Banyak metode yang dapat dilakukan untuk melakukan sintesis nanopartikel. Salah satunya yaitu melakukan sintesis nanopartikel ZnO menggunakan metode ablasi laser dalam

cairan. Metode ablasi laser dalam cairan ini merupakan metode sederhana untuk menghasilkan nanopartikel. Dibandingkan dengan teknik lainnya, ablasi laser memiliki beberapa keunggulan, yaitu nanopartikel yang dihasilkan memiliki kemurnian tinggi karena tidak melibatkan bahan kimia selama proses sintesis dan hanya membutuhkan logam murni dan medium cair seperti air deionisasi [4]. Mekanisme ablasi laser tergantung pada sifat fisik logam dan media lingkungan. Ablasi terhadap logam dimulai dengan penyerapan energi sinar laser. Ketika sinar laser berinteraksi dengan target logam, akan terjadi fotoionisasi pada logam. Setelah itu, nanopartikel logam akan dilepaskan dari plat logam sebagai fase yang berbeda tergantung pada energi yang diserap [5]

Namun demikian, bahan ZnO juga memiliki kelemahan dalam sifat optik yang diterapkan pada cahaya yang akan mempengaruhi aktivitas semikonduktor. Sifat fotokatalitik oksida logam yang bersifat semikonduktor sangat dipengaruhi oleh sifat optiknya. Pada ZnO tersebut dapat diketahui jarak celah pita antara pita valensi dengan pita konduksi. Jarak celah pita tersebut disebut juga dengan *band gap*. Nilai *band gap* sangat berpengaruh pada efisiensi dalam proses fotokatalitik. Semakin kecil nilai band gap, semakin kecil jumlah energi yang dibutuhkan untuk mentransfer elektron dari pita valensi ke pita konduksi. Sehingga seiring dengan berkurangnya nilai *band gap* pada ZnO maka akan meningkat efektivitas ZnO sebagai fotokatalis. Oleh karena itu, penentuan

sifat optik seperti penentuan nilai *band gap* dari suatu oksida logam yang bersifat semikonduktor sangat penting.

Nilai band gap dari ZnO itu sendiri dapat diturunkan dengan melakukan pendopingan, dekorasi atau membentuk heterostruktur dengan bahan lain. Pada penelitian telah dilakukan modifikasi sifat fisik dan kimia ZnO dengan memasukkan pengotor logam untuk menggeser band gap pita valensi ZnO menuju ke daerah pita konduksi dan dapat memperkecil energi celah pita ke wilayah UV. Peningkatan aktivitas fotokatalitik ZnO sebagai katalis dapat didoping dengan logam mulia. Doping merupakan cara untuk mengubah sifat listrik dan optik semikonduktor. Pendopingan dilakukan untuk meningkatkan konduktivitas ZnO. Dalam penelitian ini logam mulia yang akan digunakan yaitu Au. Au merupakan unsur yang dapat digunakan sebagai dopan karena dapat menjadi absorber untuk mengumpulkan elektron yang berasal dari pita konduksi ZnO dan sangat berperan untuk menghambat rekombinasi elektron. ZnO yang didoping logam mulia akan mempengaruhi sifat optik dan strukturnya [6]–[8].

Berdasarkan penjelasan diatas, ZnO/Au telah disintesis menggunakan metode ablasi laser dalam cairan dan akan ditentukan perubahan nilai *band gap* antara nanopartikel ZnO dan ZnO yang didoping dengan Au. Dengan adanya perubahan nilai *band gap* yang semakin mengecil, nanopartikel ZnO dan ZnO/Au yang telah disintesis berpotensi untuk dijadikan sebagai fotokatalis dalam proses degradasi zat warna pada limbah tekstil yang berbahaya bagi lingkungan perairan.

II. METODE PENELITIAN

A. Sintesis Nanopartikel ZnO/Au

Sintesis Nanopartikel ZnO/Au menggunakan metode ablasi laser dalam cairan dilakukan dalam dua tahap. Metode ini sesuai dengan penelitian pada [9]. Pertama, plat seng diablasi selama 30 menit (sampel ZnO murni dan ZnO/Au). Koloid ZnO yang dihasilkan akan digunakan untuk ablasi plat Au. Kedua, plat Au diablasi dalam koloid ZnO dengan waktu selama 1 menit untuk memproduksi nanopartikel ZnO/Au (Gambar.1). Selanjutnya akan dianalisis perubahan nilai band gap yang terjadi antara nanopartikel ZnO dan ZnO/Au. Nilai band gap yang didapatkan berasal dari data absorbansi dan panjang gelombang yang didapatkan dari pengukuran UV-Vis.



Gambar 1. (a) Nanopartikel ZnO (b) Nanopartikel ZnO/Au

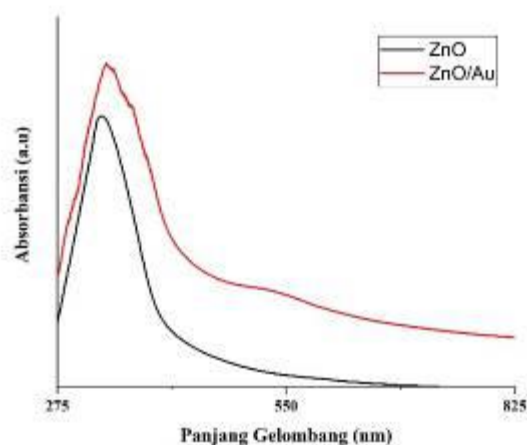
B. Pengukuran Absorbansi menggunakan UV-Vis

Nilai absorbansi nanopartikel ZnO dan ZnO/Au diukur menggunakan Spektrofotometer UV-Vis (*Ocean Optic MAYA Pro 2000*). Karakterisasi menggunakan UV-Vis bertujuan untuk mendapatkan absorbansi dalam rentang Panjang gelombang 275-825 nm. Sehingga, nilai band gap dari masing-masing sampel dapat ditentukan menggunakan metode *Tauc Plot*.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Karakterisasi Sifat Optik Nanopartikel ZnO dan ZnO/Au

Nanopartikel ZnO dan ZnO/Au yang telah disintesis dengan metode ablasi laser dalam cairan dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis (*Ocean Optic MAYA Pro 2000*) pada panjang gelombang 275-825 nm. Adapun pengukuran tersebut bertujuan untuk menentukan nilai absorbansi dan nilai *band gap* dari nanopartikel ZnO dan ZnO/Au. Spektrum absorbansi dari nanopartikel ZnO dan ZnO/Au disajikan pada Gambar.2.



Gambar 2. Grafik spektrum absorbansi nanopartikel ZnO dan ZnO/Au

Berdasarkan grafik pada Gambar.2 terlihat bahwa nilai absorbansi nanopartikel ZnO terdapat pada panjang gelombang 330 dan 335 nm. Nilai absorbansi Au terdapat pada panjang gelombang 525 nm. Hal ini menunjukkan bahwa absorbansi nanopartikel ZnO berada pada daerah ultraviolet dan selaras dengan penelitian pada [10] yang sudah dilakukan menunjukkan bahwa nanopartikel ZnO memiliki nilai absorbansi berada pada panjang gelombang antara 300 sampai 400 nm. Hal tersebut disebabkan oleh penyerapan semikonduktor ZnO saat elektron berpindah dari pita valensi (VB) menuju pita konduksi (CB) [9].

Pada setiap penambahan lama waktu ablasi panjang gelombang bergeser ke arah kanan atau menuju ke daerah *red shift* dengan nilai panjang gelombang yang diperoleh berturut-turut 330 nm dan 335 nm yang ditunjukkan pada Gambar.2. Ini disebabkan karena, pada saat logam Zn diablasi, nanopartikel Zn akan terlepas dari permukaan logam yang dikenai oleh laser, sehingga menyebabkan perubahan struktur kristal dari Zn. Nanopartikel yang dihasilkan, akan keluar dan menyebar didalam liquid (aquabides) dan beroksidasi dengan

oksigen disekitarnya. Saat atom-atom Au didoping ke ZnO, maka atom Au akan menempati posisi Zn dalam kisi ZnO[11]

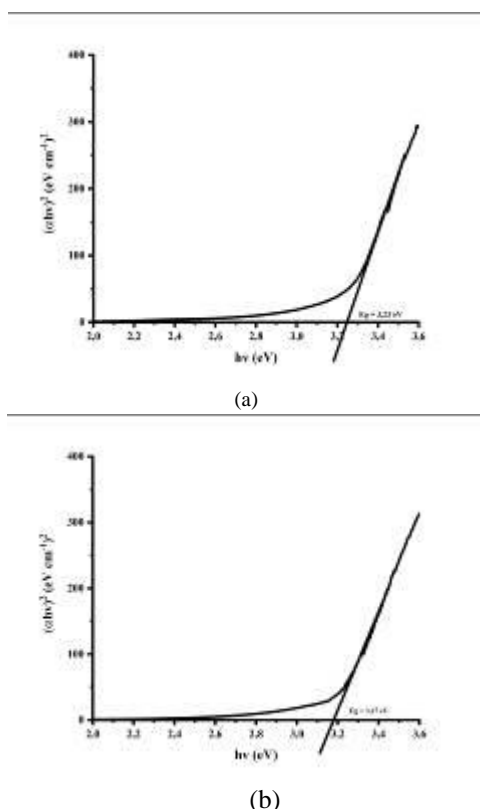
B. Penentuan Nilai Band Gap Nanopartikel ZnO dan ZnO/Au

Berdasarkan data dari pengukuran UV-Vis yang telah diperoleh, data tersebut digunakan untuk menentukan nilai *band gap* nanopartikel ZnO dan ZnO/Au menggunakan metode *Tauc Plot* seperti pada persamaan (1) dan (2) [12]

$$E_g = \frac{h\nu}{\lambda} \tag{1}$$

$$\alpha h\nu = (2,303 \times A \times h\nu)^n \tag{2}$$

Dengan ν kecepatan cahaya, h konstanta *planck*, λ panjang gelombang, α *absorption co-efficient*, A konstanta proposional, E_g nilai energi celah pita, dan n menunjukkan sifat transisi electron. Jika sampel yang digunakan merupakan *direct band gap* maka $n=1/2$ sedangkan untuk sampel yang merupakan *indirect band gap* memiliki nilai $n=2$ [13]. Karena sampel yang digunakan merupakan *indirect band gap*, maka $n=2$. Kemudian akan diplot hubungan antara $h\nu$ dengan $(\alpha h\nu)^2$ [14]. Nilai *band gap* berada pada sumbu x. Perbandingan nilai *band gap* antara nanopartikel ZnO dan ZnO/disajikan pada Gambar.3.



Gambar 3. Plot band gap (a) ZnO (c) ZnO/Au

Berdasarkan garfik pada Gambar.3 didapatkan nilai band gap ZnO sebesar 3,23 eV dan ZnO/Au sebesar 3,17 eV. Penurunan energy gap sejalan dengan peningkatan konsentrasi

(lama waktu ablasi yang diberikan), hal ini dapat diakibatkan oleh kualitas dari sampel yang telah disintesis. Waktu ablasi yang semakin lama menyebabkan koloid yang dihasilkan semakin berwarna keunguan karena molekul Au yang terlibat. Energy gap menunjukkan electron yang bergerak dari pita valensi menuju pita konduksi. Semakin kecil nilai band gap menandakan bahwa semakin banyak elektron yang bergerak didaerah eksitasi, sehingga dapat mempengaruhi intensitas absorbansi dari nanopartikel. Intensitas absorbansi menunjukkan aktifitas transisi dari daerah eksitasi menuju *ground state*. Perubahan nilai *band gap* terjadi karena adanya pengaruh keberadaan Au yang terdapat pada struktur nanopartikel ZnO. Atom Au dapat menggantikan salah satu kisi dalam struktur kristal ZnO, sehingga dapat mengubah kristalinitas ZnO, yang ditandai dengan nilai energi celah pita yang berkurang [15]

IV. KESIMPULAN

Pada penelitian ini dapat disimpulkan bahwa nilai absorbansi dari nanopartikel ZnO berada dalam rentang panjang gelombang 330-335 nm dan untuk nilai absorbansi Au terdapat dalam panjang gelombang 525 nm. Nilai *band gap* dari ZnO mengalami penurunan setelah didoping dengan Au dari 3,23 eV ke 3,17 eV. Penurunan nilai *band gap* pada ZnO terjadi karena keberadaan unsur Au dalam ZnO dapat tersubstitusi pada salah satu kisi struktur kristal ZnO.

UCAPAN TERIMA KASIH

Atas lancarnya riset ini, penulis sampaikan rasa terimakasih penulis kepada bapak ibu di Pusat Riset Fisika, BRIN yang banyak memberikan pengetahuan baru kepada penulis mengenai riset ini dan juga telah memberi kesempatan kepada penulis untuk bekerja sama dalam melakukan riset ini.

REFERENSI

- [1] P. Fageria, S. Gangopadhyay, and S. Pande, "Synthesis of ZnO/Au and ZnO/Ag nanoparticles and their photocatalytic application using UV and visible light," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 48, pp. 24962–24972, 2014, doi: 10.1039/c4ra03158j.
- [2] G. S. Jaber, K. S. Khashan, and M. J. Abbas, "Study the antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles synthesis by laser ablation in liquid," *Mater. Today Proc.*, vol. 42, pp. 2668–2673, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.12.646.
- [3] W. Chen *et al.*, "ZnO colloids and ZnO nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation of zinc powders in water," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 109, no. December 2019, p. 104918, 2020, doi: 10.1016/j.msssp.2020.104918.
- [4] S. Avicenna, I. Nurhasanah, and A. Khumaeni, "Synthesis of colloidal silver nanoparticles in various liquid media using pulse laser ablation method and its antibacterial properties," *Indones. J. Chem.*, vol. 21, no. 3, pp. 761–768, 2021, doi: 10.22146/ijc.60344.
- [5] A. Reza Sadrolhosseini, M. Adzir Mahdi, F. Alizadeh, and S. Abdul Rashid, "Laser Ablation Technique for Synthesis of Metal Nanoparticle in Liquid," *Laser Technol.itsAppl.*, 2019, doi: 10.5772/intechopen.80374.
- [6] C. Yao *et al.*, "ZnO: Au nanocomposites with high photocatalytic activity prepared by liquid-phase pulsed laser ablation," *Opt. Laser*

- Technol.*, vol. 133, no. August 2020, p. 106533, 2021, doi: 10.1016/j.optlastec.2020.106533.
- [7] V. Kumar *et al.*, "Role of silver doping on the defects related photoluminescence and antibacterial behaviour of zinc oxide nanoparticles," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 159, pp. 191–199, 2017, doi: 10.1016/j.colsurfb.2017.07.071.
- [8] T. K. Pathak, R. E. Kroon, and H. C. Swart, "Photocatalytic and biological applications of Ag and Au doped ZnO nanomaterial synthesized by combustion," *Vacuum*, vol. 157, no. July, pp. 508–513, 2018, doi: 10.1016/j.vacuum.2018.09.020.
- [9] R. Anugrahwidya, N. Yudasari, and D. Tahir, "Optical and structural investigation of synthesis ZnO/Ag Nanoparticles prepared by laser ablation in liquid," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 105, no. August 2019, 2020, doi: 10.1016/j.mssp.2019.104712.
- [10] N. Yudasari *et al.*, "Enhanced photocatalytic degradation of rhodamine 6G (R6G) using ZnO–Ag nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in liquid (PLAL)," *J. Alloys Compd.*, vol. 886, p. 161291, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.161291.
- [11] B. Sathya, D. Benny Anburaj, V. Porkalai, and G. Nedunchezian, "Raman scattering and photoluminescence properties of Ag doped ZnO nano particles synthesized by sol–gel method," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 8, pp. 6022–6032, 2017, doi: 10.1007/s10854-016-6278-3.
- [12] P. Makuła, M. Pacia, and W. Macyk, "How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 23, pp.6814–6817,2018, doi: 10.1021/acs.jpcclett.8b02892.
- [13] A. Kumar, "A Review on the Factors Affecting the Photocatalytic Degradation of Hazardous Materials," *Mater. Sci. Eng. Int. J.*, vol. 1, no. 3, 2017, doi: 10.15406/mseij.2017.01.00018.
- [14] R. Daniyati, V. Zharvan, and Y. H. Pramono, "Penentuan Energi Celah Pita Optik Film TiO₂ Menggunakan Metode Tauc Plot," *Semin. Sains dan Teknol.*, no. August, pp. 1–5, 2015.
- [15] A. Ayuwulanda *et al.*, "Green Dekorasi Au / ZnO Nanokomposit Melalui Media Ekstrak Daun Gaharu (*Aquilaria malaccensis* L.)" *J. Kim. dan Kemasan*, vol. 43, no. 2, pp. 126–132, 2021.