

Investigasi Pengaruh Variasi Codoping Mn/Fe Terhadap Struktur Kristal ZnO**Ridwan Yusuf Lubis , Miftahul Husnah, dan Lailatul Husna Br Lubis**

Jurusan Fisika, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Islam Negeri Sumatera Utara

ridwanyusuflubis@uinsu.ac.id

Diterima: Desember 2022. Disetujui: Januari 2023. Dipublikasikan: Februari 2023.

ABSTRAK

Dilute Magnetic Semiconductors (DMSs) telah menarik banyak perhatian para peneliti sebagai bahan optoelektronik dan spintronik. ZnO merupakan bahan semikonduktor yang bagus sebagai kandidat dalam pembuatan DMS. Logam transisi Mn dan Fe sangat bagus digunakan sebagai doping dalam upaya meningkatkan sifat magnetiknya. Sintesis dari $Zn_{0,98-x}Mn_xFe_{0,02}O$ dengan material ZnO dicampur dengan codoping Mn/Fe dengan metode solid state reaction menggunakan shaker milling selama 15 menit, kemudian dilanjutkan dengan pencetakan dan sintering dengan suhu 500°C selama 4 jam. Pengaruh codoping Mn/Fe di investigasi menggunakan XRD. Hasil dari XRD menunjukkan struktur hexagonal wurtzite, Intensitas difraksi dan parameter kisi a dan c mengalami penurunan dan sudut puncak difraksi 2θ bergerak kesudut yang lebih tinggi. Hal ini menunjukkan bahwa ion Mn/Fe tersubstitusi kedalam matriks ZnO tanpa mengubah strukturnya. Dengan meningkatnya konsentrasi codoping Mn/Fe diyakini akan mempengaruhi sifat magnetnya.

Kata Kunci: DMS, ZnO, Mn, Fe, *Solid State Reaction***ABSTRACT**

Dilute Magnetic Semiconductors (DMSs) have attracted much attention from researchers as optoelectronic and spintronic materials. ZnO is a good semiconductor material as a candidate in the manufacture of DMS. The transition metals Mn and Fe are very good for use as doping in an effort to improve their magnetic properties. Synthesis of $Zn_{0.98-x}Mn_xFe_{0.02}O$ with ZnO material mixed with Mn/Fe codoping by solid state reaction method using shaker milling for 15 minutes, then followed by printing and sintering at 500°C for 4 hours. Effect of Mn/Fe codoping in investigation using XRD. The results of the XRD showed that the hexagonal wurtzite structure, the diffraction intensity and the lattice parameters a and c decreased and the diffraction peak angle of 2θ moved to a higher angle. This indicates that the Mn/Fe ions are substituted into the ZnO matrix without changing its structure. The increasing concentration of Mn/Fe codoping is believed to affect its magnetic properties.

Keywords: DMS, ZnO, Mn, Fe, *Solid State Reaction***PENDAHULUAN**

Dilute Magnetic Semiconductors (DMSs) telah menarik banyak perhatian para

peneliti material optoelektronik dan spintronik dikarenakan keterlibatan muatan dan spin elektroonnya.

Seng oksida (ZnO) adalah bahan senyawa semikonduktor serbaguna dengan ikatan dan aplikasi yang luas dalam elektronik, optoelektronik, sensor, dan katalisis. Film tipis ZnO telah menarik banyak perhatian karena dapat disesuaikan dan memiliki konduktivitas listrik yang tinggi,

Beberapa sifat yang luar biasa dari ZnO adalah celah pita dengan lebar 3,37 eV, energi ikat eksiton ZnO (60 meV) yang menjadikannya bahan yang sangat baik untuk perangkat eksitonik (Wang dkk., 2003). Oleh karena itu, material ini menjadi banyak difokuskan dalam penelitian pada beberapa dekade belakangan ini sebagai kandidat yang menjanjikan untuk aplikasi optoelektronik dan photovoltaik.

Aspek lain yang menguntungkan dari ZnO termasuk sifat kimianya yang luas dan memiliki banyak peluang untuk etsa kimia basah, ambang daya rendah untuk pemompaan optik, kekerasan radiasi dan kesesuaian bionya.

Sifat-sifat ZnO ini menjadikannya kandidat yang ideal untuk berbagai perangkat mulai dari sensor hingga perangkat laser ultra-violet dan perangkat berbasis nanoteknologi seperti display.

Bagaimana caranya mengubah sifat bahan ZnO saat ini menjadi perhatian penting; satu cara menjadi untuk memasukkan ion logam transisi (TM) ke dalam material. penggabungan dari ion logam transisi tidak hanya dapat mengubah celah pita dan sifat penyerapan cahaya, tetapi juga kemagnetan. Kombinasi semikonduktor dan sifat magnetisasi menjadi satu bahan dapat menyebabkan komponen elektronik lebih cepat dan lebih murah.

Bahan semikonduktor dengan sejumlah kecil ion magnetik mencakup bahan kelas baru yang disebut semikonduktor magnetik encer (DMS) (Furdyna, 1998).

Spintronics (atau elektronik berbasis spin) saat ini merupakan bidang penelitian yang aktif karena perangkat elektronik berbasis spin multifungsi memiliki beberapa keunggulan dibandingkan perangkat konvensional berbasis muatan mengenai kecepatan pemrosesan data, non-volatilitas,

integrasi yang lebih tinggi, kepadatan, dll (Wolf dkk., 2001).

Semikonduktor magnetik encer (DMS), yaitu, semikonduktor dengan konsentrasi dopan magnetik yang encer diharapkan jadi bahan yang menjanjikan untuk perangkat multifungsi berbasis spin.

Doping logam transisi yang memiliki jari – jari atom lebih kecil (Mn, Fe, Co, Ni, In, V dan Cr) memiliki peranan penting terhadap struktur dan sifat magnetik dari seng oksida untuk digunakan sebagai DMSs.

Kecocokan dari logam transisi Mn dan Fe terhadap seng oksida dikarenakan jari – jari ionnya memiliki nilai yang sangat dekat dengan Zn. Mn memiliki massa efektif elektron $\sim 0,3 m_e$ (m_e adalah massa elektron bebas) yang menghasilkan spin diinjeksi secara luas dan pembawa muatan menyebabkan Mn:ZnO sangat berguna untuk peralatan spintronik. Fe juga merupakan salah satu kandidat sebagai doping untuk memperoleh material DMSs.

Goktas dkk, (2013) telah melaporkan pengaruh dari doping Fe terhadap ZnO film tipis dideposisi dengan spin coating sol-gel untuk melihat sifat magnetiknya pada temperatur ruang.

Variasi tipe doping dan jumlah doping yang di campurkan pada ZnO nanostruktur mengungkapkan bahwa terjadi peningkatan performa pada struktur, sifat optik, elektrik dan magnetiknya.

Codoping dari berbagai jenis logam transisi memiliki peranan penting dalam peningkatan struktur, sifat optik, dan magnetik dari DMSs. Chakrabati et al (2008), melaporkan fromagnetik temperatur ruang dari Mn/F eco-doped ZnO dengan metode solid state reaction dan menemukan bahwa codoping Mn/Fe meningkatkan sifat magnetik jika dibandingkan dengan material tanpa doping.

Koefisien kopling elektrokimia, konstanta dielektrik, dan koefisien suhu frekuensi filter kemudian ditentukan menggunakan penganalisa jaringan. (Vijayan dkk, 2008, a, b; Chandramohan dkk, 2010)

telah melaporkan kondisi persiapan untuk ZnO tanpa doping menggunakan teknik double dip dan digunakan untuk

aplikasi sensor gas. Mereka juga telah melaporkan sintesis ZnO yang didoping Sr menggunakan teknik double dip dan menggunakannya untuk aplikasi sensor gas.

Pada studi ini peneliti melakukan percobaan mensubstitusikan ZnO dengan dua elemen metalik i.e. Mn dan Fe untuk memperoleh kestabilan fase struktur wurzite dari ZnO dengan gangguan kationik mikrostruktur.

METODE PENELITIAN

Sintesis $Zn_{0,98-x}Mn_xFe_{0,02}O$

Sintesis $Zn_{0,98-x}Mn_xFe_{0,02}O$ menggunakan metode solid state reaction dengan penambahan toluen pada *shaker milling* untuk membantu mempercepat reaksinya.

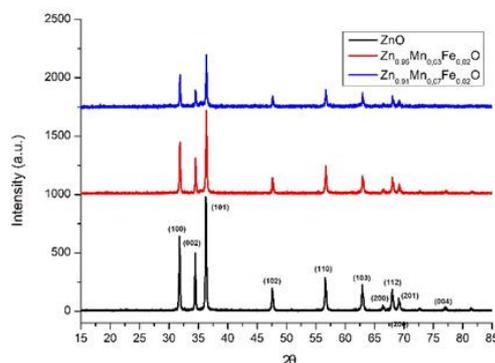
Prosedur sintesis yang dilakukan pada penelitian ini adalah sebagai berikut : Serbuk ZnO, Mn, dan Fe ditimbang menggunakan neraca digital dengan perbandingan variasi Mn $x = 0, 3$ dan 7 at% sedangkan Fe = 2 at% dengan massa total dari campuran adalah 7 gr. Campuran serbuk ini kemudian milling menggunakan *shaker milling* selama 1 jam dengan tambahan toluen sebanyak 100 ml. Campuran dari ZnO dengan codoping Mn/Fe tersebut kemudian dikalsinasi menggunakan oven dengan suhu $100^{\circ}C$ selama 2 jam kemudian dicetak menggunakan molding dan hotpress dengan suhu $120^{\circ}C$ agar memiliki permukaan rata dan mengkilat sebelum dilakukan pengujian.

Teknik Analisis Data

Teknik analisis data yang digunakan untuk melihat hasil dari sintesis serbuk sampel adalah sebagai berikut : X-Ray Diffraction (XRD) digunakan untuk melihat perubahan struktur dari sampel . Hasil analisa XRD akan menunjukkan pengaruh dari variasi doping terhadap struktur sampel $Zn_{0,98-x}Mn_xFe_{0,02}O$.

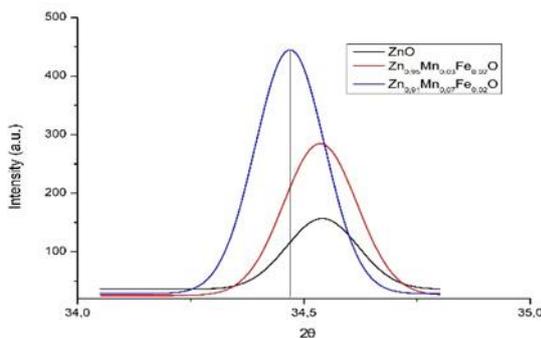
HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil Uji *X-Ray Diffraction* (XRD) menunjukkan bahwa sintesis $Zn_{0,98-x}Mn_xFe_{0,02}O$ telah berhasil dilakukan dengan ditunjukkannya puncak – puncak pada grafik. Berdasarkan hasil tersebut sesuai dengan ICDD Card No. 01-078-3315 yang menunjukkan bahwa sampel hasil sintesis memiliki struktur hexagonal wurzite dengan orientasi bidang puncaknya pada sudut 2θ adalah (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) dan (104).



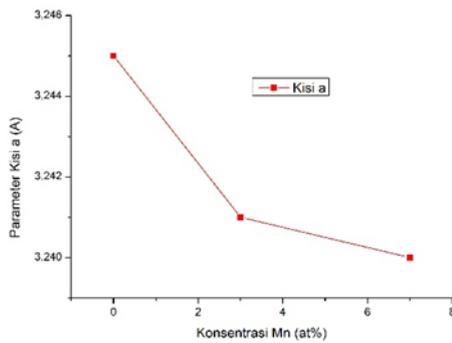
Gambar 1. Grafik XRD $Zn_{0,98-x}Mn_xFe_{0,02}O$

Gambar 1 menunjukkan tidak adanya muncul puncak baru pada saat di codoping dengan Mn/Fe. Hal ini mengkonfirmasi bahwa tidak ada *impurity* pada hasil sintesis $Zn_{0,98-x}Mn_xFe_{0,02}O$.



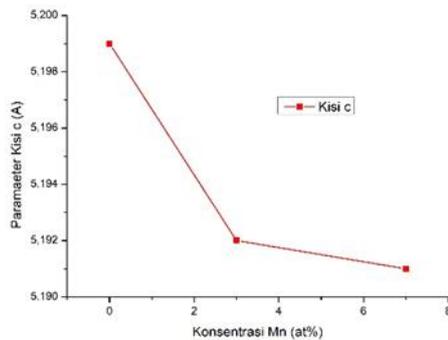
Gambar 2. Grafik pergeseran puncak.

Gambar 2 menunjukkan terjadi pergeseran puncak menuju ke kanan seiring dengan meningkatnya konsentrasi dari codoping Mn/Fe. Hal ini menunjukkan bahwa ion – ion dari codoping Mn/Fe telah berhasil bersubstitusi kedalam matrix ZnO dengan menggantikan ion dari Zn tanpa mengubah struktur dari ZnO itu sendiri.



Gambar 3. Parameter kisi a

Berdasarkan grafik parameter kisi a dapat dilihat bahwa hasil dari substitusi ion codoping Mn/Fe menyebabkan penurunan nilai pada kisinya.



Gambar 4. Parameter kisi c

Gambar 4 menunjukkan bahwa hasil pergeseran puncak pada gambar 2 menyebabkan terjadi penurunan nilai panjang pada kisi c yang juga akan mempengaruhi nilai pada volume dan ukuran butirnya. Hal ini mengonfirmasi bahwa substitusi ion Mn^{2+} ($0,66\text{\AA}$) dan Fe^{2+} ($0,61\text{\AA}$) yang memiliki radius ion yang lebih kecil ke dalam matrix ZnO menggantikan ion Zn^{2+} ($0,74\text{\AA}$) yang memiliki radius ion yang lebih besar.

Tabel 1. Perubahan parameter Kisi $Zn_{0,98-x}Mn_xFe_{0,02}O$

Sampel	a (Å)	c (Å)	Volume (Å)	D (nm)
x = 0	3,245	5,199	47,404	48,050
x = 3	3,241	5,192	47,222	43,281
x = 7	3,240	5,191	47,218	43,278

Tabel 1 menunjukkan bahwa seiring meningkatnya konsentrasi codoping Mn/Fe pada $Zn_{0,98-x}Mn_xFe_{0,02}O$ menyebabkan penurunan pada ukuran kristal ZnO tanpa adanya impurity yang muncul.

Penggunaan dua logam transisi sebagai codoping sebagai tambahan untuk pembuatan material DMS memiliki kualitas yang bagus dalam mengubah sifat dari material semikonduktor yang dijadikan sebagai matrixnya.

KESIMPULAN DAN SARAN

Berdasarkan hasil penelitian ini maka dapat disimpulkan bahwa sintesis $Zn_{0,98-x}Mn_xFe_{0,02}O$ sebagai material spintronic telah berhasil dilakukan dengan variasi codoping Mn/Fe. Ion codoping Mn/Fe berhasil tersubstitusi kedalam matrix ZnO tanpa mengubah struktur *hexagonal wurtzite* dari ZnO. Berdasarkan hasil XRD menunjukkan tidak adanya terjadi impurity pada strukturnya. Semakin tinggi konsentrasinya codoping Mn/Fe membuat jari – jari atom kristal ZnO menjadi semakin kecil. Peningkatan konsentrasi codoping Mn/Fe ini juga diyakini dapat meningkatkan sifat magnet dari ZnO.

DAFTAR PUSTAKA

Srinivasulu, T., Saritha, K., & Reddy, K. R. (2017). Synthesis and characterization of Fe- doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis. *Modern Electronic Materials*, 3 (2), 76-85.

Guo, X. L., Choi, J. H., Tabata, H., & Kawai, T. (2001). Fabrication and optoelectronic properties of a transparent ZnO homostructural light-emitting diode. *Japanese Journal of Applied Physics*, 40 (3A), L177.

Chu, J. B., Huang, S. M., Zhang, D. W., Bian, Z. Q., Li, X. D., Sun, Z., & Yin, X. J. (2009). Nanostructured ZnO thin films by chemical bath deposition in basic aqueous ammonia solutions for photovoltaic applications. *Applied Physics A*, 95 (3), 849-855.

Mohammad Rahat Al Hassan, Mohammad Abdul Matin, Aungkan Sen, Mohammad Khalid Hasan, (2021) Structural, Morphological and Optical Properties of Spray Deposited Multi-doped (Ba, Sr, Mn, Fe and Ni)

- Compositionally Complex ZnO Thin Films, *American Journal of Nanosciences* 2021; 7(1): 6-14
- A. Goktas, I. H. Mutlu, and Y. Yamada, "Influence of Fe-doping on the structural, optical, and magnetic properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method," *Superlattices Microstruct.*, vol. 57, pp. 139-149, May 2013.
- M. Chakrabarti, S. Dechoudhury, D. Sanyal, T. K. Roy, D. Bhowmick, and A. Chakrabarti, "Observation of room temperature ferromagnetism in Mn-Fe doped ZnO," *J.Phys. D, Appl. Phys.*, vol. 41, no. 13, pp. 135006-135011, Jun, 2008.
- J. Fan, F. Jiang, Z. Quan, X. Qing, and X. Xu, "Different magnetic origins of (Mn, Fe)-co-doped ZnO powders and thin films," *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, no. 11, pp. 3344-3347, Aug. 2012.
- C.C. Linet al., "Effect of Fe doping on the microstructure and electrical properties of transparent ZnO nanocrystalline films," *Thin Solid Films*, vol. 529, pp. 479-482, Feb. 2013.
- X. L. Wang, Q. Shao, C. W. Leung, and A. Ruotolo, "Non-volatile, reversible switching of the magnetic moment in Mn-doped ZnO films," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 17, pp. 17C301-17C303, Feb. 2013.
- J. Anghel, A. Thurber, D. A. Tenne, C. B. Hanna, and A. Punnoose, "Correlation between saturation magnetization, bandgap, and lattice volume of transition metal (M=Cr, Mn, Fe, Co, or Ni) doped Zn_{1-x}M_xO nanoparticles," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 9, pp. 09E314-09E317, May 2010.
- Robina Ashraf, Saira Riaz, Mahwish Bashir, Usman Khan, and Shahzad Naseem (2014), Structural and Magnetic Properties of Mn/Fe Co-Doped ZnO Thin Films Prepared by Sol-Gel Technique, *IEEE Transactions On Magnetics*, Vol. 50, No. 8, August 2014
- Das, S.; Chaudhuri, S. (2007). Mg substitutions in ZnO-Al₂O₃ thin films and its effect on the optical absorption spectra of the nanocomposite. *Appl. Surf. Sci.*, 253., 21., 8661-8668., ISSN: 0169-4332.
- Ryu, Y. R.; Zhu, S.; Budai, J. D.; Chandrasekhar, H. R.; Miceli, P. F.; White, H.W. (2000). Optical and structural properties of ZnO films deposited on GaAs by pulsed laser deposition. *J. Appl. Phys.* 88., 1., 201-204, ISSN: 0021-4922.
- Wang, L.; Giles, N. C. (2003). Temperature dependence of the free-exciton transition energy in zinc oxide by photoluminescence excitation spectroscopy. *J. Appl. Phys.* 94., 2., 973-978., ISSN: 0021-4922.
- Furdyna, J.K. (1998) 'Diluted magnetic semiconductors', *J. Appl. Phys.*, Vol. 64, No. 4 p.R29, doi.org/10.1063/1.341700.
- Perdamean Sebayang, Candra Kurniawan, Ridwan Y. Lubis, Ignu Priyadi1, Nasruddin M.N2, and Didik Aryanto1 *Makara Journal of Science*, 24/2 (2020), 95-100
- Özgür, Ü., Alivov, Y.L., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M.A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S.J. and Morkoç, H. (2005) 'A comprehensive review of ZnO materials and devices', *J. Appl. Phys.*, Vol. 98, No. 4, p.041301, doi.org/10.1063/1.1992666.
- Wolf, S.A., Awschalom, D.D., Buhrman, R.A., Daughton, J.M., Molnar, S., Roukes, M.L., Chtchelkanova, A.Y. and Treger, D.M. (2001) 'Spintronics: a spin-based electronics vision for the future', *Science*, Vol. 294, No. 5546, pp.1488-1495.
- Talaat M. Hammad, Stefan Griesing, Matthias Wotocek, Sylvia Kuhn and Rolf Hempelmann, Uwe Hartmann, Jamil K. Salem (2013), Optical and magnetic properties of Fe-doped ZnO nanoparticles prepared by the sol-gel method, *Int. J. Nanoparticles*, Vol. 6, No. 4, 2013
- V. Malapati, R. Singh (2019), Structure and optical properties of Mn-Fe doped ZnO thin films RF-sputtered in nitrogen gas

environment, *Materials Today: Proceedings xxx (xxxx) xxx*

Ravindiran Munusami (2020), Investigation of Fe Doped ZnO Using Sol Gel and Combustion Synthesis, *AIP Conference Proceedings 2271, 030012 (2020)*; <https://doi.org/10.1063/5.0024747>

Yasin Khani, Pooya Tahay, Farzad Bahadoran, Nasser Safari, Saeed Soltanal, Ali Alavi, Synergic effect of heat and light on the catalytic reforming of methanol over Cu/x-TiO₂ (x=La, Zn, Sm, Ce) nanocatalysts, *Applied Catalysis A, General 594 (2020) 117456*