

## **ESTIMASI UKURAN KRISTAL DAN PARAMETER ELASTISITAS NANOKRISTAL ZnO:Ce MENGGUNAKAN METODE *SIZE-STRAIN PLOT***

**Diah Ayu Suci Kinasih dan Iis Nurhasanah**

*Departemen Fisika, Fakultas Sains dan Matematika, Universitas Diponegoro Jl. Prof. Soedarto, S.H., Semarang 50275*

E-mail: [nurhasanah@fisika.fsm.undip.ac.id](mailto:nurhasanah@fisika.fsm.undip.ac.id)

*Received: 1 April 2020; revised: 25 April 2020; accepted: 28 April 2020*

### **ABSTRACT**

*The physical properties of nanocrystals depend on the crystallite size that correlates with the characteristics of the crystal structure. This research aims to estimate the crystal size and elasticity parameters of ZnO:Ce nanocrystals based on x-ray profile analysis using the size-strain pot method. Nanocrystal of ZnO:Ce was synthesized using the precipitation method with a calcination temperature of 500 °C. X-ray diffraction measurements were used to analyze the crystal structure of ZnO:Ce. Identification of x-ray diffraction peaks revealed the formation of ZnO:Ce nanocrystals with hexagonal wurtzite structure and lattice parameter smaller than bulk ZnO. The crystal size of 112 nm and the correlation coefficient of 0.97 obtained from the size-strain plot method is greater than the Scherrer formula. These results indicate that lattice strain contributes significantly to the broadening of the spectrum profile of x-ray diffraction peaks of ZnO:Ce nanocrystal.*

**Keywords:** ZnO, nanocrystalline, precipitation, size-strain plot

### **ABSTRAK**

*Sifat-sifat fisis nanokristal bergantung pada ukuran kristal yang berkorelasi dengan karakteristik struktur kristal. Penelitian ini bertujuan untuk mengestimasi ukuran kristal dan parameter elastisitas nanokristal ZnO:Ce berdasarkan analisis profil spektrum sinar-x menggunakan metode size-strain pot. Nanokristal ZnO:Ce disintesis menggunakan metode presipitasi dengan temperatur kalsinasi 500 °C. Pengukuran difraksi sinar-x digunakan untuk menganalisis struktur kristal ZnO:Ce. Identifikasi puncak difraksi sinar-x merepresentasikan pembentukan nanokristal ZnO:Ce dengan struktur heksagonal wurtzite dengan parameter kisi lebih kecil dari bulk ZnO. Ukuran kristal sebesar 112 nm dan koefisien korelasi 0,97 yang diperoleh dari metode size-strain plot lebih besar dari formula Scherrer. Hasil tersebut menunjukkan bahwa regangan kisi berkontribusi penting pada pelebaran profil spektrum puncak difraksi sinar-x nanokristal ZnO:Ce.*

**Kata kunci:** ZnO, nanokristal, presipitasi, size-strain plot

### **PENDAHULUAN**

Seng oksida (ZnO) merupakan salah satu oksida logam semikonduktor yang telah diaplikasikan pada berbagai bidang

teknologi, seperti optoelektronik [1], fotokatalis dan antibakteri [2], sel surya [3], dan biosensor [4]. ZnO memiliki struktur polimorf, yaitu *wurtzite*, *zincblende* dan *rocksalt*. Struktur *wurtzite* merupakan

struktur kristal ZnO yang paling stabil pada temperatur ruang dan tekanan atmosfer. Atom-atom Zn dan O tersusun teratur membentuk subkisi *hexagonal close packed*. Susunan atom-atom menentukan orde keteraturan kristal yang berdampak pada fungsionalitas material. Partikel material dengan ukuran tidak lebih dari 100 nm yang tersusun oleh atom-atom secara teratur yang membentuk kristal tunggal atau polikristal disebut nanokristal. Saat ini, nanokristal ZnO cukup intensif dikembangkan dalam berbagai aplikasi.

Nanokristal menunjukkan ketergantungan sifat-sifat fisis pada ukuran yang berkorelasi dengan karakteristik struktur kristal material [5]. Kristal ideal digambarkan sebagai susunan atom-atom secara teratur tanpa batas. Dalam kehidupan nyata, keteraturan atom-atom dibatasi oleh ukuran material yang terbentuk, menghasilkan ketidak-sempurnaan kristal. Ketidak-teraturan nanokristal menyebabkan regangan kisi. Ukuran kristal dan ketidak-teraturan kristal teramati pada profil spektrum difraksi sinar-x, meliputi: lebar spektrum, intensitas, dan posisi puncak-puncak difraksi sinar-x [6]. Dengan demikian, ukuran kristal, regangan kisi, dan karakteristik kristal lainnya dapat diprediksi melalui analisis profil spektrum difraksi sinar-x. Metode Scherrer merupakan metode yang paling banyak digunakan untuk memprediksi ukuran kristal berdasarkan lebar puncak difraksi, tetapi tidak memperhitungkan faktor penting lain yang menyebabkan pelebaran puncak difraksi seperti ketidak-homogenan regangan. Metode lain seperti Williamson-Hall (W-H) dan *size-strain plot* (SSP) merupakan metode yang lebih realistis untuk menentukan ukuran kristal yang sekaligus memberikan informasi regangan kisi [6-11].

Sifat fisis nanokristal ZnO ditentukan oleh struktur pita yang bergantung pada dimensi kisinya, sehingga ketergantungan sifat fisis nanokristal pada ukuran kristal berkorelasi dengan struktur kristal [5].

Ukuran kristal merepresentasikan ukuran domain-domain difraksi koheren dari kristal, sedangkan regangan kisi merepresentasikan distribusi konstanta kisi yang muncul dari ketidak-sempurnaan kristal. Ketidak-sempurnaan kristal terjadi karena keberadaan dislokasi kisi, batas bulir kristal, dan ketidak-homogenan tegangan kristal. Selain itu, ketidak-sempurnaan kristal dapat terbentuk akibat keberadaan atom lain, seperti pemberian *doping* [11]. Di sisi lain, *doping* pada semikonduktor seperti ZnO merupakan cara efektif untuk meningkatkan sifat-sifat fisisnya. *Doping* serium (Ce) pada ZnO (ZnO:Ce) menghasilkan peningkatan sifat-sifat fisisnya, seperti sifat magnetik dan dielektrik [12,13], sifat fotokatalis [14-16], aktivitas antibakteri [17], dan sifat luminisensi [18]. Peningkatan sifat-sifat fisis ZnO:Ce berkorelasi dengan ukuran kristal dan karakteristik struktur kristal. Dengan demikian, karakteristik struktur nanokristal ZnO:Ce sangat penting untuk dikaji. Pada penelitian ini, ukuran kristal dan regangan kisi serta parameter-parameter elastisitas nanokristal ZnO:Ce diestimasi melalui analisis difraksi sinar-x menggunakan metode *size-strain plot* (SSP).

## METODE PENELITIAN

Nanokristal ZnO:Ce disintesis menggunakan metode presipitasi dengan prekursor *Zinc Nitrate Hexahydrate* dan *Cerium Nitrate Hexahydrate* (Sigma Aldrich). Prosedur sintesis yang digunakan sesuai dengan prosedur sintesis nanopartikel ZnO pada literatur, kecuali proses pemberian *doping* [19]. Nanokristal ZnO:Ce disintesis menggunakan perbandingan molar prekursor  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sebesar 3% yang dilarutkan dalam 100 ml aqua-DM pada temperatur ruang. Larutan dititrasi dengan  $3\text{M NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  hingga mencapai pH 10. Kemudian larutan disonikasi selama 30 menit dan dikalsinasi pada temperatur 100 °C selama 3 jam.

**Tabel 1.** Parameter-parameter puncak difraksi sinar-x

No	$2\theta$ (°)	Intensitas (cps)	Jarak antar bidang (Å)	FWHM (°)
1	31,789	1222	2,81265	0,428
2	34,455	1058	2,60091	0,387
3	36,284	2038	2,47391	0,447
4	56,616	719	1,62438	0,531
5	62,833	643	1,47672	0,506

Nanokristal ZnO:Ce yang terbentuk dikarakterisasi menggunakan difraksi sinar-x (PAN analytical) dengan sumber radiasi Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54060$  Å) dalam rentang  $2\theta = 20$  s.d  $75^\circ$ . Struktur kristal yang terbentuk diidentifikasi menggunakan data *The Joint Committee for Diffraction Studies* (JCPDS). Ukuran kristal dan sifat elastisitas nanokristal ZnO:Ce diestimasi menggunakan metode SSP berdasarkan data-data pengukuran difraksi sinar-x.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Struktur kristal ZnO:Ce

Profil spektrum difraksi sinar-x memiliki lima puncak difraksi dengan posisi puncak difraksi ( $2\theta$ ), jarak antar bidang ( $d$ ), intensitas puncak dan lebar puncak pada setengah maksimum (*full width at half maximum*, FWHM) seperti ditunjukkan pada Tabel 1. Identifikasi puncak-puncak difraksi memberikan kesesuaian dengan puncak difraksi dari bidang-bidang kristal heksagonal *wurtzite* ZnO (JCPDS 36-1451) berturut-turut yaitu (100), (002), (101), (110), dan (103). Spektrum difraksi sinar-x tidak memiliki adanya puncak-puncak lain yang bersesuaian dengan impuritas Ce. Hal tersebut mengindikasikan bahwa Ce<sup>3+</sup> mengisi kisi Zn<sup>2+</sup> pada kristal ZnO dan tidak mengubah struktur kristal ZnO [13, 16, 17, 18].

Pengisian Ce<sup>3+</sup> pada kisi Zn<sup>2+</sup> akan mengubah jarak antar bidang yang

berhubungan dengan parameter kisi. Berdasarkan hukum Bragg [9]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

dengan  $n$  adalah orde difraksi ( $n = 1$ ),  $\lambda$  adalah panjang gelombang sinar-x,  $d$  adalah jarak antar bidang dengan indeks Miller ( $hkl$ ), dan  $\theta$  adalah sudut difraksi. Hubungan jarak antar bidang dengan konstanta kisi untuk struktur heksagonal *wurtzite* dinyatakan sebagai [9, 11]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

Berdasarkan Persamaan (1) dan (2), parameter kisi  $a$  dan  $c$  diperoleh menggunakan puncak difraksi dengan indeks Miller (1 0 0) dan (0 0 2) [9]:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta} \quad (3)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (4)$$

Perhitungan parameter kisi menggunakan Persamaan (3) dan (4) memberikan parameter kisi ZnO:Ce yaitu  $a = 3,2478$  Å dan  $c = 5,2018$  Å. Parameter kisi yang diperoleh pada penelitian ini lebih kecil dari parameter kisi *bulk* ZnO ( $a = 3,249$  Å dan  $c = 5,207$  Å) [9, 11]. Hal tersebut mengkonfirmasi bahwa *doping* Ce menimbulkan distorsi kisi berupa regangan kompresif. Akan tetapi, parameter kisi yang diperoleh masih memiliki kecocokan

dengan parameter kisi struktur *wurtzite*. Dengan demikian, *doping* Ce tidak mengubah struktur kristal ZnO. Nanokristal ZnO:Ce pada penelitian ini berupa polikristal ZnO:Ce dengan struktur *wurtzite*.

**Ukuran kristal dan parameter elastisitas nanokristal ZnO:Ce**

Lebar profil spektrum difraksi sinar-x berkaitan dengan ukuran kristal dan regangan kisi. Lebar profil puncak difraksi yang bersesuaian dengan ukuran kristal direpresentasikan oleh formula Scherrer [6-11]:

$$\beta_D = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} \tag{5}$$

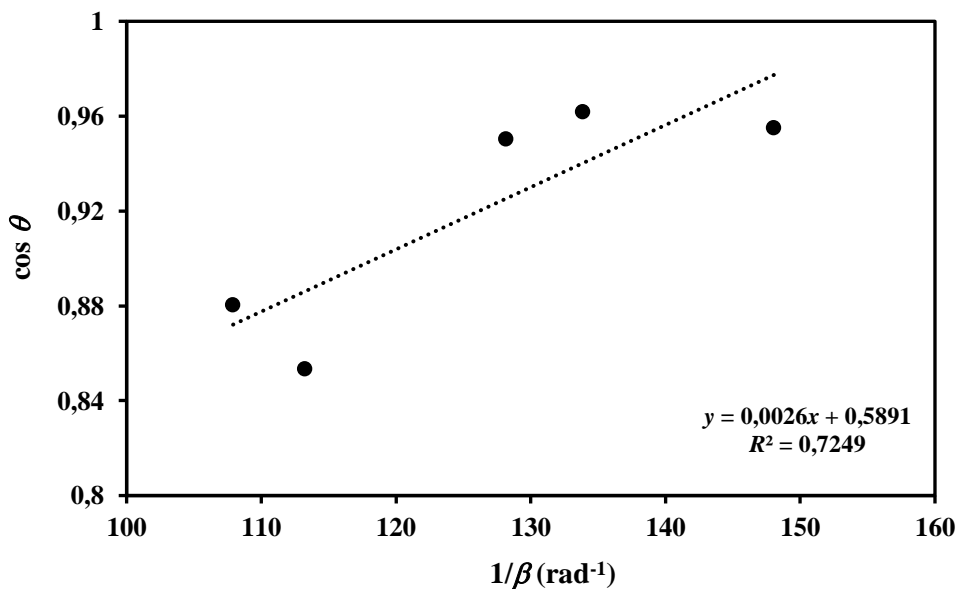
dengan  $D$  adalah ukuran kristal,  $\beta_D$  adalah FWHM yang berkaitan dengan ukuran kristal, dan  $K$  adalah konstanta yang tergantung pada bentuk partikel dan bernilai  $3/4$  untuk partikel berbentuk bola. Gambar 1 menunjukkan grafik  $\cos \theta$  terhadap  $1/\beta$  dari Persamaan (5). Ukuran kristal rata-rata ZnO:Ce sebesar 44,44 nm diperoleh dari kemiringan grafik. Formula Scherrer tidak memperhitungkan pengaruh regangan kisi

terhadap lebar profil puncak difraksi sinar-x, sehingga lebar profil puncak difraksi sinar-x diasumsikan sebagai kontribusi total dari ukuran kristal. Koefisien korelasi grafik formula Scherrer untuk ZnO:Ce pada penelitian ini,  $R^2 < 0,9$  sehingga tidak memberikan linieritas yang baik dan menghasilkan estimasi ukuran kristal yang kurang akurat.

Reduksi jumlah koordinasi atom-atom permukaan dan peningkatan rasio luas permukaan terhadap volume pada nanokristal berkaitan dengan kontraksi ikatan permukaan pada nanokristal yang menjelaskan distorsi kisi kristal. Distorsi dan ketidak-sempurnaan kristal menginduksi regangan kisi yang menyebabkan pelebaran puncak difraksi sinar-x. Persamaan (6) menyatakan lebar profil puncak difraksi sinar-x yang berkaitan dengan regangan kisi [6-11].

$$\beta_s = 4\varepsilon \tan \theta \tag{6}$$

dengan  $\varepsilon$  adalah regangan kisi dan  $\beta_s$  adalah FWHM kontribusi regangan kisi. Analisis lebar profil spektrum difraksi sinar-x dengan melibatkan kontribusi dari ukuran kristal dan regangan kisi akan memberikan hasil yang lebih realistis.



**Gambar 1.** Grafik formula Scherrer nanokristal ZnO:Ce.

Metode SSP mengasumsikan profil pelebaran puncak difraksi sinar-x berkaitan dengan ukuran kristal dan regangan kisi. Profil puncak difraksi yang berkaitan dengan ukuran kristal digambarkan oleh fungsi Lorentzian dan profil regangan digambarkan dengan fungsi Gaussian. Persamaan (7) merepresentasikan profil spektrum difraksi sinar-x metode SSP yang merupakan penjumlahan lebar spektrum kontribusi dari ukuran kristal dan regangan kisi [6, 7, 9, 11].

$$(d\beta_{hkl} \cos \theta)^2 = \frac{K}{D} (d^2\beta_{hkl} \cos \theta) + \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2 \quad (7)$$

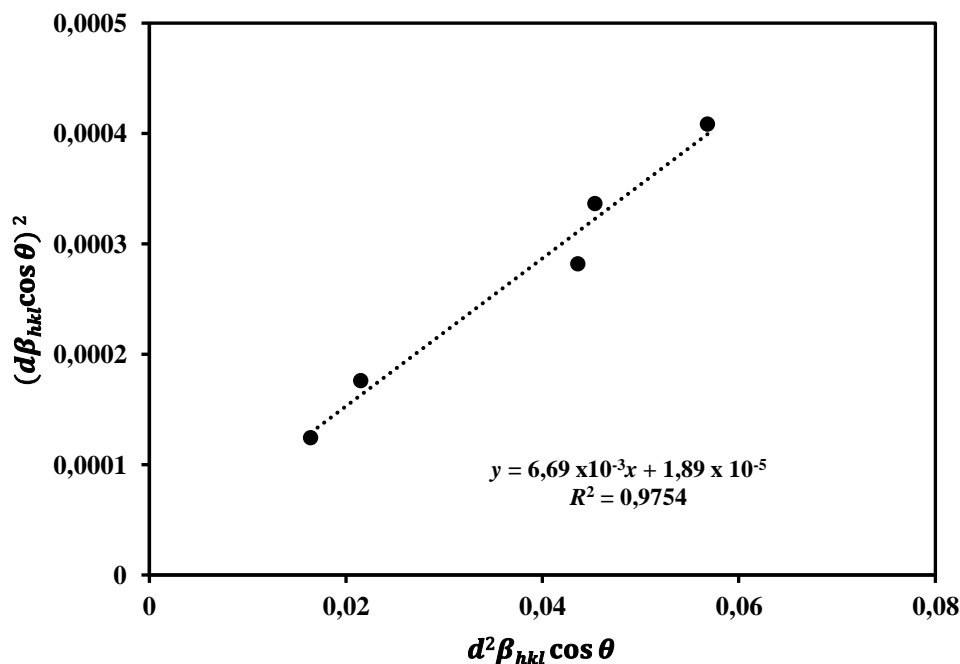
dengan  $\beta_{hkl}$  adalah FWHM yang berkaitan dengan ukuran kristal dan regangan kisi. Gambar 2 menunjukkan grafik metode SSP untuk nanokristal ZnO:Ce. Ukuran kristal diperoleh dari titik potong pada sumbu-x sebesar 112 nm dan regangan kisi  $8,69 \times 10^{-4}$  diperoleh dari kemiringan grafik. Ukuran kristal yang diperoleh dari metode SSP lebih besar dua setengah kali dari ukuran kristal yang diperoleh menggunakan

formula Scherrer. Namun, linieritas metode SSP yang ditunjukkan dari nilai koefisien korelasi ( $R^2$ ) lebih baik daripada formula Scherrer. Hal tersebut menunjukkan bahwa regangan kisi berperan penting dalam penentuan ukuran kristal. Dengan demikian, dalam penelitian ini, metode SSP lebih cocok digunakan untuk menentukan ukuran kristal ZnO:Ce. Fenomena serupa teramati pada estimasi ukuran kristal ZnO yang di-doping Mn, Ni, dan Co [11].

Regangan kisi yang diperoleh dari Persamaan (7) memenuhi batas elastisitas yang dinyatakan oleh hukum Hooke. Regangan kisi dapat dianalisis lebih lanjut dengan mengasumsikan anisotropi kristal. Relasi linier antara regangan dan tegangan dituliskan sebagai:

$$\sigma = Y_{hkl}\varepsilon \quad (8)$$

dengan  $Y_{hkl}$  adalah modulus Young untuk kristal anisotropi yang tergantung pada arah kristalografi. Ketergantungan modulus Young pada arah kristalografi untuk struktur heksagonal dituliskan pada Persamaan (9) [7, 8, 10, 11].



Gambar 2. Grafik size-strain plot nanokristal ZnO:Ce.

$$Y_{hkl} = \frac{\left[ \frac{h^2 + (h + 2k)^2}{3} + \left(\frac{al}{c}\right)^2 \right]}{\left[ S_{11} \left( \frac{h^2 + (h + 2k)^2}{3} \right)^2 + S_{33} \left(\frac{al}{c}\right)^4 + (2S_{13} + S_{44}) \left(\frac{al}{c}\right)^2 \right]} \quad (9)$$

dengan  $S_{11}$ ,  $S_{13}$ ,  $S_{33}$  dan  $S_{44}$  untuk ZnO, masing-masing bernilai  $7,858 \times 10^{-12}$ ,  $2,206 \times 10^{-12}$ ,  $6,94 \times 10^{-12}$  dan  $23,57 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/N. Selain itu, kerapatan energi untuk sistem elastis dinyatakan sebagai:

$$u = \frac{\varepsilon^2 Y_{hkl}}{2} \quad (10)$$

Modulus Young nanokristal ZnO:Ce untuk masing-masing bidang kristal dirangkum pada Tabel 2. Selanjutnya, tegangan bernilai 443 MPa dan kerapatan energi sebesar 28,17kJ/m<sup>3</sup> diperoleh menggunakan Persamaan (7) dengan memasukkan nilai modulus Young untuk setiap (*hkl*).

**Tabel 2.** Modulus Young nanokristal ZnO:Ce.

<i>hkl</i>	$Y_{hkl}$ (GPa)
100	190
002	26
101	75
110	38
103	21

### KESIMPULAN

Nanokristal ZnO:Ce telah disintesis menggunakan metode presipitasi. Pengukuran difraksi sinar-x menunjukkan pembentukan nanokristal ZnO:Ce dengan struktur heksagonal *wurtzite*. Parameter kisi ZnO:Ce yang lebih kecil daripada *bulk* ZnO mengkonfirmasi kontraksi kisi dan substitusi *doping* Ce ke kisi ZnO. Ukuran

kristal ZnO:Ce sebesar 112 nm yang diperoleh dari metode *size-strain plot* dengan koefisien korelasi lebih tinggi dari formula Scherrer mengindikasikan bahwa metode *size-strain plot* lebih akurat. Metode *size-strain plot* sangat bermanfaat untuk menentukan ukuran kristal, parameter elastisitas dan ketidaksempurnaan kristal ZnO:Ce.

### DAFTAR PUSTAKA

- [1] Vaiano V, Matarangolo M, Sacco O. UV-LEDs floating-bed photoreactor for removal of caffeine and paracetamol using ZnO supported on polystyrene pellets. *Chemical Engineering Journal*. 2018;350:703-713.
- [2] Qi K, Cheng B, Yu J, Ho W. Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;727:792-820.
- [3] Xi Y, Wu WZ, Fang H, Hu CG. Integrated ZnO nanotube arrays as efficient dye-sensitized solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*. 2012;529:163-168.
- [4] Gupta V. ZnO based third biosensor generation. *Thin Solid Films*. 2010;519:1141-1144.
- [5] Kalita A, Kalita MPC. 2015. Size dependence of lattice parameters in ZnO nanocrystals. *Applied Physics A*. 2015;121:521-524.
- [6] Kumar BR, Hymavathi B. X-ray peak profile analysis of solid-state sintered

- alumina doped zinc oxide ceramics by Williamson-Hall and size-strain plot methods. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2017;5:94-103.
- [7] Sivakami R, Dhanuskodi S, Karvembu R. Estimation of lattice strain in nanocrystalline RuO<sub>2</sub> by Williamson-Hall and size-strain plot methods. *Applied Physics A*. 2015;121:521-524.
- [8] Pandya SG, Corbett JP, Jadwisieniczak WM, Kordesch ME. Structural characterization and X-ray analysis by Williamson-Hall method for Erbium doped Aluminum Nitride nanoparticles, synthesized using inert gas condensation technique. *Physica E*. 2016;79:98-102.
- [9] Bindu P, Thomas S. Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis. *Journal of Theoretical Applied Physics*. 2014;8:123-134.
- [10] Mote VD, Putushotham Y, Dole BN. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. *Journal of Theoretical Applied Physics*. 2012;6:6.
- [11] Zak AK, Majid WHA, Abrishami ME, Yousefi R, Parvizi, P. Synthesis magnetic properties and X-ray analysis of Zn<sub>0,97</sub>X<sub>0,03</sub>O nanoparticles (X = Mn, Ni dan Co) using Scherrer and size-strain plot methods. *Solid State Sciences*. 202;14:488-494.
- [12] Jayachandriah C, Krishnaiah G. Influence of cerium dopant on magnetic and dielectric properties of ZnO nanoparticles. *Journal of Materials Science*. 2017;52:7058-7066.
- [13] Sinha N, Ray G, Bhandari S, Godara S, Kumar B. Synthesis and enhanced properties of cerium doped ZnO nanorods. *Ceramic International*. 2014;40:12337-12342.
- [14] Calza P, Gionco C, Giletta M, Kalaboka M, Sakkas VA, Albanis T, Paganini MC. Assesment of the abatement of acelsulfame K using cerium doped ZnO as photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*. 2017;323:471-477.
- [15] Meshram SP, Adhyapak PV, Pardeshi SK, Mulla IS, Amalnerkar DP. Sonochemically generated Cerium doped ZnO nanorods for highly efficient photocatalytic dye degradation. *Powder Technology*. 2017;318:120-127.
- [16] Sin JC, Lam SM, Lee KT, Mohamed AR. Preparation of cerium-doped ZnO jierarchical micro/nanospheres with enhanced photocatalytic performance for phenol degradation under visible light. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2015;409:1-10.
- [17] Hui A, Liu J, Ma J. Synthesis and morphology-dependent antimicrobial activity of cerium doped flower-shaped ZnO crystallites under visible light irradiation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects*. 2016;506:519-525.
- [18] Panda NR, Acharya BS, Singh ThB, Gartia RK. Luminescence properties and decay kinetics of nano ZnO powder doped with cerium ions. *Journal of Luminescence*. 2013;136:369-377.
- [19] Hernowo A, Nurhasanah I. Kristalinitas dan ukuran nanopartikel ZnO yang dikalsinasi pada tempratur 100°C dan 200°C. *Berkala Fisika*. 2019;22(4):125-131.