

SEMIKONDUKTOR FOTOKATALIS SENG OKSIDA DAN TITANIA (Sintesis, Deposisi dan Aplikasi)



ISBN : 978-602-735-620-7

Penerbit Telescope
Semarang

Heri Sutanto
Singgih Wibowo



**Semikonduktor Fotokatalis Seng
Oksida dan Titania
(Sintesis, Deposisi dan Aplikasi)**

Dr. Heri Sutanto
Singgih Wibowo, S.Si

Smart Materials Research Center (SMARC)
Jurusan Fisika, Fakultas MIPA,
Universitas Diponegoro

**Semikonduktor Fotokatalis Seng Oksida dan Titania
(Sintesis, Deposisi dan Aplikasi)**

Penulis : Dr. Heri Sutanto
Singgih Wibowo, S.Si
**Smart Materials Research Center
(SMARC)**
Jurusan Fisika, Fakultas MIPA,
Universitas Diponegoro
Jl. Prof Soedarto, S.H. Tembalang,
Semarang 50275

Cetakan Pertama Desember 2015

vi + 155 halaman ; 16 cm × 24 cm

ISBN : **978-602-735-620-7**

Editor : Adilla Luthfia

Desain Sampul dan Tataletak : Rasyid An Nafi

Penerbit :

Penerbit Telescope

Alamat Penerbit :

Klipang Pesona Asri III No. A261 Semarang

Telp : (024) 765 81474, 0852 0000 9220

Email : penerbittelescope@gmail.com

Website : Telescope.co.id

Hak Cipta Dilindungi Undang-undang

Dilarang memperbanyak karya tulisan ini dalam bentuk apapun dan dengan cara apapun tanpa ijin tertulis dari penerbit.

KATA PENGANTAR

Assalamualaikum warahmatullahi wabarakatuh. Alhamdulillah puji syukur kami panjatkan kepada Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan karunianya, sehingga kami dapat menyelesaikan penulisan buku ini.

Secara umum kualitas air tanah terutama permukaan cenderung menurun akibat adanya paparan polutan kimia dari aktivitas manusia dan industri. Polutan kimia ini dapat masuk ke tubuh manusia melalui makanan dan minuman, dan dapat berdampak negatif terhadap kesehatan manusia. Penelitian di bidang teknologi ramah lingkungan telah berkembang pesat selama beberapa dekade terakhir ini. Hal tersebut merupakan dampak dari keprihatinan terhadap permasalahan lingkungan yang terus tumbuh hingga sekarang.

Salah satu teknologi yang menjadi subjek penelitian yang menarik adalah efek fotokatalis. Teknologi tersebut melibatkan penggunaan semikonduktor logam ramah lingkungan (TiO_2 , ZnO , SnO_2 , WO_3 , dll). Disamping menggunakan material yang tidak berbahaya, reaksi pada proses fotokatalis juga hemat energi karena mampu memanfaatkan energi pada rentang spektrum radiasi matahari secara langsung untuk mengaktifkan reaksinya. Efek fotokatalis sendiri merupakan salah satu metode AOPs (*Advanced Oxidation Processes*). Karakteristik AOPs adalah pembentukan radikal bebas yang sangat aktif, terutama radikal hidroksil. AOPs banyak dijadikan sebagai teknologi yang efektif untuk mengatasi polutan organik, kimia dan mampu untuk membunuh bakteri.

Buku ini dimaksudkan untuk memberikan informasi tentang semikonduktor Seng Oksida (ZnO) dan Titania (TiO_2)

yang meliputi tinjauan teoritik, sintesis dan deposisinya serta beberapa hasil penelitian yang telah dilakukan dalam rangka eksplorasi kedua material tersebut. Hasil-hasil yang disajikan dalam buku ini bertujuan untuk memberikan semangat dan dorongan kepada para pembaca atau peneliti di bidang material maju untuk bersama-sama dapat mengembangkan dan mengoptimalkan kemampuan terbaik dari kedua material tersebut. Penyajian isi dalam buku ini dititik beratkan pada upaya pembuatan material fotokatalis ZnO dan TiO₂ dalam bentuk lapisan tipis dengan struktur kristal menggunakan metode sol-gel teknik spray coating. Teknologi lapisan tipis telah dianggap sebagai teknologi hemat energi dalam proses produksi material dan ramah lingkungan. Walaupun teknologi lapisan tipis dapat dikatakan sudah mapan, namun masih terus berkembang terutama dalam kerangka pembentukan material baru seperti nanomaterial (material dengan ukuran butir atom-atom penyusunnya berukuran $\sim 10^{-9}$ m). Untuk itu diperlukan pemahaman berbagai prinsip fisika dan kimia yang mendasari proses pembentukan lapisan tipis, sifat-sifat lapisan tipis, metode-metode deposisi dan aplikasinya.

Penyusun menyampaikan penghargaan kepada tim peneliti lapisan tipis fotokatalis ZnO dan TiO₂ yang telah membantu dalam diskusi dan eksperimen yang menghasilkan berbagai karya. Kami menyadari buku ini masih jauh dari sempurna. Oleh karena itu, kritik dan saran pembaca sangat kami harapkan untuk penyempurnaan buku selanjutnya. Semoga buku ini bermanfaat. Terimakasih.

Wassalamualaikum warahmatullahi wabarakatuh

Semarang, 9 Juni 2015

Heri Sutanto

Singgih Wibowo

KATA SAMBUTAN

Assalamualaikum warahmatullahi wabarakatuh.

Alhamdulillah puji syukur kami panjatkan kepada Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan karunianya pada kita semua. Perkembangan industri telah memberikan berbagai manfaat dan peningkatan kesejahteraan bagi manusia, disisi lain menjadi penyebab dihasilkannya limbah yang perlu diatasi. Untuk keperluan tersebut diperlukan teknologi pengolahan limbah yang ramah lingkungan, diantaranya pemanfaatan energi radiasi matahari dengan semikonduktor fotokatalis untuk memecah ikatan kimia polutan. Sampai saat ini di Indonesia masih belum banyak buku yang membahas tentang semikonduktor fotokatalis. Dalam buku yang berjudul ” Semikonduktor Fotokatalis Seng Oksida dan Titania : Sintesis, Deposisi dan Aplikasi” yang ditulis oleh Heri Sutanto dan Singgih Wibowo, membahas mulai dari sisi teori semikonduktor, teknik sintesis dan deposisi untuk menghasilkan lapisan tipis fotokatalis. Kemudian dibahas tentang karakteristik lapisan tipis yang dihasilkan sebagai dasar aplikasinya. Selanjutnya disampaikan contoh hasil kajian aplikasi lapisan tipis fotokatalis untuk mendegradasi polutan cair. Buku ini dapat menjadi sumber informasi awal pemanfaatan material fotokatalis untuk pengembangan teknologi pengolah limbah yang ramah lingkungan.

Wassalamualaikum warahmatullahi wabarakatuh.

Semarang, 2 Desember 2015

Prof. Dr. Wahyu Setia Budi, MS

DAFTAR ISI

Halaman Judul	i
Kata Pengantar	iii
Kata Sambutan.....	v
Daftar Isi	vi
1. Pendahuluan	1
2. Semikonduktor	3
3. Fotokatalis	8
4. Semikonduktor Seng Oksida (ZnO)	13
5. Semikonduktor Titania (TiO ₂)	41
6. Lapisan Tipis	46
7. Sifat Optik	48
8. Sintesa dan Deposisi	50
9. Karakterisasi Lapisan Tipis	64
10. Aplikasi.....	109
Daftar pustaka	146

Air merupakan kebutuhan vital hidup sehari-hari. Hampir semua aspek kehidupan membutuhkan air bersih untuk minum, memasak, mandi maupun mencuci. Namun, pemenuhan kebutuhan air bersih saat ini mulai berkurang oleh menurunnya kualitas maupun kuantitas air di lingkungan kita.

Pencemaran air telah menjadi permasalahan serius karena telah mengancam kehidupan umat manusia. Beberapa kegiatan industri seperti tekstil, pewarnaan (*dying*), elektroplating dan metalurgi berpeluang menghasilkan limbah beracun dan berbahaya. Salah satunya logam berat, seperti Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} dan Zn^{2+} yang mudah masuk dalam sistem perairan dan bisa terakumulasi dalam tubuh makhluk hidup melalui siklus makanan. Hal ini sangat memprihatinkan, disamping bisa mengganggu kesehatan manusia dan menyebabkan kelangkaan air bersih, juga memicu kerusakan ekosistem.

Saat ini, berbagai upaya telah dilakukan untuk mendapatkan air bersih yang bebas dari pencemaran. Salah satu teknologi untuk mengatasi pencemaran air seperti bau maupun kekeruhan adalah dengan memanfaatkan sifat fotokatalisis dari material semikonduktor. Fotokatalisis merupakan proses fisika-kimia yang terjadi pada saat material katalis dikenai cahaya yang bersesuaian dengan serapan optisnya. Selanjutnya akan dihasilkan pasangan elektron dan hole pada material tersebut yang berfungsi sebagai penghasil ion – ion radikal. Ion – ion inilah yang nantinya berperan dalam degradasi limbah cair.

Penggunaan material fotokatalis dalam bentuk serbuk memang mempunyai kemampuan degradasi yang lebih cepat

dibandingkan dalam bentuk lapisan, namun masih menghasilkan masalah. Masalah utama yaitu saat digunakan, material akan tercampur dengan limbah cair dan susah dipisahkan kembali. Hal ini tentu menjadi masalah serius jika diaplikasikan secara luas. Oleh karena itu, telah banyak dilakukan pengembangan material fotokatalis dalam bentuk lapisan tipis.

Teknologi lapisan tipis tidak hanya digunakan untuk aplikasi fotokatalis. Teknologi lapisan tipis juga digunakan dalam pembuatan piranti elektronik, lapisan optik, lapisan dekoratif dan lain-lain. Walaupun teknologi lapisan tipis dapat dikatakan sudah mapan, tetapi masih terus berkembang terutama dalam kerangka pembentukan material baru seperti nanomaterial (material dengan ukuran butir atom-atom penyusunnya berukuran $\sim 10^{-9}$ m). Salah satu contohnya adalah miniaturisasi divais untuk rangkaian elektronik terpadu (*integrated circuit*, IC).

Pengembangan teknologi lapisan tipis tidak hanya dalam hal aplikasinya. Metode – metode yang digunakan untuk deposisi serta karakterisasi lapisan juga sangat diperhatikan. Banyak metode digunakan untuk membuat lapisan tipis antara lain *sputtering*, *chemical vapor deposition* (CVD), *molecular beam epitaxy* (MBE), *sol-gel*, *hydrothermal*, *spin coating*, *spray coating* dan lain – lain. Karakterisasi material menurut sifat – sifat fisika – kimianya antara lain sifat optik, mikrostruktur kristal, morfologi permukaan, sifat mekanik, magnetik, listrik dan lain – lain. Untuk itu, diperlukan pemahaman tentang berbagai prinsip fisika yang dapat digunakan untuk mempelajari dan mengembangkan material lapisan tipis ini dimasa kini dan yang akan datang.

2.1. Pengertian

Semikonduktor adalah sebuah material dengan konduktivitas yang berada diantara isolator dan konduktor. Konduktivitas memegang peranan penting di dalam proses transpor atau pergerakan elektron atau hole didalam material. Pada semikonduktor posisi tingkat Fermi bergantung dari jenis bahan semikonduktor tersebut. Semikonduktor tipe-n (pembawa mayoritas muatan adalah elektron) posisi tingkat Fermi berdekatan dengan pita konduksi dan semikonduktor tipe-p (pembawa mayoritas muatan adalah hole) posisi tingkat Fermi berdekatan dengan pita valensi. Jarak antara pita konduksi dan pita valensi ini dinamakan celah pita (*bandgap*) energi. Celah pita energi adalah energi yang diperlukan suatu elektron untuk dapat tereksitasi dari pita valensi menuju pita konduksi. Semakin besar jarak celah pita semakin sulit elektron untuk dapat tereksitasi dan semakin berkurang dampak efek fotokatalisis yang akan diberikan. Besarnya energi celah pita ini dapat diukur dengan menggunakan panjang gelombang cahaya yang mengeksitasi elektron (Ningsih, 2012).

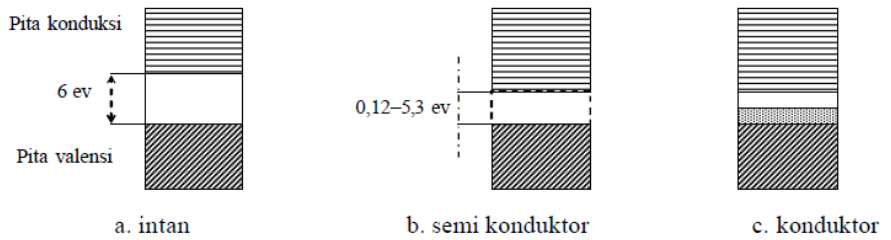
Fotokatalisis secara umum didefinisikan sebagai suatu reaksi kimia dari material katalis padat yang diaktivasi oleh adanya energi foton salah satunya cahaya matahari. Selain itu fotokatalisis dapat juga didefinisikan sebagai suatu proses kombinasi antara fotokimia dan katalis, yaitu suatu proses transformasi kimiawi yang melibatkan cahaya sebagai pemicu dan katalis sebagai pemercepat proses transformasi tersebut.

Material semikonduktor dapat dimanfaatkan dalam proses fotokatalisis. Kriteria yang diperlukan dari material semikonduktor untuk dapat digunakan sebagai fotokatalisis antara lain (Hartini, 2011):

- a. Bersifat fotoaktif;
- b. Mampu memanfaatkan cahaya tampak atau ultraviolet dekat;
- c. Bersifat lembam (inert) secara biologis dan kimiawi;
- d. Bersifat fotostabil (stabil terhadap cahaya).

Setiap material padat terdiri atas elektron-elektron yang akan menghasilkan konduktivitas listrik apabila dikenai suatu medan listrik. Untuk mengetahui besarnya konduktivitas listrik, dibutuhkan pengetahuan mengenai elektron-elektron dalam kristal yang diatur dalam pita energi (*energy band*) yang dipisahkan oleh daerah energi yang tidak memiliki orbital elektron. Daerah terlarang ini dinamakan celah pita (*band gap*), dan merupakan hasil interaksi konduktivitas elektron dengan inti ion kristal (Kittel, 1996).

Material zat padat dibagi menjadi tiga berdasarkan sifat listriknya, yaitu konduktor, isolator dan semikonduktor. Selain sifat listrik, juga dapat dilihat dari jarak antara pita konduksi dan pita valensinya. Pada material konduktor, terdapat pita konduksi dan pita valensi yang saling menumpuk. Pada isolator jarak keduanya cukup jauh. Sedangkan pada material semikonduktor, jarak keduanya tidak terlalu jauh dan ini memungkinkan terjadinya tumpang tindih jika dipengaruhi oleh energi dari luar seperti panas, medan magnet, dan tegangan yang cukup tinggi. Perbandingan jarak kedua pita disebut celah energi seperti ditunjukkan pada gambar 2.1.



Gambar 2.1 Celah pita energi pada beberapa material (Priowirjanto, 2003).

Dari gambar 2.1 di atas terlihat bahwa celah energi pada intan 6 eV dan intan merupakan material isolator dengan resistivitas tinggi. Sedangkan material semikonduktor mempunyai celah energi lebih sempit daripada isolator, sekitar 0,12 – 5,3 eV. Sebagai contoh pada silikon (Si) yang merupakan material semikonduktor dengan celah energi 1,1 eV. Berdasarkan celah energinya, terlihat bahwa untuk menjadikan material semikonduktor dapat menghantar listrik diperlukan energi yang tidak besar (Priowirjanto, 2003).

2.2. Celah Pita Energi

Berdasarkan absorpsi optik, celah pita energi suatu kristal dapat dibedakan menjadi dua jenis yaitu celah pita langsung dan celah pita tidak langsung. Pada celah pita langsung, terjadi proses absorpsi optik langsung, yaitu energi foton yang diserap oleh kristal dengan menghasilkan sebuah elektron dan *hole* tanpa perubahan momentum. Celah pita energi (E_g) minimum dapat didefinisikan dengan persamaan (2.1)

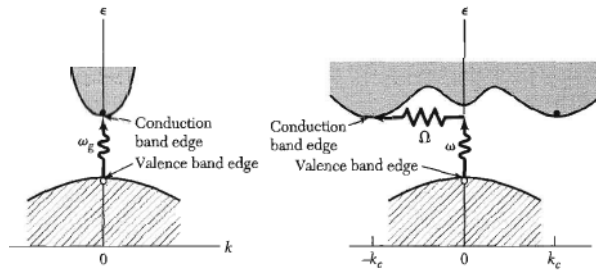
$$E_g = \hbar\omega_g \quad (2.1)$$

Pada celah pita tidak langsung, proses absorpsi optiknya tidak langsung karena melibatkan pembentukan

elektron dan hole yang dipisahkan oleh suatu vektor gelombang k , Sehingga celah pita energi (E_g) minimum celah pita tidak langsung dinyatakan oleh persamaan (2.2).

$$E_g = \hbar\omega_g \pm \hbar\Omega \quad (2.2)$$

dengan Ω adalah frekuensi fonon teremisi dari vektor gelombang k . Kedua jenis celah pita ini dapat diilustrasikan seperti tampak pada gambar 2.2.



Gambar 2.2 Absorpsi foton pada (a) celah pita langsung dan (b) celah pita tidak langsung (Kittel, 2005).

Celah pita energi lapisan tipis diperoleh melalui pengeplotan data absorpsi menggunakan persamaan transisi langsung (*direct bandgap*) seperti persamaan (2.3)

$$\alpha hv = K(hv - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (2.3)$$

dengan α adalah koefisien absorpsi, hv adalah energi foton (eV) dan K adalah konstanta. Koefisien absorpsi (α) ditentukan berdasarkan data absorpsi atau transmitansi untuk setiap panjang gelombang melalui hubungan fundamental seperti yang ditunjukkan persamaan (2.4)

$$I = I_0 \exp(-\alpha t) \quad (2.4)$$

dengan I adalah intensitas cahaya yang ditransmisikan melewati sampel lapisan, I_0 adalah intensitas cahaya datang dan t adalah ketebalan sampel lapisan.

Absorbansi dituliskan dalam persamaan (2.5)

$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T \quad (2.5)$$

Sehingga koefisien absorpsi (α) didefinisikan oleh persamaan (2.6)

$$\alpha = \frac{2,303A\rho}{Lc} \quad (2.6)$$

dengan A adalah absorbansi, c adalah konsentrasi larutan (gL^{-1}), L adalah panjang garis edar ($L = 1 \text{ cm}$). Plot $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ dengan mengekstrapolasi bagian linier dari kurva ke garis absorpsi nol memberikan nilai celah pita energi untuk transisi langsung (Sujana *et. al.*, 2008).

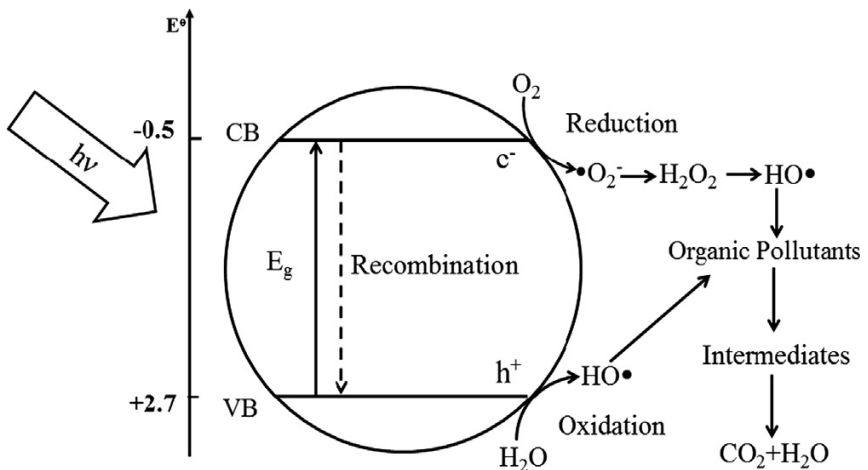
Fotokatalis secara umum didefinisikan sebagai proses transformasi kimia dengan adanya katalis dan bantuan cahaya. Fotokatalis dalam reaksinya melibatkan pasangan elektron-*hole* (e^- dan h^+). Fotokatalis memanfaatkan cahaya untuk mengaktifkan katalis yang kemudian bereaksi dengan senyawa kimia yang berada di dekat ataupun di permukaan katalis. Cahaya yang digunakan harus lebih besar dari celah energi material semikonduktor. Hal ini bertujuan agar material dapat menghasilkan elektron dan *hole* yang kemudian mendegradasi senyawa-senyawa organik dan anorganik.

Salah satu aplikasi material fotokatalis adalah untuk penjernihan air. Material fotokatalis akan menghasilkan pasangan elektron di pita konduksi (e^-) dan *hole* di pita valensi (h^+). Kedua pembawa muatan tersebut akan mengalami reaksi reduksi oksidasi (redoks) dan menghasilkan spesies aktif reaktif seperti radikal hidroksil (*OH), radikal superoksida ($^*O_2^-$). Keduanya akan bereaksi dengan sebagian besar senyawa organik yang berbahaya dan mengubahnya menjadi senyawa yang tidak berbahaya atau benar-benar termineralisasi menjadi CO_2 dan H_2O . Material fotokatalis dapat dimanfaatkan dalam penjernihan air dari pencemaran polutan organik dan juga polutan anorganik menjadi senyawa-senyawa yang tidak berbahaya.

Proses fotokatalis terjadi ketika foton dengan energi $h\nu$ yang sama atau melebihi jumlah energi pada celah pita yang dimiliki oleh material katalis tersebut, maka elektron (e^-) dari pita valensi akan tereksitasi ke pita konduksi meninggalkan *hole* positif (h^+) sehingga menghasilkan pasangan elektron-*hole*.

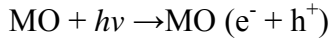
Sebagian besar pasangan elektron-hole akan berekombinasi kembali. Namun sebagian yang lain dari pasangan elektron-hole dapat bertahan sampai di permukaan semikonduktor dan mengalami reaksi redoks terhadap molekul yang teradsorpsi pada permukaan fotokatalis. Pada akhirnya hole dapat menginisiasi reaksi oksidasi dan di lain pihak elektron akan menginisiasi reaksi reduksi zat kimia yang ada disekitar permukaan semikonduktor.

Reaksi oksidasi akan berlangsung saat elektron yang tereksitasi berdifusi ke permukaan katalis. Khususnya, (h^+) dapat bereaksi dengan permukaan H_2O atau OH^- untuk menghasilkan radikal hidroksil ($\cdot OH$) dan reduksi terjadi saat (e^-) bereaksi dengan oksigen (O_2) untuk menghasilkan anion radikal superoksida ($\cdot O_2^-$). Radikal hidroksil tersebut memiliki sifat oksidator kuat dan memiliki potensial redoks yang cukup besar yaitu sebesar 2,8 V. Potensial yang dimiliki radikal hidroksil ini cukup kuat untuk mengoksidasi sebagian besar zat organik menjadi air, asam hidroksil dan karbon dioksida. Berikut skematik dari fotokatalis.

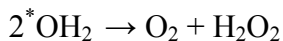
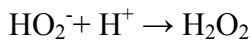
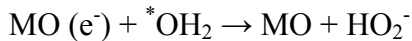
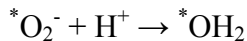
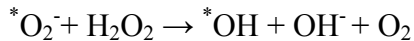
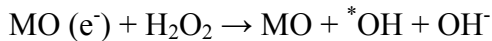
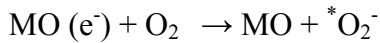


Gambar 3.1. Skema aktivitas fotokatalis.

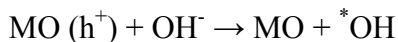
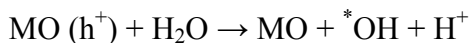
Berikut merupakan persamaan fundamental dari reaksi fotokatalis :



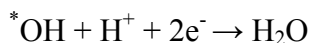
dimana MO menyatakan Metal Oksida seperti ZnO, elektron yang dihasilkan memicu terjadinya reaksi reduksi sehingga terbentuk anion superoksida ($^*O_2^-$), molekul hidrogen peroksida (H_2O_2), radikal hidroksil (*OH), anion hidrogen dioksida (HO_2^-) dan radikal hidroperoksi (*HO_2).

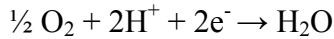


Ketika reaksi oksidasi yang diinisiasi oleh hole maka akan terbentuk:



Kedua reaksi oksidasi dan reduksi tersebut akan berujung dengan:





Umumnya pada proses fotokatalis digunakan material semikonduktor tipe n. Hal ini disebabkan elektron bertransisi ke tingkat akseptor meninggalkan lubang pada pita valensi pada semikonduktor tipe-p. Seperti halnya pada semikonduktor tipe-n, elektron juga mungkin bertransisi ke pita konduksi meskipun dengan probabilitas yang lebih kecil. Dengan mekanisme ini dihasilkan elektron bebas pada pita konduksi dalam jumlah yang jauh lebih kecil dari pada jumlah lubang pada pita valensi. Jadi, dalam semikonduktor tipe-p, pembawa muatan mayoritas adalah lubang dan pembawa muatan minoritas adalah elektron.

Material yang digunakan sebagai fotokatalis berupa semikonduktor. Hal ini dikarenakan jika menggunakan material konduktif seperti metal maka pembawa muatan yang dihasilkan mudah berekombinasi. Namun untuk material semikonduktor, sebagian dari pasangan elektron-hole yang tereksitasi akan berdifusi dan terjebak di permukaan partikel katalis yang selanjutnya mengalami reaksi kimia dengan donor *absorber* (D) atau molekul akseptor (A).

Hole dapat mengoksidasi molekul donor melalui reaksi :

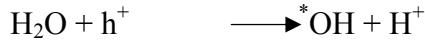


dengan $\text{D}^{\bullet+}$ adalah radikal kation. Sedangkan elektron pada pita konduksi dapat mengurangi molekul akseptor, melalui reaksi :



dengan $\text{A}^{\bullet-}$ adalah radikal anion. Karakteristik metal oksida semikonduktor adalah kemampuan oksidasi yang cukup kuat dari *hole*-nya (h^+). Metal oksida dapat bereaksi di dalam tingkat oksidasi satu elektron dengan air untuk menghasilkan radikal

hidroksil yang sangat reaktif (*OH). Reaksi tersebut ditunjukkan oleh persamaan (2.3)



Baik *hole* maupun radikal hidroksil adalah oksidator yang sangat kuat dan dapat digunakan untuk oksidasi berbagai kontaminan organik. Sedangkan oksigen udara bereaksi sebagai akseptor e^- dengan membentuk ion oksida super ($O_2^{\bullet-}$).



Ion oksida super ini merupakan partikel yang sangat reaktif karena mampu mengoksidasi material organik (Benedix *et. al.*, 2000).

Persamaan persentase degradasi ditunjukkan oleh persamaan (3.1)

$$\% \text{ degradasi} = (C_o - C_t) / C_o \times 100\% \quad (3.1)$$

dengan C_o adalah konsentrasi awal, C_t adalah konsentrasi akhir (Amornpitoksuk *et. al.*, 2012).

BAB 4

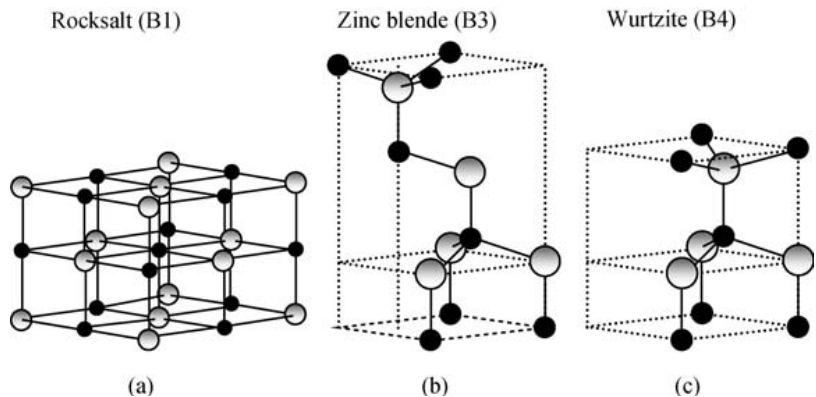
SEMI KONDUKTOR ZnO

Semikonduktor adalah material yang memiliki konduktivitas yang berada di antara isolator dan konduktor. Material semikonduktor memiliki pita-pita yang dikenal sebagai pita valensi dan pita konduksi. Pita valensi terbentuk dari orbital molekul yang berikatan (*bonding*). Sedangkan pita konduksi merupakan pita yang terbentuk dari molekul yang tidak berikatan (*non-bonding*). Di antara pita valensi dan pita konduksi terdapat suatu celah yang disebut sebagai celah pita (*band-gap*). Agar terjadi eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi yang melalui celah pita ini dibutuhkan energi, energi untuk eksitasi yang melalui celah pita inilah yang disebut energi celah pita. Semakin besar celah pita pada semikonduktor, semakin besar pula energi yang dibutuhkan untuk eksitasi.

Material semikonduktor yang banyak dikembangkan saat ini adalah senyawa semikonduktor oksida logam. Salah satu dari material semikonduktor logam adalah Seng oksida (ZnO). Material berstruktur ZnO telah mendapat perhatian luas karena potensi aplikasinya yang dibedakan dalam elektronik, optik dan *photonics*. Dari tahun 1960-an, sintesis lapisan tipis ZnO telah menjadi bidang yang aktif dan menarik karena aplikasi mereka sebagai sensor, transduser dan katalis (Sutanto *et. al.*, 2014). ZnO juga bisa digunakan sebagai material pelindung radiasi UV (Nurhasanah *et. al.*, 2015). Akan tetapi material semikonduktor yang lebih efektif adalah *Cerium Oxide* atau Ceria (CeO_2). Hal ini dikarenakan CeO_2 memiliki energi gap yang besar serta

kemampuan fotokatalitik yang lebih rendah (Nurhasanah *et. al.*, 2014).

ZnO merupakan material semikonduktor logam tipe-n golongan II-VI. ZnO dengan lebar *band-gap* (3,37 eV) merupakan senyawa semikonduktor yang cocok pada rentang panjang gelombang pendek untuk aplikasi optoelektronik. Besarnya eksitasi energi ikat (60 MeV) pada kristal ZnO dapat membuat emisi elektron efisien pada suhu kamar dan efisien pada rentang panjang gelombang ultraviolet (< 400 nm). Eksitasi ZnO dapat dilakukan di rentang panjang gelombang cahaya tampak (400- 800 nm) dan dapat dibuat sangat konduktif dengan adanya penambahan material doping (Wang *et. al.*, 2004). ZnO juga merupakan material semikonduktor yang dapat dimanfaatkan sebagai material feromagnetik diatas suhu ruang (Sutanto *et. al.*, 2014)

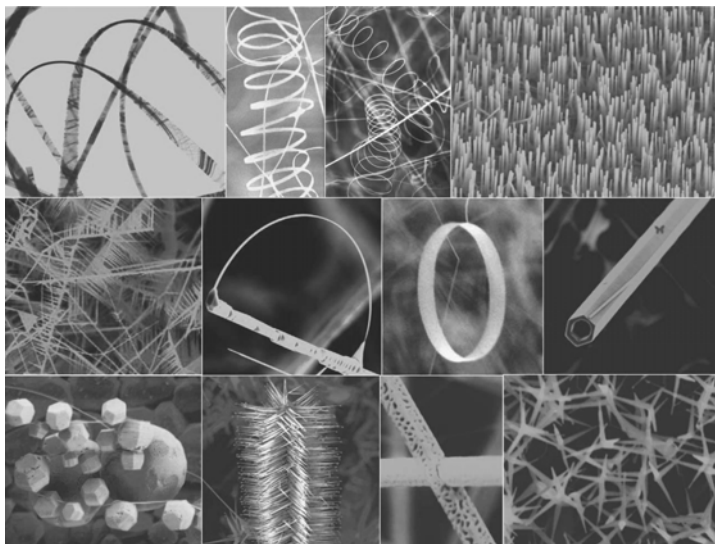


Gambar 4.1 Struktur Kristal ZnO: (a) rocksalt, (b) zincblende, (c) wurtzite (Morkoc dan Özgür, 2009)

Struktur Kristal ZnO terdiri atas tiga bentuk yaitu: *wurtzite*, *zinc blende*, dan *rocksalt* yang dapat ditunjukkan pada gambar 4.1. Struktur *wurtzite* terbentuk pada kondisi tekanan

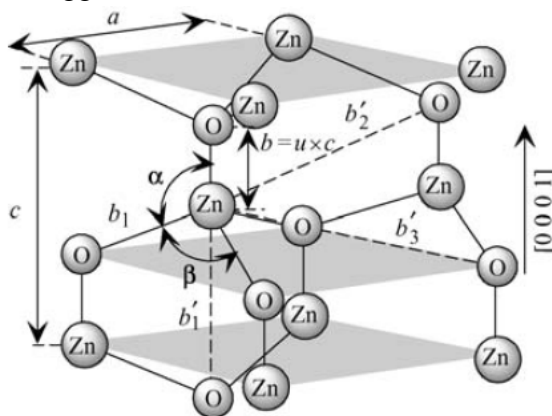
normal dan fase termodinamika yang stabil. Sedangkan struktur ZnO *zinc blende* terbentuk pada substrat kubik, dan struktur *rocksalt* terbentuk pada kondisi dengan tekanan tinggi (Morkoc dan Özgür, 2009).

ZnO adalah material yang unik yang menunjukkan sifat semikonduktor, piezoelektrik, dan beberapa sifat piroelektrik. ZnO adalah material fungsional serbaguna yang memiliki berbagai kelompok morfologi pertumbuhan, seperti *nanocombs*, *nanorings*, *nanohelices* / *nanosprings*, *nanobelts*, *nanowire* dan *nanocages*. Struktur nano yang unik ini jelas menunjukkan bahwa ZnO mungkin keluarga struktur nano terkaya di antara semua material, baik dalam struktur dan sifat. Struktur nano ini dapat terbentuk dengan berbagai metode deposisi. Aplikasi baru yang dimiliki nanostruktur ZnO ini sangat bermanfaat dalam optoelektronik, sensor, transduser, fotokatalis dan ilmu biomedis karena material yang ramah lingkungan (Wang *et. al.*, 2004).



Gambar 4.2 Koleksi nanostuktur ZnO yang disintesis dengan *thermal evaporation* (Wang *et. al.*, 2004)

Struktur *wurtzite* memiliki sel satuan heksagonal dengan dua parameter kisi a dan c dalam rasio $c/a = \sqrt{8/3} = 1,633$ (dalam struktur *wurtzite* ideal) dan memiliki grup ruang C_{6v}^4 dalam notasi Schoenflies dan $P6_3mc$ dalam Notasi Hermann – Mauguin. Bentuk skematik struktur ZnO wurzite ditunjukkan dalam gambar 4.3. Struktur tersebut terdiri dari dua *Hexagonal Closepacked* (hcp) sub kisi yang saling meresap, masing – masing terdiri dari satu tipe atom transisi dan bergabung ke masing – masing atom sepanjang tiga kali lipat sumbu c oleh jumlah $u = 3/8 = 0,375$ (dalam struktur *wurtzite* ideal) dalam koordinat bagian. Parameter internal u didefinisikan sebagai panjang ikatan sejajar ke sumbu c (panjang ikatan anion – kation atau jarak tetangga terdekat).



Gambar 4.3 Bentuk skematik struktur ZnO *wurtzite* dengan konstanta kisi a dalam bidang dasar dan c dalam arah dasar, parameter u yang diekspresikan sebagai panjang ikatan atau jarak tetangga terdekat jarak b dibagi oleh c ($0,375$ dalam kristal ideal), sudut ikat α dan β ($109,47^\circ$ dalam kristal ideal) dan tiga tipe jarak terdekat kedua b'_1 , b'_2 dan b'_3 .

Parameter kisi bidang dasar (panjang tepi dari bidang dasar heksagonal) secara umum digambarkan oleh a ; parameter

kisi aksial (tinggi sel satuan), tegak lurus terhadap bidang dasar, secara umum dijelaskan oleh c . Masing – masing sub kisi mencakup 4 atom tiap sel unit dan setiap atom dari jenis (atom grup 2) dikelilingi oleh empat atom jenis yang lain (grup VI), atau sebaliknya, yang dikoordinasikan di tepi tetrahedron. Vektor kristalografi *wurtzite* adalah $\vec{a} = a (1/2, \sqrt{3}/2, 0)$, $\vec{b} = (1/2, -\sqrt{3}/2, 0)$, dan $\vec{c} = a (0,0, c/a)$. Dalam koordinat kartesian, atom basis adalah $(0,0,0)$, $(0,0,uc)$, $a(1/2, \sqrt{3}/6, c/2a)$ dan $a (1/2, \sqrt{3}/6, [u+1/2]c/a)$.

Dalam kristal ZnO sesungguhnya, struktur *wurtzite* ZnO diturunkan dari susunan ideal oleh perubahan rasio c/a atau nilai u . Secara eksperimen rasio c/a lebih kecil daripada ideal, sebagai contoh GaN, dimana telah dinyatakan bahwa tidak akan menyebabkan fase *zinc blende*. Ini menunjukkan bahwa hubungan kuat antara rasio c/a dan parameter u bahwa ketika rasio c/a menurun, parameter u meningkat sedemikian rupa bahwa jarak empat tetrahedral tetap hampir konstan melalui distorsi sudut tetrahedral akibat interaksi polar jangka panjang. Panjang ikatan yang sedikit berbeda ini akan sebanding jika hubungan berikut berlaku :

$$u = \left(\frac{1}{3}\right)\left(\frac{a^2}{c^2}\right) + \frac{1}{4} \quad (4.1)$$

panjang katan tetangga terdekat sepanjang arah c (dinyatakan dengan b) dan off sumbu c (dinyatakan dengan b_1) bisa dihitung sebagai :

$$b = cu \text{ dan } b_1 = \sqrt{\frac{1}{3}a^2 + \left(\frac{1}{2} - u\right)^2 c^2}. \quad (4.2)$$

Selain tetangga terdekat, terdapat tiga jenis tetangga

terdekat kedua ditunjukkan sebagai b'_1 (sepanjang arah c), b'_2 (enam dari mereka) dan b'_3 (tiga dari mereka) dengan panjang ikatan (Ambacher *et. al.*, 2002),

$$b'_1 = c(1-u), \quad b'_2 = \sqrt{a^2 + (uc)^2}, \quad \& \quad b'_3 = \sqrt{\frac{4}{3}a^2 + c^2 \left(\frac{1}{2} - u\right)^2}. \quad (4.3)$$

Sudut ikatan α dan β diberikan oleh,

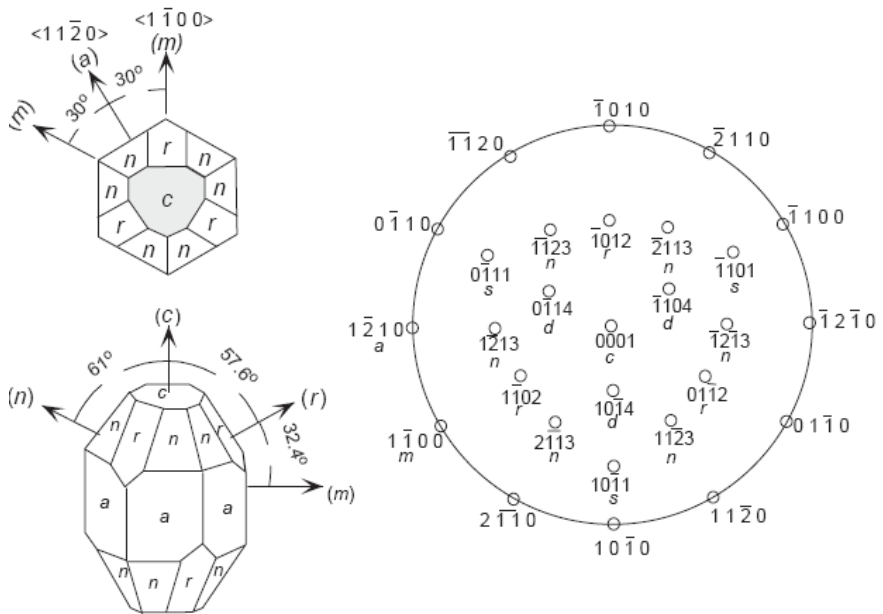
$$\alpha = \pi/2 + \arccos \left[\left(\sqrt{1 + 3(c/a)^2 (-u + 1/2)^2} \right)^{-1} \right], \quad (4.4)$$

$$\beta = 2 \arcsin \left[\left(\sqrt{4/3 + 4(c/a)^2 (-u + 1/2)^2} \right)^{-1} \right]. \quad (4.5)$$

Parameter kisi umumnya diukur pada temperatur ruang menggunakan *X-ray Diffraction* (XRD), menggunakan hukum Bragg. Teknik ini juga digunakan untuk menentukan komposisi.

Tabel 4.1. Bidang kristalografi umum di safir

Nama bidang	Indeks miller	Jarak (d)
A	$(11\bar{2}0)$	2,379 Å
M	$(10\bar{1}0)$	1,375 Å
C	(0001)	2,165 Å
R	$(1\bar{1}02)$	1,740 Å
N	$(11\bar{2}3)$	1,147 Å
S	$(10\bar{1}1)$	1,961 Å



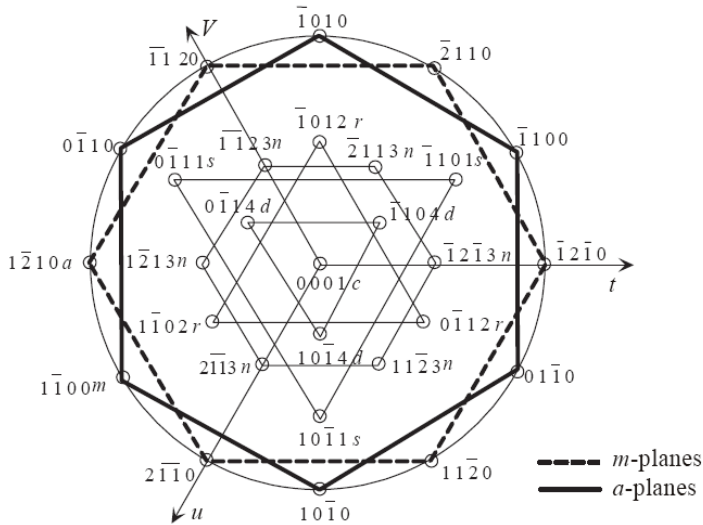
Gambar 4.4. Pelabelan bidang – bidang di simetri heksagonal (untuk safir)

Bagaimanapun, tegangan dan isu – isu relevan harus dipertimbangkan dari sampel berbentuk lapisan epitaxial pada substrat berbeda. Keakuratan XRD dan kurang akuratnya parameter elastis memungkinkan penentuan komposisi hanya sekitar 1% fraksi molar. Selain komposisi, parameter kisi dapat dipengaruhi oleh muatan bebas, pengotor, tegangan dan temperatur. Karena c/a rasio juga berhubungan dengan perbedaan keelektronegatifan dua unsur. Komponen – komponen dengan perbedaan terbesar menunjukkan awalan terbesar dari rasio c/a ideal.

Nomenklatur untuk berbagai semikonduktor bidang heksagonal yang sering digunakan dalam versi dua dan tiga dimensi disajikan dalam gambar 4.4 dan 4.5. *Wurtzite* ZnO tidak memiliki bidang pemalakan tegak lurus dengan sumbu c . Jadi,

permukaannya memiliki salah satu unsur group 2 (Zn, Cd atau Mg) polaritas (disebut sebagai Zn polaritas) dengan penandaan (0001) atau bidang (0001) A atau sebuah O polaritas dengan penandaan (000 $\bar{1}$) atau bidang (000 $\bar{1}$) B.

(*tuvw*) coordinate system

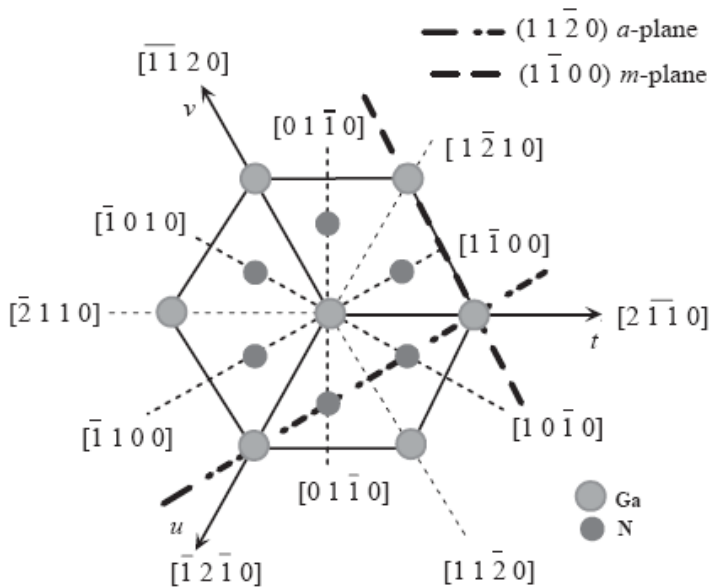


Gambar 4.5 Perbesaran penamaan bidang dalam simetri heksagonal dalam sistem koordinat (*tuvw*) dengan *w* sebagai vektor satuan dalam arah *c*. Garis menunjukkan simetri saja. Jika garis yang menghubungkan titik *m* antar satu sama lain dan sebuah titik antara satu sama lain ditunjukkan sebagai proyeksi bidang tersebut pada bidang *c*, peranan akan diaktifkan dalam garis – garis yang menghubungkan titik *m* akan benar – benar mewakili bidang *a* dan garis yang menghubungkan poin *a* akan mewakili bidang *m*, yang normal terhadap bidang halaman.

Perbedaan antara kedua arah adalah penting akibat muatan polarisasi. Tiga permukaan dan arah yang sangat penting, yaitu bidang (0001), (11 $\bar{2}$ 0) dan (1 $\bar{1}$ 00) serta arah yang terhubung dengannya $\langle 0001 \rangle$, $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, dan $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ ditunjukkan dengan gambar 4.6. (0001) atau bidang basal paling

banyak digunakan permukaan untuk penumbuhan. Dua yang lain penting bahwa mereka menunjukkan arah utama ditunjukkan dalam pengujian *Reflection High Energy Electron Diffraction* (RHEED) di penumbuhan *Molecular Beam Epitaxy* (MBE), selain menjadi tegak lurus satu sama lain.

Struktur ZnO *zinc blende* merupakan struktur yang metastabil dan hanya dapat distabilkan dengan penumbuhan heteroepitaksial pada substrat kubik, seperti ZnS, GaAs/ZnS dan Pt/Ti/SiO₂/Si yang mencerminkan kompatibilitas topologi untuk mengatasi kecenderungan intrinsik pembentukan fase *wurtzite*. Dalam kasus substrat yang sangat cocok, biasanya ada sejumlah fase *zinc blende* ZnO yang dipisahkan oleh cacat kristal dari fase *wurtzite*. Simetri struktur *zinc blende* diberikan oleh grup ruang $F\bar{4}3m$ dalam notasi Hermann – Mauguin dan T_d^2 dalam notasi Schoenflies dan terdiri dari dua *face centered cubic* (fcc) yang saling berhubungan bergeser sepanjang diagonal ruang oleh seperempat panjang diagonal ruang. Ada empat atom per unit sel dan setiap atom tipe satu (group II) berkoordinat tetrahedral dengan empat atom tipe lain (group VI) dan sebaliknya.



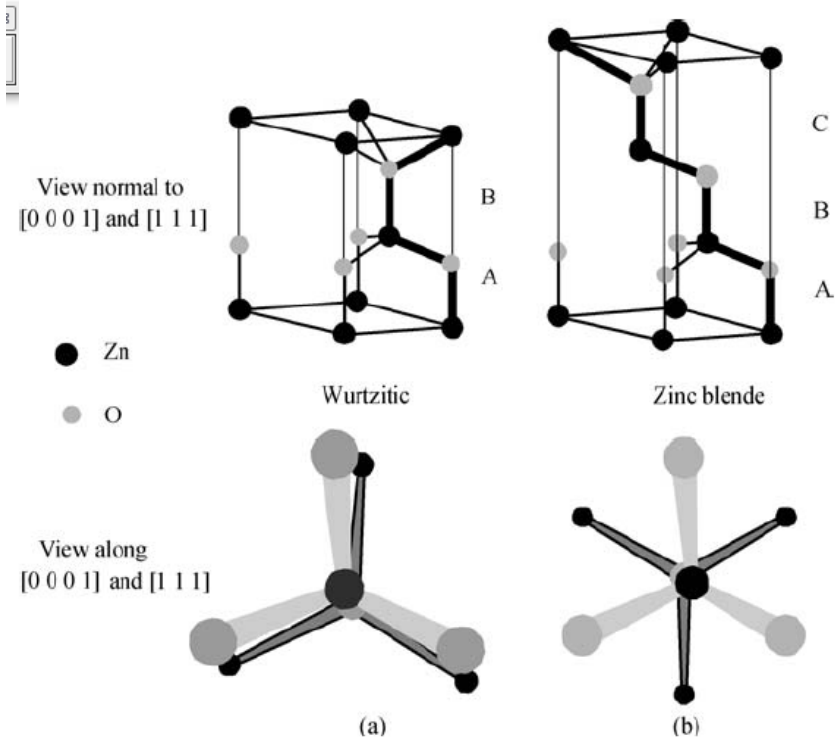
Gambar 4.6 Orientasi – orientasi yang umum digunakan pada fase *wurtzite*, yakni, bidang $(11\bar{2}0)$ dan $(1\bar{1}00)$ dan arah - arah ditunjukkan sebagai proyeksi bidang basal (0001) .

Dikarenakan koordinasi tetrahedral *wurtzite* dan struktur *zinc blende*, 4 tetangga terdekat dan 12 tetangga terdekat selanjutnya mempunyai jarak ikatan di kedua struktur. Model susunan garis lurus dan bola untuk 2H *wurtzite* dan 3C *zinc blende* tipe banyak kristal ZnO ditunjukkan pada gambar 4.7. Struktur *wurtzite* dan *zinc blende* berbeda hanya pada sudut ikatan tetangga terdekat kedua dan pada susunan bidang *dose-packed* diatomik. Struktur *wurtzite* terdiri dari susunan trianguler bidang *biatomic close-packed* (0001) , sebagai contoh pasangan Zn dan O dengan susunan bertumpuk bidang (0001) adalah AaBbAbBb... pada arah (0001) , berarti sebuah gambar cermin tapi bukan pada rotasi bidang dengan sudut ikatan. Berbanding terbalik, struktur *zinc blende* pada arah $[111]$ menunjukkan rotasi 60° sehingga terdiri dari atom – atom yang tersusun

triangular pada bidang *close-packed* (111) pada arah $\langle 111 \rangle$ yang menyebabkan orde tumpukan AaBbCcAaBbCc.... Titik mengenai rotasi sangat jelas diilustrasikan pada gambar 4.7 b. Bagian atas dan bawah huruf kotak pada susunan bertumpuk menunjukkan dua perbedaan jenis konstituen.

Seperti semikonduktor golongan II-VI yang lain, ZnO *wurtzite* bisa ditransformasikan ke dalam struktur rocksalt (NaCl) dengan memberi tekanan hidrostatis eksternal yang relatif sederhana. Hal ini dikarenakan reduksi dimensi kisi menyebabkan interaksi Coulomb antar ion membantu ionisasi lebih dari kovalen alami. Simetri space group struktur tipe rocksalt adalah Fm3m pada notasi Hermann-Mauguin dan O_h^5 dalam notasi Schoenflies dan strukturnya koordinat *sixfold*. Namun, struktur *rocksalt* tidak bisa distabilkan dengan penumbuhan epitaxial. Pada ZnO tambahan tekanan transisi fase dari fase *wurtzite* (B4) ke *rocksalt* (B1) terjadi pada range 10 Gpa diikuti dengan penurunan volume yang besar sekitar 17% (Jaffe *et. al.*, 1996). Fase kubik tekanan tinggi ditemukan metastabil untuk waktu yang lama bahkan pada tekanan lingkungan dan diatas 100 °C (Bates *et. al.*, 1992).

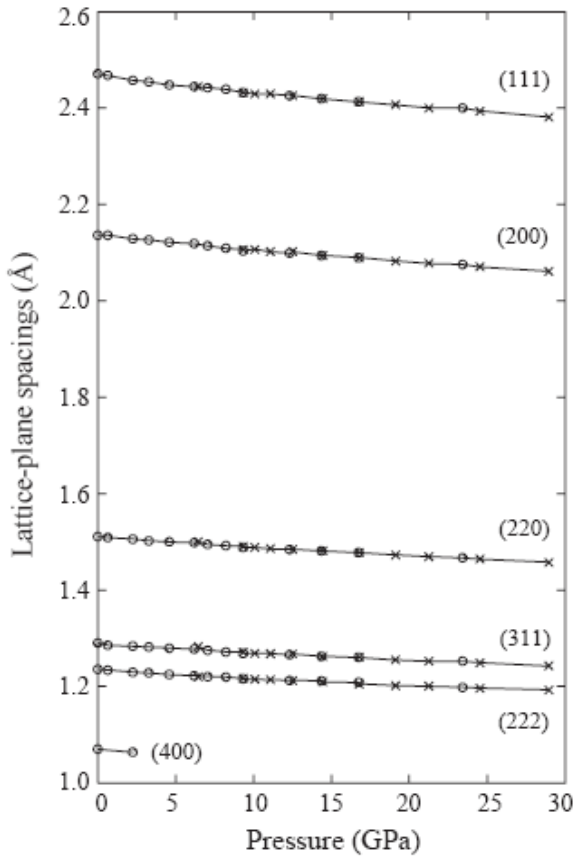
Pengukuran menggunakan *energy-dispersive x-ray diffraction* (EDXD) menggunakan radiasi *synchrotron* menunjukkan bahwa struktur ZnO heksagonal *wurtzite* melalui sebuah transformasi fase struktur dengan tekanan transisi $p_T = 10$ Gpa dan sampai sekitar 15 Gpa (Recio *et. al.*, 1998). Bidang kisi terukur berjarak sebagai fungsi tekanan untuk fase B1 ditunjukkan pada gambar 4.8. Sesuai dengan hal tersebut, fraksi besar fase B1 ditahan ketika tekanan dibebaskan mengindikasikan keadaan metastabil fase *rocksalt* ZnO bahkan pada tekanan nol.



Gambar 4.7 Model garis dan bola bertumpuk kristal dengan (a, atas dan bawah) 2H *wurtzite* dan (b, atas dan bawah) 3C *zinc blende* banyak tipe. Ikatan – ikatan dalam bidang A ($11\bar{2}0$) diindikasikan dengan garis lebih tebal untuk menunjukkan susunan bertumpuk. Gambar pada bagian atas menggambarkan bentuk tiga dimensi. Gambar dibawah mengindikasikan proyeksi bidang (0001) dan (111) untuk fase *wurtzite* dan kubik berturut – turut. Dengan catatan rotasi pada *zinc blende* melalui arah $\langle 111 \rangle$.

Berbeda dengan menggunakan in situ XRD dan kemudian EDXD, transisi ini dilaporkan menjadi reversible pada temperatur ruang. Spektra EDXD dicatat pada tekanan dengan range 0,1 Mpa sampai 56 ± 1 Gpa pada temperatur

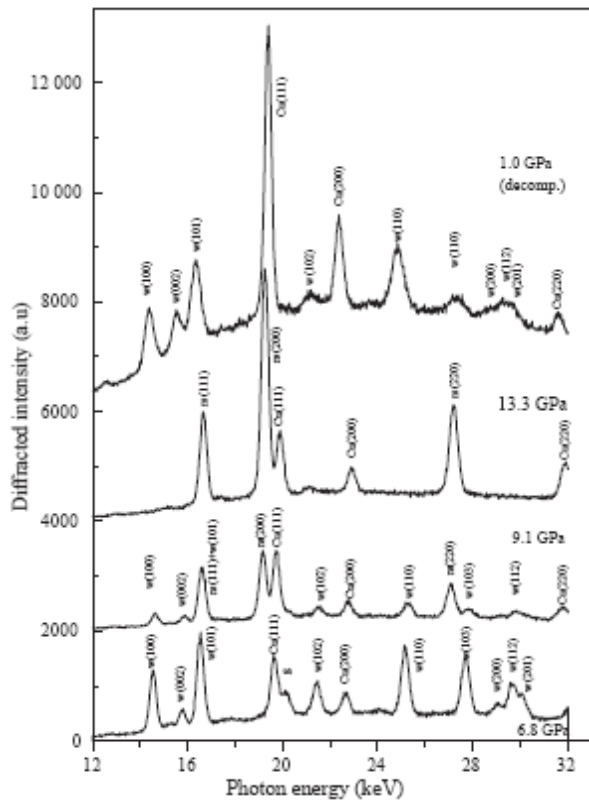
ruang dengan peningkatan dan penurunan tekanan menunjukkan transisi *wurtzite* ke *rocksalt* dengan jelas dimulai pada 9.1 ± 0.2 Gpa dengan peningkatan tekanan. Dua fase berdampingan pada range tekanan 9.1 – 9.6 Gpa ditunjukkan pada gambar 4.9. Transisi struktur lengkap pada 9.6 Gpa menghasilkan perubahan 16,7 % dan sel satuan volum. Ketika dekompresi, dihasilkan bahwa ZnO kembali pada struktur *wurtzite* pada 1.9 ± 0.2 Gpa, dibawah yang mana hanya fase *wurtzite* single yang ada. Dengan konsekuen, fase histerisis merupakan substansial. Seperti histerisis juga dilaporkan untuk transisi ini menggunakan XRD dan Zn *Mössbauer spectroscopy* (Karzel *et. al.*, 1996). Tekanan transisi diukur menjadi 8.7 Gpa untuk peningkatan tekanan dimana tekanan ini 2.0 GPa untuk penurunan tekanan.



Gambar 4.8 Jarak bidang kisi sebagai fungsi tekanan untuk fase ZnO B1. Tanda silang menunjukkan peningkatan tekanan dan tanda lingkaran menunjukkan penurunan tekanan. Indeks miller hkl diindikasikan untuk setiap kumpulan data (Recio *et. al.*, 1998).

Pada sisi teoritis, ada beberapa studi prinsip – prinsip utama parameter kompresi ketebalan ZnO, seperti *Linear Combination of Gaussian-type Orbitals* (LCGTO), metode *Hartree-Fock* (HF), *Full-Potential Linear Muffin-tin Orbital* (FP-LMTO) mencapai pada *Density Functional Theory* (DFT) dalam *Local Density Approximation* (LDA) dan *Generalized*

Gradient Approximation (GGA), Linear Augmented Plane Wave (LAPW) LDA, HF 15, model korelasi HF Perturbed Ion (HF-PI), metode LCGTO-LDA dan GGA, dan Model Ionik Perluasan. Sebuah perbandingan kritis antara hasil eksperimen dan teori bisa dibuat untuk ZnO sebagai struktur dan parameter kompresif diukur karena ketebalan memiliki struktur sederhana. Kalkulasi ini sering dibatasi persamaan range tekanan ketika eksperimen dan persetujuan – persetujuan yang disepakati.

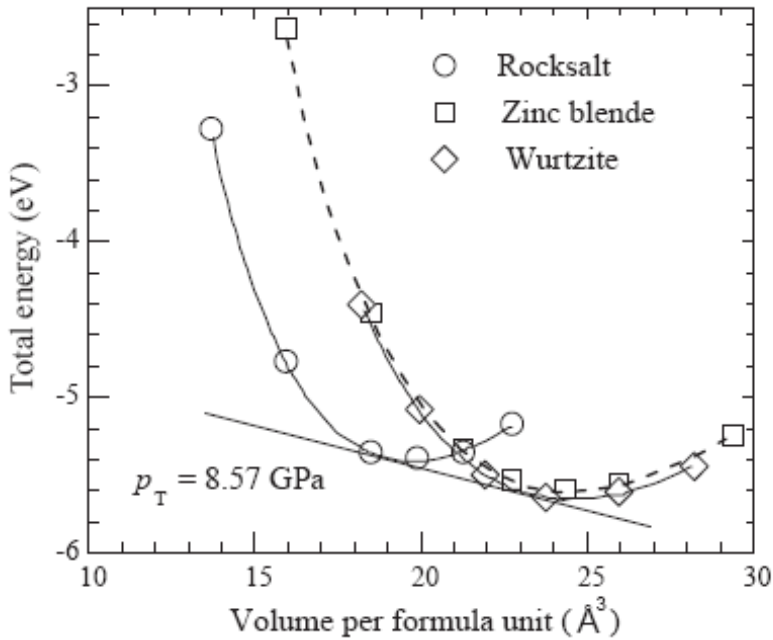


Gambar 4.9 Contoh spektra EDXD mengindikasikan koeksistensi fase *wurtzite* dan *rocksalt* sekitar 9.1 ± 0.2 Gpa (tekanan peningkatan) dan kemunculan fase *wurtzite* P , 1.9 ± 0.2 Gpa pada dekompresi. Spektra ditunjukkan dalam bentuk grafik bertumpuk untuk menunjukkan perbedaan. Label w dan

rs merujuk pada *wurtzite* dan *rocksalt* berturut turut. Garis XRD dari tekanan *gauge* Cu dan material gasket dilabeli Cu dan g, berturut – turut (Desgreniers, 1998).

Ditambah biasanya teramati dan terhitung transisi fase ZnO dari B4 ke B1 pada tekanan sedang (tekanan maksimum dicapai pada beberapa eksperimen ZnO sampai saat ini adalah 56 GPa dimana fase B1 sudah stabil). Hal ini menyarankan bahwa tekanan tinggi ZnO yang cukup akan mengalami transformasi fase dari struktur *sixfold-coordinated* B1 (kubik NaCl) ke *eightfold-coordinated* B2 (kubik CsCl), sebanding dengan halida alkali dan alkali tanah oksida. Tekanan transisi dari fase B1 ke fase B2 diprediksi pada $p_{T2} = 260$ dan 256 Gpa dengan memanfaatkan aproksimasi densitas dan menyamaratakan gradien aproksimasi densitas lokal terkoreksi, berturut – turut (Jaffe *et. al.*, 2000). Kalkulasi atomik berdasar pada potensial pasangan antar atom dalam pendekatan model kulit menghasilkan nilai yang lebih besar $p_{T2} = 352$ Gpa. Namun, prediksi teori ini masih menunggu hasil eksperimen.

Total energi keadaan dasar ZnO struktur *wurtzite*, *zinc blende* dan *rocksalt* dikalkulasi sebagai fungsi sel satuan volum menggunakan kombinasi prinsip pertama periodik teori Hartree-Fock *Linear Combination of Atomic of Atomic Orbitals* (LCAO).



Gambar 4.10 Energi total versus volume (per formula ZnO satuan) untuk tiga fase : *zinc blende* (*squares*), *wurtzite* (*diamonds*) dan *rocksalt* (*circles*). Energi zero adalah penjumlahan energi total atom Zn terisolasi dan O terisolasi. Transisi fase heksagonal / kubik terjadi pada $p_T = 8.57$ Gpa.

Energi total versus volum untuk tiga fase ditunjukkan dalam gambar 4.10 sesuai dengan bentuk fungsi empiris persamaan Murnaghan orde ketiga, yang digunakan untuk menghitung sifat struktur turunan :

$$E(V) = E_0 - \frac{B_0 V_0}{B' - 1} + \frac{B_0 V}{B'} \left[\frac{(V_0 / V)^{B'}}{B' - 1} + 1 \right], \quad (4.1)$$

Dimana E_0 , V_0 dan B_0 merupakan energi total, volum per unit formula ZnO dan modulus *bulk* pada tekanan zero (P), berturut

– turut, dan $B' = dB/dP$ dimisalkan konstan.

Pada perhitungan ini, meskipun E_0 menunjukkan penjumlahan energi total atom netral terisolasi Zn dan O, nilai absolut energi pada kurva minimum masing – masing dianggap sebagai estimasi perkiraan energi kohesif seimbang dari fase ZnO. Energi total (atau kira – kira energi kohesif per ikatan) dalam varietas *wurtzite* dihitung menjadi -5.658 eV untuk *wurtzite*, -5.606 eV untuk *zinc blende*, dan -5.416 eV untuk fase *rocksalt*.

Teori fungsional densitas menggunakan dua pendekatan berbeda, yakni densitas lokal dan pendekatan gradien tergeneralisasi. Pertukaran fungsi korelasi juga digunakan untuk menghitung energi total dan struktur elektronik ZnO. Dalam perhitungan ini, energi kohesif dihasilkan oleh pengurangan energi total per satuan formula ZnO padat pada konstanta kisi seimbang dari energi atom terisolasi. Energi kohesif ZnO dihasilkan dengan menggunakan LDA adalah -9.769, -9.754, dan -9.611 eV untuk struktur *wurtzite*, *zinc blende* dan *rocksalt* berturut – turut. Kesepakatan terbaik dengan nilai eksperimen - 7.52 eV yang mana diambil dari eksperimen penguapan panas Zn, entalpi ZnO pembentukan dan energi pengikatan O_2 untuk fase *wurtzite*, diperoleh menggunakan teknik GGA. Teknik ini memberikan -7.692, - 7679 dan -7.455 eV energi kohesif untuk fase *wurtzite*, *zinc blende* dan *rocksalt* berturut - turut. Dalam dua teknik ini, meskipun perbedaan energi terhitung ΔE_{w-ZB} antara kisi *wurtzite* dan *zinc blende* kecil (sekitar -15 dan - 13 meVatom⁻¹ untuk LDA dan GGA, berturut – turut), mengingat ini relatif besar, ~50 meVatom⁻¹, untuk pendekatan Hartree-Fock, bentuk *wurtzite* secara enerjik menguntungkan dibanding bentuk *zinc blende* dan *rocksalt*.

Karena tidak ada tiga struktur dideskripsikan diatas mempunyai simetri pembalik dan kristal menunjukkan polaritas

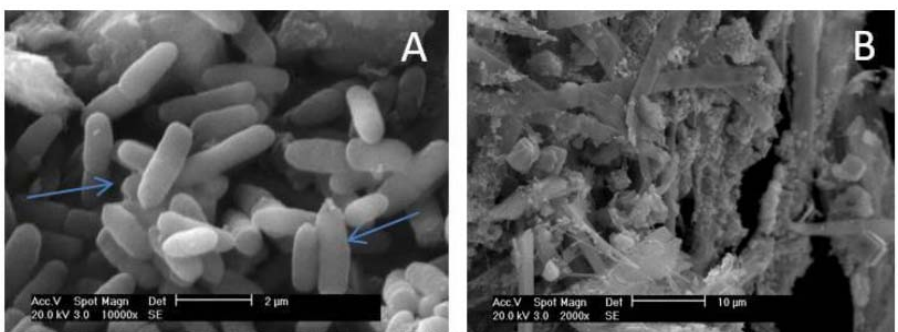
kristalografi yang mengindikasikan arah ikatan, yaitu bidang *close-packed* (111) dalam struktur *zinc blende* dan *rocksalt* dan berdasar bidang basal (0001) dalam struktur *wurtzite* berbeda dari bidang ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) dan (000 $\bar{1}$), berturut – turut. Ketentuannya bahwa poin axis [0001] dari muka bidang O ke bidang Zn dan merupaka positif arah z. Dengan kata lain, ketika ikatan pada arah c merupakan bentuk kation (Zn) ke anion (O), polaritas ditunjuk ke polaritas Zn. Pada argumen yang sama, ketika ikatan pada arah c merupakan pembentukan dari anion (O) ke kation (Zn), polaritas ditunjuk sebagai polaritas O. Banyak sifat – sifat material tergantung juga pada polaritasnya, untuk contoh penumbuhan, *etching*, pembuatan cacat dan plastisitas, polarisasi spontan, dan piezoelektrik. Dalam *wurtzite* ZnO, disamping bidang polar utama (0001) dan arah $\langle 0001 \rangle$, yang mana paling banyak digunakan permukaan dan arah untuk penumbuhan, banyak bidang dan arah sekunder yang lain ada dalam struktur kristal.

Material semikonduktor ZnO ini memiliki banyak karakter yang menguntungkan. Selain material yang ramah lingkungan dan memiliki kestabilan kimiawi yang baik, ZnO juga merupakan fotokatalis yang ideal selain TiO₂. Dalam beberapa kasus, ZnO menunjukkan kapasitas degradasi lebih baik dari pada TiO₂. Luas permukaan ZnO yang lebih besar membuat lebih banyak molekul target yang teradsorpsi sehingga akan meningkatkan efisiensi reaksi fotokatalitik, dan menjadikan ZnO sebagai material fotokatalis yang lebih efisien dibandingkan dengan TiO₂.

Aktivitas fotokatalitik ZnO telah banyak dieksplorasi dan dilaporkan. Pada prinsipnya, *electron* dan *hole* yang dihasilkan dari semikonduktor berkaitan erat dengan efisiensi fotokatalitiknya dalam mendegradasi polutan organik. Lebarnya energi celah pita ini menyebabkan ZnO dapat menangkap energi

foton dari matahari dalam jumlah yang banyak. Besarnya energi celah pita ini juga berhubungan langsung dengan rentang cahaya yang dapat diserap oleh material ZnO untuk fotokatalis pengolahan limbah di mana akan menghasilkan pasangan elektron-*hole* yang dapat mendegradasi polutan-polutan organik. Namun, elektron dan *hole* yang dihasilkan dari fotoinduksi ini juga dapat bergabung kembali, hal tersebut dapat mengurangi efisiensi dari aktivitas fotokatalitik.

Selain aktifitas fotokatalitik, aktivitas antibakteri ZnO juga telah banyak dieksplorasi. Telah diteliti bahwa konsentrasi, ukuran dan suhu dari sintesis ZnO dapat mempengaruhi aktivitas antibakteri. Seperti yang telah dilaporkan oleh Wang *et.al.* (2012) nanopartikel ZnO dapat merusak membran *E. coli* yang menyebabkan kebocoran komponen sitosol dan membunuh sel-sel bakteri. Mereka melaporkan bahwa ZnO dapat merusak membran sel bakteri dengan hidrogen peroksida yang dihasilkan ZnO atau kedekatan antara ZnO dengan permukaan bakteri. Berikut gambar penghancuran membran sel bakteri *E. coli* dengan ZnO.



Gambar 4.11 Citra SEM bakteri *E.coli* (a) tanpa ZnO dan (b) dengan ZnO (Wang *et. al.*, 2012)

ZnO merupakan senyawa anorganik yang biasanya muncul sebagai bubuk putih. Sifat fisik ZnO ditunjukkan pada tabel 1. Ikatan kimia yang membentuk ZnO adalah batas antara ikatan ion dan ikatan kovalen meskipun lebih dominan ke ikatan ionnya. ZnO memiliki kelarutan yang relatif rendah di dalam air ($1,6 \times 10^{-6}$ g/cm³ atau 2×10^{-6} mol/liter) dan bahkan kelarutannya kurang dalam etanol. ZnO terurai pada suhu 1975 °C.

ZnO adalah semikonduktor golongan II-VI dengan sifat semikonduktor yang unik, photoconducting, piezoelektrik dan sifat optik. Sifat kombinasi dari ZnO yang menarik dapat digunakan untuk perangkat opto-elektronik, elektronik dan sensor. ZnO berbasis lapisan tipis memiliki banyak potensi aplikasi misalnya solar cells, displays, sensor, *photodetectors*, *light emitting diode* (LED), sistem laser, *solar window layers*, *surface acoustic-wave devices*, *bulk acoustic-wave devices*, *short-wavelength semiconductor diode lasers* dan banyak lagi.

Struktur kristal ZnO dapat dibagi menjadi tiga bentuk yaitu hexagonal *wurtzite*, *zinc blende* dan *cubic rocksalt* (ditunjukkan pada gambar 1). Bentuk dominan struktur kristal ZnO adalah *wurtzite* hexagonal karena struktur ini adalah yang paling stabil pada suhu kamar dan tekanan. Bentuk heksagonal memiliki dua sub kisi yaitu Zn²⁺ dan O²⁻ yang mana bergantian membentuk bidang dasar. Seng ke nomer koordinasi oksigen adalah dengan dikelilingi empat kation oleh empat anion di sebuah sudut tetrahedron dan sebaliknya. Susunan atom tetrahedral dalam struktur *wurtzite* adalah struktur *non-centrosymmetric* yang menimbulkan momen dipole. Ini adalah karakteristik dari ZnO *wurtzite* yakni menimbulkan beberapa sifat yang unik seperti piezoelektrik.

Konstanta kisi heksagonal ZnO adalah $a = 3.25$ Å dan $c = 5.2$ Å. Rasio c/a adalah sekitar 1.60 yang mana dekat dengan nilai yang ideal untuk sel heksagonal, $c/a = 1.633$. Kristal ZnO

menunjukkan beberapa tipe orientasi permukaan yang khas. Permukaan yang paling penting adalah bidang dasar, bidang prisma, permukaan bidang piramida kristal. Ion seng terletak di alternatif bidang dasar untuk ion oksigen. Untuk mencapai transparansi dan konduktivitas pertumbuhan kristal yang baik terletak pada bidang (002) di mana atom memiliki kerapatan yang tinggi.

ZnO dapat membentuk struktur *rocksalt* pada tekanan yang relatif tinggi. Struktur *rocksalt* berbentuk material dimana jumlah koordinasi untuk kation dan anionnya adalah enam. Sebuah sel unit untuk struktur *rocksalt* dapat dimodelkan dengan susunan anion yang berpusat pada permukaan dan tempat pertemuan unit sudut kubik dengan satu kation terletak di pusat kubus dan satu berpusat pada masing-masing dari dua belas kubus tepi.

Struktur *zinc blende* dapat terbentuk ketika kristal tumbuh pada substrat kubik. Seperti struktur *rocksalt*, *zinc blende* adalah struktur kristal kubik namun jumlah bilangan koordinasinya adalah empat. Struktur ini ditandai dengan dua struktur kubik yang saling berpusat pada permukaan yang dibentuk oleh anion dan kation yang saling bergantian. Sebuah sel unit untuk struktur ini dapat dimodelkan dengan anion menempati pusat permukaan dan menempati sudut kubus dan kation menempati setengah dari posisi tetrahedral (Callister, 2007).

Tabel 4.1.Sifat fisik ZnO

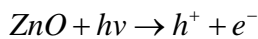
Sifat	Nilai
Struktur kristal	<i>Wurtzite</i> (stabil pada 300 K) <i>Zinc blende</i> <i>Rocksalt</i>
Parameter kisi a_0	0.32495 nm

C_0	0.52069 nm
C_0/a_0	1.60
Kerapatan	5.606 g/cm ³
Titik Lebur	1975 ⁰ C
Konduktivitas termal	0.6, 1-1.2
Koefisien linier ekspansi (/ ⁰ C)	$a_0: 6.5 \cdot 10^{-6}$ $c_0: 3.0 \cdot 10^{-6}$
Konstanta dielektrik relatif	8.656
Indeks bias	2.008, 2.029
Energi gap	3.3eV, direct
Konsentrasi pembawa intrinsik (per cm ³)	$10^{16} - 10^{20}$
Energi ikat eksitasi	60 meV
Massa efektif elektron	0.24
Mobilitas elektron (T=300 K)	200 cm ² /V s
Massa efektif hole	0.59
Mobilitas hole (T=300 K)	5-50 cm ² /V s
<i>Typical impurities</i>	H, Al, In, Ga
<i>Typical defects</i>	<i>Zinc interstitials, oxygen vacancies, Zinc vacancies, Zinc complexes</i>

ZnO merupakan zat padat berupa serbuk heksagon atau amorf yang putih jika dingin, kuning jika panas, pahit dan tidak berbau (Arsyad, 2001). Dalam ilmu material, seng dan oksigen berada pada golongan dua dan enam dari tabel periodik unsur. Semikonduktor ini memiliki beberapa sifat yang menguntungkan misalnya transparansi yang baik, mobilitas elektron yang tinggi, dan celah pita yang lebar. Karena memiliki celah pita energi yang lebar maka ZnO transparan terhadap sinar tampak (400-700nm).

Dengan pencahayaan ultraviolet (<400nm) permukaan

ZnO mempunyai kemampuan mengionisasi reaksi kimiawi. Dalam media air, kebanyakan senyawa organik dapat dioksidasi menjadi karbon dioksida dan air berarti proses tersebut dapat membersihkan air dari pencemar organik. Absorpsi sinar ultraviolet (<400nm) oleh ZnO akan diikuti perpindahan elektron pita valensi ke pita konduksi dan terbentuknya pasangan elektron (e^-) dan *hole* positif (h^+).



Sebagian pasangan e^- dan h^+ tersebut akan berekombinasi kembali, sedangkan sebagian lainnya akan mempertahankan keadaannya sampai mencapai permukaan partikel. Tersedianya h^+ pada permukaan akan menghasilkan radikal hidroksil ($\bullet OH$) yang dikenal sebagai spesies oksidator kuat. Sistem ZnO ini mempunyai potensial redoks sebesar +28V. Dengan potensial sebesar ini hampir kebanyakan senyawa organik dapat dioksidasi. Keadaan ini dapat dieksploitasi untuk mengoksidasi polutan organik menjadi produk yang tidak beracun. Terbentuknya spesies oksidator kuat pada permukaan ZnO juga menjadi dasar bagi aplikasi sistem ini untuk mematikan mikroorganisme (*disinfeksi*) Kotoran nonpolar (kebanyakan zat organik) yang tertinggal di permukaan lapisan tipis ZnO secara perlahan akan hancur, dipecah menjadi karbon dioksida dan air akibat prose fotokatalis.

Karakteristik ZnO adalah sebagai berikut:

- Tidak larut dalam air dan alkohol, namun larut dan terurai pada kebanyakan jenis asam.
- Melebur menjadi oksigen dan uap zinc pada suhu $1975^{\circ}C$ ($3587 F$).

- Menimbulkan kebakaran dan ledakan apabila bereaksi dengan bubuk aluminium dan magnesium dalam kondisi dipanaskan.
- Bereaksi dengan hydrogen sulphide untuk menghasilkan sulphide.

Ketika produk yang mengandung ZnO dan air meleleh karena terkena sinar UV, reaksinya dapat menghasilkan hydrogen peroksida.

Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh lapisan tipis ZnO di atas substrat kaca serta mengetahui kemampuan fotokatalis lapisan tipis ZnO untuk mendegradasi pewarna *methylene blue*. Proses deposisi lapisan ZnO di atas substrat kaca berukuran 2,5 x 5 cm dengan menggunakan teknik *spray coating* dengan variasi temperatur sintering 300°C, 400°C, 450°C dan 550°C selama 2 jam. Setelah lapisan terbentuk kemudian dilakukan pengujian spektroskopi menggunakan UV-Vis untuk mengetahui sifat optik dari lapisan tipis tersebut, dan untuk mengetahui nilai absorbansi dan panjang gelombang dari hasil degradasi *methylene blue* 10 ppm. Hasil deposisi lapisan tipis ZnO pada substrat kaca ditunjukkan pada gambar 4.12.



Gambar 4.12 Lapisan ZnO pada substrat kaca dengan variasi temperatur sintering

Gambar 4.12 menunjukkan lapisan ZnO yang telah dideposisikan pada substrat kaca menggunakan metode *spray coating* dengan variasi temperatur sintering 300°C, 400°C, 450°C dan 550°C selama 2 jam. Dari hasil deposisi ZnO tersebut menunjukkan bahwa semakin tinggi temperatur permukaan lapisan tipis menjadi lebih gelap atau pucat.

Pendopongan Logam Perak (Ag) pada ZnO

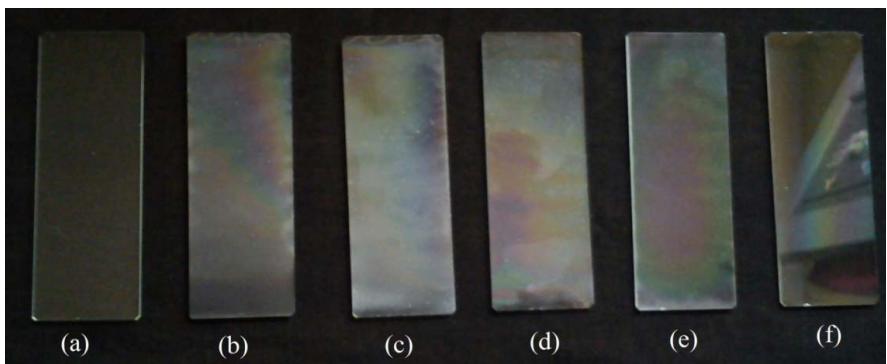
Pendopongan merupakan suatu cara untuk merubah sifat-sifat listrik maupun sifat optik semikonduktor. Ketika semikonduktor didoping dengan impuritas maka semikonduktor menjadi ekstrinsik. Salah satu tujuan dilakukan pendopongan adalah untuk meningkatkan konduksi semikonduktor. Pada ZnO muatan pembawa bebas adalah elektron. Peningkatan konsentrasi elektron juga dapat memperbesar lebar celah pita energi semikonduktor.

Pendopongan juga dapat meningkatkan aktivitas fotokatalis secara signifikan. Ren dalam jurnal Amornpitoksuk menyatakan, diantara unsur-unsur yang ada, Ag merupakan unsur yang baik untuk dijadikan material dopan karena bisa bertindak sebagai penyerap untuk mengumpulkan fotoelektron yang dihasilkan dari pita konduksi ZnO. Hal ini dapat efektif untuk menghambat rekombinasi elektron-hole sehingga meningkatkan aktivitas fotokatalitik (Amornpitoksuk, 2012).

Ag memiliki potensi yang bagus sebagai doping material fotokatalis karena mampu meningkatkan proses degradasi fotokatalitik dan menunjukkan sifat sebagai antibakteri. Ag dapat menjebak fotogenerasi elektron dari semikonduktor dan memungkinkan *hole* untuk membentuk radikal hidroksil yang menghasilkan reaksi degradasi spesies

organik.

Pembuatan lapisan ZnO:Ag di atas substrat kaca dengan variasi persen Ag untuk mengetahui pengaruh variasi persen Ag terhadap karakteristik sifat optis lapisan, serta mengetahui aktivitas fotokatalis lapisan ZnO:Ag dari pengujian fotodegradasi zat warna *methylene blue*. Proses deposisi lapisan ZnO:Ag dilakukan di atas substrat kaca preparat dengan menggunakan variasi persen Ag dengan suhu *annealing* 400 °C selama 1 jam. Setelah lapisan ZnO:Ag terbentuk kemudian dikarakterisasi menggunakan UV-Vis untuk mengetahui nilai celah pita energi, serta UV-Vis 1240SA (*Ultra Violet-Visible*) digunakan untuk mengetahui nilai absorbansi dan panjang gelombang *methylene blue*. Gambar 4.13 menunjukkan lapisan ZnO:Ag yang telah ditumbuhkan pada substrat kaca menggunakan metode *spray coating* dengan variasi persen Ag dengan suhu *annealing* 400 °C selama 1 jam.



Gambar 4.13 Lapisan ZnO:Ag yang ditumbuhkan pada substrat kaca dengan variasi % Ag (a) blank, (b) ZnO, (c) 2%, (d) 3%, (e) 4% dan (f) 5%.

Dapat dilihat dari hasil substrat kaca yang terlapisi lapisan ZnO:Ag menunjukkan bahwa semakin banyak persen Ag yang di doping, maka transmitansi lapisan ZnO:Ag semakin

berkurang. Hal ini diperkirakan karena semakin tebal suatu lapisan atau semakin besar konsentrasinya, maka atom penyusunnya akan semakin banyak, begitu pula dengan tumbukan partikel cahaya dengan atom-atom yang semakin sering sehingga semakin sulit untuk cahaya dapat melewatinya.

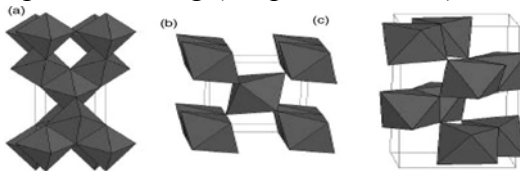
BAB 5

SEMIKONDUKTOR TITANIA (TiO_2)

Pada tahun 1972, Fujishima dan Honda telah menemukan metode pemisahan air secara fotokatalitik dengan elektroda TiO_2 (Fujishima dan Honda, 1972). Penemuan ini mengawali dimasukkannya material fotokatalis heterogen. Meskipun TiO_2 hanya menyerap 5% dari cahaya yang dipancarkan matahari ke permukaan bumi, namun demikian material tersebut dianggap sebagai semikonduktor untuk konversi secara kimia dan penyimpan energi yang baik. Bahkan akhir-akhir ini sebagai material fotokatalis telah diterapkan untuk mengatasi masalah yang berkaitan dengan lingkungan seperti detoksifikasi air dan udara.

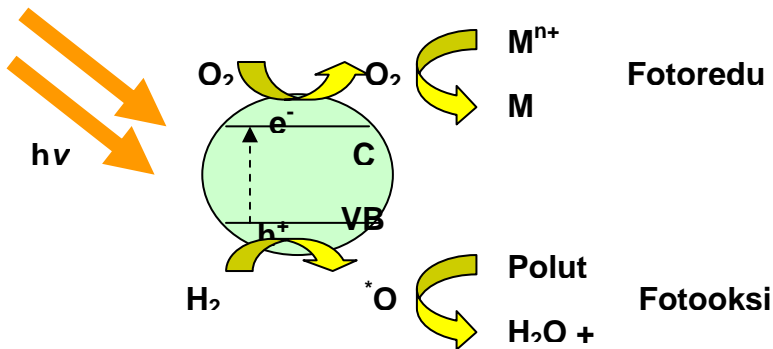
Material fotokatalis yang paling banyak digunakan untuk aplikasi fotokatalis adalah titanium dioksida atau titania (TiO_2). TiO_2 memiliki 3 jenis struktur kristal, yaitu *rutile*, *anatase* dan *brookite*. Tetapi, diantara tiga jenis struktur tersebut hanya *anatase* dan *rutile* lah yang cukup stabil keberadaannya.

Dari gambar 5.1 struktur *rutile*, *anatase* dan *brookite* dapat dijelaskan dalam bentuk TiO_2 oktahedral. Ketiga struktur kristal berbeda oleh setiap distorsi oktahedral dan pola perakitan rantai oktahedral. *Anatase* dapat dibangun dari oktahedral yang dihubungkan dengan simpul mereka. Sedangkan pada *rutile* terdapat tepi-tepi yang terhubung. Sedangkan pada *brookite*, simpul dan tepi tersambung (Carp *et. al.*, 2004).



Gambar 5.1 Struktur kristal TiO_2 (a) *anatase*, (b) *rutile*
dan (c) *brookite* (Carp *et. al.*, 2004)

Oksida Ti dilaporkan memiliki aktivitas yang cukup besar dan efektif selain murah dan non-toksik. Dalam reaksi fotokatalis dengan TiO_2 dalam bentuk kristal *anatase* dilaporkan sebagai komponen aktif sedangkan dalam bentuk *rutile* kurang menunjukkan aktifitasnya. TiO_2 dengan bentuk kristal *anatase* dan *rutile* jika dikenai suatu sinar UV dengan $\lambda < 385 \text{ nm}$ untuk *anatase* dan $\lambda = 405 \text{ nm}$ untuk *rutile*, akan menghasilkan spesies oksidator pada permukaannya. TiO_2 merupakan spesies oksidator kuat yang ditunjukkan *hole* pada permukaannya. Oleh karenanya, TiO_2 mampu mengoksidasi spesies kimia yang mempunyai potensi redoks yang lebih kecil. Pengurangan ukuran kristal berguna untuk menekan rekombinasi fotoeksitasi elektron (e^-) dan *hole* (h^+) (Fatimah dan Karna, 2005). Gambar 5.2 menunjukkan proses fotokatalis material TiO_2 .

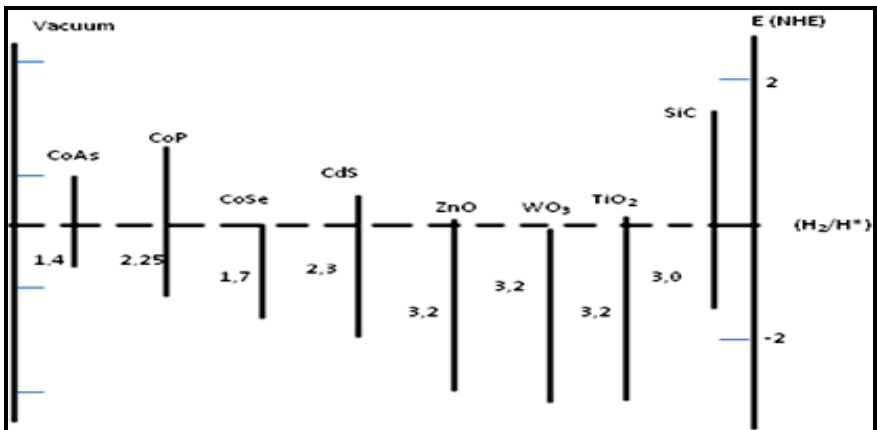


Gambar 5.2 Proses fotokatalis material TiO_2

Jenis struktur yang berbeda tentunya berpengaruh pada perbedaan masa jenis (3,9 g/cc untuk *anatase* dan 4,2 g/cc untuk *rutile*), dan tentunya hal ini dapat mempengaruhi pada luas permukaan dan sisi aktif dari TiO_2 tersebut. Selain itu, struktur kristal ternyata mengakibatkan perbedaan tingkat energi struktur pita elektroniknya. Besarnya energi gap (E_g) diantara keduanya akan berbeda bila lingkungan, dalam hal ini penyusunan atom Ti dan O di dalam kristal TiO_2 berbeda. Contohnya, struktur

anatase memiliki E_g sebesar 3,2 eV dan *rutile* memiliki E_g sebesar 3,0 eV.

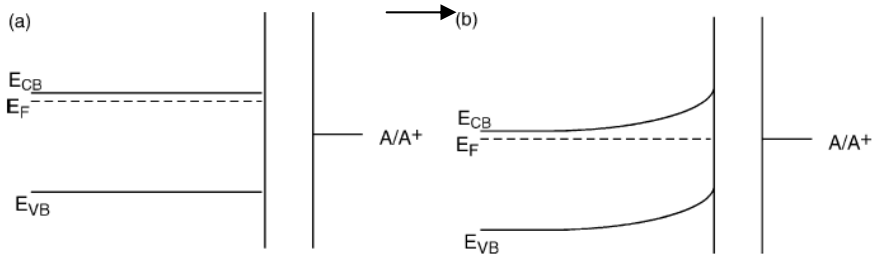
Pada Gambar 5.3, dapat dilihat bahwa TiO_2 memiliki energi celah sebesar 3,2 eV yang merupakan selisih absolut antara energi pita konduksi (-4,5 eV) dengan posisi tingkat energi pita valensi (-7,7 eV). Dalam proses fotokatalis, air yang akan menghasilkan radikal hidroksil. Radikal hidroksil pada $\text{pH} = 1$ memiliki potensial sebesar 2,8 Volt, sedangkan sebagian besar zat organik yang ada memiliki potensial redoks yang lebih kecil dari 2,8 Volt. Hal inilah yang membuat penyinaran pada TiO_2 dapat memecah zat organik menjadi senyawa lainnya (Arutanti dkk, 2009).



Gambar 5.3 Energi celah, posisi pita valensi (bawah), konduksi (atas), dan potensial redoks (Arutanti dkk, 2009)

Proses fotokatalis disertai dengan oksidasi, pemecahan oksidatif, reduksi, geometrik, dan valensi isomerisasi, substitusi, kondensasi, serta polimerisasi. Terjadinya eksitasi dapat menghasilkan elektron pada pita konduksi dan *hole* pada pita valensi (gambar 5.4 a). Jika TiO_2 bereaksi dengan elektrolit, maka tingkat energi Fermi akan seimbang dengan potensial

redoks dari pasangan redoks. Hal ini menyebabkan adanya batasan Schottky sehingga elektron dan *hole* berubah arah (gambar 5.4 b).



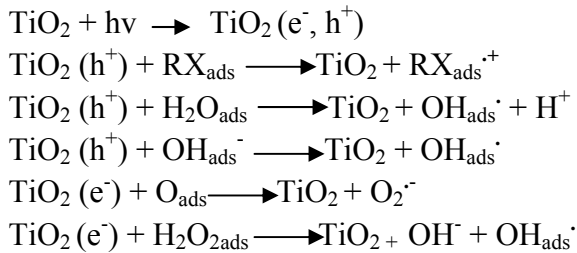
Gambar 5.4 Struktur pita energi pada semikonduktor tipe-n (a) sebelum adanya hubungan dengan elektrolit (b) pada saat adanya kontak dengan elektrolit (Diebold, 2002)

Ketika komponen pasangan elektron-*hole* dipindahkan melewati penghubung maka akan terjadi reduksi dan oksidasi. Pada saat terjadi oksidasi akan ada donor elektron, sedangkan pada saat reduksi akan menerima elektron.

Hasil penelitian menjelaskan bahwa aktivitas fotokatalis pada TiO_2 terjadi karena tidak adanya elektron seperti pada molekul oksigen. Hal ini disebabkan karena pita konduksi dari TiO_2 akan selalu isoenergetik dengan potensial reduksi dari oksigen pada pelarut murni. Pengikatan oksigen menunjukkan adanya efisiensi pengikatan oleh fotodegradasi elektron. Rekombinasi pasangan elektron-*hole* harus lebih ditekankan sebelum reaksi trapping terjadi pada *interface* untuk mendapatkan proses fotokatalis yang efisien. Salah satu hambatan ketika menggunakan TiO_2 adalah terjadinya reaksi

rekombinasi yang sangat cepat dan menghasilkan efisiensi kuantum rendah (Diebold, 2002).

Ketika komponen pasangan elektron-*hole* dipindahkan melewati penghubung maka akan terjadi reduksi dan oksidasi. Pada saat terjadi oksidasi akan ada donor elektron, sedangkan pada saat reduksi akan menerima elektron. Berikut ini adalah proses fotokatalis pada TiO₂:



Pada reaksi, awal anion dan kation yang dihasilkan akan melalui reaksi selanjutnya. Degradasi organik fotokatalis sangat memerlukan radikal hidroksil walaupun reaksi yang terjadi tidak memanfaatkan cahaya ultraviolet. Pada persamaan, *hole* akan langsung mengikat OH karena permukaannya tertutupi oleh OH. Orbital air berada 1 π diatas OH sehingga air akan lebih mudah diikat oleh *hole* akan tetapi radikal kation dari air akan cepat kembali netral sebelum terjadi dekomposisi pada radikal OH.

BAB 6

LAPISAN TIPIS

Lapisan tipis merupakan material dengan ketebalan tidak lebih dari 10 μm yang melapisi suatu substrat. Lapisan tipis didefinisikan sebagai material berdimensi rendah yang terbentuk melalui proses kondensasi ion/molekul/atom suatu materi. Secara umum pembentukan lapisan tipis berlangsung pada tingkat vakum yang tinggi. Lapisan tipis dapat tersusun dari satu komponen atau multikomponen berupa paduan (*alloy*) dan *compound* atau komposit.

Sifat-sifat dasar lapisan tipis seperti: ketebalan, komposisi, fase dan orientasi kristal serta mikrostruktur menentukan keberhasilan aplikasi lapisan tipis. Sifat-sifat tersebut dapat dikontrol oleh proses (metode) dan kondisi deposisi. Metode deposisi yang digunakan dalam proses transfer atom-atom material sumber ke substrat adalah *physical vapor deposition* (PVD) dan *chemical vapor deposition* (CVD). Proses deposisi pada umumnya dilakukan dalam kondisi vakum. Jika pembentukan lapisan tipis melalui proses fisika dan tanpa melibatkan reaksi kimia, maka teknik deposisi diklasifikasikan sebagai PVD. Jika lapisan tipis yang terbentuk merupakan hasil reaksi kimia, maka teknik deposisi diklasifikasikan sebagai CVD. Masing-masing teknik memiliki keunggulan dan kelemahan dalam pembentukan lapisan tipis, diperlukan strategi tertentu untuk dapat menghasilkan lapisan tipis dengan sifat-sifat yang diinginkan sesuai aplikasinya (Sutanto dan Nurhasanah, 2012).

Lapisan tipis ZnO banyak digunakan dalam aplikasi pada industri alat optoelektronika. Selain ZnO, ada material semikonduktor lain yang bekerja pada rentang cahaya tampak dan memiliki transmitansi optik yang sangat baik, yaitu TiO₂. TiO₂ banyak digunakan sebagai material fotokatalis, elektroda

solar-cell dan alat optik elektronika (Gu *et. al.*, 2013).

Lapisan tipis ZnO dan TiO₂, keduanya memiliki celah pita yang lebar, indeks refraktif tinggi, stabilitas tinggi dan katalis yang baik di mana keduanya cocok dipasangkan untuk dibentuk menjadi struktur multi-layer. Di satu sisi, TiO₂ akan menjadi lapisan penyangga antara ZnO dan substrat Si. Ketidakseimbangan kisi dan termal dapat terjadi dan kualitas dari lapisan ZnO akan meningkat karena TiO₂ dapat mencegah atom permukaan silikon dari rampasan atom oksigen pada lapisan ZnO. Lebih jauh lagi, penumbuhan lapisan tipis ZnO di atas TiO₂ dapat meningkatkan keadaan permukaan dan mobilitas atom permukaan (Gu *et. al.*, 2013).

Lapisan tipis *multilayer* menunjukkan sifat fisik yang berbeda dengan lapisan tipis monolayer konvensional. Kualitas lapisan tipis yang ditumbuhkan pada lapisan penyangga tampak lebih baik daripada lapisan tipis yang ditumbuhkan langsung pada substrat (Talebian *et. al.*, 2012).

Sifat optik ZnO seperti halnya indeks bias diteliti secara ekstensif beberapa dekade lalu. Ringkasan berkaitan dengan sifat optik ZnO seperti fonon, plasmon, konstanta dielektrik dan indeks bias tersedia di literatur (Bundesmann *et. al.*, 2008).

Keterarikan terkini di ZnO didorong oleh prospek aplikasinya dalam optoelektronika. Hal ini dikarenakan celah pita langsungnya yang lebar ($E_g \sim 3.3$ eV pada 300 K), energi ikat eksiton yang besar (~ 60 meV), dan rekombinasi radiatif efisien. Energi ikat eksiton yang besar membuka jalan untuk emisi *near-band-edge* yang besar pada temperatur ruang, karena nilai ini 2,4 kali energi termal temperatur ruang (TR) ($k_B T = 25$ meV). Sehingga, diharapkan adanya transisi eksiton berbasis operasi laser sebagai pembanding dari plasma elektron dan *hole*. Dengan latar belakang ini, ada juga sejumlah laporan emisi laser dari struktur berbasis ZnO pada temperatur ruang dan lebih (Look, 2001).

Sifat optik semikonduktor memiliki asal – usul pada kedua efek intrinsik dan ekstrinsik. Transisi optik intrinsik berada antara elektron di pita konduksi dan *hole* di pita valensi, termasuk efek eksitonik disebabkan oleh interaksi Coulomb. Eksiton diklasifikasikan kedalam eksiton bebas dan terikat. Pada sampel kualitas tinggi dengan konsentrasi impuritas rendah, keadaan eksitasi eksiton bebas bisa diteliti selain dari transisi keadaan dasarnya.

Sifat ekstrinsik berhubungan dengan dopan/impuritas atau cacat titik dan kompleks, yang biasanya membentuk keadaan listrik pada *band gap*. Selain itu, juga pengaruh terhadap absorpsi optik dan proses emisi. Keadaan elektronik *Bound Excitons* (BEs) sangat tergantung pada material semikonduktor khususnya struktur pita.

Secara teori, eksiton bisa diikat ke netral atau donor bermuatan dan akseptor. Sebuah asumsi dasar dalam deskripsi prinsip eksiton terikat untuk donor netral dan aseptor adalah pasangan dominan partikel pada keadaan BEs. Untuk sebuah *donor-bound exciton* (DBE) netral dangkal, untuk contoh, dua elektron di keadaan eksiton terikat diasumsikan lepas berpasangan dalam keadaan dua elektron dengan *spin* nol. *Hole* tambahan kemudian terikat lemah dalam jaring atraktif *hole* potensial Coulomb diatur oleh kumpulan ikatan dua elektron ini. Dengan cara yang sama, *acceptor bound excitons* (ABEs) netral dangkal diharapkan mempunyai keadaan dua *hole* diturunkan dari pita valensi paling atas dan interaksi sebuah elektron.

Dua kelas ikatan eksiton ini merupakan hal yang sangat penting dalam proses ekstrinsik. Transisi ekstrinsik lain bisa dilihat dalam spektra optik seperti *free-to-bound* (*electron-acceptor*), *bound-to-bound* (*donor-acceptor*), dan yang disebut *yellow/green luminescence* (GL). Pita hijau yang sudah diketahui dalam spektra *luminescence* ZnO (penunjukannya sebagai sebuah peak yang luas sekitar 500 – 530 nm), teramati hampir dalam semua sampel tanpa memperhatikan kondisi penumbuhan. Hal ini berhubungan dengan setiap lowongan oksigen terionisasi oleh beberapa pengotor.

BAB 8

SINTESA DAN DEPOSISI

Penumbuhan lapisan tipis ZnO telah diteliti dengan menggunakan bermacam – macam teknik. Hal ini bergantung aplikasinya seperti untuk divais akustik atau optik. Aplikasi – aplikasi ini telah didorong karena sifat piezoelektrik ZnO yang luar biasa dan kecenderungannya untuk tumbuh dengan orientasi (0001) utama yang kuat pada macam – macam jenis substrat, termasuk kaca, safir, dan berlian.

Hasil penelitian baru – baru ini berkaitan dengan pemanfaatan teknik penumbuhan deposisi ZnO seperti *magnetron sputtering* dan *chemical vapor deposition*. Namun, lapisan utamanya merupakan polikristal. Usaha selanjutnya membuka jalan menuju single kristal lapisan tipis ZnO dengan kualitas tinggi dilakukan dengan *radio frequency* (RF) *magnetron sputtering* dan teknik penumbuhan lain yang menggunakan kontrol yang baik dalam prosedur deposisi. Diantara teknik deposisi yang lain adalah *molecular beam epitaxy* (MBE), *pulsed laser deposition* (PLD), *organometallic vapor-phase epitaxy* (OMVPE), dan *hydride or halide vapor-phase epitaxy* (HVPE), tergantung bahan kimia yang digunakan (Kasuga dan Ogawa, 1983).

Berjalannya waktu, peningkatan kualitas lapisan ZnO menghasilkan penelitian penguat terpompa optik pada temperatur ruang. Selanjutnya, aplikasi potensial ZnO untuk ultraviolet light emitter memberikan dorongan untuk penumbuhan upaya riset ZnO. Meskipun substrat ZnO berkualitas tinggi tersedia, yang memungkinkan homoepitaksi, paling banyak penumbuhan dilakukan pada safir (Al_2O_3) karena murah, dan ketersediaan dalam jumlah yang banyak, dan celah

pita yang lebar meskipun struktur yang kurang baik dan tidak kecocokan termal dengan ZnO.

Ketersediaan substrat ZnO dengan kualitas tinggi tidak secara otomatis membuka jalan untuk menghasilkan lapisan epitaksial kualitas tinggi. Sehingga penumbuhan ZnO akan berkembang bergantung pada substrat ZnO. Sebagai pembanding GaN/Al₂O₃, ZnO/Al₂O₃ memiliki setara aproksimasi XRD dan *photoluminescence* (PL) *linewidths* dan bahkan lebih rendah densitas dislokasi (Narayan *et. al.*, 1998). Lapisan heteroepitaxial ZnO ditumbuhkan pada beberapa substrat lain seperti CaF₂, Si, GaAs dan ScAlMgO₄ sebaik pada template GaN/Al₂O₃ (Vispute *et. al.*, 1998).

Chemical Vapor Deposition

Diantara metode penumbuhan yang lain, teknologi *chemical vapor deposition* (CVD) menarik tidak hanya karena memberi peningkatan kualitas lapisan tapi juga karena mudah dilakukan untuk produksi skala besar. Teknik ini digunakan luas pada fabrikasi lapisan epitaxial kearah bermacam – macam divais optoelektronik berbasis GaN dan tren serupa mungkin diharapkan pada aplikasi ZnO di masa mendatang. Ada beberapa modifikasi metode ini bergantung pada prekursor yang digunakan. Ketika prekursor organik logam yang digunakan maka teknik ini disebut MOCVD (Liu *et. al.*, 2000), *metalorganic vapor-phase epitaxy* (MOVPE) atau OMVPE. Untuk kasus prekursor *hydride* atau *halide* teknik ini disebut *hydride or halide CVD* atau VPE (HVPE) (Takahashi *et. al.*, 1999).

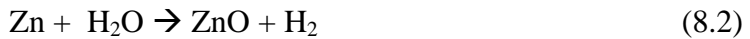
Dalam metode CVD, deposisi ZnO terjadi sebagai hasil dari reaksi kimia prekursor *vapor-phase* pada substrat, yang dikirim kedalam zona penumbuhan dengan gas pembawa. Reaksi ini berada pada sebuah reaktor dimana dibutuhkan

penampil temperatur pada arah alir gas.

Untuk penumbuhan *hydride VPE* ZnO, hidrogen (H₂) digunakan sebagai gas pembawa. Pada kasus seperti ini, tekanan tertentu ≤ 133 Pa dan laju alir sekitar 40 ml min⁻¹. Target terbuat dari serbuk ZnO ditempatkan pada zona evaporasi yang temperaturnya sekitar 770 °C. Reaksi kimia antara target ZnO dan gas pembawa H₂ berada di zona evaporasi :



Pada substrat (zona deposisi) dimana temperatur dijaga pada range 590 – 610 °C, reaksi balik yang terjadi sebagai berikut :



Lapisan ZnO ditumbuhkan dengan metode ini menunjukkan kristal, listrik dan sifat *luminescence* kualitas tinggi (Chukichev *et. al.*, 2002; Ataev *et. al.*, 1999).

Lapisan ZnO juga ditumbuhkan oleh *halide VPE* menggunakan gas oksigen dan Zn Klorida (ZnCl₂) atau Zn Iodida (ZnI₂) sebagai sumber Zn dan O, berturut – turut. Hal ini didemonstrasikan bahwa sistem iodida menyebabkan penumbuhan lapisan ZnO dengan sifat optik dan struktur yang lebih baik. Keuntungan utama dari teknik ini adalah laju penumbuhan yang sangat cepat. Preparasi lapisan ZnO 100 μm pada temperatur ruang emisi ultraviolet dengan sebuah PLFWHM sebesar 10 meV dilaporkan oleh Takashi *et. al.* (2002).

Untuk penumbuhan ZnO, khususnya teknik OMVPE/MOVPE melibatkan penggunaan metal alkil, biasanya *dimethyl zinc* (CH₃)₂Zn(DMZn) atau *diethyl zinc* (C₂H₅)₂Zn(DEZn) dalam kombinasi dengan sebuah sumber

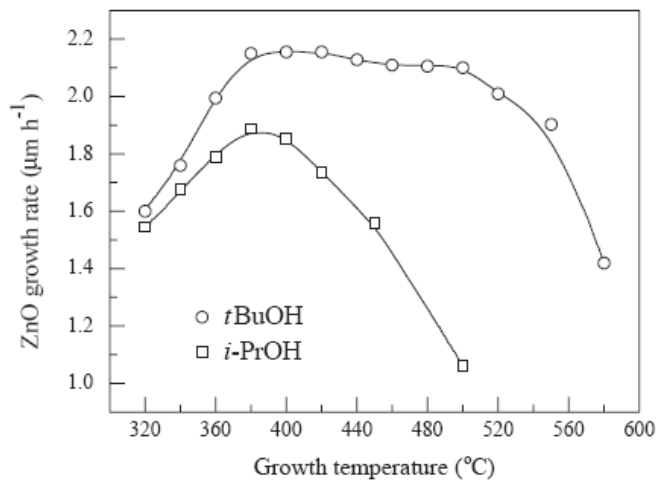
terpisah oksigen dan argon atau nitrogen sebagai gas pembawa.

Pada awal penelitian, O₂ atau H₂O digunakan sebagai prekursor oksigen. Namun, DEZn dan DMZn sangat reaktif dengan oksigen dan uap air sehingga menyebabkan reaksi dini pada fase gas terjadi di zona dingin reaktor, menghasilkan dalam pembentukan serbuk putih yang mendegradasi kualitas lapisan. Meskipun begitu, kemajuan besar telah dibuat dalam penumbuhan ZnO dengan OMVPE. Peningkatan kualitas material berhubungan dengan perbaikan desain reaktor (Bagnall *et. al.*, 1998) dan atau berkurangnya penggunaan prekursor reaktif, mengakibatkan minimalnya prareaksi yang bersifat parasit dalam fase gas. Sumber metalorganik stabil *Zinc acetylacetonate* dalam kombinasi dengan oksigen berhasil digunakan untuk penumbuhan lapisan ZnO kualitas tinggi pada bidang r (Yamamoto *et. al.*, 1999) sebaik pada bidang c dan a (Yu *et. al.*, 1998), substrat safir dengan tekanan atmosfer OMVPE. Untuk prekursor group VI, bermacam senyawa oksigen digunakan : *iso-propanol (i-PrOH)*, *tertiary butanol (t-BuOH)*, acetone, N₂O, dan NO₂.

Lapisan ZnO kualitas tinggi dibuat pada substrat GaN/safir dan safir bidang c menggunakan DEZn dan *i-PrOH*. FWHM dari scan $\omega - 2\theta$ adalah 100 dan 270 arcsec tergantung pada substrat dan spektra PL 5K menunjukkan emisi near-band-edge yang kuat dengan *linewidth* 5-12 meV dengan tiruan fonon. Untuk penumbuhan lapisan pada safir bidang c dengan kondisi optimal, PL didominasi oleh garis *near-band-edge* yang kuat dengan FWHM dibawah 4 meV, dan sinyal eksiton tampak jelas di pengukuran reflektivitas (Packard *et. al.*, 1967). Pengukuran efek Hall mengindikasikan sebuah doping *background* tipe-n di range 10^{17} cm^{-3} dengan mobilitas pembawa lebih dari $100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Kirchner *et. al.* (2003) telah melaporkan perbandingan langsung penumbuhan MOVPE lapisan ZnO pada safir bidang c

menggunakan *i*-PrOH dan *t*-BuOH sebagai prekursor oksigen menunjukkan pengaruh tekanan yang mirip pada laju penumbuhan ZnO tapi berbeda jauh di laju penumbuhan pengaruh temperatur (lihat gambar 8.1). Laju penumbuhan terlihat hampir konstan pada range temperatur yang besar dari 380 sampai 510 °C di kasus *t*-BuOH, padahal untuk *i*-PrOH, laju penumbuhan maksimum dicapai pada 380 °C. Kualitas optik penumbuhan lapisan ZnO dengan *t*-BuOH lebih unggul daripada menggunakan *i*-PrOH. Penumbuhan ZnO dengan kondisi optimal menggunakan *t*-BuOH, garis emisi *near-band-edge* yang kuat dengan setengah lebar 1.1 meV mendominasi spektra PL.



Gambar 8.1 Pengaruh temperatur laju penumbuhan ZnO menggunakan isopropanol (kotak) atau tertiary butanol (lingkaran) sebagai prekursor oksigen. Laju alir DEZn 100 µmol min⁻¹. Tekanan reaktor untuk kedua sampel 400 mbar (Kirchner *et. al.*, 2003).

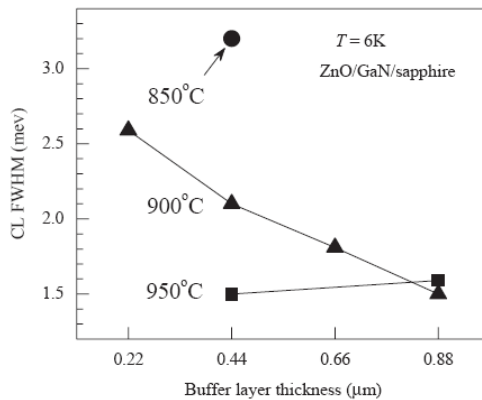
Potensial *nitrous oxide* untuk MOVPE ZnO didemonstrasikan oleh Ogata *et. al.* (2001). Reaktivitas rendah menyebabkan penumbuhan lapisan ZnO pada temperatur substrat tinggi menyebabkan kristal berkualitas tinggi dan kualitas optik

material yang bagus. Oleynik *et. al.* (2003) melaporkan karakteristik unggul lapisan ZnO ditumbuhkan pada substrat GaN/Si dengan menggunakan N₂O dibandingkan dengan menggunakan *i*-PrOH dan *acetone*. Penumbuhan lapisan tipis (500 °C) *buffer layer* ZnO sangat penting dilakukan untuk meningkatkan proses nukleasi awal dan untuk menghasilkan lapisan ZnO kualitas tinggi pada temperatur penumbuhan lebih tinggi (600 – 700 °C) (Ogata *et. al.*, 2001). Dadgar *et. al.* (2004) menggunakan *t*-BuOH dan DEZn sebagai prekursor untuk penumbuhan lapisan tipis (450 °C) *buffer* ZnO pada substrat GaN/safir. Pada tahap kedua, lapisan ZnO ditumbuhkan pada temperatur tinggi (900-950 °C) menggunakan N₂O. Lapisan ini menunjukkan morfologi permukaan yang halus dan kualitas kristal yang tinggi seperti didemonstrasikan pada XRD [FWHM (0002) ω -scan untuk *thick layer* 2.28 μm 160 arcsec]. *Luminescence* terang didominasi oleh eksiton sempit (FWHM < 1.3 meV) garis emisi. Efek lapisan tipis *buffer* diteliti secara sistematis (lihat gambar 8.2).

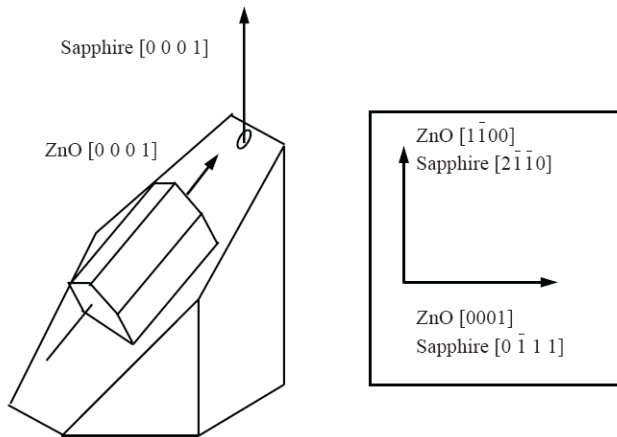
Lapisan ZnO homoepitaksial kualitas tinggi ditumbuhkan pada substrat ZnO menggunakan N₂O dan DEZn. Dua kondisi, perlakuan termal tepat pada substrat untuk penumbuhan agar mendapatkan lapisan datar dan rasio laju alir material sumber yang tinggi, sangat penting untuk menghasilkan lapisan kualitas tinggi. Kekasaran permukaan dibawah 1 nm seperti emisi eksiton bebas pada 15 K dilaporkan untuk penumbuhan lapisan dibawah kondisi optimal.

Peningkatan teknologi OMVPE juga memberikan peningkatan perbaikan kualitas penumbuhan lapisan ZnO dengan penggunaan DEZn dan O₂. Tekanan digunakan untuk penumbuhan dengan range 5 – 250 Torr. Efek tekanan lebih rendah diteliti dan hasilnya menunjukkan bahwa kualitas kristal lebih baik untuk lapisan yang ditumbuhkan pada 6 Torr dari pada yang ditumbuhkan pada 0.05 Torr (Zhang *et. al.*, 2003).

Substrat safir *R-plane* digunakan dalam penumbuhan OMVPE ZnO (Gorla *et. al.*, 1999). Hubungan epitaksial antara ZnO dan safir *R-plane* didapat menjadi $(11\bar{2}0)$ ZnO // $(01\bar{1}2)$ safir dan $[0001]$ ZnO // $[0\bar{1}11]$ safir. Gambar 8.3 menunjukkan hubungan epitaksial. Kristalinitas ZnO epilayer yang tinggi ditumbuhkan pada substrat safir (0001) dengan lapisan tipis ZnO buffer layer (Park *et. al.*, 2001). Data *rocking curve* XRD sebagai penumbuhan lapisan memperlihatkan nilai FWHM pada range 0.04° - 0.05° .



Gambar 8.2 CL linewidth ZnO emisi near-band-edge sebagai fungsi ketebalan lapisan buffer dan temperatur penumbuhan. Linewidth menurun dengan peningkatan temperatur penumbuhan dan ketebalan film buffer ZnO lapisan tipis (Dadgar *et. al.*, 2004).



Gambar 8.3 Hubungan epitaksial untuk *a-plane* ZnO ditumbuhkan pada safir *R-plane*. Orientasi relatif Zn pada safir ditunjukkan pada area kotak.

Orientasi *in-plane* lapisan epitaksial ZnO yang ditumbuhkan pada substrat safir (0001) dengan OMVPE dilaporkan bergantung pada keadaan awal ketika memulai pengaliran DEZn pada substrat. Orientasi epitaksial bisa dikontrol dengan mudah menjadi ZnO $[11\bar{2}0]$ //safir $[11\bar{2}0]$ (tanpa rotasi *in-plane*) atau ZnO $[10\bar{1}0]$ // safir $[11\bar{2}0]$ (30° rotasi *in-plane*), tapi semua lapisan memiliki polaritas Zn yang diabaikan pada orientasi *in-plane*, ini berlawanan dengan hasil yang diperoleh dengan MBE.

Efek tekanan parsial oksigen pada kesempurnaan struktur sebaik sifat optik dan listrik ZnO yang ditumbuhkan pada 600°C pada Al_2O_3 (0001) dilakukan oleh Ma *et. al.* (2004). Ditemukan bahwa tipe konduksi lapisan ZnO tanpa doping bisa dikontrol dengan mengatur tekanan parsial oksigen selama penumbuhan. Lapisan ditumbuhkan dibawah tekanan parsial oksigen dibawah 45 Pa menunjukkan konduktivitas tipe n. Dengan peningkatan tekanan oksigen, kristalinitas lapisan ZnO menurun menjadi polikristal dengan penambahan orientasi $(10\bar{1}2)$ dan ZnO tipe-p intrinsik (yang seharusnya diperhatikan) diproduksi sebagai tekanan parsial oksigen menjadi lebih besar

daripada 55 Pa. Konsentrasi dan mobilitas *hole* mencapai $1.59 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ dan $9.23 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, dan resistivitas nya $42,7 \text{ } \Omega \text{ cm}$. Spektra photoluminescence (PL) bergatung pada temperatur di lapisan ZnO tipe-n menunjukkan sebuah emisi eksiton ikatan donor netral dominan, ketika p-ZnO didominasi oleh garis eksiton ikatan aseptor netral. Dengan peningkatan temperatur, kedua puncak meningkatkan intensitas dan bergeser ke arah biru. Celah yang berasal dari lowongan seng muncul pada temperatur di bawah 155 K hanya pada lapisan tipe p. Asal – usul konduktifitas tipe-p intrinsik pada lapisan tipis ZnO disebabkan oleh lowongan seng.

Evolusi dan penumbuhan lapisan ZnO yang ditumbuhkan pada GaN/AlN/SiC (0001) dan ZnO dari DEZn dan O_2 dilaporkan oleh Smith *et. al.* (1983) Dari studi mikroskopik tahap penumbuhan dasar, menyimpulkan bahwa ZnO pada template GaN bernukleasi dan tumbuh dengan mode Stranski-Krastanov. Pada $500 \text{ } ^\circ\text{C}$, tebal lapisan ZnO (0001) terbentuk dengan koalisi pulau – pulau substrat GaN/AlN/SiC (0001) atau pada awalan, koheren dengan lapisan ZnO. Untuk mengecek kemungkinan efek lapisan oksida antar permukaan pada mode penumbuhan dan morfologi lapisan, permukaan GaN ditunjukkan untuk reagen dalam cara – cara yang berbeda pada insiasi penumbuhan. Antar permukaan ZnO dan GaN menunjukkan *diethylzinc* dan oksigen serempak atau hanya *diethylzinc* tajam dan epitaksial. Antar permukaan terbentuk setelah paparan GaN pada O_2 yang kurang koheren, meskipun sebuah oksida antar permukaan tidak diteliti oleh TEM *cross-section*. Efek polaritas permukaan yang kuat diungkapkan untuk penumbuhan homoepitaksial lapisan ZnO pada O- dan Zn-terminated substrat ZnO (0001). Lapisan, ditumbuhkan pada O-terminated permukaan ZnO, awalnya tebal. Namun, berubah menjadi mikrostruktur bertekstur polikristal setelah perkiraan 100 nm dan menunjukkan sebuah kekasaran permukaan 7.3 nm.

Sebagai pembandingan, penumbuhan lapisan pada permukaan Zn-terminated pada kondisi yang sama sangat tebal tanpa tekstur dan muncul menjadi monokristal dengan kekasaran permukaan 3.4 nm.

Keuntungan penting teknik OMVPE/MOVPE adalah dimungkinkan penumbuhan tanpa katalis pada ZnO *nanowire* (*nanorod*). Untuk material sumber DEZn dan N₂O, Ogata *et. al.* (2002) mendemonstrasikan kemungkinan mengontrol mode penumbuhan dengan menyetel parameter penumbuhan. Pada temperatur rendah dan/atau rasio VI/II rendah, penumbuhan cenderung menjadi tiga dimensi, dan struktur *nanorod* bisa ditumbuhkan pada substrat safir. Pada temperatur tinggi, penumbuhan dua dimensi ditunjukkan dengan *epilayer* datar dan seragam bisa dibentuk pada safir substrat ZnO *bulk*. Lapisan ZnO homoepitaksial menunjukkan nilai rms 3 nm dan FWHM 0.5 meV pada emisi PL temperatur rendah (9 K). Dengan penggunaan sistem prekursor berbeda, metode OMVPE/MOVPE sukses diaplikasikan pada penumbuhan ZnO *nanowire* bebas katalis pada bermacam – macam substrat, seperti Si, GaN/safir, safir *c-plane* dan GaAs (001). Park *et. al.* (2004) mendemonstrasikan penumbuhan ZnO/ZnO_{0.8}Mg_{0.2}O struktur *single-quantum-well nanorod*. Selain itu, fabrikasi *field-effect transistors* (FETs) mobilitas tinggi menggunakan ZnO *nanorod* ditumbuhkan dengan MOVPE telah dilaporkan (Park *et. al.*, 2004). Transkonduktansi yang tinggi 1.9 μ S dan mobilitas elektron yang tinggi diatas 1000 cm²V⁻¹s⁻¹ telah diperoleh.

Metode Deposisi Sol-gel

Metode *sol-gel* biasanya digunakan untuk proses sintesis lapisan tipis, serbuk, dan membran. *Sol* merupakan suatu partikel halus yang terdispersi dalam suatu fasa cair membentuk koloid, sedangkan *gel* merupakan padatan yang tersusun dari

fasa cair dan padat dimana kedua fasa ini saling terdispersi dan memiliki struktur jaringan internal.

Proses *sol-gel* sendiri didefinisikan sebagai proses pembentukan senyawa anorganik melalui reaksi kimia dalam larutan pada suhu rendah di mana dalam proses tersebut terjadi perubahan fasa dari suspensi koloid (*sol*) membentuk fasa cair kontinyu (*gel*). Metode *sol-gel* memiliki beberapa keuntungan antara lain tingkat stabilitas termal yang baik, stabilitas mekanik yang tinggi, daya tahan pelarut yang baik, modifikasi permukaan dapat dilakukan dengan berbagai kemungkinan (Jain, 2007).

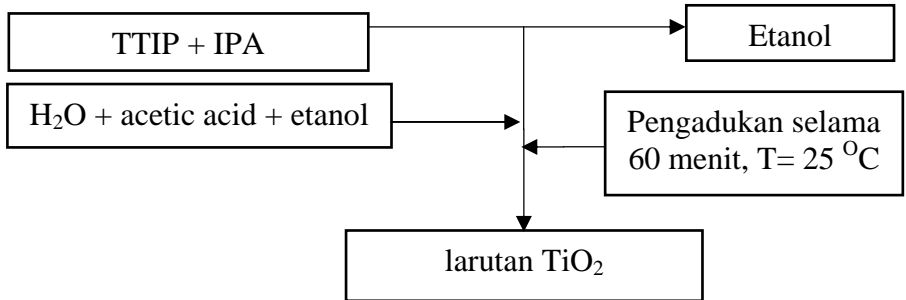
Proses Pembuatan Sol-Gel ZnO dan TiO₂

Proses pembuatan larutan ZnO dan TiO₂ dapat dilakukan dengan menggunakan metode *sol-gel*. Molaritas larutan ZnO yang dibuat sebanyak empat variasi, yaitu: 0,1 M, 0,3 M, 0,5 M, dan 0,7 M serta TiO₂ 0,5 M. Proses persiapan substrat dan pembuatan lapisan *bilayer* ZnO/TiO₂ dilakukan dengan beberapa tahap, yaitu:

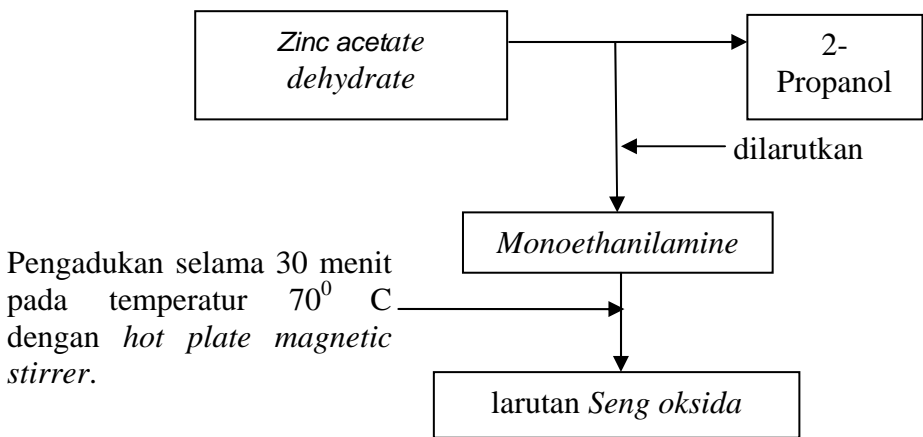
Tahap 1: Pembuatan prekursor

- a. *Zinc Acetate dihydrate* ($\text{Zn}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 2-Propanol dan Monoethanolamine (MEA), kemudian diaduk di atas *hot plate stirrer* pada temperatur 70 °C selama 30 menit sampai larutan (prekursor) homogen. Molaritas larutan ZnO yang diperoleh sebesar 0,1M.
- b. *Titanium Tetraisopropoxide* (TTIP) dilarutkan ke dalam 2-propanol dan etanol kemudian diaduk selama 30 menit. Setelah itu larutan dititrasi dengan etanol, asam asetat, dan air, kemudian diaduk di atas *hot plate stirrer* pada temperature ruang (25 °C) selama 60 menit sampai larutan homogen. Sehingga dihasilkan larutan TiO₂ berwarna bening dengan molaritas 0,5M.

Gambar 8.4 dan 8.5 menunjukkan diagram alir pembuatan larutan TiO₂ dan ZnO.



Gambar 8.4 Proses pembuatan larutan TiO₂



Gambar 8.5 Proses pembuatan larutan *seng oksida* (ZnO)

Tahap 2: Pencucian substrat kaca

Substrat kaca dibersihkan terlebih dahulu dengan metode RCA (*Radio Corporation of America*). Metode RCA adalah metode standar untuk pembersihan substrat (menghilangkan kontaminan organik, partikel dan ionik). Metode ini pertama kali dikembangkan oleh Werner Kern pada 1965 ketika bekerja untuk RCA (*Radio Corporation of America*). Adapun tahap – tahap yang dilakukan untuk pembersihan substrat yang kami

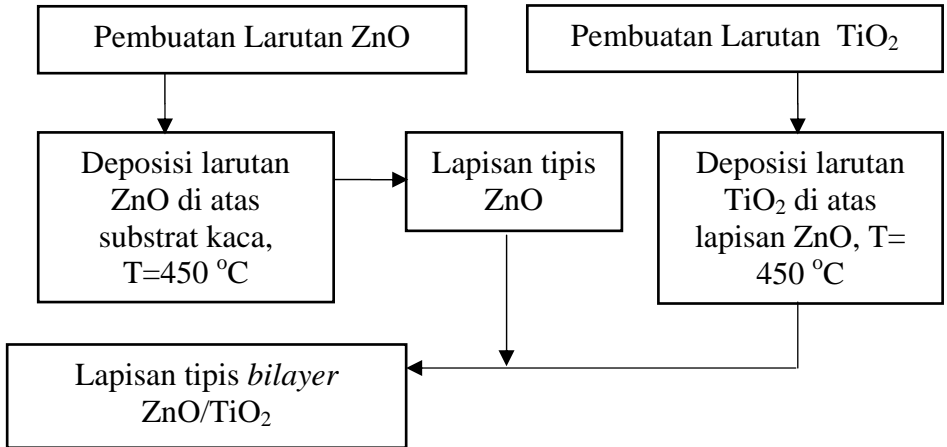
lakukan adalah sebagai berikut :

1. Kaca dengan ukuran 6 x 2 cm ditenggelamkan ke dalam aseton, kemudian dimasukkan ke dalam alat *ultrasonic cleaner* dengan suhu 40 °C selama 10 menit.
2. Kaca kemudian diambil dan ditenggelamkan lagi ke dalam etanol, kemudian dimasukkan ke dalam *ultrasonic cleaner* dengan suhu 40 °C selama 5 menit.
3. Setelah 5 menit kaca diambil dan ditenggelamkan ke dalam aquades, kemudian dimasukkan ke dalam *ultrasonic cleaner* dengan suhu 40 °C selama 5 menit.
4. Kaca dikeringkan dengan menggunakan mesin penyemprot udara (kompresor).

Proses Pelapisan *Bilayer ZnO/ TiO₂*

Proses pelapisan ZnO/TiO₂ di atas substrat kaca menggunakan teknik *spray coating*. Pertama-tama substrat kaca yang telah dibersihkan diletakkan di atas *hot plate* pada temperatur 450 °C selama 10 menit, sementara itu prekursor dimasukkan ke dalam alat *spray gun*. Kemudian larutan ZnO disemprot secara merata di atas substrat kaca. Setelah proses deposisi selesai, lapisan didiamkan selama 30 menit pada suhu 450 °C. Proses pendiaman ini dilakukan agar atom-atom kristal terbentuk secara merata di permukaan substrat kaca.

Setelah lapisan ZnO didiamkan selama 30 menit, kemudian dilakukan pelapisan kedua untuk larutan TiO₂. Larutan TiO₂ sebesar 0,5 M disemprot di atas lapisan ZnO secara merata. Setelah proses deposisi selesai, lapisan didiamkan selama 30 menit sebelum diangkat dari *hot plate*. Proses pelapisan diulangi kembali dengan perbedaan variasi molaritas ZnO sementara molaritas TiO₂ dibuat tetap. Lapisan yang telah dibuat kemudian didinginkan sampai suhu ruang sebesar 25 °C.



Gambar 8.6 Skema pelapisan ZnO/TiO₂



Gambar 8.7 Deposisi lapisan tipis di atas substrat kaca menggunakan teknik *spray-coating*.

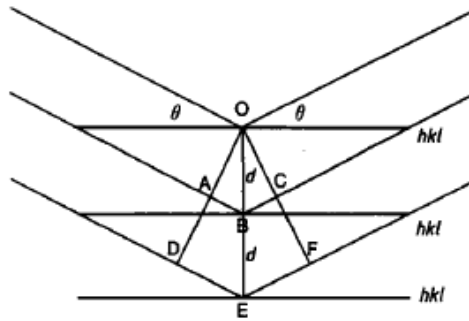
BAB 9

KARAKTERISASI LAPISAN TIPIS

9.1 X-Ray Diffractometer (XRD)

Salah satu alat karakterisasi lapisan tipis adalah XRD yang memanfaatkan sinar-X. Sinar-X merupakan radiasi elektromagnetik berenergi besar yang memiliki rentang energi 200 eV hingga 1 MeV dan terletak diantara sinar γ dan sinar *ultraviolet* (UV) dalam spektrum elektromagnetik (Suryanarayana dan Norton, 1998). Sinar-X banyak digunakan untuk mempelajari sifat struktur material karena nilai panjang gelombangnya sama dengan jarak antar bidang kristal. Sinar-X diproduksi ketika partikel bermuatan dengan energi tinggi yaitu elektron yang dipercepat dengan tegangan sekitar 30 kV (Cullity, 1956).

Pada tahun 1913, Max Van Loue berpendapat bahwa sinar-X dapat didifraksikan melalui sebuah kristal, karena panjang gelombangnya hampir sama dengan jarak bidang kisi. Pendekatan paling awal pada analisa pola difraksi yang dihasilkan oleh kristal, dengan menganggap bidang kisi sebagai cermin, dan kristal sebagai tumpukan bidang kisi pemantul dengan jarak antar kisi d . Pola difraksi sinar-X sesuai dengan hukum Bragg seperti ditunjukkan pada gambar 9.1

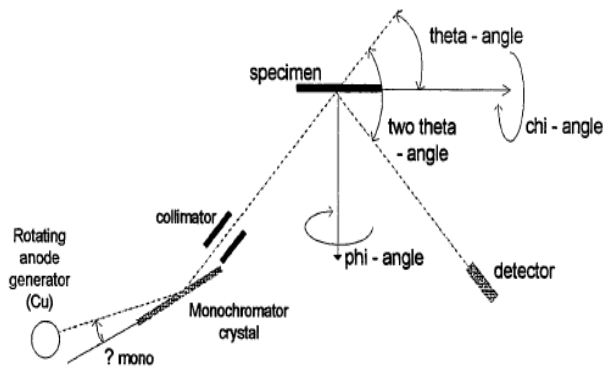


Gambar 9.1 Difraksi sinar-X pada kristal (Suryanarayana dan Norton, 1998).

Persamaan matematis hukum Bragg ditunjukkan oleh persamaan (9.1).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (9.1)$$

dengan n adalah orde difraksi, d adalah jarak antar kisi, θ adalah sudut difraksi dan λ adalah panjang gelombang sinar-X. Metode pengujian XRD, yang menggunakan hukum difraksi Bragg tersebut digunakan untuk mengamati struktur lapisan tipis. XRD berupa difraktor sinar-X yang memiliki 4 anoda berbentuk lingkaran yang dapat berputar, dengan anoda berupa tembaga dan sebuah monokromator grafit.



Gambar 9.2. X-Ray Diffraction (XRD) (Suryanarayana dan Norton, 1998).

Diagram skematik difraktometer 4 lingkaran ditunjukkan pada gambar 9.2. Radiasi sinar-X dihasilkan dengan cara memutar generator anoda, kemudian didispersikan oleh kristal grafit. Garis CuK α dipilih dengan menggunakan kolimator dan sudut monokromator (θ) disetel. Setelah melewati sampel, sinar-X akan didifraksikan, kemudian akan ditangkap oleh detektor dan dihasilkan sudut 2θ (Suryanarayana dan Norton, 1998). Difraktometer sinar-X dapat digunakan untuk menguji nanokristalin suatu material (Nursanti dkk., 2011).

Kualitas kristal suatu lapisan tipis dapat dilihat dari nilai *Full Width at Half Maximum* (FWHM) dan orientasi kristal. Scherrer dan Bragg memberikan pendekatan untuk menghitung ukuran kristalit suatu kristal. Perhitungan ukuran kristalit ditunjukkan oleh persamaan (9.2).

$$\beta = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} \quad (9.2)$$

dengan β menyatakan FWHM, K menyatakan konstanta Scherrer, λ menyatakan panjang gelombang sinar-X, L menyatakan ukuran kristalit dan θ menyatakan sudut Bragg (Suryanarayana dan Norton, 1998).

Dalam deposisi GaN di atas substrat Si(111) terdapat ketidaksesuaian konstanta kisi dan koefisien ekspansi termal yang dapat menimbulkan *strain* atau *stress* dan dislokasi sehingga menyebabkan cacat struktural. Perhitungan nilai parameter kisi ditentukan melalui hubungan antara parameter kisi (a dan c) dengan indeks Miller (h k l) pada struktur heksagonal, yaitu (Suryanarayana dan Norton, 1998) :

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + l^2 \left(\frac{c}{a} \right)^2 \right] \quad (9.3)$$

dengan θ adalah sudut difraksi; λ adalah panjang gelombang sumber radiasi dari XRD; serta a dan c masing-masing adalah

konstanta kisi arah a dan c ; serta h, k, l adalah indeks Miller. *Strain* atau *stress* ditentukan dari perubahan parameter kisi hasil pengukuran XRD terhadap parameter kisi standar, untuk arah a besarnya sebagai berikut,

$$\sigma_a = (a - a_0) / a_0, \quad (9.4)$$

serta untuk arah c besarnya

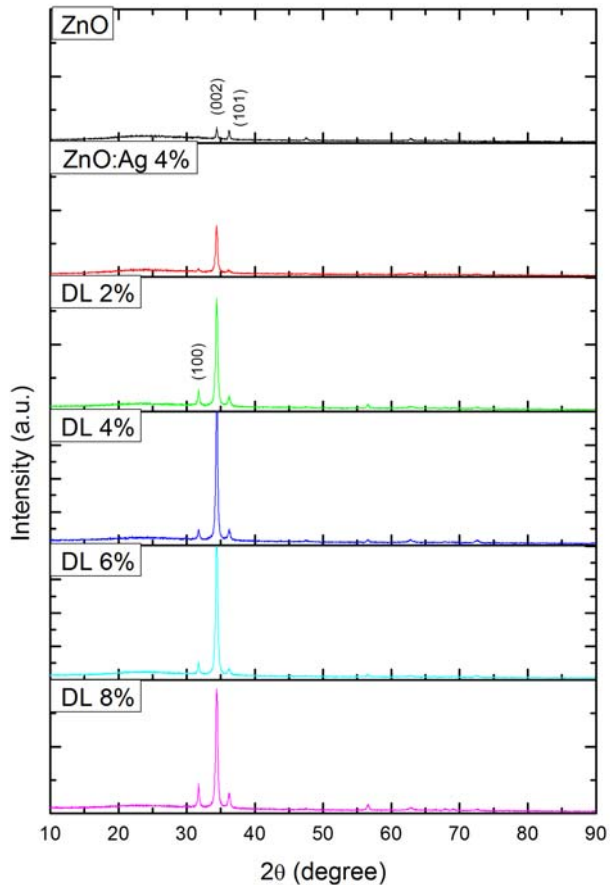
$$\sigma_c = (c - c_0) / c_0, \quad (9.5)$$

dengan σ_a dan σ_c merupakan *strain* atau *stress*, a dan c merupakan parameter kisi hasil perhitungan, serta a_0 dan c_0 merupakan parameter kisi dari referensi.

Gambar 9.3 menunjukkan hasil XRD lapisan tipis ZnO, ZnO:Ag 4% dan ZnO/ZnO:Ag atau *double layer* (DL) 2%, 4%, 6% dan 8% (Sutanto *et. al.*, 2015).

Table 9.1 Ukuran bulir kristal pada bidang (002) ZnO

Films	FWH M (θ)	FWH M (rad)	d (nm)	a (\AA)	c (\AA)
ZnO	0.3305	0.0058	24.8 8	3.006 8	5.207 9
ZnO:A g 4%	0.4103	0.0072	20.0 4	3.009 4	5.212 4
DL 2%	0.4187	0.0073	19.6 4	3.007 7	5.209 5
DL 4%	0.3737	0.0065	22.0 1	3.006 5	5.207 4
DL 6%	0.4157	0.0073	19.7 8	3.007 9	5.209 8
DL 8%	0.4099	0.0072	20.0 6	3.007 7	5.209 4



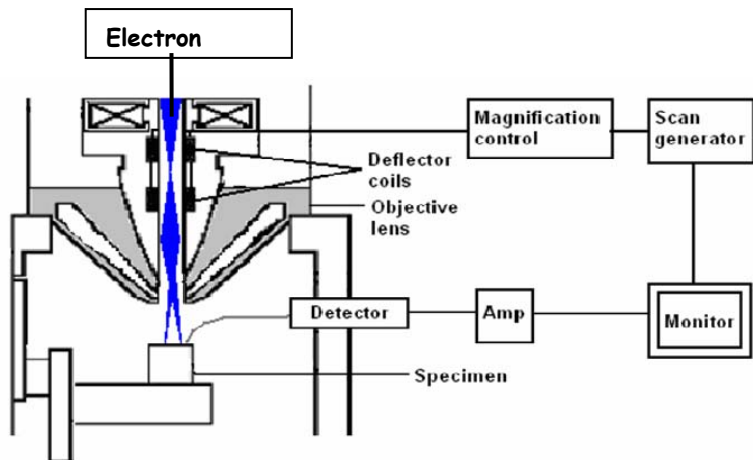
Gambar 9.3. Hasil XRD lapisan tipis ZnO, ZnO:Ag 4% dan DL (2%, 4%, 6% and 8%).

Dengan menggunakan persamaan 9.2 didapatkan nilai ukuran bulir kristal dan diperlihatkan dalam tabel 9.1.

9.2 Scanning Electron Microscope (SEM)

Scanning Electron Microscope (SEM) adalah mikroskop yang menggunakan hamburan elektron dalam membentuk bayangan. Alat ini memiliki banyak keuntungan jika dibandingkan dengan menggunakan mikroskop cahaya. SEM menghasilkan bayangan dengan resolusi yang tinggi, serta dapat menghasilkan perbesaran yang maksimal meskipun pada jarak

yang sangat dekat tanpa memecahkan gambar. Kombinasi dari perbesaran kedalaman jarak fokus, resolusi yang bagus, dan persiapan yang mudah, menjadikan SEM merupakan satu dari alat-alat yang sangat penting untuk digunakan dalam penelitian saat ini (Sartono, 2006). Skema bagian SEM ditunjukkan oleh gambar 9.4.



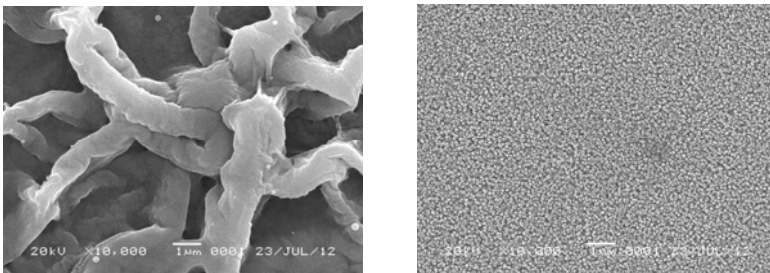
Gambar 9.4 Skema bagian SEM

Berkas elektron yang digunakan dalam SEM dihasilkan dari sumber elektron yang dipercepat dengan medan listrik tinggi sehingga membentuk lintasan ke arah spesimen yang di uji. Lintasan elektron kemudian diatur arahnya dengan *deflector coil* dan difokuskan dengan *objective lens*. Lokasi pada spesimen yang dianalisis, diiradiasi dengan berkas elektron yang telah terfokuskan. Berkas elektron dapat diarahkan dengan *scan generator* secara statik pada suatu lokasi saja atau menyapu seluruh permukaan spesimen. Berkas elektron yang menumbuk spesimen uji akan menghasilkan sinyal – sinyal yang ditangkap oleh detektor. Selanjutnya, sinyal diperkuat dengan ampliflier dan dihubungkan dengan monitor untuk diproses, sehingga menghasilkan gambaran mikroskopik spesimen.

Saat berkas elektron menumbuk spesimen uji, terjadi interaksi antara elektron dengan material sehingga diemisikan sinyal-sinyal elektron sekunder (*secondary electrons*), elektron terpantul (*backscattered electrons*), Auger electrons, sinar-X karakteristik (*characteristic x-ray*), dan foton dengan energi yang berbeda-beda. Sinyal-sinyal ini berasal dari volume terkecil yang disebut volume emisi spesifik dari sampel dan dapat digunakan untuk mengetahui beberapa karakteristik dari sampel seperti komposisi, morfologi permukaan dan kristalografi (Sartono, 2006).

Elektron sekunder dan terpantul merupakan sinyal yang sangat penting dalam SEM. Kedua sinyal tersebut bervariasi sebagai akibat dari perbedaan topografi permukaan ketika berkas elektron menyapu permukaan sampel. Emisi elektron sekunder terkungkung pada volume di sekitar permukaan berkas elektron menumbuk, sehingga memberikan bayangan dengan resolusi yang relatif tinggi (Sartono, 2006).

Pengujian SEM dilakukan untuk mengetahui citra morfologi permukaan lapisan tipis ZnO. Hasil pengujian SEM dengan perbesaran $10.000\times$ untuk lapisan yang dideposisikan dari larutan *gel* ZnO 0,3 M dengan variasi banyaknya pelapisan diperlihatkan pada gambar 9.5.



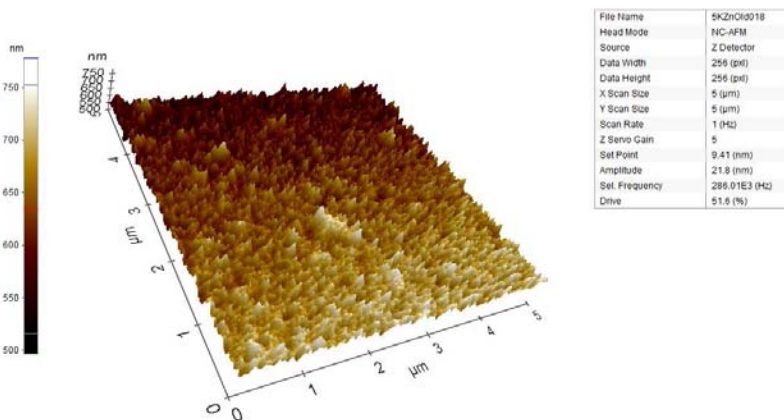
(a)

(b)

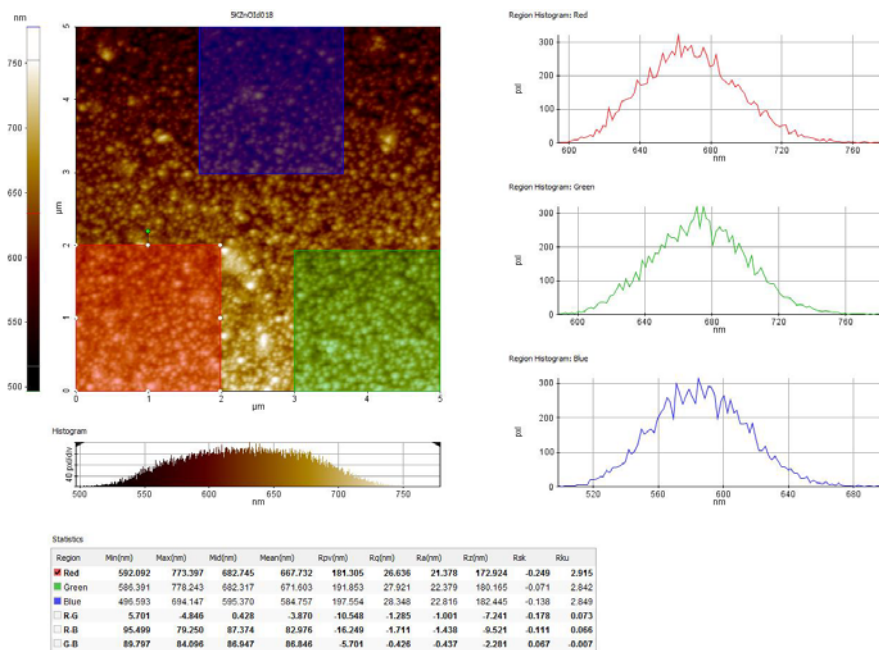
Gambar 9.5 Citra morfologi lapisan tipis ZnO 0,3 M dengan temperatur substrat kaca saat penyemprotan: (a) 70 °C dan (b) 400 °C.

Gambar 9.5 menunjukkan citra SEM morfologi dari permukaan kaca yang telah dilapisi dengan ZnO yang dideposisi dengan temperatur permukaan kaca saat penyemprotan sebesar 70 °C dan 400 °C. Terlihat pada gambar lapisan ZnO di atas kaca tersusun dari sekumpulan butiran yang berbentuk batang dengan diameter sekitar 1,153 μm untuk temperatur substrat kaca 70 °C dan semakin halus dan homogen pada saat temperatur substrat 400 °C dengan ukuran bulir kristal 0,1 μm. Hal ini memperlihatkan bahwa ZnO telah berhasil dideposisikan dan melapisi permukaan kaca dengan permukaan yang homogen dan halus.

Selain itu untuk mengetahui citra 3D morfologi permukaan dan tingkat kekasaran permukaan (RMS) lapisan tipis ZnO hasil deposisi dilakukan pengujian *Atomic Force Microscope* (AFM). Hasil pengujian AFM ditampilkan gambar 9.6. Hasil pengujian AFM menunjukkan bahwa morfologi 3D dari lapisan tipis ZnO telah homogen dan mempunyai tingkat kekasaran permukaan berkisar 584 – 671 nm. Tingkat kekasaran permukaan tersebut telah dapat digunakan untuk aplikasi fotokatalis dengan bantuan radiasi sinar matahari.



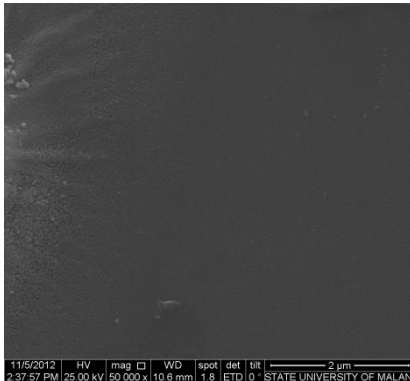
(a)



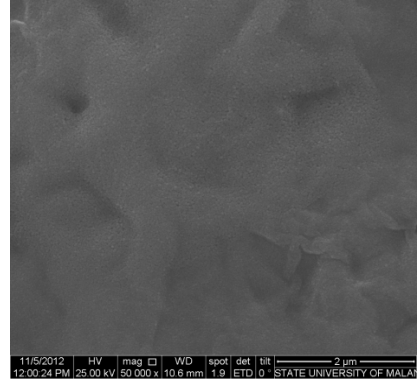
(b)

Gambar 9.6. (a) Citra 3D morfologi permukaan dan (b) Hasil uji kekasaran permukaan (RMS) hasil uji AFM dari lapisan tipis ZnO hasil deposisi.

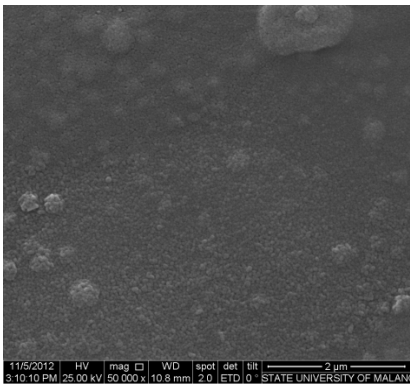
Gambar 9.7 adalah hasil – hasil uji SEM lapisan tipis ZnO dengan variasi temperatur deposisi serta tanpa perlakuan sintering. Terlihat adanya perubahan morfologi dimana terjadi pembentukan bulir – bulir kristal seiring semakin besar suhunya. Namun, jika dilihat ukuran bulir kristal tidak beraturan dan naik turun dengan peningkatan temperatur. Lapisan tipis dengan variasi temperatur dan perlakuan sintering juga menunjukkan hasil yang sama pada gambar 9.8.



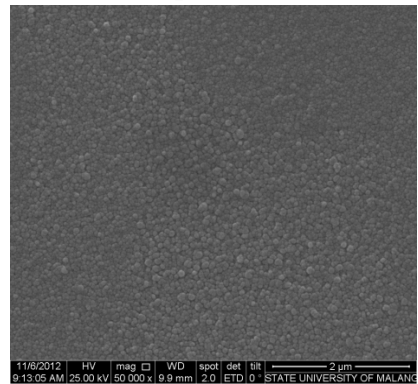
T=200°C tanpa sintering



T=300°C tanpa sintering



T= 400°C tanpa sintering

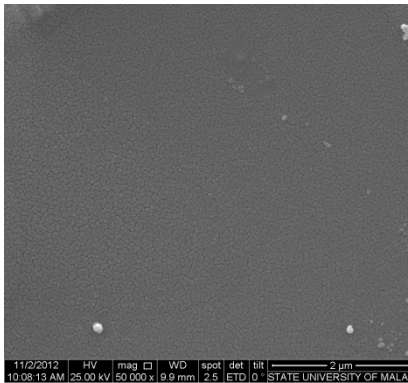


T= 450°C tanpa sintering

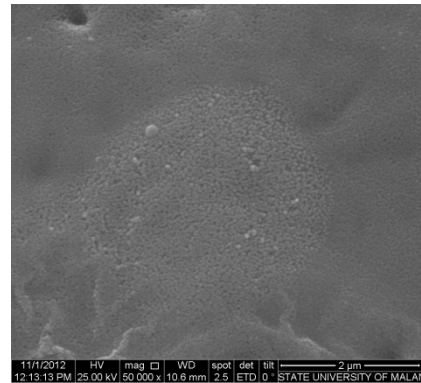
Gambar 9.7 SEM lapisan tipis dengan variasi temperatur deposisi dan tanpa sintering.

Tabel 9.2 Nilai RMS dan grain size lapisan tipis dengan variasi temperatur deposisi dan tanpa sintering.

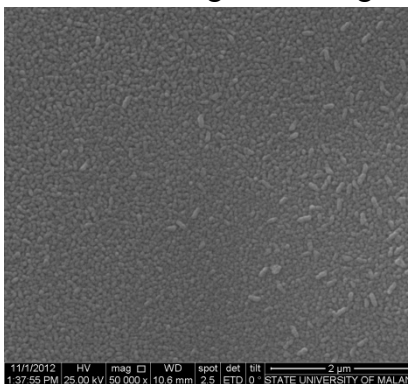
Temperatur deposisi	200 °C	300 °C	400 °C	450 °C
RMS (nm)	14,11	14,65	15,1	21,4
Grain Size (nm)	453,9	31,4	650,6	350



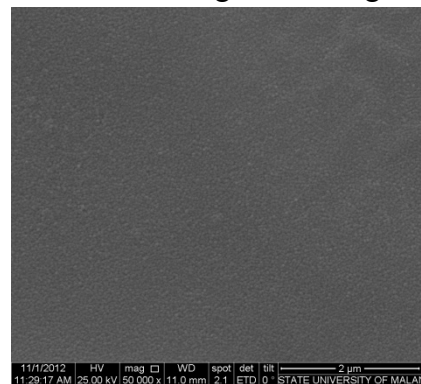
T=200°C dengan sintering



T=300°C dengan sintering



T= 400°C dengan sintering



T= 450°C dengan sintering

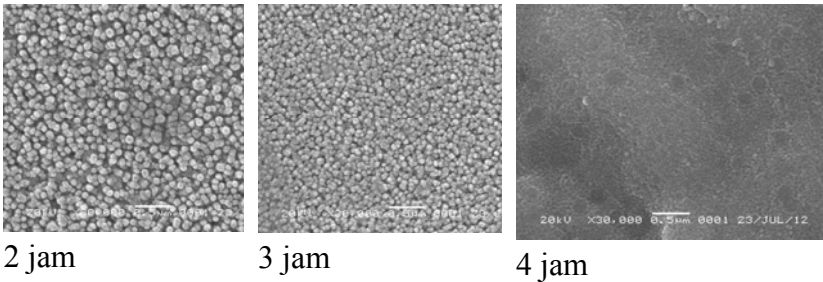
Gambar 9.8 SEM lapisan tipis dengan variasi temperatur deposisi dan dengan sintering.

Tabel 9.3 Nilai RMS dan grain size lapisan tipis dengan variasi temperatur deposisi dan dengan sintering.

Temperatur deposisi	200°C	300°C	400°C	450°C
RMS (nm)	34,0	100	10,75	4,93
Grain Size (nm)	1413,3	50,6	52,1	227,3

Dilakukan pula pengujian pengaruh lama temperatur sintering terhadap morfologi permukaan seperti pada gambar 9.9.

Terlihat lapisan ZnO 0,3 M dengan semakin lama perlakuan sintering menunjukkan ukuran bulir yang semakin besar.

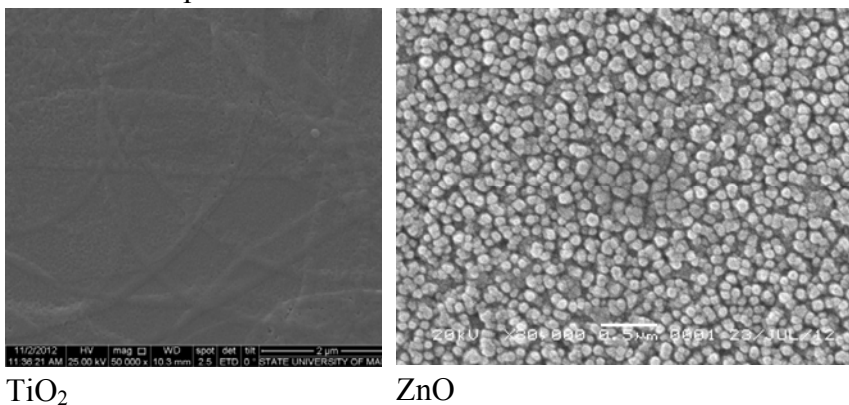


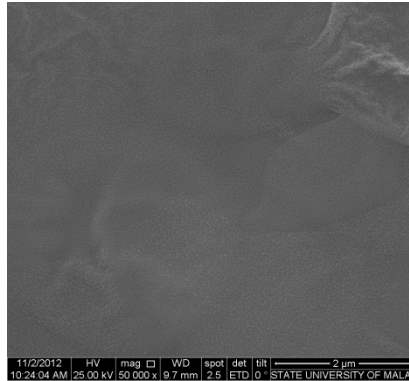
Gambar 9.9 SEM lapisan tipis dengan variasi lama sintering.

Tabel 9.4 Nilai RMS dan *grain size* lapisan tipis dengan variasi lama sintering.

Lama Sintering	2 jam	3 jam	4 jam
RMS (nm)	8,3	3,4	16,33
Grain Size (nm)	75	380	433,3

Pada gambar 9.10 ditunjukkan hasil uji SEM lapisan tipis TiO₂, ZnO dan komposit TiO₂:ZnO 50%.





TiO₂ :ZnO 50%

Gambar 9.10 SEM lapisan tipis TiO₂, ZnO dan komposit TiO₂:ZnO 50%.

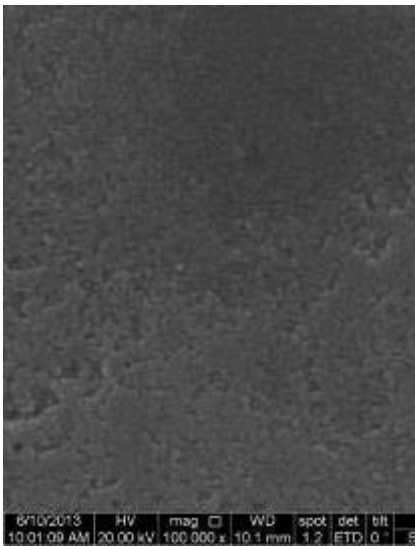
Tabel 9.5 Nilai RMS dan grain size lapisan tipis TiO₂, ZnO dan komposit TiO₂:ZnO 50%.

Lapisan	TiO ₂	ZnO	TiO ₂ :ZnO
RMS (nm)	1,107	8,3	0,456
Grain Size (nm)	1054,5	75	890,9

Hasil pengujian SEM dengan perbesaran 100.000x (seratus ribu kali) lapisan tipis hasil deposisi ditunjukkan pada gambar 9.11. Terlihat lapisan sudah mempunyai ukuran bulir kristal dibawah 100 nm sehingga lapisan tipis hasil deposisi merupakan nano material. Hal ini menunjukkan bahwa metode sol gel teknik penyemprotan (*spray coating*) telah mampu menghasilkan material padatan berukuran nano yang kristalin dan mempunyai permukaan yang hampir homogen. Keberhasilan penelitian ini dapat dikembangkan untuk eksplorasi penelitian aplikasi elektronik, optoelektronik maupun mekanik.

Sedangkan hasil uji SEM *cross section* (CS)/ ketebalan menunjukkan bahwa lapisan tipis hasil deposisi mempunyai

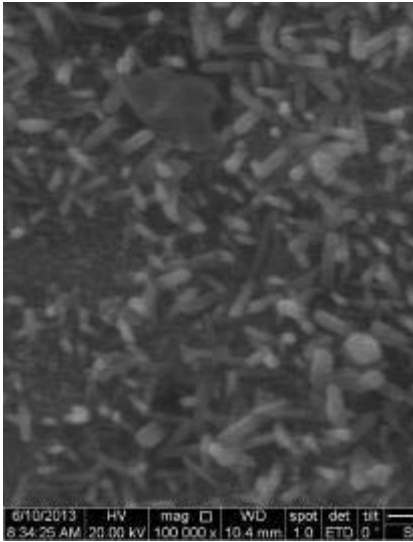
ketebalan dibawah 1 μm . Ketebalan lapisan yang tipis ini dapat menjadi informasi untuk pengembangan divais dengan ukuran kecil dan kinerja tinggi. Ukuran bulir kristal ZnO lebih besar dibandingkan dengan TiO_2 , sehingga penambahan TiO_2 pada ZnO akan memperkecil ukuran bulir kristal. Pada saat perbandingan TiO_2 dan ZnO 50%, lapisan yang terbentuk sangat kasar dan citra SEM CS menunjukkan bahwa lapisan tipis nano komposit TiO_2/ZnO kurang kuat / kurang menyatu dengan substrat.



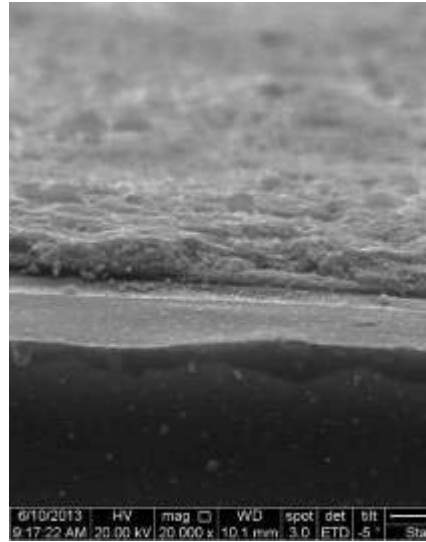
TiO_2



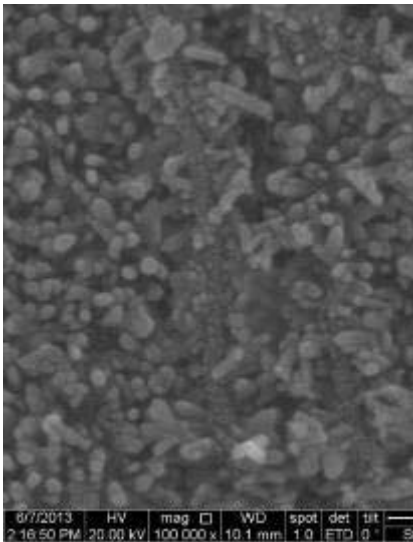
CS TiO_2



TiO₂:ZnO = 25% : 75%



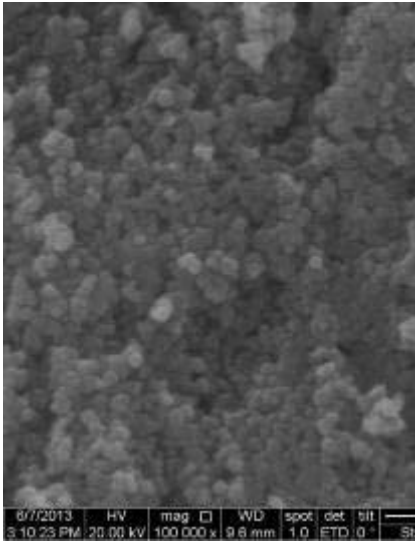
CS TiO₂:ZnO = 25%:75%



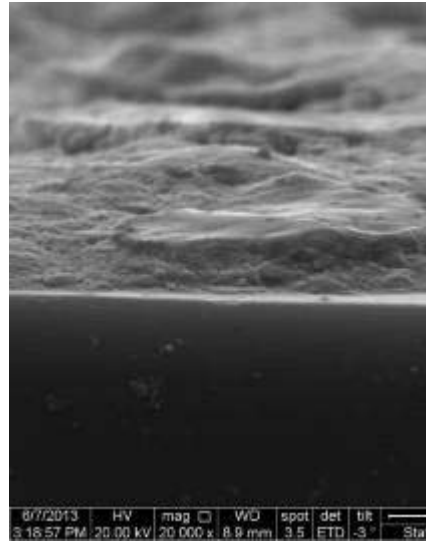
TiO₂:ZnO = 50% : 50%



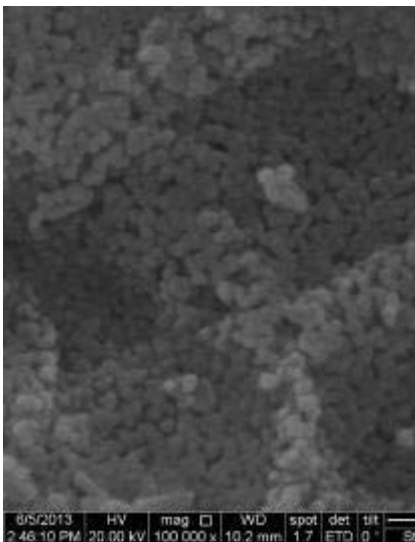
CS TiO₂:ZnO = 50%:50%



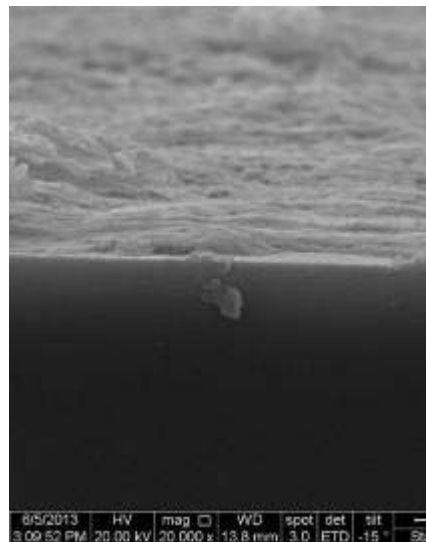
TiO₂:ZnO = 75% : 25%



CS TiO₂:ZnO =75%: 25%

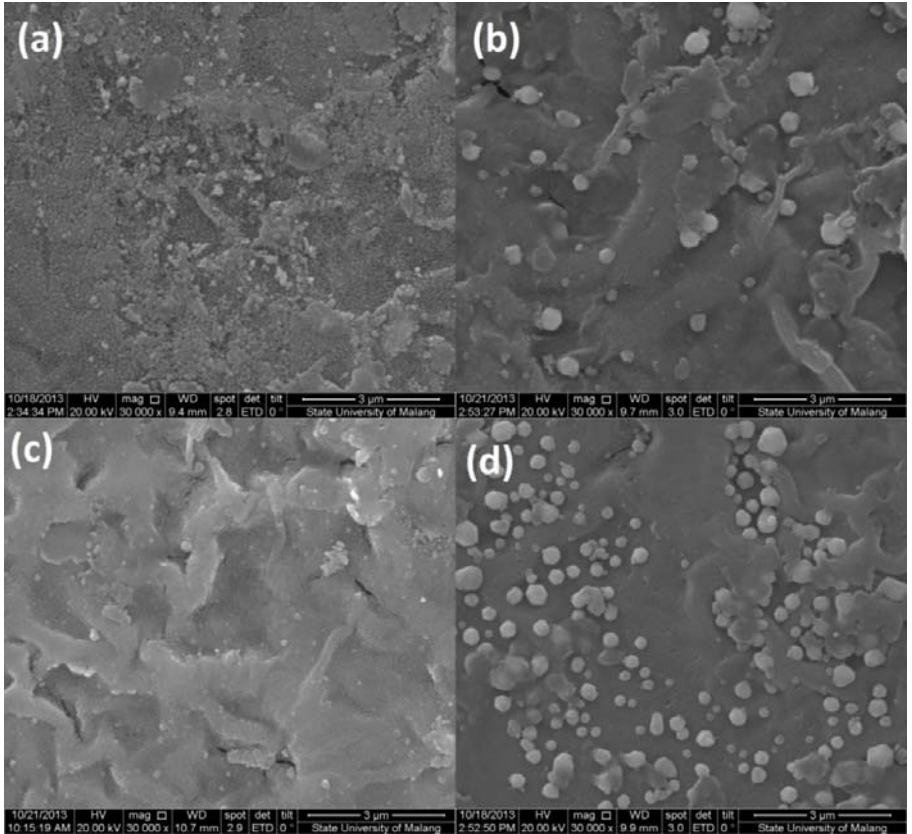


ZnO



CS ZnO

Gambar 9.11 Citra SEM morfologi permukaan dan *cross section* (ketebalan) lapisan tipis TiO₂, nano komposit TiO₂-ZnO, dan ZnO hasil deposisi.

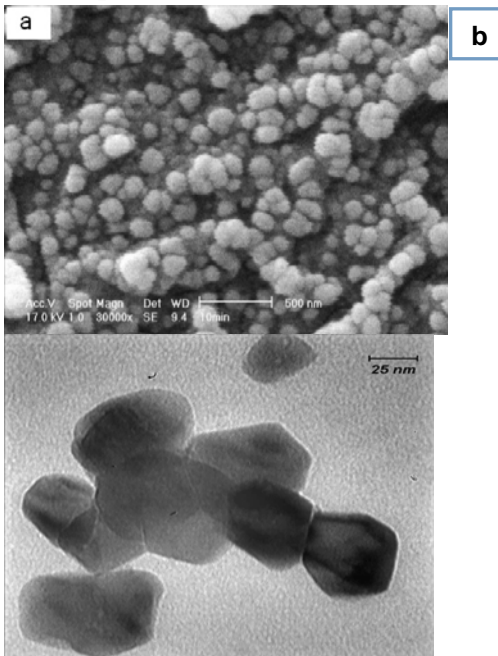


Gambar 9.12 Citra SEM pada lapisan tipis ZnO doping Ag: (a) 2%, (b) 4%, (c) 6%, (d) 8%

Gambar 9.12 adalah citra SEM ZnO dengan doping Ag sebesar 2% (a), 4% (b), 6% (c) dan 8% (d). Dari gambar 9.12 terlihat *ganglia* yang ditutupi dengan bulir-bulir kecil, jumlah bulir dan ukurannya pun semakin bervariasi dikarenakan pengaruh dari penambahan doping Ag pada ZnO. Diperkirakan *ganglia* bertindak sebagai ZnO dan bulir-bulir tersebut sebagai bulir Ag yang menempel pada permukaan ZnO.

Penambahan bulir-bulir pada permukaan ZnO tersebut sesuai dengan hasil peneliti lain yaitu Habibi dan Reza (2013) yang telah berhasil mendeposisikan ZnO doping Ag dengan metode *sol gel* dan *photochemical* yang menghasilkan

mikrostruktur berbentuk bulir-bulir Ag yang menempel pada ZnO seperti gambar 9.13.



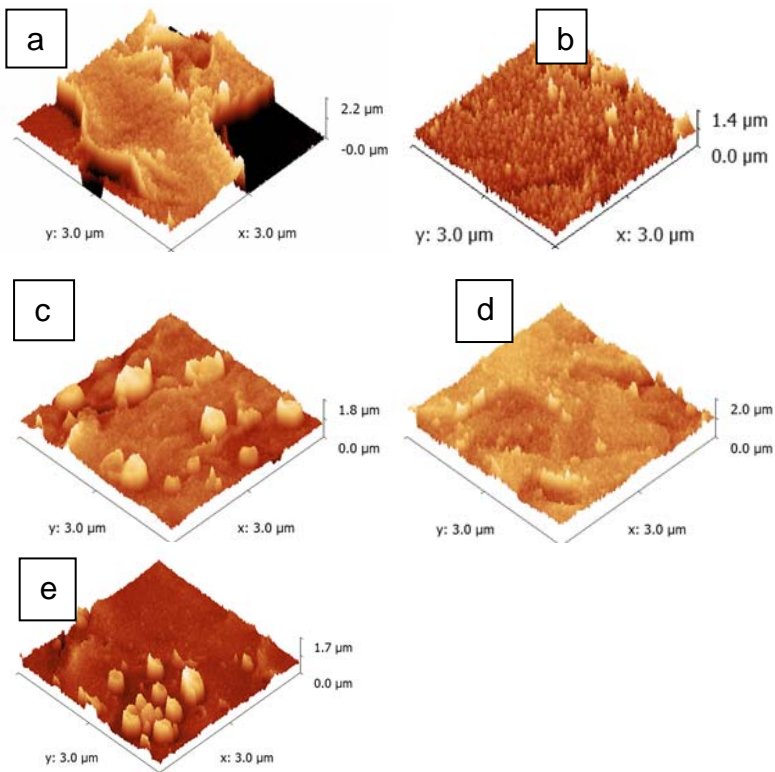
Gambar 9.13 (a) Citra SEM dan (b) citra TEM lapisan ZnO/Ag dengan metode *sol-gel* dan *photochemical* (Habibi, dkk., 2013)

Gambar 9.12 (a) ZnO/Ag 2%, memperlihatkan hampir seluruh permukaan tertutup oleh bulir-bulir kecil, sedangkan pada gambar (c) ZnO/Ag 6% terlihat *ganglia* yang lebih banyak dan sedikit tertutup bulir. Pada gambar 9.12 (b) dan (c) terlihat morfologi permukaan dari ZnO/Ag 4% dan 8% yang memiliki ukuran bulir lebih besar dibandingkan dengan 2% dan 6%. Namun pada ZnO/Ag 4% memiliki struktur *ganglia* yang lebih banyak dibandingkan ZnO/Ag 8% yang memiliki permukaan lebih rata.

Penambahan doping Ag pada ZnO membuat ukuran bulir menjadi bervariasi seperti yang terlihat pada tabel 9.6. Lapisan tipis ZnO/Ag 4% menunjukkan ukuran bulir yang paling besar dibandingkan dengan lapisan tipis ZnO/Ag lain

yakni berdiameter rata-rata 304,8 nm. Pada gambar 9.14 (a) memperlihatkan lapisan tipis ZnO/Ag 2% memiliki permukaan dengan keseragaman bulir dan ukuran diameter bulir paling kecil yakni 76,5 nm.

Morfologi permukaan sampel yang berbentuk *ganglia* dengan bulir-bulir akan mempengaruhi kekasaran dari permukaan sampel. Gambar 9.14 adalah Pola citra 3D lapisan tipis ZnO dan ZnO/Ag dengan berbagai variasi % doping Ag dengan luas $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ yang menunjukkan pola morfologi yang kasar. Hal ini didukung oleh nilai *Root Mean Square* (RMS) kekasaran permukaan lapisan tipis ZnO/Ag yang terlihat pada tabel 9.7.



Gambar 9.14 Citra 3D permukaan lapisan: (a) ZnO dan ZnO/Ag: (b) 2%; (c) 4%; (d) 6%; (e) 8% (Sutanto *et. al.*, 2015).

Tabel 9.7 Ukuran diameter bulir dan harga RMS lapisan ZnO dan ZnO/Ag

Nama Sampel	Ukuran diameter bulir (nm)	RMS (nm)
ZnO	-	520
ZnO/Ag 2%	76,5	150
ZnO/Ag 4%	304,8	195
ZnO/Ag 6%	173,4	167
ZnO/Ag 8%	252,5	160

Tabel 9.7 menunjukkan tingkat kekasaran terbesar yaitu 520 nm terdapat pada lapisan ZnO tanpa doping, setelah diberikan dopan Ag pada ZnO dapat menurunkan tingkat kekasaran permukaan. Hal ini diperkuat dengan penelitian yang telah dilakukan oleh yang menyatakan bahwa ZnO yang ditambah doping memiliki permukaan yang lebih halus dibandingkan ZnO tanpa doping. Adanya penambahan doping membuat ukuran bulir menurun sehingga dapat menurunkan tingkat kekasaran dari permukaan lapisan tipis.

ZnO/Ag 4% memiliki nilai RMS lebih tinggi jika dibandingkan dengan ZnO/Ag yang lain, hal ini dikarenakan permukaan ZnO/Ag 4% memiliki permukaan yang berbentuk *ganglia* dan adanya kehadiran ukuran bulir yang paling besar diantara sampel lain yakni sebesar 304,8 nm yang tersebar secara merata di permukaan sehingga menambah tingkat kekasaran permukaan. Hal ini seperti penelitian yang telah dilakukan oleh bahwa semakin besar ukuran partikel akan menambah tingkat kekasaran dari permukaan sehingga meningkatkan luas permukaan. Luas permukaan yang meningkat dapat dikaitkan dengan aktivitas fotokatalis, dengan permukaan yang luas mengakibatkan semakin banyak kekosongan oksigen sehingga meningkatkan difusi antara molekul organik ataupun anorganik dengan katalis.

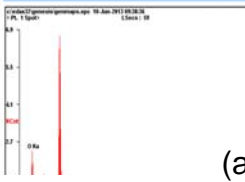
Tingkat kekasaran yang paling rendah dimiliki oleh ZnO/Ag 2% yaitu sebesar 150 nm. Rendahnya tingkat kekasaran pada ZnO/Ag 2% ini dikarenakan permukaan yang hampir sepenuhnya tertutup oleh bulir-bulir kecil yang seragam. Bulir-bulir pada ZnO/Ag 2% memiliki ukuran paling kecil yakni 76,5 nm. Dengan menurunnya ukuran kristal dapat menurunkan tingkat kekasaran permukaan lapisan.

9.3 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)

Penentuan komposisi paduan merupakan salah satu hal yang penting. Pada penelitian ini, penentuan komposisi paduan dilakukan dengan menggunakan EDX. Metode EDX didasarkan pada analisis kuantitatif radiasi sinar-X yang diserap ketika material dikenai elektron pada saat uji SEM. Pada saat berkas elektron berinteraksi dengan elektron di kulit yang lebih dalam, elektron-elektron tersebut akan terlepas dari kulitnya. Dengan demikian, atom-atom berada pada keadaan tereksitasi dan ada ruang kosong pada kulit. Hal ini menyebabkan elektron-elektron di kulit yang lebih luar akan mengisi kekosongan tersebut, sambil memancarkan sinar-X dan terjadilah proses deeksitasi. Dari hubungan antara intensitas relatif sinar-X yang dipancarkan atom-atom, maka konsentrasi atom-atom dapat ditentukan.

Analisis komposisi atom menggunakan EDX pada lapisan tipis TiO₂, nano komposit TiO₂/ZnO dan ZnO yang terbentuk bertujuan untuk mengetahui atom-atom penyusun lapisan. Spektrum EDX lapisan tipis yang dideposisi di atas substrat kaca 15x10 cm diperlihatkan pada gambar 9.15.

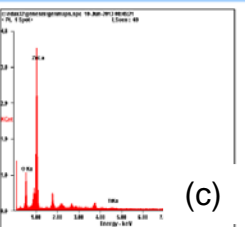
TiO₂ Titik 1 (tanpa Si)



Element	Wt%	At%
OK	86.17	94.91
TiK	13.83	05.09
Matrix	Correction	ZAF

(a)

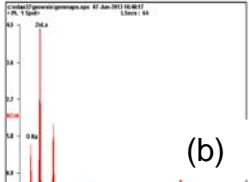
TiZn 25%A Titik 1 (tanpa Si)



Element	Wt%	At%
OK	18.99	48.90
TiK	00.22	00.19
ZnK	80.79	50.91
Matrix	Correction	ZAF

(c)

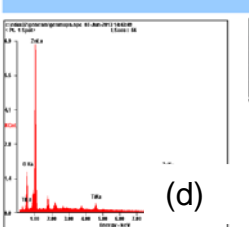
ZnO Titik 1 (tanpa Si)



Element	Wt%	At%
OK	28.16	61.56
ZnK	71.84	38.44
Matrix	Correction	ZAF

(b)

TiZn 75% Titik 2 (tanpa Si)



Element	Wt%	At%
OK	19.08	48.78
TiK	02.51	02.15
ZnK	78.41	49.07
Matrix	Correction	ZAF

(d)

Gambar 9.15 Hasil uji komposisi lapisan tipis: (a) TiO₂, (b) ZnO, (c) nano komposit TiO₂(25%)/ZnO(75%) dan (d) TiO₂(75%)/ZnO(25%).

Dari hasil uji komposisi menunjukkan lapisan tipis hasil deposisi belum mempunyai komposisi stokiometrik. Pada lapisan tipis TiO₂ dan ZnO, komposisi padatan didominasi oleh atom oksigen. Hal ini menunjukkan pada fase padatan, fase oksigen lebih mudah terdeposisi pada lapisan. Pada gambar 9.15 menunjukkan hasil uji komposisi dengan teknik EDX dari lapisan tipis hasil deposisi, dimana sumbu X merupakan energi dispersif dan sumbu Y adalah intensitas pencacahan atom-atom penyusunnya. Hasil uji EDX menunjukkan bahwa atom-atom penyusun lapisan tipis ZnO pada substrat kaca adalah seng (Zn) dan oksigen (O) sedangkan pada lapisan TiO₂ terdiri dari atom

titanium (Ti) dan oksigen (O). Selain itu, pada deposisi nano komposit TiO_2/ZnO keberadaan atom oksigen semakin mendekati stokiometrik yaitu mendekati 50%. Namun dari hasil penelitian menunjukkan bahwa komposit TiO_2/ZnO komposisi padatan sudah mendekati stokiometrik antara perbandingan Ti/Zn : O. Namun komposisi padatan dari lapisan didominasi oleh atom Zn.

9.4 Spektrofotometer UV-Vis

Spektrofotometer UV-Vis merupakan alat untuk mengukur transmitansi dan absorbansi suatu sampel sebagai fungsi panjang gelombang. Spektrofotometer berfungsi untuk menghasilkan sinar dengan panjang gelombang tertentu dan fotometer sebagai alat pengukur intensitas cahaya yang diabsorpsi. Absorbansi dan transmitansi dalam spektrofotometer UV-Vis dapat digunakan untuk analisis kualitatif dan kuantitatif suatu zat kimia (Khopkar, 2002).

Banyak senyawa organik dan anorganik yang dapat dianalisis secara kualitatif maupun kuantitatif dengan menggunakan spektrofotometer ultraviolet (200-400 nm). Spektrofotometer komersial biasanya beroperasi dari sekitar 200-1000 nm. Identifikasi kualitatif senyawa organik dalam daerah ini jauh lebih terbatas daripada daerah inframerah (Day dan Underwood, 2002).

Sampel untuk spektrofotometer UV-Vis biasanya berbentuk cairan (larutan encer), walaupun penyerapan gas dan bahkan padatan juga dapat diukur. Sampel biasanya diletakkan di sebuah sel transparan yang disebut kuvet. Apabila radiasi atau cahaya putih dilewatkan melalui larutan berwarna, maka radiasi dengan panjang gelombang tertentu akan diabsorpsi secara selektif dan radiasi lainnya akan diteruskan (transmisi).

Spektrofotometer UV-Vis akan mengukur intensitas dari cahaya yang melewati sebuah sampel (I) dan

membandingkannya dengan intensitas cahaya sebelum melewati sampel (I_0). Rasio I/I_0 disebut dengan transmittansi, dan biasanya diekspresikan sebagai persentase. Pengukuran dengan spektrofotometer UV-Vis dapat menghasilkan informasi berupa absorbansi larutan. Absorbansi suatu larutan merupakan logaritma dari I/I_0 , dengan T adalah transmittansi, yaitu perbandingan intensitas sinar datang (I_0) dan intensitas sinar yang diteruskan (I).

Hubungan antara absorbansi dengan konsentrasi dapat ditentukan hukum Lambert-Beer, dengan syarat bahwa sinar yang digunakan harus monokromatik. Pengukuran dengan spektrofotometer UV-Vis akan menghasilkan spektrum, sehingga dapat diketahui absorbansi dari sampel. Hubungan antara absorbansi dan konsentrasi ini kemudian dimasukkan ke dalam persamaan hukum Lambert-Beer seperti persamaan (9.6).

$$A = \epsilon b C \quad (9.6)$$

dengan A adalah absorbansi, ϵ adalah absorptivitas molar ($M^{-1}cm^{-1}$), b adalah tebal kuvet (cm) dan C adalah konsentrasi larutan (M).

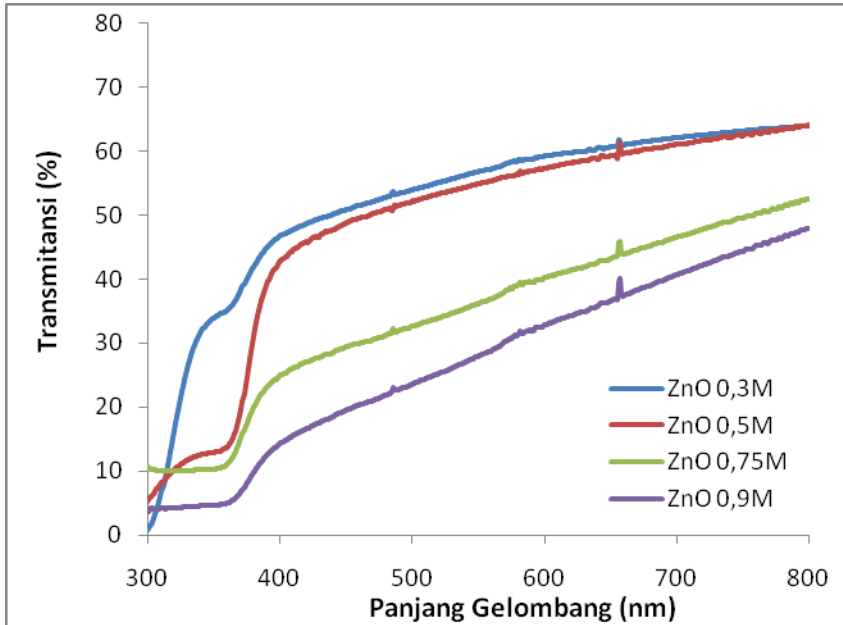
Secara sederhana, spektrofotometer UV-Vis terdiri dari lima komponen pokok yaitu sumber radiasi (lampu hidrogen, lampu *deuterium*, atau *wolfram*, wadah sampel berupa kuvet (ketebalan $b = 1$ cm), monokromator, detektor dan rekorder. Pada umumnya penerapan spektrofotometri ultraviolet dan sinar tampak (*visible*) didasarkan pada transisi antara tingkat energi elektronik. Semua molekul dapat menyerap radiasi pada daerah UV-Visible, karena molekul memiliki elektron, baik berkelompok maupun tunggal, yang dapat dieksitasikan ke tingkat energi yang lebih tinggi. Pengabsorbsian cahaya ultraviolet atau tampak oleh suatu molekul umumnya menghasilkan eksitasi elektron *bonding*. Akibatnya, panjang gelombang absorpsi maksimum dapat dikorelasikan dengan jenis ikatan yang ada di dalam molekul yang sedang diselidiki.

Oleh karena itu, spektroskopi serapan molekul berguna untuk mengidentifikasi gugus-gugus fungsional yang ada dalam suatu molekul.

Spektrofotometer *ultraviolet* merupakan alat untuk mengukur transmitansi dan absorbansi suatu sampel sebagai fungsi panjang gelombang. Spektrofotometer terdiri dari spektrometer dan fotometer. Spektrometer berfungsi untuk menghasilkan sinar dengan panjang gelombang tertentu dan fotometer berfungsi sebagai alat pengukur intensitas cahaya yang diabsorpsi. Penggunaan absorbansi atau transmitansi dalam spektrofotometer UV-Vis dapat digunakan untuk analisis kualitatif dan kuantitatif spesies kimia (Khopkar, 2002). Hasil pengujian sifat optik dari lapisan TiO₂ dengan UV-Vis Spektrofotometer diperlihatkan pada gambar 9.16.

Pengujian karakteristik sifat optik ZnO dilakukan dengan menggunakan alat UV-Vis Spektrofotometer Lamda 25 Perkin Elmer dan dalam rentang panjang gelombang antara 200 nm hingga 800 nm. Dari pengujian ini akan didapatkan data antara lain nilai transmitansi dan absorbansi yang kemudian digunakan dan diolah untuk mendapatkan nilai dari celah pita energi masing-masing sampel. Dari nilai celah pita energi tersebut dapat diketahui sifat optik dari masing-masing sampel dengan perbedaan nilai konsentrasi ZnO yang semakin meningkat.

Transmitansi lapisan tipis ZnO menggunakan Spektroskopi UV-Vis ditunjukkan pada gambar 9.16. Hasil pengujian sifat optik lapisan tipis ZnO secara umum menunjukkan bahwa kenaikan transmitansi terjadi pada saat lapisan tipis ZnO dikenai spektrum cahaya tampak pada panjang gelombang 300 nm. Perbedaan konsentrasi larutan juga mempengaruhi nilai kenaikan transmitansi.



Gambar 9.16 Transmittansi UV-Vis lapisan tipis dengan variasi konsentrasi larutan

Berdasarkan gambar 9.16 dapat dilihat bahwa hasil pengujian transmittansi pada lapisan tipis ZnO hanya memiliki nilai maksimum 63,94%. Nilai transmittansi paling tinggi didapatkan dari lapisan tipis dengan konsentrasi paling rendah yaitu 0,3 M dengan nilai transmittansi sekitar 63,94%. Sedangkan nilai minimum didapatkan dari lapisan tipis ZnO dengan molaritas 0,9 M yaitu sekitar 47,94%. Hal ini mengindikasikan bahwa konsentrasi larutan sangat berpengaruh dengan nilai transmittansi karena proses aglomerasi yang terbentuk. Aglomerasi akan mempengaruhi nilai transmittansi cahaya tampak sehingga akan mempengaruhi kemampuan perisai UV.

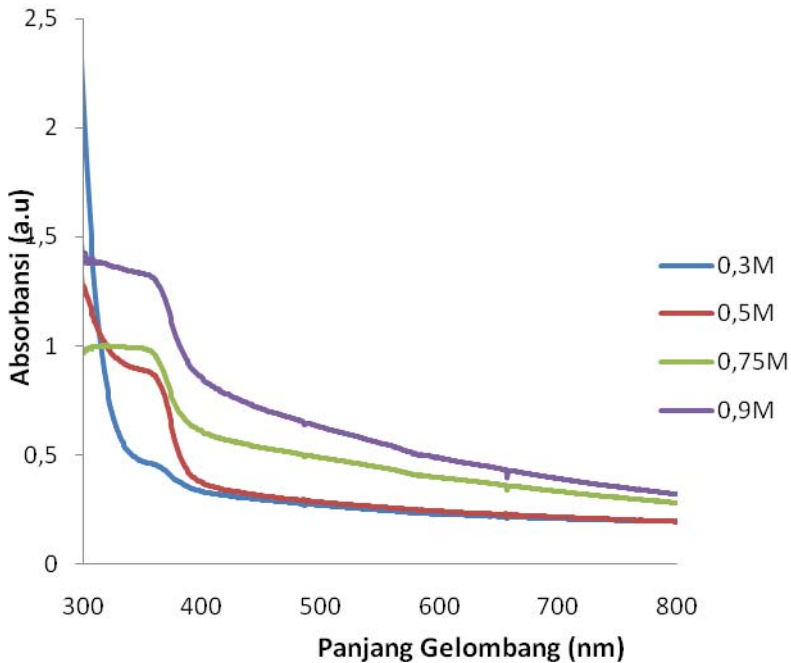
Penurunan kemampuan perisai UV terjadi karena peningkatan aglomerasi partikel. Semakin besar nilai konsentrasi menyebabkan aglomerasi yang terbentuk akan semakin besar sehingga lapisan akan terlihat semakin tebal.

Semakin tebal lapisan berarti semakin banyak molekul yang terlibat dalam penyerapan energi cahaya yang diberikan, sehingga semakin sedikit fraksi energi yang bisa dilewatkan. Akibatnya semakin kecil nilai transmitansinya. Dengan mengamati sampel pada panjang gelombang 800 nm secara umum pola transmitansi semakin menurun seiring bertambahnya nilai konsentrasi larutan yang ditunjukkan pada Tabel 9.8.

Tabel 9.8 Nilai transmitansi lapisan tipis ZnO dengan variasi konsentrasi larutan

Lapisan Tipis ZnO (M)	Panjang Gelombang (nm)	Transmitansi (%)
0,3	800	63,94
0,5	800	63,89
0,75	800	52,94
0,9	800	47,94

Spektrum absorpsi UV-Vis lapisan tipis ZnO dengan variasi konsentrasi larutan ditunjukkan pada gambar 9.17.



Gambar 9.17 Absorbansi UV-Vis lapisan tipis dengan variasi konsentrasi larutan.

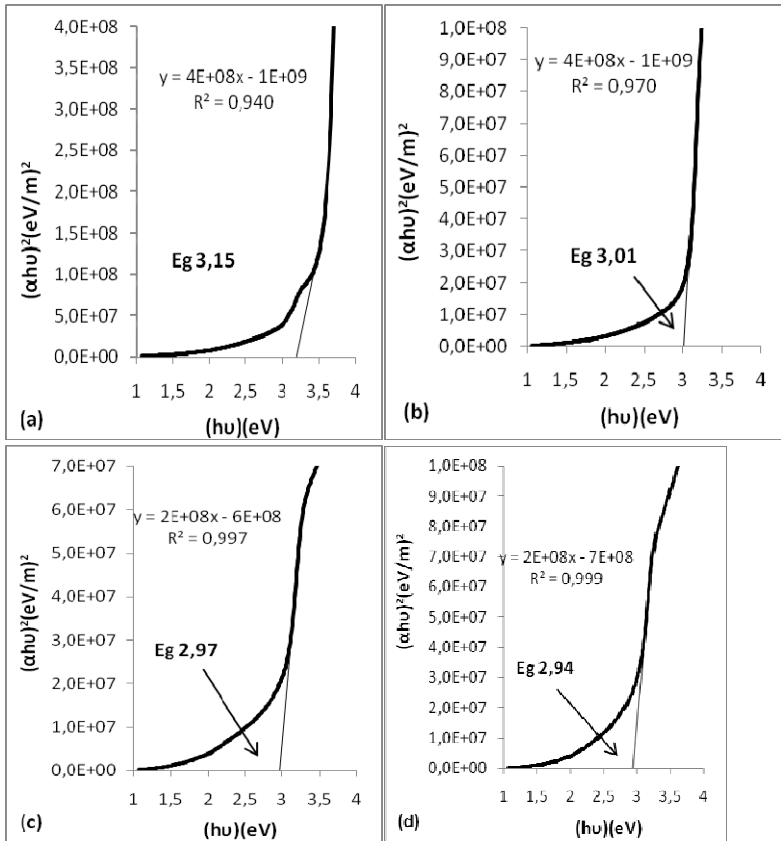
Secara umum nilai absorbansi untuk semua sampel menurun untuk panjang gelombang yang lebih besar, yang merupakan karakteristik penyerapan pada semikonduktor ZnO. Semakin tebal sampel, terjadi kenaikan nilai absorbansi pada semua panjang gelombang (gambar 9.17). Hal ini dikarenakan semakin tebal sampel berarti semakin banyak lapisan yang terbentuk, sehingga semakin banyak molekul ZnO yang terlibat dalam proses penyerapan cahaya tampak. Sehingga, nilai absorbansi pada panjang gelombang yang sama akan lebih besar pada sampel yang lebih tebal. Pada pengamatan absorbansi pada panjang gelombang 400 nm, dilakukan perbandingan nilai absorbansi untuk kesemua sampel. Pada sampel dengan konsentrasi 0,3 M didapatkan nilai sebesar 0,33, konsentrasi 0,5 M bernilai 0,37, konsentrasi 0,75 M bernilai 0,60 dan

konsentrasi 0,9 M bernilai 0,84. Dengan mengambil sampel 0,3 M sebagai acuan, didapatkan kenaikan relatif nilai absorpsi sampel 0,5 M sebesar 112,12%, sampel 0,75 M sebesar 181,81% dan sampel 0,9M sebesar 254,54%.

Pengukuran celah pita energi suatu material semikonduktor perlu diketahui, karena sifat celah pita energi berimplikasi pada perbedaan sifat kebergantungan koefisien absorpsi terhadap frekuensi foton. Celah pita energi lapisan tipis ZnO diperoleh melalui pengeplotan data absorpsi menggunakan persamaan transisi langsung (*direct band gap*) persamaan 2.3. Grafik plot antara $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ ditunjukkan pada gambar 9.18 dengan perpotongan grafik dan sumbu datar menunjukkan lebar celah pita energi.

Tabel 9.9 Nilai absorpsi dan perbandingan kenaikan relatif absorpsi lapisan tipis ZnO.

Lapisan Tipis ZnO (M)	Panjang Gelombang (nm)	Absorpsi (a.u)	Perbandingan kenaikan relatif absorpsi (%)
0,3	400	0,33	100
0,5	400	0,37	112,12
0,75	400	0,6	181,81
0,9	400	0,84	254,54



Gambar 9.18 Plot $(\alpha hu)^2$ vs hu lapisan ZnO dengan variasi konsentrasi (a) 0,3M, (b) 0,5M, (c) 0,75M, (d) 0,9M.

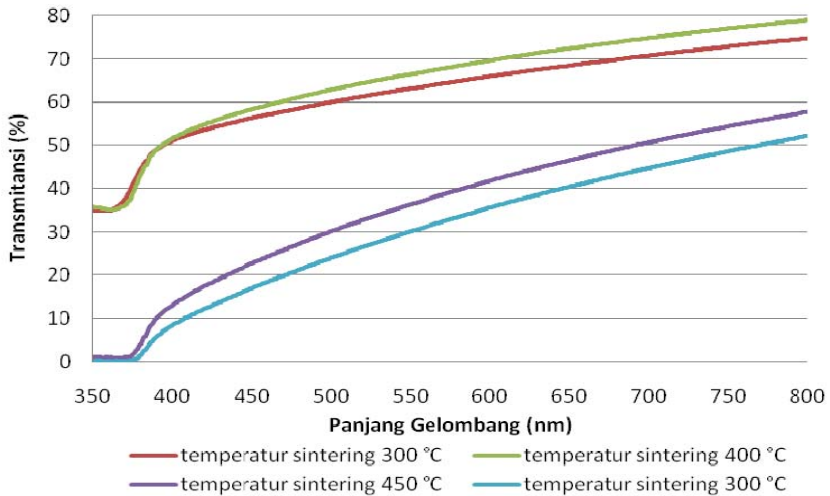
Dari gambar 9.18 hasil pengeplotan didapatkan celah pita energi dari lapisan tipis ZnO dengan konsentrasi 0,3 M yaitu 3,15 eV, konsentrasi 0,5 M yaitu 3,01 eV, konsentrasi 0,75 M yaitu 2,97 eV dan konsentrasi 0,9 M yaitu 2,94 eV. Terlihat bahwa nilai energi gap lapisan tipis ZnO menurun seiring dengan bertambahnya nilai konsentrasi larutan. Nilai energi gap ini juga bisa dilihat pada tabel 9.10.

Tabel 9.10 Nilai energi gap lapisan tipis ZnO

Lapisan Tipis ZnO (M)	Energi Gap (eV)
0,3	3,15
0,5	3,01
0,75	2,97
0,9	2,94

Menurunnya nilai energi gap seiring bertambahnya konsentrasi bisa diakibatkan karena kualitas lapisan yang dihasilkan. Konsentrasi yang semakin besar menyebabkan lapisan yang terbentuk semakin tebal karena semakin banyak molekul ZnO yang terlibat dan mempengaruhi proses aglomerasi. Energi gap menunjukkan pergerakan elektron dalam melintasi pita valensi menuju pita konduksi, semakin tebal lapisan maka nilai absorpsi semakin meningkat sehingga energi yang diserap oleh material semakin banyak dan menyebabkan nilai energi gap menurun.

Transmitansi lapisan tipis ZnO dengan variasi temperatur sintering ditunjukkan pada gambar 9.19. Perbedaan temperatur sintering juga mempengaruhi nilai kenaikan transmitansi.



Gambar 9.19 Transmittansi UV-Vis lapisan tipis ZnO dengan variasi temperatur sintering.

Berdasarkan gambar 9.19 dapat dilihat bahwa hasil pengujian transmittansi pada lapisan tipis ZnO, menunjukkan bukti terjadi kenaikan nilai persentase transmittansi (%T) pada panjang gelombang 400 nm dan stabil pada panjang gelombang 350-400 nm. Hal ini menunjukkan bahwa pada panjang gelombang 350 – 400 cahaya UV yang dipancarkan sedikit terlewatkan oleh material. Cahaya dengan berbagai panjang gelombang tertentu saja yang akan diserap. Dalam suatu molekul, elektron valensi dari setiap atom memegang peranan penting dalam setiap atom lain yang terbentuk pada material tersebut.

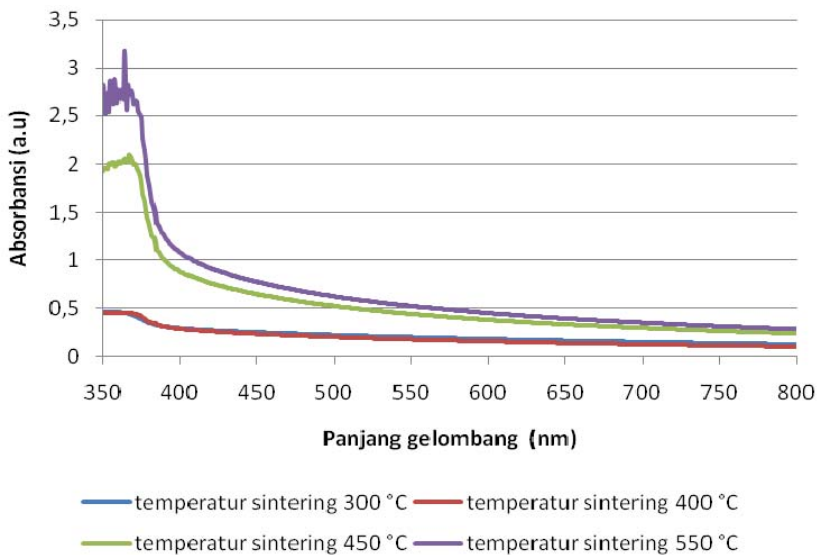
Pada panjang gelombang 400 nm nilai transmittansi paling tinggi didapatkan dari lapisan tipis ZnO dengan temperatur 400°C dengan nilai transmittansi 51,62%. sedangkan nilai minimum didapatkan dari lapisan tipis ZnO dengan temperatur sintering paling tinggi yaitu 550°C dengan nilai transmittansi 8,45%. Hal ini sesuai dengan mekanisme sintering, dimana semakin tinggi temperatur sintering maka akan terjadi proses pemadatan sekumpulan serbuk dan terjadi ikatan yang

kuat antara butiran-butiran dan pori yang terdapat diantara butiran. Pada sampel dengan panjang gelombang 400 nm secara umum pola transmisi semakin menurun dengan seiringnya naiknya temperatur sintering yang ditunjukkan pada tabel 9.11.

Tabel 9.11 Nilai transmisi lapisan tipis ZnO dengan variasi temperatur sintering.

Temperatur Sintering ZnO (°C)	Panjang gelombang (nm)	Transmitansi (%)
300	400	51,11
400	400	51,62
450	400	13,18
550	400	8,45

Spektrum absorbansi UV-Vis lapisan ZnO dengan variasi temperatur sintering menggunakan Spektroskopi UV-Vis diperlihatkan pada gambar 9.20.



Gambar 9.20 Absorpsi UV-Vis lapisan tipis dengan variasi temperatur sintering.

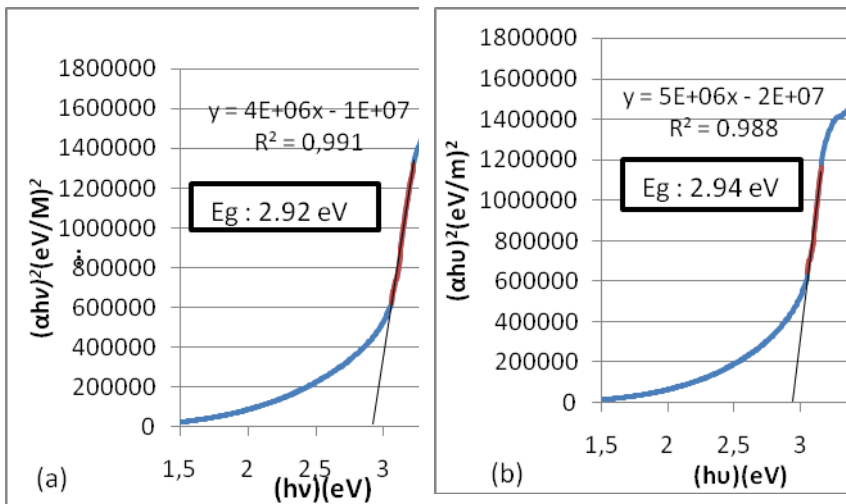
Absorbansi adalah suatu polaritas cahaya yang terserap oleh material tertentu pada panjang gelombang tertentu. Semakin besar nilai absorbansi suatu zat maka semakin banyak yang diserap oleh zat tersebut. Secara umum nilai absorbansi untuk semua sampel menurun untuk panjang gelombang yang lebih besar, yang merupakan katakteristik penyerapan pada semikonduktor ZnO. Semakin pucat sampel, terjadi kenaikan nilai absorbansi semua panjang gelombang (gambar 9.20). Hal ini dikarenakan semakin tidak transparan sampel berarti semakin banyak lapisan yang terbentuk, sehingga semakin banyak molekul ZnO yang terlibat dalam proses penyerapan cahaya tampak. Sehingga nilai absorbansi pada panjang gelombang yang sama akan lebih besar pada sampel yang lebih pucat (tidak transparan).

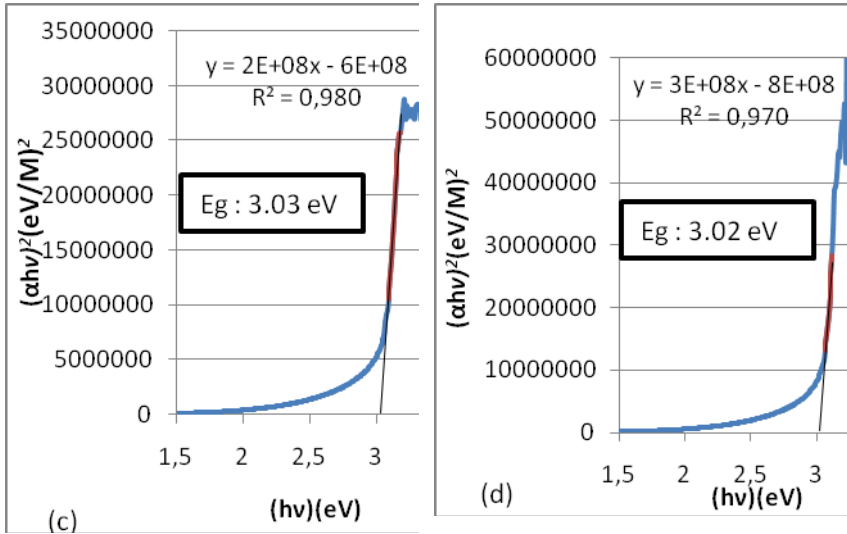
Pada pengamatan absorbansi pada panjang gelombang 400 nm, dilakukan perbandingan pada semua sampel. Pada sampel dengan temperatur sintering 300 °C didapatkan nilai sebesar 0,29, temperatur sintering 400 °C didapatkan nilai sebesar 0,29, temperatur 450 °C didapatkan nilai sebesar 0,88 dan temperatur 550 °C didapatkan nilai sebesar 1,07. Dengan mengambil sampel dengan temperatur sintering 300 °C sebagai acuan, didapatkan kenaikan relatif absorpsi pada sampel temperatur sintering 450°C sebesar 132,95%, dengan sampel temperatur sintering 550°C sebesar 182,24%. Berikut adalah tabel nilai absorpsi pada panjang gelombang 400 nm untuk masing-masing sampel:

Tabel 9.12 Nilai absorpsi dan perbandingan kenaikan relatif absorpsi lapisan tipis ZnO

Temperatur Sintering ZnO (°C)	Panjang gelombang (nm)	Absorpsi (a.u)	Perbandingan kenaikan relatif absorpsi (%)
300	400	0,29	100
400	400	0,29	100
450	400	0,88	132,95
550	400	1,07	182,24

Plot untuk area $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ pada gambar 9.21, dengan mengekstrapolasi bagian linier dari kurva kegaris absorpsi nol memberikan nilai celah pita energi untuk transisi langsung.





Gambar 9.21 Plot $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ lapisan ZnO dengan variasi temperatur sintering (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 450 °C dan (d) 550 °C

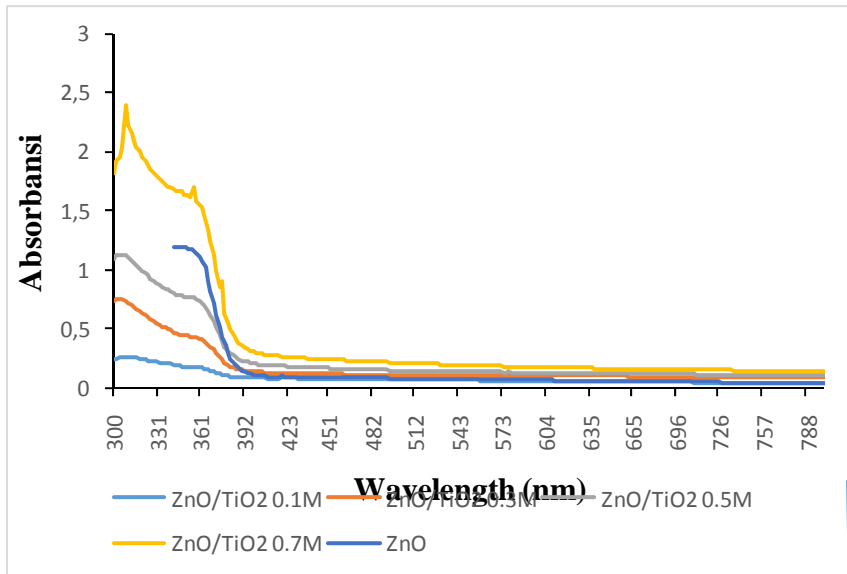
Dari gambar 9.21 hasil pengeplotan didapatkan celah pita energi dari lapisan tipis ZnO yaitu 2,92 eV, 2,94 eV, 3,03 eV dan 3,02 eV dengan temperatur sintering berturut – turut 300 °C, 400 °C, 450 °C dan 550 °C. Terlihat bahwa nilai celah pita energi lapisan tipis ZnO naik seiring dengan kenaikan temperatur sintering.

Naiknya nilai celah pita energi seiring dengan naiknya temperatur sintering bisa diakibatkan karena kualitas lapisan yang dihasilkan. Hal ini diakibatkan elektron-elektron yang bebas berpindah pada pita konduksi ZnO dan mempercepat konduktivitas ZnO. Dengan temperatur sintering yang meningkat, beberapa elektron dibebaskan dan meningkatkan konduktivitas ZnO.

Pengujian karakteristik sifat optik lapisan *bilayer* ZnO/TiO₂ dilakukan dengan menggunakan alat Spektrofotometer UV-Vis 1240 SA dalam rentang panjang

gelombang antara 200 nm hingga 800 nm. Data yang diperoleh dari pengujian ini adalah data mengenai nilai transmansi dan absorbansi yang kemudian diolah dan dianalisis untuk mendapatkan nilai celah pita energi dari masing-masing sampel lapisan. Analisis nilai celah pita energi ini memberikan informasi mengenai sifat optik ZnO/TiO₂ dalam kaitannya dengan perbedaan nilai molaritas/ konsentrasi ZnO.

Absorbsivitas molar adalah karakteristik suatu zat yang menginformasikan berapa banyak cahaya yang diserap oleh molekul zat tersebut pada panjang gelombang tertentu. Semakin besar nilai absorptivitas molar suatu zat maka semakin banyak cahaya yang diabsorpsi olehnya, atau dengan kata lain nilai serapnya semakin besar. Spektrum absorbansi UV-Vis lapisan tipis *bilayer* ZnO/TiO₂ dengan variasi konsentrasi larutan ZnO diberikan pada gambar 9.22.



Gambar 9.22 Spektrum absorpsi UV-Vis lapisan tipis bilayer ZnO/TiO₂ dengan variasi konsentrasi ZnO

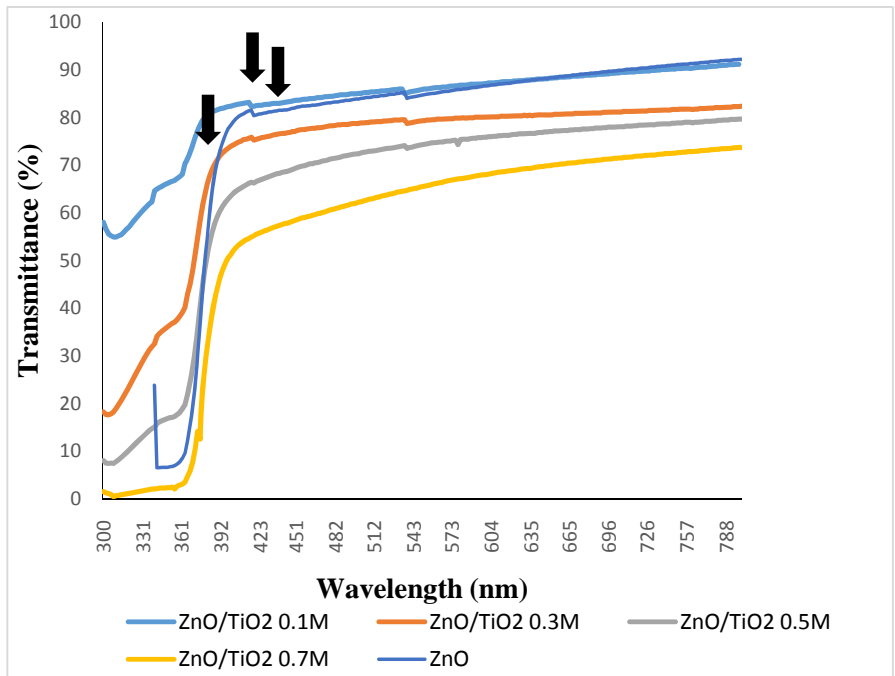
Secara umum nilai absorbansi untuk semua sampel menurun untuk panjang gelombang yang lebih tinggi, yang merupakan karakteristik penyerapan pada material semikonduktor ZnO maupun TiO₂. Semakin tebal lapisan maka nilai absorbansi akan semakin tinggi. Hal ini dikarenakan banyaknya atom-atom material yang terlibat dalam proses penyerapan berkas cahaya. Sehingga, nilai absorbansi pada panjang gelombang yang sama akan lebih tinggi untuk lapisan yang memiliki konsentrasi tinggi. Tabel 9.13 menunjukkan perubahan nilai absorbansi rata-rata lapisan ZnO dan ZnO/TiO₂ pada panjang gelombang 380-400 nm.

Tabel 9.13 Nilai absorbansi rata-rata lapisan tipis ZnO dan lapisan *bilayer* ZnO/TiO₂

Konsentrasi ZnO (M)	Panjang Gelombang (nm)	Absorbansi Rata- rata (%)
ZnO (<i>acuan</i>)	380-400	16,49
0,1	380-400	9,00
0,3	380-400	15,18
0,5	380-400	23,60
0,7	380-400	37,42

Konsentrasi ZnO yang besar menyebabkan terjadinya kenaikan nilai absorbansi. Transmittansi lapisan tipis *bilayer* ZnO/TiO₂ menggunakan spektrofotometer UV-Vis diberikan pada gambar 9.23. Secara umum, hasil pengujian sifat optik lapisan tipis *bilayer* ZnO/TiO₂ menunjukkan bahwa terjadi kenaikan transmittansi pada rentang panjang gelombang 380-400 nm. Rata-rata nilai transmittansi ZnO/TiO₂ lebih rendah jika dibandingkan dengan ZnO. Hal ini diduga karena pelapisan yang dilakukan dua kali untuk membentuk lapisan *bilayer* ZnO/TiO₂, sehingga lapisan permukaan lebih tebal jika dibandingkan lapisan ZnO yang hanya sekali pelapisan. Suatu

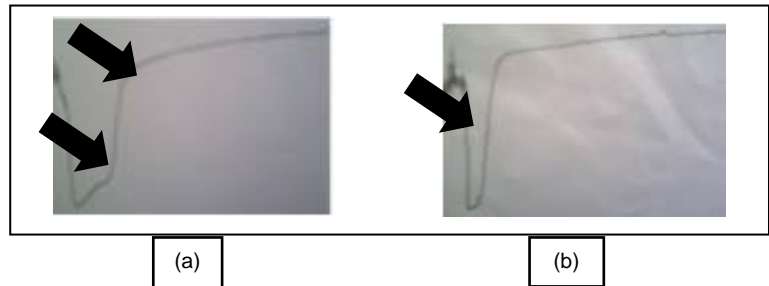
substrat tidak akan memiliki nilai transmitansi 100% karena menandakan bahwa substrat tersebut tidak terlapsi.



Gambar 9.23 Transmittansi UV-Vis lapisan tipis bilayer ZnO/TiO₂ dengan variasi konsentrasi ZnO

Gambar 9.23 menunjukkan adanya perubahan transmittansi yang cukup tajam pada rentang panjang gelombang 360-380 nm yang merupakan nilai daerah panjang gelombang *ultraviolet*. Peningkatan persen transmittansi yang tajam pada rentang panjang gelombang yang sempit sebagaimana ditunjukkan pada gambar 9.23 menunjukkan bahwa lapisan tipis disusun oleh material dengan stoikiometri kimia yang relatif homogen. Dari gambar 9.23 terlihat perbedaan pola spektrum transmittansi lapisan ZnO/TiO₂ jika dibandingkan dengan pola

spektrum lapisan ZnO. Pola spektrum lapisan ZnO hanya memiliki satu lembah yang menunjukkan celah pita energi dari material ZnO. Sedangkan pada lapisan ZnO/TiO₂ terdapat 2 lembah ('lekukan') yang cukup signifikan pada rentang panjang gelombang antara 360-400 nm.



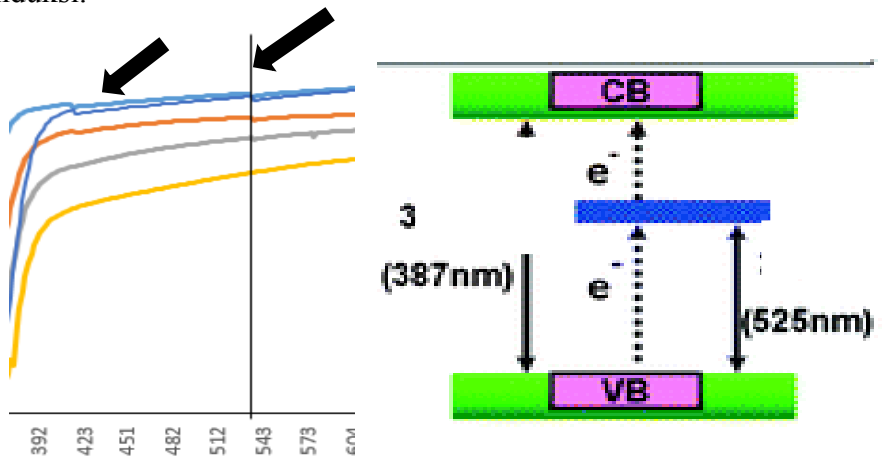
Gambar 9.24 Pola spektrum (a) lapisan *bilayer* ZnO/TiO₂ dan (b) lapisan ZnO

Gambar 9.24 memberikan penjelasan tentang perbedaan pola spektrum antara lapisan *single* ZnO dengan lapisan *bilayer* ZnO/TiO₂. Hal ini dapat diketahui bahwa dua lekukan ini adalah celah pita energi material ZnO dan TiO₂. Material ZnO memiliki celah pita energi 3,37 eV, sedangkan TiO₂ struktur anatase sebesar 3,2 eV (Arutanti dkk., 2009). Masing-masing celah pita energi berada pada rentang panjang gelombang antara 360-400 nm, di mana lekukan dengan panjang gelombang yang lebih tinggi milik TiO₂ sedangkan yang panjang gelombang yang lebih rendah milik ZnO.

Pada panjang gelombang 400 nm perubahan nilai transmitansi semakin stabil. Sinar *ultraviolet* memiliki nilai panjang gelombang antara 300-400 nm sehingga pada panjang gelombang tersebut, sinar *ultraviolet* yang dipancarkan akan sedikit dilewatkan oleh material. Cahaya dengan berbagai panjang gelombang (polikromatis) yang mengenai suatu material hanya akan diserap oleh material sesuai dengan energi dari masing-masing spektrum cahaya yang memiliki

karakteristik panjang gelombang yang berbeda-beda. Elektron valensi pada tiap atom memegang peranan penting dalam suatu struktur molekul material fotokatalis. Elektron-elektron yang dimiliki oleh suatu molekul dapat berpindah (eksitasi), berputar (rotasi) dan bergetar (vibrasi) jika dikenai suatu energi. Jika material menyerap cahaya tampak dan sinar *ultraviolet* maka akan terjadi perpindahan elektron dari keadaan dasar menuju ke keadaan tereksitasi. Perpindahan elektron ini disebut transisi elektronik.

Gambar 9.25 terlihat bahwa pada panjang gelombang sekitar 400 nm dan 540 nm terbentuk semacam *pick*. Hal tersebut muncul diakibatkan oleh sebab-sebab tertentu, salah satunya karena terjadi *trapping electron*. *Trapping electron* adalah peristiwa dimana sebagian energi foton diserap dan digunakan untuk memindahkan elektron-elektron *trapping* menuju ke pita konduksi.



Gambar 9.25 Peristiwa *trapping electron*

Pada panjang gelombang 400 nm nilai transmitansi paling tinggi didapatkan dari lapisan tipis dengan konsentrasi ZnO paling rendah yaitu 0,1 M dengan nilai transmitansi sekitar

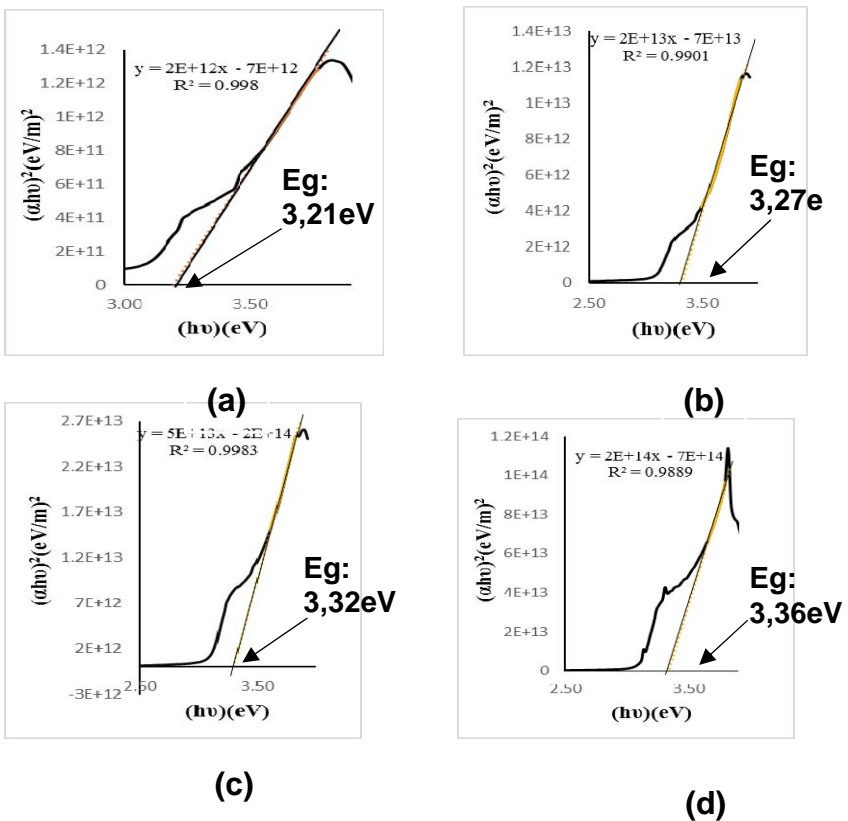
82,3%. Nilai minimum didapatkan dari lapisan tipis dengan molaritas ZnO sebesar 0,7 M yaitu sekitar 51,3%. Hal ini mengindikasikan bahwa konsentrasi larutan sangat berpengaruh dengan nilai transmitansi karena proses aglomerasi yang terbentuk. Aglomerasi mempengaruhi nilai transmitansi cahaya tampak sehingga akan mempengaruhi kemampuan perisai terhadap radiasi sinar *ultraviolet*. Penurunan kemampuan perisai *ultraviolet* terjadi karena peningkatan aglomerasi partikel. Semakin besar nilai konsentrasi menyebabkan aglomerasi yang terbentuk akan semakin besar sehingga lapisan akan terlihat semakin tidak transparan (tebal). Semakin tebal lapisan mengakibatkan semakin banyak molekul yang terlibat dalam penyerapan energi cahaya yang diberikan, sehingga semakin sedikit fraksi energi yang bisa dilewatkan. Hal ini yang menjadikan semakin kecil nilai transmitansinya (Timuda dkk., 2010). Dengan mengamati setiap sampel pada panjang gelombang 380 nm, secara umum pola transmitansi semakin menurun seiring bertambahnya nilai molaritas/ konsentrasi larutan ZnO. Perbedaan nilai transmitansi dari masing-masing sampel ditunjukkan pada Tabel 9.14.

Tabel 9.14 Nilai transmitansi lapisan tipis *bilayer* ZnO/TiO₂ dengan variasi konsentrasi ZnO

Konsentrasi ZnO (M)	Panjang Gelombang (nm)	Transmitansi (%)
0,1	380	79,5
0,3	380	64,4
0,5	380	48,8
0,7	380	28,4

Gambar 9.26 memperlihatkan hasil perhitungan nilai

celah pita energi lapisan ZnO/TiO₂, terlihat bahwa nilai celah pita energi bertambah seiring dengan bertambahnya molaritas ZnO. Hal ini kemungkinan disebabkan karena bertambahnya suplai konsentrasi pembawa muatan (*carrier*) Zn dari ZnO sebagai lapisan penyangga. Ada beberapa hal yang mempengaruhi nilai celah pita energi, antara lain: parameter preparasi, metode preparasi dan perlakuan *annealing* (Xu *et. al.*, 2013).



Gambar 9.26 Plot $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ lapisan tipis *bilayer* ZnO/TiO₂ dengan variasi konsentrasi ZnO (a) 0,1 M (b) 0,3 M (c) 0,5 M (d) 0,7 M

Tabel 9.15 Nilai celah pita energi

Konsentrasi ZnO (M)	Eg (eV)
0,1	3,21
0,3	3.27
0,5	3,32
0,9	3,36

Tabel 9.15 menunjukkan nilai – nilai celah pita energi masing – masing lapisan ZnO dengan berbagai konsentrasi. Dengan meningkatnya konsentrasi, meningkat pula celah pita energinya. Celah pita energi merupakan daerah terlarang untuk ditempati elektron yang terletak di antara pita valensi dan pita konduksi. Besar kecilnya nilai pita celah energi mempengaruhi sifat optik material semikonduktor karena berkaitan dengan energi foton untuk mengeksitasi elektron. Hasil pengukuran celah energi nanopartikel semikonduktor lain seperti Cerium Oxide (CeO_2) juga pernah dilakukan oleh Nurhasanah dkk (2012).

10.1 Uji Fotokatalis Pada Limbah Cair

Uji laboratorium dilakukan dengan mengambil sampel air limbah. Pada awalnya air berwarna hijau pekat. Selanjutnya sampel dimasukkan kedalam ember yang didalamnya telah disusun beberapa kaca yang sudah dilapiskan TiO_2 . Tujuannya adalah jika cahaya matahari mengenai lapisan titania akan terjadi proses fotodegradasi limbah. Setelah sampel air diberi sinar cahaya matahari selama 3-6 jam, terjadi perubahan yang cukup signifikan. Air yang semula berwarna keruh menjadi jernih. Hal ini mengindikasikan bahwa lapisan tipis TiO_2 yang berstruktur kristal anatase (101) telah berkontribusi dalam mendegradasi limbah, sehingga air menjadi lebih bersih.



Gambar 10.1 Uji fotokatalis lapisan tipis TiO_2 (kanan) dibawah radiasi sinar matahari menggunakan air limbah (kiri).

Reaksi fotokatalisis dilakukan terhadap air polder tawang (sampel air limbah). Reaksi fotokatalisis dilakukan dalam sebuah reaktor yang dilengkapi dengan lampu UV-C *Sankyo Denki G10T8* 10 Watt. Sinar UV-C mampu mengeksitasi elektron TiO_2 . Eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksilah yang pada akhirnya akan menghasilkan gugus radikal hidroksil ($^*\text{OH}$) yang merupakan oksidator kuat, sehingga mampu mengoksidasi senyawa organik. Radikal-radikal ini akan terus menerus terbentuk selama TiO_2 disinari

dengan sinar UV. Radikal tersebut akan menyerang polutan sehingga polutan yang ada pada air polder tawang tersebut akan terdegradasi.

Penyinaran dilakukan selama 24 jam dan 6 jam. Dari hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa material TiO_2 merupakan material fotokatalis yang dapat mereduksi polutan organik. Perubahan fisik sampel air ini dapat mengindikasikan keberhasilan proses penjernihan air.



Gambar 10.2. Air polder tawang (A) air polder tawang yang belum *treatment*, (B) air polder tawang dengan *treatment* lapisan tipis TiO_2 selama 24 jam, (C) air polder tawang dengan *treatment* lapisan tipis TiO_2 dan *water pump* selama 24 jam, (D) air polder tawang dengan *treatment* lapisan tipis TiO_2 dan disaring dengan *biofilter* selama 24 jam.

Dari gambar 22, dapat dilihat bahwa air polder tawang yang tadinya keruh berwarna kehijau-hijauan dapat berangsur-angsur menjadi jernih, selain itu sample air yang awalnya berbau setelah proses *treatment* air polder tawang tidak berbau lagi. Semakin lama waktu yang digunakan untuk proses *treatment* maka air akan semakin jernih. Hal ini disebabkan karena semakin lama foton yang diterima oleh material TiO_2 maka akan semakin banyak pula polutan yang terdegradasi.

Dari hasil yang ada air yang paling jernih adalah air yang melalui proses *treatment* dengan lapisan tipis TiO_2 dan *water pump* selama 24 jam. Penambahan oksigen pada proses

treatment terbukti mampu mempercepat proses penjernihan air pada air polder tawang. Secara umum penambahan udara dalam proses fotokatalis dapat meningkatkan persentase fotodegradasi. Semakin besar penambahan udara maka persentase fotodegradasinya pun semakin baik. Dimana udara yang mengandung oksigen berfungsi sebagai *electron scavenger* yang dapat mengurangi terjadinya rekombinasi yang cepat antara elektron dan *hole* juga keberadaan oksigen terlarut dalam air menjadi anion oksigen yang akan bereaksi dengan elektron untuk membentuk OH^* .

Sistem pengolah air limbah yang dirancang dan telah dibuat pada gambar 10.3 dan 10.5. Alat terdiri dari 2 pompa yang bertujuan untuk mengalirkan air kotor ke bak penampungan pertama, dan pompa kedua untuk mensirkulasikan air yang telah melewati biofilter untuk diolah melalui reaktor foto katalis TiO_2 yang diaktifasi dengan menggunakan lampu UV sebanyak 2 buah masing-masing dengan daya 10 W. Sistem memiliki 3 bak, yaitu air yang telah dikenakan material fotokatalis tahap I, II dan III. Air yang telah melewati tahap III, selanjutnya disirkulasikan melalui reaktor. Hasil-hasil pengolahan air telah diuji kandungan *Biological Oxygen Demand* (BOD) dan *Chemical Oxygen Demand* (COD) pada air hasil pengolahan ditunjukkan tabel 10.1.

Tabel 10.1 Hasil Uji BOD dan COD.

Parameter	Sampel Awal Air Limbah	Sinar Matahari	Sinar Matahari + TiO_2	Syarat Air Bersih
BOD (mg/l)	78,45	20,87	16,43	< 10
COD (mg/l)	85,60	50,26	48,08	20

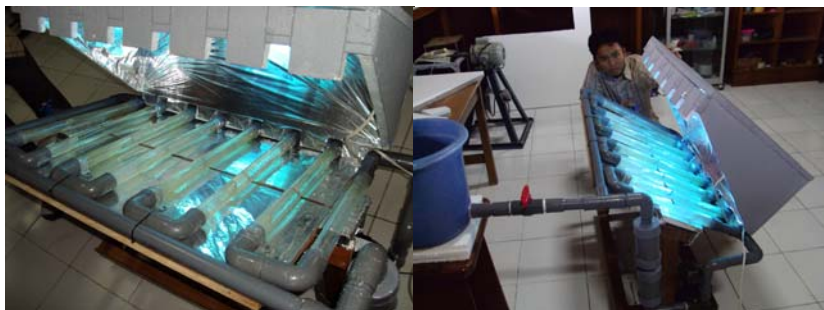


Gambar 10.3. Sistem Pengolah Air Limbah yang telah dirancang dan dibuat serta telah dicoba untuk diaplikasikan.

Tabel 10.1 memperlihatkan bahwa setelah melalui proses *treatment* air polder tawang mengalami penurunan kadar COD dan BOD. Dengan membandingkan nilai COD dan BOD, akan diketahui gambaran jumlah bahan organik persisten (sulit terurai) yang terkandung di dalamnya. Semakin turunnya kadar COD dan BOD maka tingkat pencemaran pada air polder tawang mengalami penurunan setelah melalui proses *treatment* dengan lapisan tipis TiO_2 . Hasil pendegradasian warna *methylene blue* (MB) juga diperoleh dengan menggunakan material TiO_2 (Wibowo dan Sutanto, 2013).



Gambar 10.4. Hasil Pengujian Material Fotokatalis untuk sampel air kotor (a) dan sampel air kontaminan zat pewarna (b) sebelum perlakuan dan setelah perlakuan selama 6 jam dibawah radiasi sinar matahari (c).



Gambar 10.5. Sistem pengolah air limbah, model aliran terkontrol. Pada gambar pipa kaca telah dilapisi material fotokatalis TiO_2 .

Pengaruh konsentrasi prekursor lapisan tipis ZnO

Pengujian reaksi fotokatalis ZnO dilakukan dengan air pewarna *Methylene blue* (MB) 10 ppm. Larutan pewarna MB 10 ppm dihasilkan dari 1 liter air dengan 1 mg bubuk MB. Reaksi dilakukan dalam wadah yang berisikan lapisan tipis ZnO 0,3 M, 0,5 M, 0,75 M, dan 0,9 M dengan pemberian larutan MB masing-masing 20 ml. Penyinaran dilakukan dalam reaktor yang berisi lampu UV dan dilakukan selama 5 jam. Semua dilakukan dalam perlakuan yang sama untuk mengetahui perbedaan kemampuan fotokatalis masing-masing lapisan tipis.

Dari hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa material ZnO mampu mereduksi polutan organik. Perubahan sampel air pewarna ini menjadi jernih menandakan keberhasilan proses fotokatalis yang ditunjukkan pada gambar 10.6.

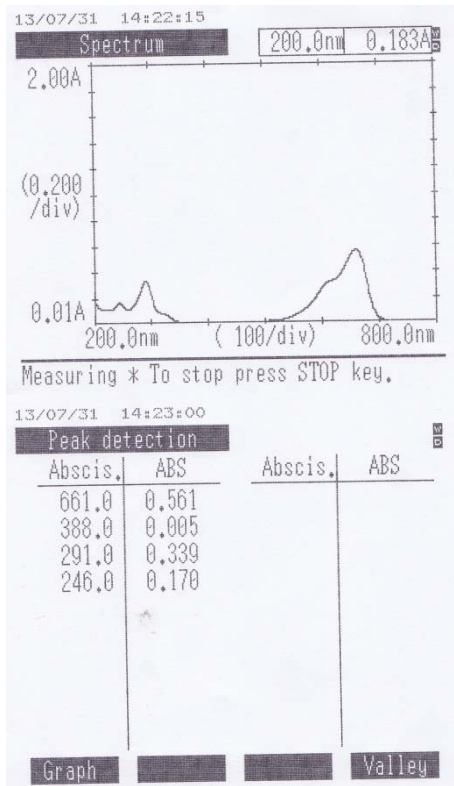


Gambar 10.6 Hasil pengujian fotokatalis selama 5 jam larutan MB (A) kontrol, (B) 0,3M, (C) 0,5M, (D) 0,75M, (E) 0,9M.

Gambar 10.6 menunjukkan hasil pengujian fotokatalis larutan MB selama 5 jam di dalam reaktor UV. Cahaya UV mampu mengeksitasi elektron dari lapisan ZnO. Eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi berhasil mengoksidasi senyawa organik. Proses eksitasi elektron akan terus berlangsung selama lapisan tipis ZnO disinari dengan lampu UV sehingga larutan MB akan memudar menjadi jernih.

Pengujian lanjutan dilakukan terhadap larutan MB yang

telah disinari dengan lampu UV dengan menguji nilai absorbansinya untuk mengetahui besarnya perubahan kejernihan larutan. Pengujian dilakukan dengan menggunakan spektroskopi UV-Vis 1240SA dan didapatkan nilai kontrol dari larutan MB pada panjang gelombang maksimal 661 nm ditunjukkan pada Gambar 10.7.



Gambar 10.7 Spektrum serapan (kiri) dan nilai absorpsi (kanan) larutan MB.

Nilai hasil spektrum awal pada panjang gelombang 661 nm dijadikan sebagai kontrol acuan dalam penentuan konsentrasi larutan MB. Hasil degradasi larutan MB, dapat diketahui nilai absorbansinya dan nilainya ditunjukkan pada tabel 10.2, terdapat pula nilai persentase degradasinya.

Tabel 10.2 Nilai absorpsi MB yang sudah diuji fotokatalis dengan lapisan tipis ZnO

Lapisan Tipis ZnO (M)	Absorbansi (a.u)	Persentase Degradasi warna MB (%)
kontrol	0,56	0
0,3	0,019	96,6
0,5	0,020	96,4
0,75	0,032	94,2
0,9	0,054	90,3

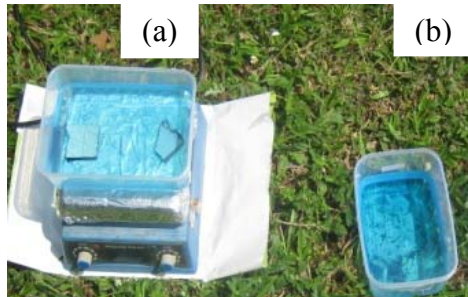
Dari Tabel 10.2 terlihat nilai absorbansi tertinggi pada larutan dengan lapisan tipis ZnO 0,9 M sebesar 0,54 , sedangkan nilai absorbansi paling kecil adalah pada larutan dengan lapisan tipis ZnO 0,3 M sebesar 0,19. Dari hasil nilai absorpsi bisa didapatkan persentase degradasi dari warna MB yaitu dengan menggunakan persamaan (3.1). Nilai persentase paling besar didapatkan dari lapisan tipis ZnO 0,3 M sebesar 96,6% dan yang paling kecil adalah lapisan tipis ZnO 0,9 M sebesar 90,3%.

Hasil ini menandakan bahwa lapisan tipis yang paling efektif adalah ZnO dengan konsentrasi 0,3 M. Uji karakterisasi sifat optik juga menunjukkan nilai Energi gap yang paling besar adalah lapisan tipis ZnO 0,3 M dengan nilai sebesar 3,15 eV (tabel 9.9) mendekati nilai referensi dari ZnO sebesar 3,2 eV.

Pengaruh pengadukan pada proses fotokatalisis

Pengujian reaksi fotokatalisis lain juga dilakukan terhadap air pewarna MB 10 ppm. Reaksi fotokatalisis dilakukan dalam sebuah wadah yang berisikan substrat kaca yang telah terdeposisi ZnO dengan pemberian larutan MB yang

kemudian disinari cahaya matahari. Penyinaran dilakukan selama 3 jam pada air pewarna MB, masing-masing berisi 50 ml pada wadah yang di bawahnya telah berisikan substrat kaca yang terdeposisi lapisan tipis ZnO dan disinari cahaya matahari. Setiap wadah diberikan perbedaan perlakuan yaitu dengan diaduk menggunakan pengaduk magnetik dan tanpa diaduk seperti terlihat pada gambar 10.7 yang merupakan proses pengujian kemampuan fotokatalis.



Gambar 10.7 MB 10 ppm dilapisi lapisan tipis ZnO (a) diaduk (b) tanpa diaduk.

Dari hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa material ZnO merupakan material fotokatalis yang dapat mereduksi polutan organik. Perubahan fisik sampel air pewarna ini menjadi jernih dan mengindikasikan keberhasilan proses pada fotokatalis.



Gambar 10.8 MB 10 ppm (A) tanpa *treatment*, (B) dilapisi

lapisan tipis ZnO dengan diaduk selama 3 jam, (C) dilapisi lapisan tipis ZnO dengan tanpa diaduk selama 3 jam (Sutanto *et. al.*, 2012).

Gambar 10.8 (A) merupakan MB 10 ppm tanpa *treatment*, (B) MB 10 ppm dengan *treatment* dilapisi lapisan tipis ZnO dan diaduk selama 3 jam, (C) MB 10 ppm dengan *treatment* dilapisi lapisan tipis ZnO serta tanpa diaduk selama 3 jam. Dapat dilihat dari hasil *treatment* bahwa MB 10 ppm dapat berangsur-angsur warnanya menjadi pudar. Dari hasil tersebut, sirkulasi air juga mempercepat proses degradasi MB. Hal ini dikarenakan kontak molekul MB dengan lapisan fotokatalis akan berlangsung menyeluruh larutan.

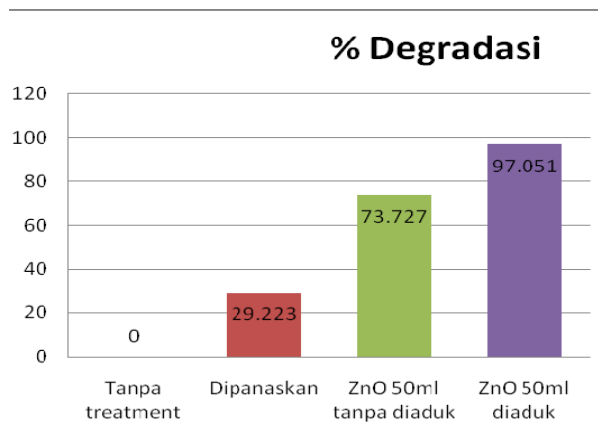
Hasil persentase degradasi pewarna MB yang diuji fotokatalis didapatkan pada nilai absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Pada tabel 10.3 menunjukkan nilai absorbansi MB yang diuji fotokatalis dengan berbagai variasi perlakuan.

Tabel 10.3 Nilai absorbansi *MB* yang terfotokatalis dengan lapisan tipis ZnO

Nama Perlakuan	Absorbansi
Tanpa <i>treatment</i>	0,746
tanpa lapisan tipis ZnO	0,528
ZnO tanpa diaduk	0,196
ZnO dengan diaduk	0,022

Nilai absorbansi larutan MB 10 ppm yang tertinggi pada tabel 10.3 yaitu larutan MB tanpa *treatment*. Sedangkan nilai absorbansi paling kecil yaitu larutan MB yang diuji fotokatalis dengan lapisan tipis ZnO dan dengan diaduk. Persentase degradasi warna MB berbanding terbalik dengan nilai

absorbansinya ditunjukkan pada gambar 10.9.



Gambar 10.9 Diagram batang perbandingan persentase degradasi warna pada larutan MB

Gambar 10.9 menunjukkan bahwa larutan MB yang diuji fotokatalis dengan lapisan tipis ZnO dengan diaduk, nilai persentase degradasinya paling tinggi dibandingkan dengan larutan MB dengan lapisan tipis ZnO tanpa diaduk. Hal ini dikarenakan proses pengadukan dapat mempercepat pendegradasian warna. Saat diaduk molekul-molekul pada larutan saling berinteraksi yang menyebabkan molekul pada bagian permukaan atas berpindah ke molekul bagian permukaan bawah, sehingga molekul-molekul pada larutan MB terfotokatalis secara merata.

Pengaruh temperatur sintering

Pada penelitian ini dilakukan pengujian reaksi fotokatalis dengan menggunakan air pewarna MB 10 ppm (*part per million*). Reaksi dilakukan dengan wadah yang berisikan lapisan tipis ZnO dengan variasi temperatur sintering 300°C, 400°C, 450°C dan 550°C dengan larutan MB masing-masing 20 ml. Penyinaran dilakukan dengan sumber cahaya UV dengan

panjang gelombang sekitar 380 nm selama 4 jam. Semua dilakukan dalam perlakuan yang sama untuk mengetahui perbedaan kemampuan fotokatalis masing-masing lapisan tipis.

Dari hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa lapisan tipis ZnO merupakan material fotokatalis yang mampu mereduksi cairan MB 10 ppm. Perubahan sampel air pewarna ini menjadi jernih menandakan keberhasilan proses fotokatalis yang ditunjukkan pada gambar 10.10.

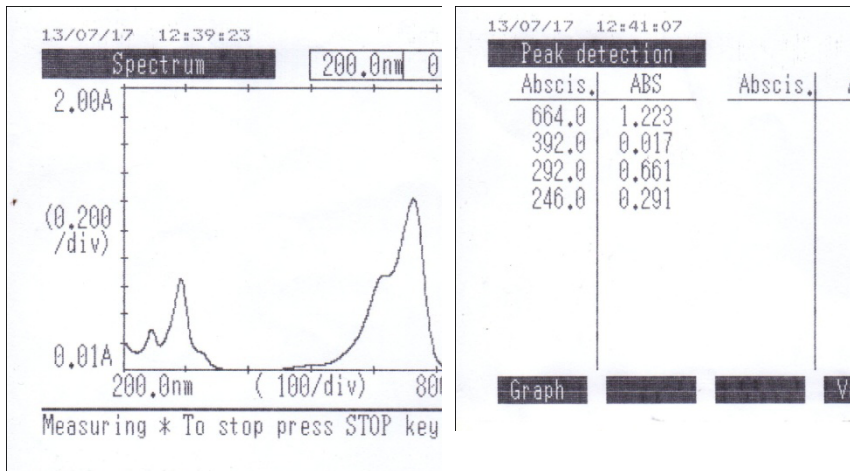


Gambar 10.15 Hasil fotokatalis selama 4 jam larutan MB 10ppm dengan variasi temperatur sintering

Gambar 10.10 menunjukkan hasil fotokatalis bahwa MB 10 ppm dapat terdegradasi lebih baik dengan adanya lapisan ZnO dalam reaktor UV. Gambar 10.10 dengan kode (a) MB 10 ppm tanpa perlakuan (b) larutan MB setelah terdegradasi oleh lapisan ZnO dengan temperatur sintering 300°C , (c) larutan MB setelah terdegradasi oleh lapisan ZnO dengan temperatur sintering 400°C , (d) larutan MB setelah terdegradasi oleh lapisan ZnO dengan temperatur sintering 450°C , (e) larutan MB setelah terdegradasi oleh lapisan ZnO dengan temperatur sintering 550°C (Efendi dan Sutanto, 2014).

Untuk mendapatkan data kuantitatif dilakukan juga pengukuran hasil degradasi warna dengan menggunakan spektrometer UV-Vis 1240SA. Hal ini digunakan untuk mengetahui hasil nilai absorbansi larutan MB yang telah disinari lampu UV dalam reaktor. Dalam pengujian ini didapatkan nilai

kontrol dari larutan MB pada panjang gelombang maksimal 664 nm dapat ditunjukkan pada gambar 10.11.



Gambar 10.11 Hasil spektrum absorbansi dan nilai absorpsi larutan MB

Pada analisis MB digunakan panjang gelombang 664 nm sebagai kontrol acuan dalam penentuan konsentrasi larutan MB. Hasil dari degradasi warna larutan MB yang terfotokatalis didapatkan nilai absorpsi dengan variasi temperatur sintering lapisan tipis ZnO dapat dilihat pada tabel 10.4.

Tabel 10.4 Nilai hasil absorpsi larutan MB yang sudah terfotokatalis dengan lapisan tipis ZnO.

Temperatur Sintering lapisan tipis ZnO (°C)	Absorbansi larutan MB (a.u)	Presentase Degradasi warna MB (%)
Kontrol	1.22	0
300	0,14	88,79
400	0,061	95,01
450	0,029	97,62
550	0,056	95,42

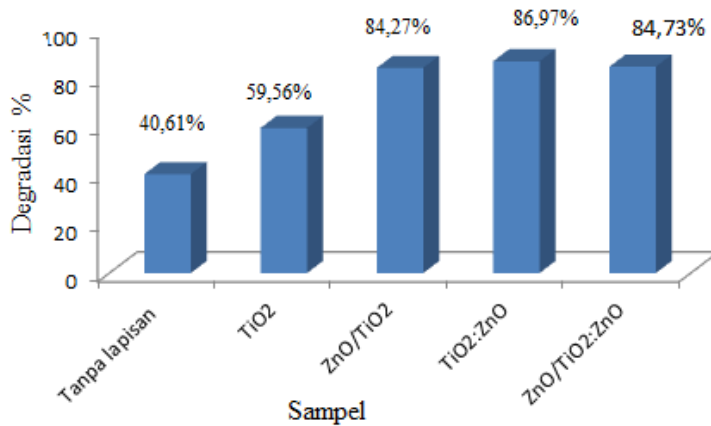
Dari tabel 10.4 terlihat nilai absorbansi tertinggi pada larutan MB oleh lapisan tipis ZnO temperatur sintering 300°C dengan nilai 0,14. Sedangkan nilai terendah absorpsi terdapat pada larutan MB oleh lapisan tipis ZnO temperatur sintering 450°C dengan nilai 0,029. Dari semua hasil absorbansi bisa didapatkan presentase degradasi warna larutan MB dengan nilai paling besar didapatkan oleh lapisan tipis ZnO dengan temperatur sintering 450°C sebesar 97,62% dan yang paling kecil oleh lapisan tipis ZnO dengan temperatur sintering 300°C sebesar 88,79 %.

Hal ini menandakan bahwa lapisan tipis ZnO dengan temperatur sintering 450°C paling efektif untuk proses fotokatalis. Dalam uji karakterisasi sifat optik juga menunjukkan nilai celah pita energi yang paling besar adalah lapisan tipis ZnO dengan temperatur sintering 450°C dengan nilai sebesar 3,03 eV.

Pengaruh Komposit lapisan tipis TiO₂/ZnO

Pengujian fotodegradasi zat warna MB 10 ppm dilakukan untuk mengetahui kemampuan aktivitas fotokatalis

lapisan TiO_2 dan $\text{TiO}_2:\text{ZnO}$ yang dideposisikan di atas substrat kaca dan lapisan penyangga ZnO . Fotodegradasi MB dilakukan menggunakan sinar matahari selama 4 Jam. Gambar 10.12 menunjukkan grafik degradasi pada masing-masing sampel. Hasil yang diperoleh dari penelitian menunjukkan bahwa lapisan tipis TiO_2 dan $\text{TiO}_2:\text{ZnO}$ yang dideposisikan di atas substrat kaca dan lapisan penyangga ZnO memiliki kemampuan fotodegradasi (mereduksi) polutan organik berupa zat warna.



Gambar 10.12 Degradasi lapisan tipis TiO_2 dan $\text{TiO}_2:\text{ZnO}$ yang dideposisikan di atas substrat kaca dan di atas lapisan penyangga ZnO untuk MB selama 4 jam.

Kenaikan degradasi tertinggi di peroleh untuk lapisan tipis $\text{TiO}_2:\text{ZnO}$ yang dideposisikan di atas substrat kaca. Namun tidak terlalu berbeda dengan yang dideposisikan di atas lapisan penyangga ZnO . Dilain pihak, degradasi lapisan tipis TiO_2 bertambah tajam jika dideposisikan di atas lapisan penyangga. Hasil tersebut mengindikasikan bahwa lapisan penyangga ZnO memiliki pengaruh yang besar terhadap aktivitas fotokatalis TiO_2 , namun tidak memberikan pengaruh yang besar untuk

lapisan tipis TiO₂:ZnO. Hal itu terjadi karena penyempitan celah pita energi. Hal ini dikarenakan penurunan celah pita energi dapat mengurangi energi minimum yang diperlukan untuk eksitasi elektron (Firdaus *et. al.*, 2012) sehingga lebih banyak rentang energi yang dapat digunakan untuk menghasilkan pasangan elektron dan *hole*.

Meskipun TiO₂ dan ZnO memiliki celah pita yang hampir sama, tetapi penggunaan kombinasi keduanya dapat memodifikasi proses migrasi elektron dan *hole*. Pita valensi dari TiO₂ terdiri atas orbital *s* dan di pita konduksi terdiri orbital *d*, yang mengakibatkan elektron di pita konduksi cenderung mudah untuk berekombinasi kembali. Kombinasi dengan ZnO akan mengurangi tingkat rekombinasi karena pita valensi dari ZnO terdiri atas orbital *d* sedangkan di pita konduksi terdiri atas orbital *sp*. Ketika lapisan tipis TiO₂ dengan lapisan penyangga ZnO diradiasi oleh cahaya, tidak hanya TiO₂ yang terlibat dalam proses fotokatalis, tetapi juga ZnO.

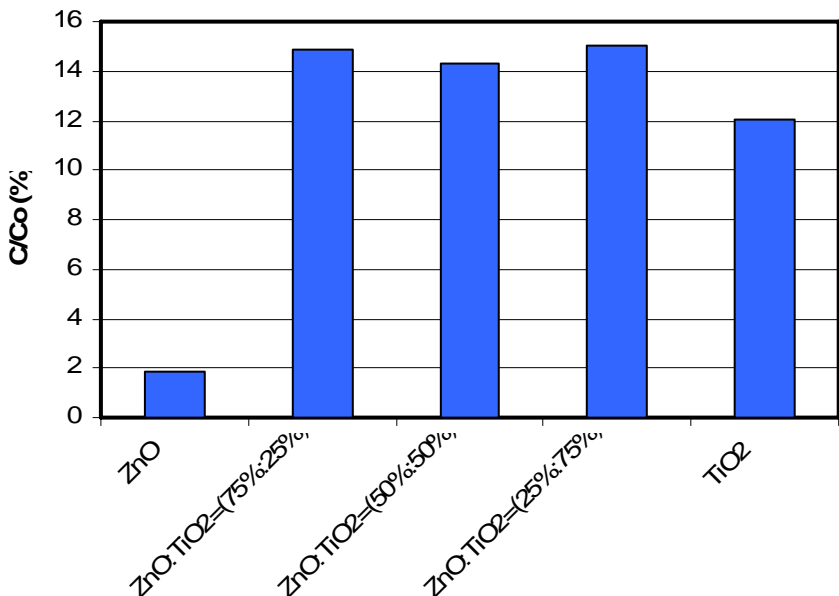
Peningkatan degradasi pada lapisan tipis TiO₂ yang dideposisikan di atas lapisan penyangga ZnO disebabkan adanya perbedaan mikrostruktur. Lapisan tipis TiO₂ yang dideposisikan di atas lapisan penyangga ZnO memiliki mikrostruktur yang lebih baik dari pada lapisan tipis TiO₂ yang dideposisikan di atas substrat kaca. Dilain pihak, mikrostruktur lapisan tipis TiO₂:ZnO tidak memiliki perbedaan yang besar ketika dideposisikan di atas substrat kaca maupun di atas lapisan penyangga ZnO, sehingga tidak memberikan pengaruh terhadap degradasinya.

Pengujian reaksi fotokatalis nano komposit ZnO:TiO₂ dilakukan dengan air pewarna MB 10 ppm. Reaksi dilakukan dalam wadah yang berisikan lapisan tipis nano komposit ZnO:TiO₂ pada berbagai perbandingan volume larutan 0,5 M dengan pemberian larutan MB masing-masing 50 ml. Penyinaran dilakukan dibawah sinar matahari langsung dan

dilakukan selama 2 jam.

Larutan MB yang terdegradasi selanjutnya diuji absorbansinya pada gelombang 663 nm (hasil uji spektrum larutan kontrol MB 10 ppm) dengan mengukur nilai absorbansi larutan sampel (setelah perlakuan foto aktivitas ZnO:TiO₂). Penentuan persentase degradasi menggunakan persamaan (3.1). Hasil pengujian fotodegradasi dengan sinar matahari ditunjukkan gambar 10.13.

Degradasi MB Dengan Nano Komposit ZnO:TiO₂

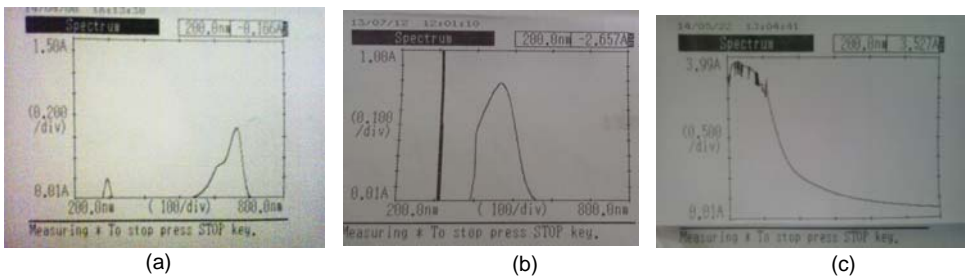


Gambar 10.13 Uji foto aktivitas nano komposit ZnO:TiO₂ dalam degradasi pewarna MB 10 ppm di bawah iradiasi sinar matahari langsung selama 2 jam.

Dari hasil pengujian fotokatalisis nano komposit yang telah dibuat dalam bentuk lapisan tipis menunjukkan bahwa kemampuan degradasi lebih efektif dilakukan dibawah sinar

matahari. Penambahan komposit TiO_2 pada ZnO menurunkan kemampuan fotodegradasinya. Selain itu, kemampuan fotodegradasi foto katalis ZnO lebih tinggi dari pada TiO_2 .

Pengujian fotodegradasi dilakukan untuk mengetahui kemampuan aktivitas dari fotokatalis lapisan ZnO/TiO_2 terhadap zat warna MB 10 ppm (*part per million*), *methyl orange* (MO) 10 ppm dan limbah pewarna batik.



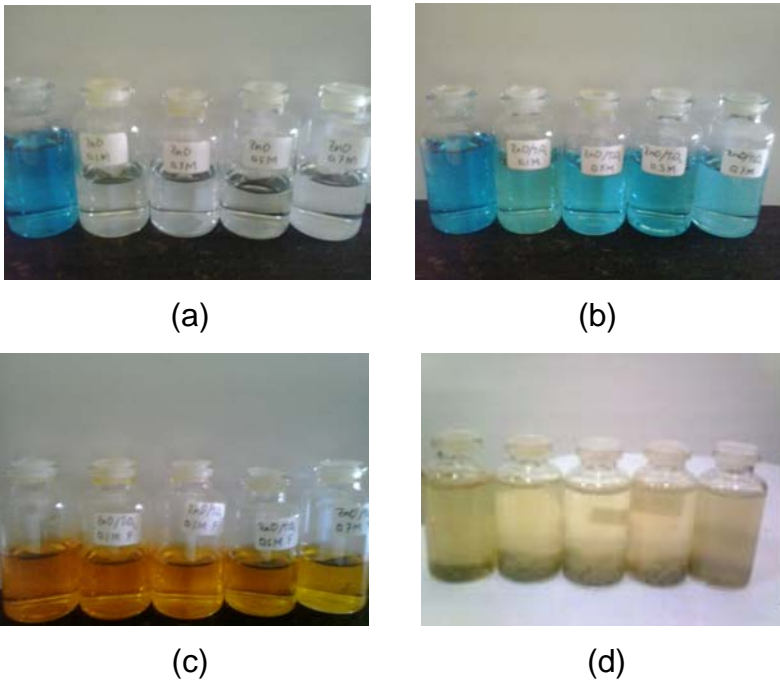
Gambar 10.14 (a) Spektrum serap MB (b) Spektrum serapan *methyl orange* (c) Spektrum serap pewarna batik.

Panjang gelombang untuk MB sebesar 664 nm dan MO sebesar 463 nm. Panjang gelombang tersebut merupakan panjang gelombang dengan penyerapan tertinggi dari larutan zat warna yang bersangkutan. Masing-masing panjang gelombang dijadikan kontrol untuk menentukan konsentrasi awal setiap larutan zat warna.

Reaksi fotokatalis dilakukan dalam sebuah wadah yang berisikan lapisan *bilayer* ZnO/TiO_2 dengan variasi konsentrasi ZnO 0,1 M, 0,3 M, 0,5 M dan 0,7 M dengan pemberian larutan zat warna masing-masing 40 ml. Sumber cahaya untuk MB ada dua, yaitu sinar matahari dan lampu UV. Hal ini dilakukan untuk mengukur tingkat kecepatan degradasi dan menentukan sampel lapisan ZnO/TiO_2 yang paling efektif dalam proses fotodegradasi (Aditya dan Sutanto, 2014).

Hasil yang diperoleh dari penelitian menunjukkan bahwa

lapisan tipis *bilayer* ZnO/TiO₂ memiliki kemampuan fotokatalis untuk mendegradasi (mereduksi) polutan organik berupa zat warna. Kemampuan fotokatalis ini dapat dilihat dari perubahan warna dan konsentrasi ppm akhir sampel larutan zat warna. Perubahan warna menunjukkan bahwa warna sampel larutan yang awalnya pekat menjadi pudar setelah dilakukan penyinaran. Gambar 10.38 memperlihatkan hasil akhir proses fotodegradasi berupa perubahan warna sampel larutan zat warna MB, MO dan pewarna batik. Keterangan kode: 1) larutan kontrol, 2) 0,1 M, 3) 0,3 M, 4) 0,5 M dan 5) 0,7 M.



Gambar 10.15 Hasil pengujian fotodegradasi (a) MB penyinaran di bawah sinar matahari, (b) MB penyinaran di bawah lampu UV, (c) MO penyinaran di bawah lampu UV, (d) pewarna batik penyinaran di bawah sinar matahari.

Dalam sistem fotokatalitik, induksi cahaya yang mengakibatkan reaksi atau transformasi molekular terjadi pada permukaan katalis. Matahari dan lampu UV sebagai sumber cahaya memiliki kemampuan untuk mengeksitasi elektron jika memenuhi syarat $h\nu > E_g$. Elektron (e^-) sebagai pembawa muatan negatif dan *hole* (h^+) sebagai pembawa muatan positif berperan dalam proses fotokatalis pada material semikonduktor. Eksitasi elektron dari pita valensi menuju pita konduksi menghasilkan pasangan elektron-*hole*. Pasangan elektron-*hole* berdifusi keluar menuju permukaan material fotokatalis.

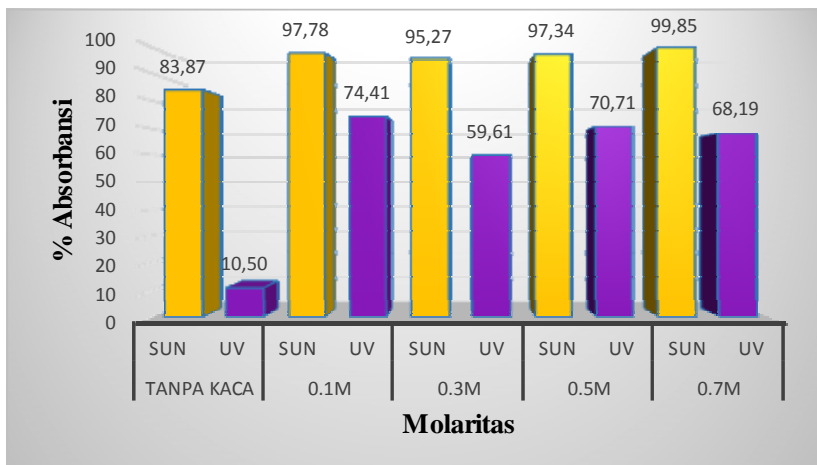
Proses fotokatalis yang terjadi pada lapisan *bilayer* ZnO/TiO₂ melibatkan dua material semikonduktor. Permukaan TiO₂ dan ZnO yang terpapar sumber cahaya langsung, mengakibatkan elektron pada permukaan material tereksitasi menuju pita konduksi. Hal ini akan menghasilkan elektron bebas yang larut dalam air dan bereaksi dengan molekul oksigen (O₂) di dalam air membentuk ion superoksida (O₂⁻) sedangkan *hole* pada pita valensi akan bereaksi memecah molekul air (H₂O) membentuk radikal hidroksil (OH⁻). Peristiwa ini dikenal dengan proses oksidasi-reduksi (redoks). Peristiwa redoks ini akan terus berlangsung dan memproduksi ion-ion radikal bebas selama dilakukan penyinaran terhadap material fotokatalis. Ion-ion radikal bebas ini bekerja dalam pemecahan ikatan kimia zat warna (Sutanto dkk., 2013).

Kemampuan material fotokatalis dalam memecahkan ikatan kimia suatu polutan sangat bergantung kepada jumlah ion-ion radikal bebas yang dapat diproduksi. Efektifitas fotodegradasi sangat ditentukan oleh kemampuan material fotokatalis dalam memanfaatkan panjang gelombang sumber cahaya (polikromatik). Tidak semua panjang gelombang sumber cahaya polikromatik dapat diserap oleh material fotokatalis, karena setiap material fotokatalis memiliki celah pita energi berbeda-beda. Hal ini yang menentukan efektifitas fotodegradasi

suatu material fotokatalis.

Dalam penelitian ini, dilakukan penggabungan material ZnO dan TiO₂ diharapkan akan menghasilkan material dengan kinerja unggul. Selain itu, setiap material mampu memproduksi ion-ion radikal bebas, sehingga jumlahnya akan semakin banyak jika dibandingkan satu material. Dengan semakin banyaknya ion-ion radikal bebas yang diproduksi maka dapat meningkatkan kecepatan (efektifitas) fotokatalisis material ini.

Intensitas sumber cahaya menjadi hal penting untuk mengetahui seberapa efektif tingkat fotodegradasi terhadap polutan karena material fotokatalis peka (sensitif) terhadap panjang gelombang tertentu. Gambar 10.16 memperlihatkan tingkat efektifitas fotodegradasi material fotokatalis terhadap MB untuk penyinaran di bawah sinar matahari dan lampu UV.

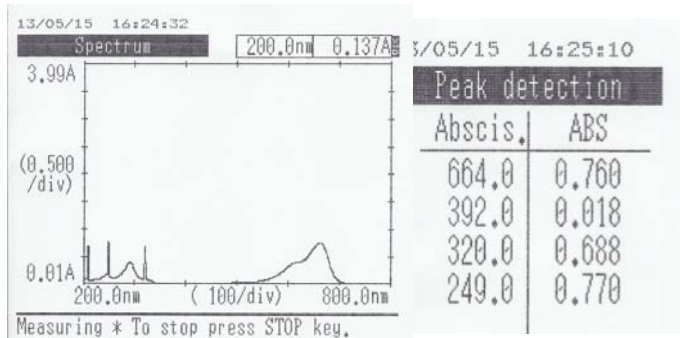


Gambar 10.16 Tingkat kecepatan fotodegradasi lapisan *bilayer* ZnO/TiO₂ terhadap zat warna MB.

Pengaruh penambahan perak (Ag)

Pada penelitian ini pengujian fotodegradasi dilakukan untuk mengetahui kemampuan aktivitas dari fotokatalis ZnO:Ag terhadap zat warna MB 10 ppm (*part per million*). Konsentrasi

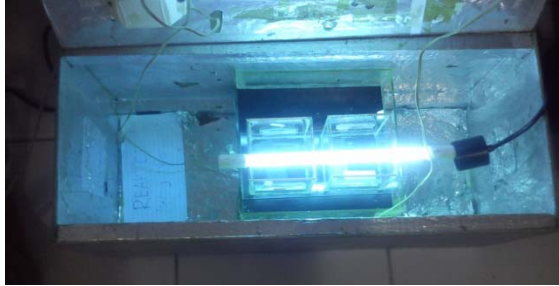
(ppm) zat warna *MB* yang digunakan adalah 10 ppm dengan panjang gelombang maksimum 664 nm yang diperoleh dari spektra serapan UV-Vis 1240SA pada gambar 10.17.



Gambar 10.17 (a) Spektra serapan UV-Vis 1240SA zat warna MB (b) Nilai absorbansi zat warna MB.

Panjang gelombang 664 nm dijadikan sebagai acuan dalam penentuan konsentrasi zat warna MB karena termasuk panjang gelombang cahaya tampak. Nilai absorbansi cahaya yang diterima akan sebanding dengan konsentrasi larutan di dalam kuvet.

Reaksi fotokatalis dilakukan dalam sebuah reaktor yang di dalamnya terdapat wadah berisikan substrat kaca yang telah terdeposisi sampel reaktan dengan pemberian larutan zat warna MB 10 ppm, kemudian disinari cahaya dari lampu UV. Penyinaran dilakukan selama 6 jam pada larutan zat warna MB 10 ppm, masing-masing bervolume 30 ml. Pengujian fotodegradasi zat warna MB 10 ppm ditunjukkan pada gambar 10.18.



Gambar 10.18 Reaktor pengujian fotodegradasi zat warna MB.

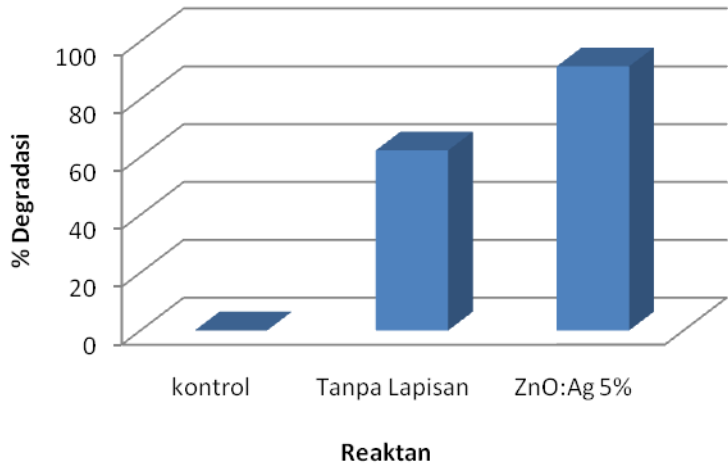
Hasil yang diperoleh dari penelitian menunjukkan bahwa lapisan ZnO:Ag merupakan material fotokatalis yang mampu mendegradasi zat warna MB, ini terlihat dari perubahan fisik dari zat warna MB yang awalnya berwarna biru menjadi bening (ditunjukkan oleh gambar 10.19).



Gambar 10.19 Hasil pengujian fotodegradasi zat warna MB 6 jam (a) kontrol, (b) Penyinaran UV tanpa ZnO:Ag, (c) Penyinaran UV dengan ZnO:Ag 5%.

Gambar 10.19 memperlihatkan degradasi zat warna MB selama 6 jam. Dapat dilihat dari hasil uji fotodegradasi, bahwa MB 10 ppm dapat terdegradasi lebih baik dengan adanya lapisan ZnO:Ag.

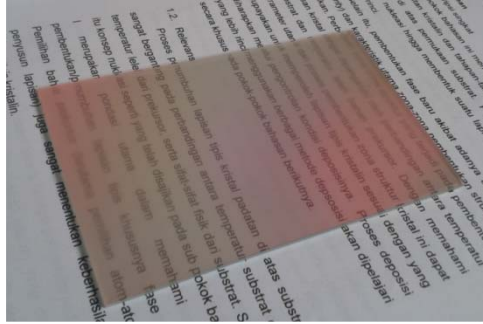
Persamaan (3.1) digunakan untuk menentukan persentase degradasi. Hasil perhitungannya bisa dilihat pada gambar 10.20.



Gambar 10.20 Persentase degradasi konsentrasi zat warna MB pada fotodegradasi selama 6 jam.

Terlihat bahwa dengan adanya penambahan lapisan ZnO:Ag membuat persentase degradasi zat warna MB semakin meningkat yakni sebesar 91,37%. Nilai persentase degradasi ini lebih besar dibandingkan persentase degradasi MB yang tidak diberi lapisan ZnO:Ag yakni 62,28% dengan penyinaran UV yang sama selama 6 jam.

Material ZnO:Ag dengan konsentrasi mol Ag sebesar 4% telah dilapiskan pada substrat kaca menggunakan metode *thermal spray coating*. Pelapisan dilakukan pada suhu deposisi 250 °C dan aneling pada suhu 450 °C. Lapisan yang terbentuk pada Gambar 10.21 secara kualitatif memiliki karakteristik warna merah tua. Terbentuknya lapisan yang berwarna merah ini menunjukkan bahwa pembentukkan AgO/Ag₂O lebih dominan dibandingkan dengan ZnO.



Gambar 10.21 Lapisan ZnO:Ag 4% pada suhu deposisi 250°C sebelum annealing.

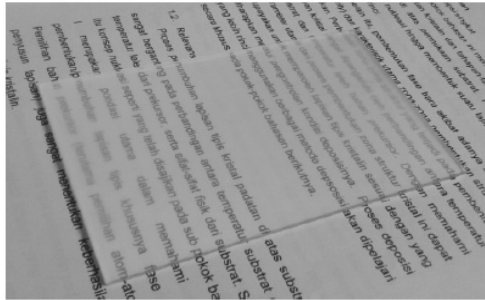
Warna lapisan tampak memiliki gradasi warna merah-coklat-hitam. Gradasi ini secara kualitatif menunjukkan seberapa banyak AgO/Ag₂O yang terbentuk pada lapisan. Hal itu dapat dikonfirmasi berdasarkan gambar 10.22. Hubungan antara gradasi warna dengan persentase % perak oksida yang terbentuk dapat menjadi ukuran kualitatif mengenai fasa lapisan yang terbentuk. Semakin berwarna ke-coklat-merah-hitam maka pembentukan perak oksida semakin mendominasi lapisan, sedangkan semakin berwarna putih menunjukkan partikel logam Ag yang lebih mendominasi lapisan.



Gambar 10.22 Hubungan antara gradasi warna dengan % silver oxide yang terbentuk (http://www.job-stiftung.de/video/silver_oxide.mp4).

Lapisan yang terbentuk pada suhu deposisi 250 °C tersebut diberi perlakuan *annealing* pada suhu 450 °C selama 60 menit. Perlakuan itu menghasilkan perubahan warna lapisan yang ditunjukkan pada gambar 19.23. Lapisan tersebut berubah menjadi lapisan yang berwarna putih kusam. Perubahan warna

ini menunjukkan bahwa oksigen pada AgO/Ag₂O telah terlepas dan meninggalkan partikel Ag di lapisan ZnO. Fasa yang sebelumnya didominasi perak oksida menjadi fase yang lebih didominasi ZnO:Ag.



Gambar 10.23 Lapisan ZnO:Ag 4% pada suhu deposisi 250°C sesudah anealing 450°C

10.2 Pengujian Fotodegradasi Bakteri *Escherichia Coli* (*E. coli*)

Pemaparan lapisan ZnO:Ag dalam air persemaian bakteri *E. coli* dilakukan untuk mengetahui kemampuan fotokatalitik lapisan dalam mereduksi jumlah bakteri. Kemampuan fotokatalis lapisan ZnO:Ag dalam mendegradasi bakteri ditentukan dengan pengujian menggunakan analisis *Total Plate Counter* (TPC). Sampel hasil pemaparan ditunjukkan pada gambar 10.24. Hasil pengujian air persemaian bakteri tersebut diuji menggunakan analisis TPC agar dapat diketahui jumlah bakteri *E. coli* yang masih tersisa terhadap lama pemaparan. Nilai jumlah bakteri *E.coli* ditunjukkan pada tabel 10.5 (Adyono *et. al.*, 2015).



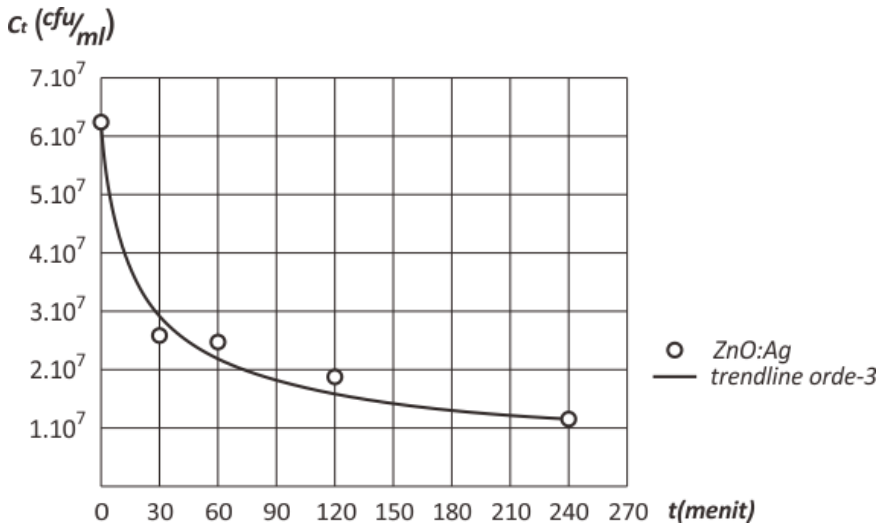


Gambar 10.24 Pengujian pemaparan dengan matahari dan hasil pemaparan selama pengujian.

Tabel 10.5 Data degradasi bakteri sampel yang menggunakan ZnO:Ag

No	Kode Sampel	Waktu (menit)	TPC (jml/ml)	Degradasi (%)
1	A	0	$6,23 \cdot 10^7$	0,00
2	B1	30	$2,56 \cdot 10^7$	58,91
3	B2	60	$2,45 \cdot 10^7$	60,67
4	B3	120	$1,85 \cdot 10^7$	70,30
5	B4	240	$1,12 \cdot 10^7$	82,02

Hasil pengujian fotodegradasi bakteri menunjukkan adanya penurunan jumlah bakteri *E.coli*. Grafik hubungan jumlah bakteri terhadap waktu pemaparan dibawah matahari pada sampel yang menggunakan lapisan ZnO:Ag ditunjukkan pada gambar 10.25. Nilai degradasi sampel bakteri selama 4 jam pemaparan menunjukkan persentase mencapai 82,02%. Penurunan jumlah bakteri tersebut sesuai dengan dasar teori bahwa radikal hidroksil yang dihasilkan ZnO dapat merusak membran *E. coli* sehingga dapat membunuh sel-sel bakteri (Wang *et. al.*, 2012) dan dengan penambahan Ag yang juga bertindak sebagai kontak anti-bakteri, dapat membantu dalam merusak membran sel, protein, DNA, dan organ intraseluler lainnya seperti sistem respirasinya (Kim *et. al.*, 2011).



Gambar 10.25 Grafik hubungan jumlah bakteri terhadap waktu pemaparan.

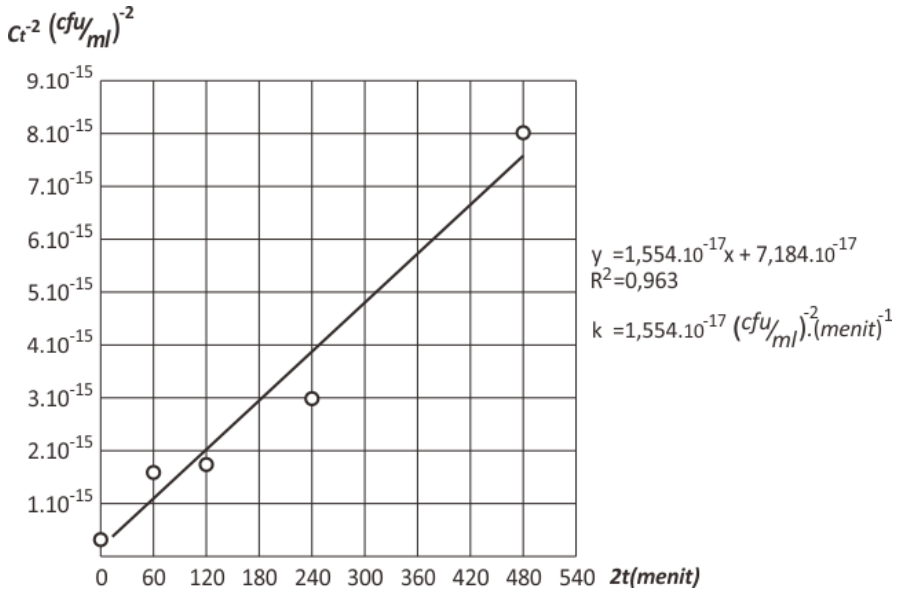
Laju degradasi bakteri dianalisis menggunakan persamaan (10.1) yang merupakan persamaan reaksi orde-3. Persamaan reaksi tersebut dapat diintegrasikan kedua ruasnya sehingga didapatkan bentuk linier yang dituliskan pada persamaan (10.2). Nilai C_t adalah jumlah bakteri terhadap waktu, sedangkan t adalah waktu pemaparan. Persamaan linier tersebut dapat diplotkan dengan hubungan antara $(1/C_t^2)$ terhadap $2t$ untuk mendapatkan nilai k yaitu laju fotodegradasi degradasi bakteri. Grafik hubungan $(1/C_t^2)$ terhadap $2t$ ditunjukkan pada gambar 10.26. Menggunakan metode analisis linier diperoleh nilai laju fotodegradasi pada sampel yang menggunakan ZnO:Ag sebesar $1,554 \times 10^{-17} \text{ (cfu/ml)}^{-2}(\text{menit})^{-1}$.

$$-\frac{dC}{dt} = kC^3 \quad (10.1)$$

$$\frac{dC}{C^3} = -kdt \quad (10.2)$$

$$\int_{C_0}^{C_t} \frac{dC}{C^3} = -k \int_0^t dt \quad (10.3)$$

$$\frac{1}{C_t^2} = -2kt + \frac{1}{C_0^2} \quad (10.4)$$



Gambar 10.26 Grafik hubungan $(1/C_t^2)$ terhadap $2t$ pada sampel yang menggunakan ZnO:Ag

Air terkontaminasi E. coli dibuat di laboratorium Biologi Fakultas MIPA Universitas Diponegoro. Hasil pengujian dimaksudkan untuk mengetahui kemampuan aktivitas fotokatalisis lapisan tipis ZnO yang telah dihasilkan. Hasil pengujian (gambar 10.27) menunjukkan bahwa penggunaan katalis ZnO dengan radiasi sinar matahari langsung pada air terkontaminasi bakteri E. coli telah mampu didegradasi hingga 100%. Dari hasil ini menunjukkan bahwa bakteri E. coli sampel awal (4.3×10^3 bakteri) dapat seluruhnya mati/hilang akibat mekanisme fotodegradasi lapisan ZnO. Gambar 10.27 menunjukkan bahwa bintik-bintik merah menunjukkan adanya koloni bakteri E. coli.



Gambar 10.27. Hasil pengujian TPC bakteri e-Colli dari sampel air limbah (kiri) dan setelah menggunakan foto katalis ZnO hasil penelitian (kanan).

Kemampuan fotokatalitik lapisan ZnO dan ZnO/Ag dalam mendegradasi keberadaan bakteri dapat diketahui dengan pengujian menggunakan *Total Plate Counter* (TPC). TPC merupakan pemeriksaan kuantitatif total bakteri. Pemeriksaan ini digunakan untuk memberikan gambaran tentang populasi bakteri di dalam suatu media. Dalam penelitian ini, telah dilakukan irradiasi lapisan ZnO tanpa doping dan ZnO/Ag dalam air persemaian bakteri *E. coli* dengan tujuan untuk mengetahui kemampuan fotokatalitik dari ZnO dan ZnO/Ag dalam mereduksi jumlah bakteri *E.coli*. Lama waktu yang dibutuhkan untuk irradiasi adalah 4 jam dengan bantuan sinar matahari sebagai sumber irradiasi. Gambar berikut merupakan hasil gambar air persemaian bakteri setelah irradiasi selama 4 jam.



Gambar 10.28. Hasil dari irradiasi terhadap lapisan tipis ZnO dan ZnO/Ag dalam air persemaian bakteri *E.coli* selama 4 jam.

Gambar 10.28. menunjukkan warna air persemaian bakteri *E.coli* setelah di berikan treatment dengan ZnO dan ZnO/Ag menjadi lebih keruh. Hal ini disebabkan karena sisa-sisa bakteri *E.coli* yang telah terdekomposisi karena proses fotokatalisis.

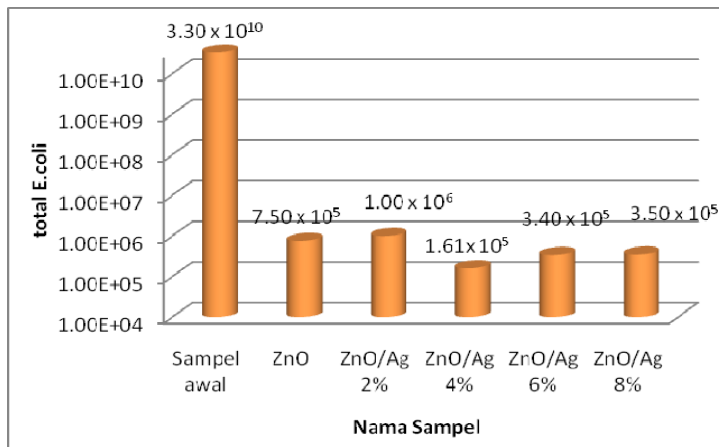
Hasil pengujian air bakteri kemudian diuji dengan TPC agar dapat diketahui jumlah total bakteri *E.coli* yang masih tersisa setelah diberikan perlakuan dengan irradiasi terhadap lapisan tipis ZnO dan ZnO/Ag. Dari hasil TPC didapatkan juga prosentase degradasi jumlah bakteri *E. coli*. Berikut tabel 10.6 yang menunjukkan total bakteri *E. coli* dan prosentase degradasinya.

Table 10.6 Total *E. coli* dan prosentase degradasi setelah irradiasi terhadap sampel selama 4 jam

Nama Sampel	total <i>E. coli</i> / ml	% Degradasi
Sampel awal	3.30×10^{10}	0
ZnO	7.50×10^5	99.9977
ZnO/Ag 2%	1.00×10^6	99.9970
ZnO/Ag 4%	1.61×10^5	99.9995

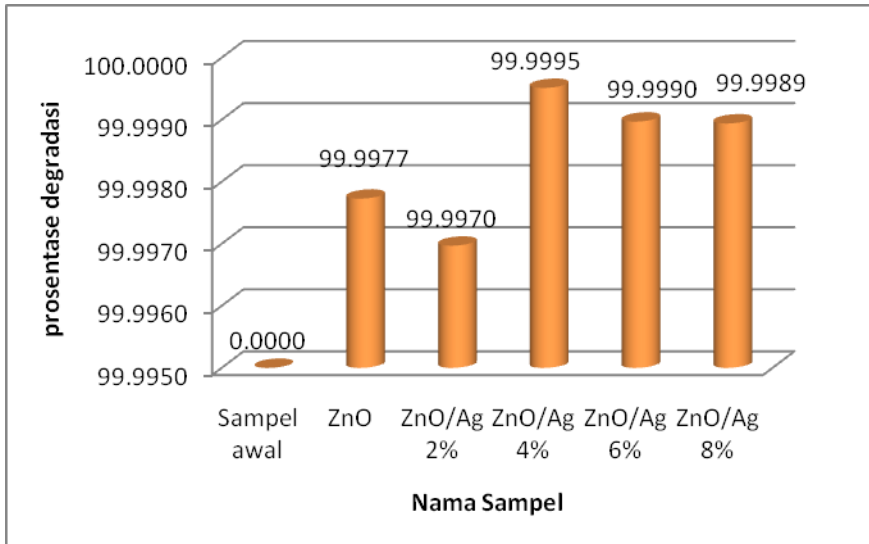
ZnO/Ag 6%	3.40×10^5	99.9990
ZnO/Ag 8%	3.50×10^5	99.9989

Dari tabel 10.6 dapat diketahui hasil pengujian dari jumlah total bakteri *E.coli* sampel awal sebesar $3,3 \times 10^{10}$. Dari tabel dapat terlihat terjadi penurunan jumlah bakteri setelah diberikan perlakuan dengan irradiasi sinar matahari terhadap lapisan tipis ZnO dan ZnO/Ag. Hasil data yang diperoleh dapat diketahui bahwa dengan penambahan doping Ag sebesar 4%, 6%, dan 8% pada ZnO memiliki kemampuan mendegradasi yang lebih baik daripada ZnO tanpa doping. Hal ini dikarenakan dopan Ag pada ZnO memiliki sifat antibakteri sehingga dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik dari ZnO. Dari tabel 10.6 doping Ag terbaik yaitu sebesar 4% yang mampu mendegradasi keberadaan bakteri *E.coli* hampir sempurna yakni 99,9995%, dengan penurunan jumlah bakteri yang semula berjumlah $3,3 \times 10^{10}$ menurun hingga $1,61 \times 10^5$. Sehingga dari data TPC dapat dibuat grafik jumlah bakteri *E.coli* pada gambar berikut:



Gambar 10.29 Grafik total *E.coli* setelah irradiasi sampel selama 4 jam.

Besarnya kenaikan prosentase degradasi bakteri *E.coli* oleh ZnO dan ZnO/Ag ditunjukkan gambar sebagai berikut:



Gambar 10.30 Grafik prosentase degradasi *E.coli* setelah irradiasi sampel selama 4 jam.

Gambar 10.30 memperlihatkan persentase degradasi bakteri *E. coli* dalam sampel air selama selang waktu 4 jam. Pada gambar terlihat lapisan tipis ZnO memiliki kemampuan lebih baik dibandingkan dengan lapisan ZnO/Ag 2% dalam mereduksi jumlah bakteri ditunjukkan dengan prosentase ZnO yang lebih besar dari ZnO/Ag 2%. Namun dengan doping >2%, yaitu 4% 6% dan 8% mampu mereduksi lebih baik dari ZnO. Untuk lebih jelasnya, prosentase kemampuan ZnO doping Ag 4%, 6% dan 8% yang terlihat pada gambar 5.20 mampu mereduksi bakteri *E.coli* dengan prosentase yang lebih tinggi dibandingkan dengan ZnO.

Namun, pada gambar 10.30 menunjukkan ZnO tanpa doping memiliki aktivitas fotokatalitik yang cukup baik yang terbukti mampu mendegradasi keberadaan bakteri *E.coli* sebesar 99,9977%. Hal ini dikarenakan ZnO merupakan bahan

semikonduktor yang juga bersifat *antibacterial* yang dapat merusak membran dari sel mikroorganisme. Hal ini diperkuat dengan penelitian yang telah dilakukan Wang *et. al.* (2012) bahwa ZnO dapat merusak membran sel bakteri dengan hidrogen peroksida yang dihasilkan ZnO atau kedekatan antara ZnO dan permukaan bakteri.

Dengan adanya penambahan Ag pada ZnO sebesar 4%, 6% dan 8% membuat aktivitas fotokatalitiknya menjadi lebih baik jika dibandingkan dengan ZnO tanpa doping (gambar 10.29 dan 10.30). Penambahan doping Ag dapat menurunkan energi celah pita pada ZnO yang semula memiliki energi gap sebesar 3,3 eV menjadi 3,1 eV. Penurunan energi celah pita terjadi seiring dengan penambahan konsentrasi Ag yang didoping pada ZnO. Perak diperkirakan memiliki celah pita energi sekitar 1,2-1,46 eV sehingga menyebabkan terbentuknya suatu celah tambahan yang berdampak pada adanya penurunan lebar celah pita untuk terjadinya eksitasi elektron.

Eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi yang dihasilkan oleh ZnO akan menghasilkan pasangan elektron-*hole*, elektron pada pita konduksi akan mengikat oksigen yang membentuk radikal anion ($\cdot\text{O}_2^-$) dan *hole* pada pita valensi akan membentuk radikal hidroksil ($\cdot\text{OH}$), radikal anion dan hidroksil tersebut akan bereaksi dengan zat organik disekitarnya. Namun pasangan elektron dan *hole* tersebut akan cepat berekombinasi kembali yang menyebabkan menurunnya aktivitas fotokatalitik ZnO. Dengan adanya celah pita tambahan yang dihasilkan Ag di antara ZnO menyebabkan elektron yang berada pada pita konduksi terjebak, sebelum elektron tersebut berekombinasi kembali (Arsana *et. al.*, 2012). Elektron yang terjebak tersebut akan dapat bereaksi kembali dengan senyawa-senyawa disekitarnya. Sehingga adanya doping Ag dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik dari ZnO (Sutanto *et.al.*, 2013).

Sifat ZnO dan Ag yang sama-sama bertindak sebagai agen *antibacterial* mengindikasikan ZnO/Ag 4%, 6%, dan 8% memiliki kemampuan fotokatalitik lebih baik dari ZnO. Dengan adanya doping Ag mampu membantu fungsi dari ZnO yang juga bersifat *antibacterial* dalam mendegradasi keberadaan bakteri *E.coli* dengan merusak membran dari sel bakteri. Aktivitas *antibacterial* pada bakteri *E.coli* juga tergantung pada konsentrasi Ag yang didoping pada ZnO. Hal ini sesuai dengan penelitian Kim *et. al.* (2007) bahwa konsentrasi dari Ag berkaitan erat dengan pembentukan lubang-lubang pada dinding sel bakteri. Besarnya konsentrasi Ag yang terakumulasi pada membran bakteri menyebabkan meningkatnya permeabilitas membran dari mikroorganisme, sehingga mengakibatkan pembentukan lubang-lubang pada dinding sel bakteri semakin meningkat yang berakibat kebocoran (lisis) dan berujung pada kematian sel. Hasil ini menjadi dasar pemanfaatan untuk membasmi bakteri pembusuk pada hasil tanaman dan telah dicoba pada jagung. Hasilnya jagung bisa awet dan bertahan lama dengan memanfaatkan lapisan tipis ZnO (Hidayanto dkk, 2013).

Selain konsentrasi Ag, antioksidan radikal bebas yang mungkin berasal dari permukaan Ag juga terkait erat dengan kematian dari sel bakteri sehingga mampu meningkatkan aktifitas fotokatalitik dari ZnO dengan menambah jumlah antioksidan radikal bebas yang dihasilkan. Hal ini diperkuat dengan penelitian yang dilakukan oleh Kim *et. al.* (2011) yang menunjukkan efek antibakteri dan antivirus yang baik dari Ag dengan menghasilkan spesies oksigen reaktif seperti superoksida anion (O_2^-), radikal hidroksil ($\cdot OH$) dan singlet oksigen (1O_2) yang dapat merusak tidak hanya membran sel saja, melainkan juga merusak protein, DNA, dan organ intraseluler lainnya seperti sistem respirasinya.

Namun berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan

jumlah bakteri yang terdegradasi tidak linier seiring dengan meningkatnya konsentrasi Ag yang ditambahkan pada ZnO. Terlihat pada table 10.6 ZnO dengan doping Ag 2% memiliki kemampuan prosentase degradasi lebih kecil dibandingkan ZnO. Hal ini mungkin tidak berdasarkan besarnya konsentrasi, namun dikarenakan morfologi permukaan dalam aktivitas fotokatalitik. Pada ZnO/Ag 2% memiliki morfologi permukaan yang hampir seluruhnya tertutup bulir tanpa adanya *ganglia*. Sedangkan morfologi permukaan ZnO yang berbentuk *ganglia* dapat berpartisipasi lebih efektif dalam mendegradasi polutan yang menempel pada permukaan katalis. Hal ini sesuai yang telah dilaporkan oleh Kaneva *et. al.* (2014) bahwa struktur film *ganglia* menjadi lebih kompak dengan kristalinitas lebih baik dan jumlah titik kecacatan yang lebih besar, maka laju rekombinasi pembawa muatan yang dihasilkan berkurang dan mereka berpartisipasi lebih efektif dalam degradasi polutan di permukaan katalis.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa ZnO doping Ag 4% memiliki kemampuan paling baik dalam mendegradasi bakteri *E.coli*. Hal ini dikarenakan kemampuan fotokatalitik dari ZnO dengan ditambahkan Ag yang membantu menghasilkan jumlah antioksidan radikal bebas dalam membunuh bakteri. Selain itu, dikarenakan permukaan yang dimiliki ZnO/Ag 4% yang memiliki struktur *ganglia* dengan bulir-bulir Ag yang menambah kekasaran permukaan sehingga membuat aktivitas fotokatalitiknya meningkat. Peningkatan kekasaran akan menghasilkan luas permukaan yang lebih besar. Luas permukaan yang besar memiliki aktivitas fotokatalis yang lebih baik, dengan permukaan yang luas mengakibatkan semakin banyak kekosongan oksigen sehingga meningkatkan difusi antara molekul organik ataupun anorganik dengan katalis (Chang *et. al.*, 2013). Nilai kekasaran permukaan ZnO/Ag 4% yang besar akan mengakibatkan difusi antara membran sel

bakteri *E.coli* dengan permukaan katalis semakin banyak, sehingga proses lisis pada bakteri pun meningkat yang berakibat menurunnya jumlah bakteri *E.coli* dari sampel awal.

Masih tingginya jumlah bakteri yang terkandung dalam air setelah dilakukan proses fotodegradasi dengan ZnO dan ZnO/Ag belum dapat digunakan sebagai standar air bersih yang layak digunakan. Hal ini dikarenakan jumlah bakteri dalam air yang telah di *treatment* masih berada dalam kisaran 10^5 dan jumlah ini masih jauh dari standar baku mutu air bersih yang telah ditetapkan oleh PERMENKES RI No: 416/MENKES/PER/IX/1990 Tanggal 3 September 1990 bahwa kehadiran total koliform dalam air bersih memiliki kadar maksimum sebanyak 50 tiap 100 ml air untuk air bukan perpipaan dan 10 tiap 100 ml air untuk air perpipaan. Sehingga diperlukan *treatment* lebih dalam untuk mendegradasi air yang tercemar polutan organik sehingga layak digunakan sebagai air bersih.

DAFTAR PUSTAKA

- Aditya, H.Y., dan Sutanto, H., 2014, *Analisis Sifat Optik Lapisan Tipis Bilayer ZnO/TiO₂ yang Dideposisikan Menggunakan Metode Sol-Gel Spray Coating dan Aplikasinya Sebagai Fotodegradasi Zat Warna*, Youngster Physics Journal, ISSN : 2303-7371, Vol. 3, No. 3, hal. 223-230.
- Adyono, N., Sutanto, H., dan Nurhasanah, I., 2015, *Studi Pengaplikasian Efek Fotokatalis dari Lapisan ZnO:Ag Terhadap Degradasi Bakteri E. coli*, Youngster Physics Journal, ISSN : 2302-7371, Vol. 4, No. 3, Hal. 249-256.
- Ambacher, O., Majewski, J., Miskys, C., Link, A., Hermann, M., Eickhoff, M., Stutzmann, M., Bernardini, F., Fiorentini, V., Tilak, V., Schaff, B. Dan Eastman, L.F., 2002, *Pyroelectric properties of Al(In)GaN/GaN hetero and quantum well structures*. Journal of Physics: Condensed Matter, 14, 3399.
- Amornpitoksuk, P., Suwanboon, S., Sangkanu, S., Sukhoom, A., Muensit, N., Baltrusaitis, J., 2012, *Synthesis, Characterization, Photocatalytic and Antibacterial Activities of Ag-Doped ZnO Powders Modified with A Diblock Copolymer*, vol. 219 hal. 158-164.
- Arsana, P., Bubpa, C., Sang-Aroon, W., 2012, *Photocatalytic Activity under Solar Irradiation of Silver and Copper Doped Zincoxide: Photodeposition Versus Liquid Impregnation Methods*, J. Applied Science 12 (17), 1809-1816.
- Arsyad, M Natsir, 2001, *Kamus Kimia Arti dan Penjelasan Ilmiah*, Jakarta: PT Gramedia Pustaka Utama.
- Bagnall, D.M., Chen, Y.F., Zhu, Z., Yao, T., Shen, M.Y. dan Goto, T., 1998, *High Temperature Excitonic Stimulated*

Semikonduktor Fotokatalis Seng Oksida dan Titania: Sintesis, Deposisi dan Aplikasi | 2015

- Emission From ZnO Epitaxial Layers*, Applied Physics Letters, 73, 1038.
- Bates, C.H., White, W.B. dan Roy, R., 1962, *New High-Pressure Polymorph of Zinc Oxide*, Science, 137, 993.
- Benedix, R., Dehn, F., Quaas, J., Orgass M., 2000, Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Building Materials, LANCER no. 5.
- Bundesmann, C., Schmidt-Grund, R. dan Schubert, M., 2008, *Far-infrared to vacuum-ultra-violet optical properties of ZnO: phonons, plasmons, dielectric constants, refractive indices, band to band transitions, dan excitons*, in *Transparent Conductive Zinc Oxide*, Springer Series in Materials Science, Vol. 104 (eds K. Ellmer, A. Klein dan B. Rech). Springer: Berlin.
- Callister, William D, 2007, *Materials Science and engineering an Introduction*, John Wiley and Sons.
- Carp, O., Haisman, C.L., dan Reller, A., 2004, *Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide*, Progress in Solid State Chemistry vol. 32 hal. 33-177.
- Chang, J.C, Hsu, M.H., Weng, Y.C., Tsay, C.Y, Lin, C.K., 2013, *Hierarchical ZnO Nanorod-Array Films with Enhanced Photocatalytic Performance*, Journal of Thin Solid Films, 528, 167-174.
- Cullity, B. D., 1978, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd. ed., Addison-Wesley, Reading. MA.
- Dadgar, A., Oleynik, N., Forster, D., Deiter, S., Witek, H., Blasing, J., Bertram, F., Krtschil, A., Diez, A., Christen, J. Dan Krost, A., 2004, *A two-step metal organic vapor phase epitaxy growth method for high-quality ZnO on GaN/Al₂O₃ (0 0 0 1)*, Journal of Crystal Growth, 267, 140.
- Day, R.A. dan Underwood, A.L., 2002, *Analisis Kimia Kuantitatif*. Alih bahasa Pudjatmaka, A.H., Erlangga,

- Jakarta, hal. 390-392.
- Desgreniers, S., 1998, *High-density phases of ZnO: structural and compressive parameters*, Physical Review B: Condensed Matter, 58, 14102.
- Diebold, U., 2002, *The Surface Science of Titanium Dioxide*, New Orleans: Surface Science Report 48, 53-229.
- Efendi, N. H., dan Sutanto, H., 2014, *Pengaruh Temperatur Sintering Terhadap Sifat Optik Lapisan Zinc Oxide (ZnO) yang Dideposisikan Diatas Substrat Kaca dan Aplikasinya untuk Mendegradasi Pewarna Methylene Blue*, Youngster Physics Journal, ISSN : 2302-7371, Vol. 3, No. 2, Hal. 135-142.
- Fatimah dan Karna, W., 2005, *Sintesis TiO₂/Zeolit Sebagai Fotokatalis Pada Pengolahan Limbah Cair Industri Tapioka Secara Adsorpsi-Fotodegradasi*, Jogjakarta: TEKNOIN, Vol. 10, No. 4, Desember 2005, 257-267.
- Arutanti, O., Abdullah, M., Khairurrijal, dan Mahfudz, H., 2009, *Penjernihan Air Dari Pencemar Organik dengan Proses Fotokatalis pada Permukaan Titanium Dioksida (TiO₂)*, Jurnal Nanosains dan Nanoteknologi Edisi khusus, ISSN 1979-088V.
- Firdaus, C.M., Rizam M.S.B.S., Rusop M., dan Hidayah S.R., 2012, *Characterization of ZnO dan ZnO:TiO₂ Thin Films Prepared by Sol-Gel Spray-Spin Coating Technique*. Procedia Engineering 41, 1367-1373.
- Fujishima A. dan Honda K., 1972, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", *Nature*, 1972, 238, pp. 37-8.
- Gorla, C.R., Emanetoglu, N.W., Liang, S., Mayo, W.E. dan Lu, Y.J., 1999, *Structural, Optical, and Surface Acoustic Wave Properties of Epitaxial ZnO Films Grown on (0112) Sapphire by Metalorganic Chemical Vapor Deposition*, Journal of Applied Physics, 85, 2595.

- Gu, Y.Z., Lu, H.L., Geng, Y., Ye, Z.Y., Zhang, Y., Sun, Q.Q., Ding, S.J., Zhang, D.W., 2013, *Optical dan Microstructural Properties of ZnO/TiO₂ Nanolaminates Prepared by Atomic Layer Deposition*, *Nanoscale Research Letters* 2013 8:107.
- Habibi, M. H, dan Reza, S., 2013, *Nanostructure Silver-Doped Zinc Oxide Films Coating on Glass Prepared by Sol–Gel dan Photochemical Deposition Process: Application for Removal of Mercaptan*, *Journal of Industrial dan Engineering Chemistry*, 19, 161–165.
- Hidayanto, E., Sutanto, H., Firdausi, K.S., dan Arifin, Z., 2013, *Pembuatan Lapisan Fotokatalis Zinc Oxide (ZnO) dengan Teknik Spray Coating dan Aplikasinya pada Pengereng Jagung*, *Berkala Fisika*, ISSN : 1410-9662, Vol. 16, No. 4, hal 119-124.
- Jaffe, J.E. dan Hess, A.C., 1993, *Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure*, *Physical Review B: Condensed Matter*, 248, 7903.
- Jaffe, J.E., Snyder, J.A., Lin, Z. dan Hess, A.C., 2000, *LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO*, *Physical Review B: Condensed Matter*, 62, 1660.
- Jain, Sagar, P., Mehra R. M., 2007, *Changes of Structural, Optical dan Electrical Properties of Sol-Gel Derived ZnO Films With Their Thickness*, *Materials Science Poland*, Vol. 25.No. 1.
- Kaneva, N., Bojinova, A., Papazova, K., dan Dimitrov, D., *Effect of Substrate on Photocatalytic Efficiency of ZnO Film for Malachite Green Degradation*, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 49, 2, 149-156.
- Karzel, H., Potzel, W., Köfferlein, M., Schiessl, W., Steiner, M., Hiller, U., Kalvius, G.M., Mitchell, D.W., Das, T.P., Blaha, P., Schwarz, K. dan Pasternak, M.P, 1996,

- Lattice-Dynamics and Hyperfine Interactions In ZnO and Znse at High External Pressures*, Physical Review B: Condensed Matter, 53, 11425.
- Kasuga, M. dan Ogawa, S., 1983, *Electronic Properties of Vapor-Grown Heteroepitaxial ZnO Film on Sapphire*, Japanese Journal of Applied Physics, 22, 794.
- Khopkar, S.M., 2002, *Konsep Dasar Kimia Analitik, Terjemahan Basic Concept of Analytical Chemistry*, Penerbit Universitas Indonesia, Jakarta
- Kim, J.S., Kuk, E., Yu, K.N., Kim, J.H., Park, S.J., Lee, H.J., Kim, S.H., Park, Y.K., Park, Y.H., Hwang, C.Y, Kim, Y.K., Lee, Y.S., Jeong, D.H., dan Cho, M.H., 2007, *Antimicrobial Effects of Silver Nanoparticles*, Science-Direct Nanomedicine : Nanotechnology, Biology, and Medicine 3, 95-101.
- Kim, S.H., Lee, H.S., Ryu, D.S., Choi, S.J., dan Lee, D.S., 2011, *Antibacterial Activity of Silver-Nanoparticles Against Staphylococcus aureus and Eschericia coli*, Korean J. Microbiol. Biotechnol, Vol. 39, No. 1, 77-85.
- Kirchner, C., Gruber, T., Reuss, F., Thonke, K., Waag, A., Giessen, C. Dan Heuken, M., 2003, *MOVPE growth of ZnO using various oxygen precursors*, Journal of Crystal Growth, 248, 20.
- Kittel, Charles., 1996, *Introduction to Solid State Physics 7th Edition*, John Wiley and Sons, Inc.,: New York.
- Liu, Y., Gorla, C.R., Liang, S., Emanetoglu, N., Lu, Y., Shen, H. dan Wraback, M., 2000, *Ultraviolet Detectors Based on Epitaxial ZnO Films Grown by MOCVD*, Journal of Electronic Materials, 29, 69.
- Look, D.C., 2001, *Recent Advances in ZnO Materials and Devices*, Materials Science dan Engineering: B, 80, 381.
- Ma, Y., Du, G.T., Yang, S.R., Li, Z.T., Zhao, B.J., Yang, X.T., Yang, T.P., Zhang, Y.T. dan Liu, D.L., 2004, *Control of*

- conductivity type in undoped ZnO thin films grown by metalorganic vapor phase epitaxy*, Journal of Applied Physics, 95, 6268.
- Morkoc, H. dan Özgür, Ü., 2009, *Zinc Oxide : Fundamentals, Materials and Device Technology*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA : Weinheim.
- Ningsih, T.S., 2012, *Sintesis dan Karakterisasi Fotokatalisis Ni²⁺ - ZnO Berbasis Zeolit Alam*. Skripsi, Fakultas Teknik. Universitas Indonesia.
- Nurhasanah, I., Efendi, A.F., Sutanto, H., dan Priyono, 2015, *Growth and UV Absorption of 5 mol% Zn-doped CeO₂ Nanoparticle Synthesized with A Simple Precipitation Process*, Materials Science Forum Vol. 827, hal. 62-66.
- Nursanti, I., Muhlisin, Z., Sutanto, H., dan Nurhasanah, I., 2011, *Struktur Nanokristal CeO₂ yang Disintesis Menggunakan Metode Presipitasi dengan Variasi Lama Waktu Kalsinasi*, Berkala Fisika, ISSN: 1410-9662, Vol. 14, No. 4, hal. 115-122.
- Nurhasanah, I., Sutanto, H., dan Futikhaningtyas, R., 2014, *Optical Properties of Zn-doped CeO₂ Nanoparticles as Function of Zn Content*, Advanced Materials Research, Vol. 869, hal. 108-111.
- Nurhasanah, I., Sutanto, H., Muhlisin, Z., Nurdianik, A.A.S. dan Nursanti, I., 2012, *Sintesis Nanopartikel Cerium Oxide Menggunakan Metode Presipitasi dan Sifat Optiknya*, Berkala Fisika, ISSN : 1410-9662, Vol. 15, No. 2, hal 41-48.
- Ogata, K., Kawanishi, T., Maejima, K., Sakurai, K., Fujita, S.Z. dan Fujita, S.G., 2002, *ZnO Growth Using Homoepitaxial Technique On Sapphire And Si Substrates By Metalorganic Vapor Phase Epitaxy*, Journal of Crystal Growth, 237, 553.
- Ogata, K., Maejima, K., Fujita, S.Z. dan Fujita, S.G., 2001, *ZnO*

- growth toward optical devices by MOVPE using N₂O*, Journal of Electronic Materials, 30, 659.
- Oleynik, N., Adam, M., Krtschil, A., Blasing, J., Dadgar, A., Bertram, F., Forster, D., Diez, A., Greiling, A., Seip, M., Christen, J. dan Krost, A., 2003, *Metalorganic chemical vapor phase deposition of ZnO with different O-precursors*, Journal of Crystal Growth, 248, 14.
- Packard, J.R., Campbell, D.A. dan Tait, W.C., 1967, *Evidence for Indirect Annihilation of Free Excitons in II-VI Semiconductor Lasers*, Journal of Applied Physics, 38, 5255.
- Park, W.I., An, S.-J., Yi, G.-C. dan Jang, H.M., 2001, *Metalorganic vapor phase epitaxial growth of high-quality ZnO films on Al₂O₃(00-1)*, Journal of Materials Research, 16, 1358.
- Park, W.I., Kim, J.S., Yi, G.C., Bae, M.H. dan Lee, H.J., 2004, *Fabrication and Electrical Characteristics Of High-Performance ZnO Nanorod Field-Effect Transistors*, Applied Physics Letters, 85, 5052.
- Priowirjanto, G., 2003, *Ilmu Bahan Listrik*. Jakarta: Dikmenjur.
- Recio, J.M., Blanco, M.A., Luaña, V., Pandey, R., Gerward, L. dan Staun Olsen, J., 1998, *Compressibility of high-pressure rock salt phase of ZnO*, Physical Review B: Condensed Matter, 58, 8949.
- Sartono, A.A., 2006, *Scanning Electron Microscope (SEM)*, Departemen Fisika Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia.
- Smith, F.T.J., 1983, *Metalorganic chemical vapor deposition of oriented ZnO films over large areas*, Applied Physics Letters, 43, 1108.
- Sujana, M.G., Chattopadyay, K.K. dan Anand, S., 2008, *Characterization and Optical Properties of Nano-Ceria Synthesized by Surfactant-Mediated Precipitation*

- Technique in Mixed Solvent System*, Applied Surface Science 254, pp. 7405–7409.
- Suryanarayana, C., Norton, M.G., 1998, *X-Ray Diffraction A Practical Approach*, Springer Science Business Media : New York.
- Sutanto, H., Nurhasanah, I., dan Hadiyanto, H., 2014, *Effect of Mn Concentration on Magnetic and Structural Properties of GaN:Mn Deposited on Silicon Substrate Using Chemical Solution Deposition Method*, Romanian Journal of Materials, 44 (3), 298-303.
- Sutanto, H., Nurhasanah, I., dan Hidayanto, E., 2015, *Deposition of Ag 2~6 mol%-doped ZnO Photocatalyst Thin Films By Thermal Spray Coating Method for E.coli Bacteria Degradation*, Materials Science Forum, Vol. 827, hal. 3-6.
- Sutanto, H., Nurhasanah, I., dan Hidayanto, E., 2012, *Deposition of ZnO Thin Films by Spray Coating Technique for Photocatalytic and Photochemical Degradation of Methylene Blue*, Proceeding of The 2nd International Seminar on New Paradigm and Innovation on Natural Sciences and Its Application, ISBN : 978-602-18940-0-2, hal 122-126.
- Sutanto, H., Nurhasanah, I., dan Hidayanto, E., 2013, *Deposition of ZnO:Ag Photocatalyst Using Spray Coating Technique and Its Application for Methylene Blue and Methylene Orange Photodegradation*, Proceeding of 3rd International Seminar on New Paradigm and Innovation on Natural Sciences and Its Application ISBN : 978-602-18940-2-6.
- Sutanto, H., Nurhasanah, I., Hidayanto, E., Arifin, Z., 2013, *Deposisi Lapisan Tipis Foto Katalis Seng Oksida (ZnO) Berukuran Nano dengan Teknik Penyemprotan dan Aplikasinya untuk Pendegradasi Pewarna Methylene*

- Blue*, Jurnal Fisika, ISSN : 2088-1509, Vol. 3, No. 1, hal 69-75. Sutanto, H., Nurhasanah, I., Istadi dan Hadiyanto, 2014, *The Electrical Properties of $Al_xGa_{1-x}n$ Thin Films Deposited on Si(111) Substrate by Chemical Solution Deposition Method*, World Applied Sciences Journal 31 (9), hal. 1648-1651.
- Sutanto, H., Wibowo, S., Hidayanto, E., Nurhasanah, I., dan Hadiyanto, 2015, *Synthesis of Double Layer Thin Film ZnO/ZnO:Ag by Sol-Gel Method for Direct Blue Photodegradation*, Reaktor, Vol. 15 No. 3, hal. 175-181.
- Takahashi, N., Kaiya, K., Nakamura, T., Momose, Y. dan Yamamoto, H., 1999, *Growth of ZnO on Sapphire (0001) by the Vapor Phase Epitaxy Using a Chloride Source*, Japanese Journal of Applied Physics, 38, L454.
- Talebian, N., Nilforoushan, dan Salehi, Z., 2012, *Effect of Heterojunction on Photocatalytic Properties of Multilayered ZnO-Based Thin Films*, Ceramics International vol. 38 hal. 4623–4630.
- Timuda, G.E., Maddu, A., 2010, *Pengaruh Ketebalan terhadap Sifat Optik Lapisan Semikonduktor Cu_2O yang Dideposisikan dengan Metode Chemical Bath Deposition (CBD)*, Jurnal Ilmu Pengetahuan dan Teknologi TELAAH, Vol 28 hal 1-5.
- Vispute, R.D., Talyansky, V., Choopun, S., Sharma, R.P., Venkatesan, T., He, M., Tang, X., Halpern, J.B., Spencer, M.G., Li, Y.X., Salamanca-Riba, L.G., Iliadis, A.A. dan Jones, K.A., 1998, *Heteroepitaxy of ZnO on GaN and its implications for fabrication of hybrid optoelectronic devices*, Applied Physics Letters, 73, 348.
- Wang, C., Liu, L.L, Zhang, A.T, Xie P., Lu, J.J., dan Zou, X.T., 2012, *Antibacterial effects of zinc oxide nanoparticles on Escherichia coli K88*, African Journal of Biotechnology Vol. 11(44), pp. 10248-10254, ISSN: 1684–5315.

- Wang, Z.L., 2004, *Zinc Oxide Nanostructures: Growth, Properties and Applications*, J. Physics: Condensed Matter, 16, R829–R858.
- Wibowo, S., dan Sutanto, H., 2013, *Sintesis Nanomaterial TiO₂ Menggunakan Metode Sonokimia dan Aplikasinya untuk Fotodegradasi Methylene Blue*, Prosiding Seminar Nasional : 1st Diponegoro Physics Conference, ISBN : 978-602-18940-1-9, FM 08, hal 1- 3.
- Yamamoto, A., Kido, T., Goto, T., Chen, Y., Yao, T. dan Kasuya, A., 1999, *Dynamics of Photoexcited Carriers in ZnO Epitaxial Thin Films*, Applied Physics Letters, 75, 469.
- Yu, P., Tang, Z.K., Wong, G.K.L., Kawasaki, M., Ohtomo, A., Koinuma, H. dan Segawa, Y., 1998, *Room Temperature Gain Spectra and Lasing in Microcrystalline ZnO Thin Films*, Journal of Crystal Growth, 184–185, 601.
- Zaoui, A. dan Sekkal, W., 2002, *Pressure-induced softening of shear modes in wurtzite ZnO: A theoretical study*, Physical Review B: Condensed Matter, 66, 174106.
- Zhang, B., Manh, L., Wakatsuki, K., Ohnishi, T., Lippmaa, M., Usami, N., Kawasaki, M. dan Segawa, Y., 2003, *Epitaxial growth and Polarity of ZnO Films on Sapphire (0001) Substrates by Low-Pressure Metal Organic Vapor Deposition*, Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers, Short Notes & Review Papers, 42, 2291.
- http://www.job-stiftung.de/video/silver_oxide.mp4



Dr. Heri Sutanto lahir di Pati, 15 Februari 1975. Pendidikan S1 ditempuh di Jurusan Fisika, FMIPA-UNDIP (1997), dilanjutkan studi S2 di ITB (2002) dan S3 di Jurusan Fisika ITB (2008) bidang Fisika Material Elektronika. Sejak tahun 1998 penulis menjadi tenaga dosen di Jurusan Fisika Universitas Diponegoro Semarang. Pengalaman penelitiannya dalam bidang sintesis material khususnya lapisan tipis semikonduktor dimulai sejak mengambil S2 di ITB sekaligus telah membuat UV Photodetector dan berbagai aplikasi semikonduktor.

Berbagai penelitian telah dilakukan dengan grant dari Hibah-Hibah Dikti-Depdiknas (Dosen Muda, Hibah Bersaing, Strategis Nasional dan Kompetensi), Deptan (KKP3T), dan Riset Insentif Kementrian Riset dan Teknologi Republik Indonesia (KNRT-RI). Berbagai aplikasi dari penelitian lapisan tipis semikonduktor dan non semikonduktor antara lain untuk sensor cahaya, sel surya, foto katalis oksida untuk pengolah air bersih, pembunuh bakteri pada produk pertanian dan membran logam berat. Beberapa hasil penelitian dibidang Fotokatalis Seng Oksida dan Titania telah terdaftar Paten No. P00201100715, S09201300330, dan P00201406488. Hingga saat ini, Heri Sutanto tercatat sebagai anggota organisasi Himpunan Fisikawan Indonesia (HFI), Masyarakat Standarisasi Indonesia (MSI) dan menjadi pembina Reserach Incubator Center (RIC) FSM UNDIP sejak tahun 2010. Beberapa hasil penelitian fotokatalis telah dipublikasikan pada jurnal internasional terindeks Scopus: Romanian Journal of Material, Advanced Material Research dan Material Science Forum. Hingga saat ini penulis terus melakukan sintesis nanomaterial fotokatalis berbasis ZnO dan TiO₂ serta sudah diaplikasikan ke masyarakat seperti anti kutu pada Jagung dan anti bakteri pada Cabai.



Singgih Wibowo, S.Si lahir di Batang, 21 Februari 1991. Pendidikan S1 ditempuh di Jurusan Fisika, FMIPA, UNDIP (2010) bidang Fisika Material. Semasa kuliah aktif dalam kegiatan ilmiah dan berorganisasi. Pendiri sekaligus sebagai ketua pertama Nano Sains Forum (NASAFOR) ini juga pernah menjabat sebagai Ketua Edukasi Research Incubator Center (RIC) FMIPA, Ketua Bidang Kesma Himpunan Mahasiswa Fisika (HMF) UNDIP.

Pernah menjadi delegasi UNDIP di Nanocamp 2012 Masyarakat Nano Indonesia di PUSPIPTEK Serpong, Juara 1 Science Project Pertamina Regional Jateng-DIY, Finalis Inovasi IPTEK bagi Pemuda oleh Kemenpora RI, Juara III i-STEP dan Finalis Prototyping Program RAMP IPB, Juara 1 Krenova Kota Semarang dan Delegasi ke Conference of Indonesian Student Association in South Korea (CISAK) 2014. Bersama pembimbingnya Dr. Heri Sutanto, fokus penelitiannya adalah pada sintesa lapisan tipis Fotokatalis TiO₂ dan ZnO untuk aplikasi energi dan lingkungan.