



TESIS – SF185401

**ANALISIS STRUKTUR LOKAL ZnO DENGAN
SUBSTITUSI Mn MENGGUNAKAN
*X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY (XAS)***

Rosana Martina Dhari
NRP 01111750010004

DOSEN PEMBIMBING
Prof. Dr. Darminto, M.Sc

PROGRAM MAGISTER
BIDANG KEAHLIAN MATERIAL
DEPARTEMEN FISIKA
FAKULTAS SAINS
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2019



TESIS - SF185401

ANALYSIS OF ZnO LOCAL STRUCTURE WITH Mn SUBSTITUTION USING X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY (XAS)

Rosana Martina Dhari
NRP 01111750010004

SUPERVISOR
Prof. Dr. Darminto, M.Sc

MAGISTER PROGRAMME
MATERIAL PHYSICS
DEPARTMENT OF PHYSICS
FACULTY OF SCIENCES
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2019

**Tesis ini disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Magister Sains (M.Si)
di
Institut Teknologi Sepuluh November**

Oleh:

**Rosana Martina Dhari
NRP.01111750010004**

**Tanggal Ujian : 15 Juli 2019
Periode Wisuda : September 2019**

Disetujui oleh :

**1. Prof. Dr. Darminto, M.Sc.
NIP.1960303 198701.1.002**



(Pembimbing)

**2. Dr. Mashuri, M.Si.
NIP.19691216 199402.1.001**



(Penguji)

**3. Dr. Yoyok Cahyono, M.Si.
NIP. 19630127 199002.1.003**



(Penguji)

**Kepala Departemen Fisika
Institut Teknologi Sepuluh November**



**Dr. Yono Hadi Pramono, M. Eng.
NIP.19690904 199203.1.003**

ANALISIS STRUKTUR LOKAL ZnO DENGAN SUBSTITUSI Mn MENGUNAKAN X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY (XAS)

Nama : Rosana Martina Dhari
NRP : 01111750010004
Pembimbing : Prof. Dr. Darminto, M.Sc

ABSTRAK

X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) digunakan untuk mengkarakterisasi nanopartikel ZnO yang didoping dengan logam transisi Mn. XAS terdiri dari pengukuran *X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy (XANES)* dan *Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS)* dengan menggunakan Mn-K *edge*. Sampel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ yang dianalisis dengan menggunakan spektrum XAS Mn-K *edge* dengan konsentrasi Mn 0,00-0,10 menginformasikan tentang tingkat oksidasi, geometri struktur dan struktur lokal nano material $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$. Struktur lokal disekitar atom absorber Mn dengan analisis EXAFS meliputi jenis atom tetangga terdekat, bilangan koordinasi, dan jarak atom tetangga terdekat. Analisis XANES mengindikasikan kenaikan tingkat oksidasi seiring dengan penambahan konsentrasi dopan Mn. Spektrum XANES pada sampel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ diinterpolasikan dengan *standard reference* yaitu Mn *foil*, MnO, Mn_2O_3 dan MnO_2 mengindikasikan bahwa pendopongan Mn pada nanopartikel ZnO memiliki tingkat oksidasi +3 dan memiliki sifat paramagnetik. Hasil analisis spektrum EXAFS menggunakan Mn-K *edge* pada didapatkan atom tetangga terdekat dari atom absorber Mn adalah atom oksigen dengan ikatan Mn-O dengan jarak antar atom yang memiliki nilai berkisar $\sim 1,94 \text{ \AA}$, bilangan koordinasi $\sim 2,99$, *Debye-Waller factor* (σ^2) memiliki rata-rata nilai $\sim 0.003 \text{ \AA}$ dan *R-factor*nya 0,019022.

Kata Kunci : Mn, Pendopongan, ZnO, XAS, tingkat oksidasi, struktur lokal

ANALYSIS OF ZnO LOCAL STRUCTURE WITH Mn SUBSTITUTION USING X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY (XAS)

Name : Rosana Martina Dhari
Student Identity Number : 01111750010004
Supervisor : Prof. Dr. Darminto, M.Sc

ABSTRACT

X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) was used to characterize ZnO nanoparticles doped with Mn transition metals. XAS consists of X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy (XANES) and Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS) measurements using the Mn-K edge. The $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ samples were analyzed using the XAS Mn-K edge spectrum with Mn concentrations of 0.00-0.10 informing the level of oxidation, geometry of structures and local structures of nano material $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$. Local structures around the Mn absorber atom with EXAFS analysis include the closest neighbor atom type, coordination number, and closest neighbor atomic distance. XANES analysis indicates an increase in oxidation rate along with the addition of the concentration of dopant Mn. The XANES spectrum in the $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ sample was interpolated with the standard reference, namely Mn foil, MnO, Mn_2O_3 and MnO_2 indicating that the deposition of Mn on ZnO nanoparticles had a +3 oxidation rate and had paramagnetic properties. The results of the EXAFS spectrum analysis using the Mn-K edge to obtain the closest neighboring atom from the Mn absorber atom are oxygen atoms with an Mn-O bond with an atomic distance that has a value of $\sim 1.94 \text{ \AA}$, coordination number ~ 2.99 , Debye-Waller factor (σ^2) has an average value of $\sim 0.003 \text{ \AA}$ and the R-factor is 0.019022.

Keywords: Mn, doping, ZnO, XAS, oxidation level, local structure

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadiran Tuhan Yang Maha Esa atas rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan Tesis sebagai syarat wajib untuk memperoleh gelas Magister Sains (M.Si) pada jurusan Fisika Fakultas Sains ITS Surabaya dengan judul:

“ANALISIS STRUKTUR LOKAL ZnO DENGAN SUBSTITUSI Mn MENGUNAKAN X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY (XAS)”

Penulis menyadari bahwa terselesaikannya penyusunan Tesis ini tidak terlepas dari bantuan dan dukungan dari berbagai pihak, maka pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Prof. Dr. Darminto, M.Sc., selaku dosen pembimbing Tesis yang senantiasa memberikan bimbingan, wawasan, motivasi, dan pengarahan selama proses penulisan Tesis ini.
2. Dr. Mashuri, M.Si., dan Dr. Yoyok Cahyono, M.Si., selaku dosen penguji Tesis serta Dr. Zaenal Arifin, M.Si., dan Dr. Malik Anjelh Baqiya, M.Si., selaku dosen penguji Proposal Tesis yang telah memberikan saran, kritik, dan arahan sehingga memperluas wawasan bagi penulis.
3. Dr. Chatree Saiyasombat (di SLRI, Thailand) yang telah membantu proses pengukuran data XAS, serta memberikan pengetahuan baru, arahan, dan saran kepada penulis yang bermanfaat dalam penelitian Tesis ini.
4. Keluarga tercinta (Bapak Pius Dhari, Ibu Tresa Margaret Redi Tudju, Kakak Leonardus Fasiusta Dhari, Adik Maria Ursulin Dhari dan Maria Dionisia Dhari) yang senantiasa memberikan dukungan, motivasi dan doa yang tulus kepada penulis dalam menempuh pendidikan Magister di ITS Surabaya.
5. Dr. Yono Hadi Pramono, M. Eng., selaku Ketua Jurusan Fisika Fakultas Sains ITS, dan Dr. Mashuri M.Si., selaku Kaprodi Pascasarjana Departemen Fisika Fakultas Sains ITS yang telah memberikan kemudahan sarana kepada penulis selama kuliah sampai terselesaikannya Tesis ini.
6. Seluruh Staf Pengajar di Departemen Fisika Fakultas Sains ITS atas pendidikan, ilmu pengetahuan, dan motivasi yang telah diberikan selama masa perkuliahan.

7. Sr. Inosensia, Oma Agustina Duna, Kakak Maria Paskanita Mane, Chyn Anastasya, Ita Verawati, Tiurma Melinda, Yeni Astutik, dan Tista Bunga atas segala bantuan dan semangat yang diberikan kepada penulis.
8. Rekan seperjuangan bimbingan Tesis Prof. Darminto (Mukarromah) dan teman-teman seperjuangan tesis lainnya (Adam Aswin, Azwar Annas, Irasani Rahayu, Ulfa Niswatul, dan Dita Aulia) yang telah saling memberikan dukungan dan semangat dalam pengerjaan Tesis ini
9. Kakak-Kakak Senior (Mbak Umi, Mbak Dyah Ayu, Mbak Ova, Mbak Aini, Mbak Anisa, Pak Husein dkk yang menjadi teman diskusi sehingga Tesis ini bisa terselesaikan tepat waktu.
10. Teman-teman S2 Fisika angkatan 2017 yang telah saling memberi dukungan dan atas kebersamaan selama menempuh pendidikan Magister di ITS.
11. Sahabat semasa sekolah serta teman-teman kuliah S1 Pendidikan Fisika WM dan yang selalu memacu penulis untuk terus berkembang dan pantang menyerah dalam mencapai impian.
12. Segenap pihak yang berkontribusi dalam penyelesaian Tesis ini yang tidak dapat penulis sebutkan satu per satu.

Penulis menyadari bahwa masih terdapat kekurangan dalam penyusunan Tesis ini. Oleh karena itu, penulis berharap dapat menerima saran dan kritik yang membangun untuk perbaikan selanjutnya. Semoga penelitian Tesis ini dapat bermanfaat bagi perkembangan ilmu pengetahuan serta dapat memberikan inspirasi bagi pembaca untuk melakukan perkembangan penelitian lebih lanjut di waktu mendatang. Tuhan memberkati, Amin.

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN.....	i
ABSTRAK.....	ii
ABSTRACT.....	iii
KATA PENGANTAR.....	iv
DAFTAR ISI.....	vi
DAFTAR GAMBAR.....	viii
DAFTAR TABEL.....	x
DAFTAR LAMPIRAN.....	xi
BAB 1 PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Perumusan Masalah.....	3
1.3 Tujuan Penelitian.....	3
1.4 Batasan Masalah.....	3
1.5 Manfaat Penelitian.....	3
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1. Zinc Oxide (ZnO)	5
2.2. Nanopartikel ZnO.....	8
2.3. Diluted Magnetik Semiconductor (DMS).....	9
2.4. Pengaruh Pendopongan Mn^{2+} pada Struktur kristal ZnO.....	10
2.5. Pengaruh Doping Mangan pada Sifat Magnetik Material Mn-doped ZnO.....	12
2.6. X-ray Absorption Spectroscopy (XAS).....	13
BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN.....	21
3.1 Bahan Sintesis	21
3.2 Proses Sintesis Nanopartikel Mn-doped ZnO.....	21
3.3 Karakterisasi Material	22
3.3.1 X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)	22
3.3.2 Analisis Data XAS	24
3.4 Referensi Penelitian Terdahulu.....	25
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN.....	27
4. 1 Analisis Data XANES Mn-K edge Pada Nanopartikel $Zn_{1-x}Mn_xO$	27
4. 2 Analisis Data EXAFS Mn-K edge pada Nanopartikel $Zn_{1-x}Mn_xO$	37
4. 3 Pengaruh Variasi Pendopongan Atom Mn Terhadap Kekosongan (Vacancy) Oksigen.....	42
BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN.....	45

5.1	Kesimpulan.....	45
5.2	Saran	45
DAFTAR PUSTAKA.....		47
LAMPIRAN A.....		51
LAMPIRAN B.....		52

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Struktur kristal	6
Gambar 2.2 Perbedaan tipe semikonduktor	9
Gambar 2.3 Skema pengukuran X-ray Absorption Spectroscopy	14
Gambar 2.4 Perangkat tipikal eksperimen pada pengukuran XAS	16
Gambar 2.5 Skema pembagian daerah pada XAS	17
Gambar 2.6 (kiri) Skema proses absorpsi; (kanan) pola interferensi yang diciptakan oleh gelombang keluar dan gelombang direfleksikan	17
Gambar 3.1 Perangkat XAS <i>beamline</i> BL1.1 (tampak atas) SLRI, Thailand	23
Gambar 4.1 Grafik normalisasi absorpsi menggunakan Mn-K <i>edge</i> sampel nanopartikel $\text{Zn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}$ dalam ruang E- <i>space</i>	28
Gambar 4.2 Pembentukan daerah <i>pre-edge</i> pada sampel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ menggunakan spektrum XANES Mn K-edge	29
Gambar 4.3 Grafik spektrum XANES dalam ruang E- <i>space</i> untuk atom Mn Foil	30
Gambar 4.4 Normalisasi spektrum XANES menggunakan Mn-K <i>edge</i> pada nanopartikel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$	31
Gambar 4.5 Grafik derivatif menggunakan Mn-K <i>edge</i> sampel $\text{Zn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}$ dalam ruang E- <i>space</i>	32
Gambar 4.6 Grafik <i>derivative</i> spektrum XANES untuk sampel nanopartikel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$	33
Gambar 4.7 Grafik hubungan antara <i>absorption edge energy</i> dan tingkat oksidasi pada sampel nanopartikel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ menggunakan Mn-K <i>edge</i>	35
Gambar 4.8 Proses eksitasi fotoelektron pada atom absorber Mn dengan tingkat oksidasi 3+	36
Gambar 4.9 Pola interferensi destruktif dan konstruktif pada spektrum	38

EXAFS Mn-K *edge* pada sampel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$

Gambar 4.10 Grafik hasil fitting spektrum EXAFS Mn-K edge

40

menggunakan software *Artemis* untuk sampel $\text{Zn}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}\text{O}$

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Karakteristik material ZnO	5
Tabel 2.2 Nilai energi tepi absorpsi pada atom absorber Mn	15
Tabel 4.1 Nilai <i>absortion edge energy</i> (E_0) <i>standard reference</i> dan sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$ hasil analisis XANES Mn-K <i>edge</i>	34
Tabel 4.2 Parameter struktur nanopartikel $Zn_{1-x}Mn_xO$ hasil analisis spektrum EXAFS dengan Mn-K <i>edge</i>	41

DAFTAR LAMPIRAN

DATA COD UNTUK ZnO	51
HASIL FITTING DATA EXAFS Mn-K EDGE	52

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Pada beberapa tahun terakhir, penelitian lebih diminati untuk material yang memiliki ukuran yang sangat kecil yakni kurang dari 100 nanometer yang disebut nanopartikel. Material nanopartikel sangat diminati dalam teknologi nano karena dapat mengurangi ukuran partikel dan menaikkan luas permukaan dalam rasio volum pada skala nano. Selain itu, nanopartikel mampu menembus ruang-ruang antar sel dengan ukuran partikel koloidal. Karena kemampuan untuk menembus sel, nanopartikel sangat fleksibel untuk dikombinasikan dengan berbagai teknologi sehingga membuka potensi untuk dikembangkan sesuai dengan target dan keperluan.

Nanopartikel ZnO merupakan material semikonduktor biner dengan struktur dominan hexagonal *wurtzite* dan memiliki energi gap 3,4 eV pada temperatur ruang. ZnO dikenal sebagai material optoelektronik yang merupakan bagian dari semikonduktor dengan celah pita energi yang lebar dan energi ikat eksiton yang tinggi (kira-kira 60 meV) (Bonifácio et al., 2017). Penelitian yang menghasilkan nanopartikel ZnO sangat penting karena sebagai dasar dalam pembuatan bahan berbasis teknologi nano. ZnO mempunyai sifat antara lain transmitasi tinggi pada daerah panjang gelombang tampak, indeks bias tinggi, struktur kristal yang anisotropi, celah pita energi yang lebar, konstanta piezoelektrik besar dan mempunyai koefisien elektro-optik dan optik non linier yang besar (Adriyanto and Wenas, 2003). ZnO dapat digunakan untuk berbagai aplikasi seperti sel surya, sensor gas, pandu gelombang optik, elektronik dan optoelektronik.

Dilute Magnetic Semiconductor (DMS) menjadi bagian semikonduktor dengan kombinasi antara sifat magnetik dan sifat semikonduktor. DMS membuka paradigma baru untuk mikroelektronik yang memanfaatkan spin untuk menghantar muatan dan berguna pada suhu kamar. Pada kebanyakan perangkat semikonduktor seperti transistor bipolar junction, FETs, MOSFETs dan lain-lain, sifat listrik bahan dikontrol oleh *pendopingan* aseptor atau impuritas donor (Sharma and Mamta, 2015). DMS dengan elektron harus dalam spin terpolarisasi dan polarisasi terbesar berada pada material semikonduktor. Spin operator

terpolarisasi dapat dibentuk dengan mendoping impuritas ion transisi logam seperti Mn, Co, Cr, dan logam langka seperti Pd, Eu, dan lain-lain. Logam transisi Mn yang didopingkan pada ZnO merupakan salah satu material DMS yang digunakan pada aplikasi spintronik karena ion Mn memiliki momen magnet yang besar pada sub kulit 3d (Straumal et al., 2010). Pendopingan Mn pada nanopartikel ZnO diharapkan dapat memperbaiki sifat magnetik, optik dan listrik pada material. Nanopartikel ZnO dengan didoping oleh ion transisi logam menunjukkan sifat ferromagnetik pada temperatur *Curie* yang tinggi.

X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) atau dikenal dengan *X-ray Absorption Fine Spectroscopy* (XAFS). XAS menjadi teknik analisis yang digunakan secara ekstensif dalam mengkarakterisasi bahan semikonduktor baik dalam wujud padat atau cair, kristalin atau amorfus, bentuk *bulk* atau dalam skala nano (Schnohr and Ridgway, 2015). Dengan menggunakan radiasi sinar *synchrotron*, XAS memberikan informasi terkait sifat fisis dan kimiawi suatu material dalam skala atomik. Disamping mengemukakan tentang sifat material, XAS dapat menjelaskan struktur lokal disekitar atom absorbernya. Kebanyakan aplikasi XAFS menggunakan energi sinar-X dengan interval 1 keV sampai 40 keV dan panjang gelombang antara 0,3 Å dan 12 Å (Fornasini, 2015). Pembagian daerah berdasarkan jenis spektrum pada XAFS terdiri dari XANES (*X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy*) dan daerah perpanjangan XANES yang memiliki energi mencapai 1000 eV EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*).

Pada penelitian (Harsono et al., 2016) terdahulu dilakukan sintesis $Zn_{1-x}Mn_xO$ melalui metode kopresipitasi yang menginformasikan bahwa pendopingan ion transisi Mn pada senyawa ZnO dengan konsentrasi $0,00 \leq x \leq 0,25$ terdapat fasa tambahan baru *hetaerolite* pada konsentrasi $0,10 \leq x \leq 0,25$. Sifat magnetik pada konsentrasi doping antara $0,00 \leq x \leq 0,06$ dan $0,10 \leq x \leq 0,25$ memiliki sifat paramagnetik dan konsentrasi $0,07 \leq x \leq 0,08$ memiliki sifat superparamagnetik dengan konsentrasi 0,09 terjadi transisi fasa “*pure-impure*”. Pada penelitian ini akan dilakukan analisis lanjutan mengenai pengaruh penambahan konsentrasi logam transisi Mn untuk tingkat oksidasi dan struktur lokal nanopartikel $Zn_{1-x}Mn_xO$. Proses menganalisis data dengan menggunakan XAS meliputi analisis XANES dan EXAFS dengan mensubstitusi sebagian ion Mn^{2+} pada posisi Zn^{2+} menggunakan Mn-K *edge*. Pengukuran dengan XAS menggunakan radiasi *synchrotron* yang dilakukan di *Synchrotron Light Research Institute* (SLRI), Thailand. Selain itu dengan analisis pengukuran XANES dan

EXAFS diharapkan dapat menjelaskan fenomena kekosongan (*vacancy*) oksigen yang berdampak pada sifat kemagnetan yang berguna dalam aplikasi spintronik dan optoelektrik.

1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang diatas, maka dapat dirumuskan permasalahan sebagai berikut:

1. Apa pengaruh variasi konsentrasi *doping* Mn terhadap tingkat oksidasi nanopartikel $Zn_{1-x}Mn_xO$?
2. Bagaimana struktur ikatan Mn sebagai dopan Mn pada material nanopartikel ZnO?
3. Bagaimana pengaruh variasi konsentrasi *doping* Mn terhadap kekosongan (*vacancy*) oksigen?

1.3 Tujuan Penelitian

Berdasarkan pada perumusan masalah di atas, maka tujuan dari penelitian ini adalah menentukan tingkat oksidasi, struktur ikatan dari logam transisi Mn sebagai atom dopan pada nanopartikel ZnO. Selain itu, dalam penelitian akan dilakukan analisis data dengan menggunakan XANES dan EXAFS untuk menjelaskan struktur lokal dan pengaruh penambahan doping Mn terhadap *vacancy* oksigen dalam material nanopartikel $Zn_{1-x}Mn_xO$.

1.4 Batasan Masalah

Pada penelitian ini, permasalahan dibatasi pada analisis data dengan menggunakan perangkat XAS. Pengukuran XAS memperoleh data yang terdiri dari data XANES dan EXAFS dengan menggunakan atom absorber Mn-K *edge* menggunakan sinar *synchrotron* di SLRI, Thailand. Penelitian ini juga membahas pengaruh variasi komposisi terhadap kekosongan (*vacancy*) oksigen pada material nanopartikel $Zn_{1-x}Mn_xO$.

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat yang diperoleh dalam penelitian ini yakni memberikan informasi bagaimana pengaruh penambahan *doping* Mn pada nanopartikel ZnO dapat menjelaskan struktur kristal nanopartikel $Zn_{1-x}Mn_xO$. Selain itu, dengan menggunakan pengukuran XAS yang terdiri dari pengukuran XANES dan pengukuran EXAFS diharapkan mampu

menjelaskan tingkat oksidasi pada kristal dari pendopongan logam transisi Mn pada nanopartikel ZnO dan kekosongan (*vacancy*) oksigen akibat penambahan doping Mn pada nanopartikel ZnO.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Zinc Oxide (ZnO)

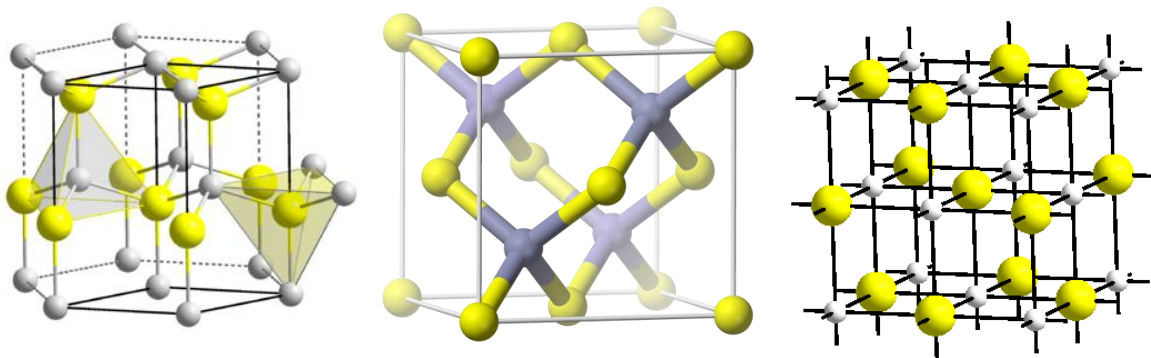
Zinc Oxide merupakan senyawa anorganik yang memiliki rumus kimia ZnO. Senyawa seng oksida (ZnO) memiliki wujud bubuk putih (*zincite* mineral) yang hampir tidak larut dalam air. ZnO memiliki *space group* (C 63 mc) dan simetri 6 mm. Material ZnO menjadi salah satu oksida logam yang mudah disintesis yang memiliki multi fungsi baik dalam perangkat fisika maupun kimia (Wang et al., 2016). Rasio perbandingan kisi $c/a = 1,602$ yang mendekati rasio struktur HCP (*Hexagonal Closed Packed*) yaitu $c/a = 1,633$.

Tabel 2.1 Karakteristik material ZnO

Karakteristik Nanopartikel ZnO	Nilai
Parameter kisi (T = 300 K) a c	0,32469 nm 0,52069 nm
Densitas	5,606 g/ cm ³
Titik lebur	2248 K
Konstanta relatif dielektrik	8,66
Celah energi	3,4 Ev
Konsentrasi pembawa muatan intrinsik	$< 10^6 \text{ cm}^{-3}$
Energi ikat eksiton	60 meV
Massa efektif eleltron	0,24
Mobilitas elektron (T = 300 K)	200 cm ² /V s
Massa efektif <i>hole</i>	0,59
Mobilitas <i>hole</i>	5-50 cm ² / V s

Sumber : (Fan and Lu, 2005)

Seng oksida mengkristal dalam dua bentuk yaitu hexagonal *wurtzite* dan kubik yang terdiri dari *zinc blende* (seng blenda) dan *rocksalt* (Suroono and Susanto, 2014) yang ditampilkan pada Gambar 2.1. Struktur *wurtzite* paling dominan dalam ZnO karena memiliki tingkat kestabilan yang tinggi pada temperatur kamar dan tekanan dengan dua sub kisi yaitu Zn^{2+} dan O^{2-} membentuk bidang dasar. Bilangan oksidasi ion Zn adalah 4 yang dikelilingi oleh 4 ion oksigen begitupun sebaliknya dan membentuk struktur tetrahedral. Koordinasi tetrahedral merupakan tipe sp^3 ikatan kovalen murni, tetapi material ini memiliki substansi ionik untuk meningkatkan pita energi. Struktur *wurtzite* memiliki 4 atom tetangga terdekat dan *zinc blende* memiliki 12 atom tetangga terdekat dan kedua struktur tersebut memiliki jarak pita energi yang sama.



Gambar 2.1 Struktur kristal ZnO (kiri) hexagonal *wurtzite* ; (tengah) kubik *zinc blende* ; (kanan) kubik *rocksalt* (Daratika, 2018)

Koordinasi tetrahedral pada ZnO menghasilkan struktur *non-central symmetric* (tidak memiliki simetri pusat) yang menghasilkan piezoelektrik (Guo, 2017). Struktur *zinc blende* dapat distabilkan dengan menumbuhkan ZnO pada substrat dengan struktur kisi kubik. Seng blenda dengan bentuk struktur *FCC* (*Face Central Cubik*) memiliki anion menempati pusat muka dan sudut-sudut kubus sedangkan kation menempati posisi setengah dari posisi tetrahedral. Struktur *rocksalt* hanya ditemui pada tekanan 10 GPa. Jarak antar atom Zn-O adalah 1,992 Å sejajar dengan arah sumbu c dan 1,973 Å dengan tiga arah lainnya. Ikatan dalam ZnO sebagian besar adalah ikatan ionik (Zn^{2+} dan O^{2-}) dengan jari-jari 0,074 nm untuk Zn^{2+} dan 0,140 nm untuk O^{2-} . Sifat ini menjelaskan pembentukan dari struktur hexagonal daripada seng blenda serta sifat piezoelektrisitas yang kuat pada ZnO. Ikatan Zn-O adalah ikatan polar sehingga bidang seng dan oksigen bermuatan listrik. Untuk

menjaga muatan listrik dalam ikatan Zn-O tetap netral dilakukan rekonstruksi pada tingkat atom dalam sebagian besar material relatif namun tidak dalam ZnO. Pada permukaan ZnO memiliki bentuk datar secara atomik, stabil dan tidak menunjukkan rekonstruksi atom.

Dalam semikonduktor memiliki dua tipe yaitu intrinsik dan ekstrinsik. Pada nano material semikonduktor yang tidak diberi impuritas, jumlah pembawa muatan mayoritas dan minoritas (*hole* dan elektron) bernilai sama adalah tipe intrinsik. Untuk ZnO murni tanpa pemberian impuritas (*doping*) memiliki tipe-n. Penambahan impuritas pada ZnO dengan pembawa muatan mayoritas adalah elektron disebut semikonduktor tipe-n dan mayoritasnya *hole* adalah tipe-p. Pada struktur kristal ZnO lapisan teratas semikonduktor terdiri dari ion-ion oksigen dan dibawahnya adalah ion-ion logam. Pada bagian sisi logam hanya terisi sebagian dan terdapat ruang sisa pada daerah kesetimbangan yang disebut cacat (*defect*) sehingga terdapat aseptor dan donor elektron pada susunan kristal tersebut. Apabila pada permukaan kristal terdapat kekurangan ion oksigen maka akan terbentuk aseptor elektron sedangkan donor elektron muncul apabila terdapat kelebihan ion-ion oksigen di permukaan kristal.

ZnO mempunyai sifat antara lain transmitasi yang tinggi pada daerah panjang gelombang tampak, indeks bias tinggi, struktur kristal yang anisotropi, celah pita energi yang lebar, konstanta piezoelektrik besar dan mempunyai koefisien elektro-optik dan optik non linier yang besar. Dengan memiliki sifat-sifat tersebut, ZnO dapat digunakan untuk berbagai aplikasi seperti sel surya, sensor gas, pandu gelombang optik, elektronik dan optoelektronik. ZnO dijual dengan harga yang murah dan ramah lingkungan dibandingkan dengan oksida logam lainnya (Tan et al., 2014). Lapisan tipis ZnO yang tidak didoping memiliki resistivitas yang tinggi sehingga dengan penambahan doping pada ZnO dapat memperbaiki mobilitas pembawa muatan dan menurunkan resistivitasnya. Akan tetapi pendopingan logam transisi Mn dapat merubah sifat optik pada ZnO yang disebabkan adanya cacat bawaan selama proses pendopingan. Seng oksida memiliki keuntungan dibandingkan dengan material semikonduktor lain yang memiliki pita lebar yaitu dapat dioperasikan pada temperature tinggi, memiliki efisiensi kuantum yang tinggi dan resistansi yang besar pada keadaan radiasi dengan energi yang tinggi. ZnO menarik perhatian para peneliti karena memiliki sifat yang unik yaitu pusat simetri yang kurang pada struktur *wurtzite* dan memiliki kopling

elektromekanis yang besar sehingga dapat diaplikasikan sebagai elektronik transparansi listrik, emitor cahaya UV, perangkat piezoelektrik, sensor kimia dan spintronik (Guo, 2017).

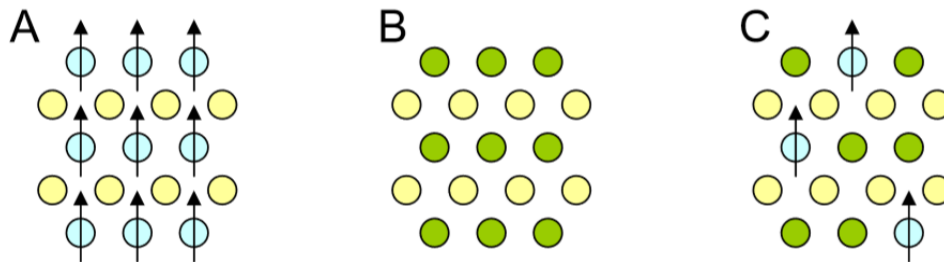
2.2. Nanopartikel ZnO

Nanopartikel merupakan material yang menarik untuk diteliti karena memiliki sifat optik yang unik dan berpotensi dalam aplikasi teknologi nano. Teknologi nano adalah rekayasa pada tingkat atom atau molekul dalam skala nano yaitu 100 nm atau kurang untuk mendapatkan material baru, struktur serta perangkat tertentu. Dalam rekayasa material nanopartikel menggunakan prinsip yang memanfaatkan pengaruh ukuran partikel, luas permukaan, dan interaksi antara nanopartikel dengan material lainnya. Nanopartikel memiliki resistivitas yang jauh lebih tinggi karena atom-atomnya memiliki peluang lebih besar untuk berinteraksi dengan material lain. Penelitian yang memfokuskan pada nanopartikel karena perbedaan sifat fisik dan kimia dengan material sejenis yang berukuran besar (*bulk*). Sifat optik dan listrik dari nanopartikel ZnO dapat muncul dari eksiton dan foton pada struktur nano tiga dimensi. Beberapa penelitian melaporkan bahwa jari-jari eksiton Bohr pada ZnO bernilai 2,34 nm dan ukuran kristal bergantung pada sifat optik yaitu variasi pita energinya (Guo, 2017). Berdasarkan teknik pembentukan dan kualitas permukaan nanopartikel ZnO, *photoluminescence* pada ZnO direkombinasi dari eksiton atau ionisasi ikatan permukaan aseptor dan eksiton kompleks.

Nanopartikel ZnO menunjukkan sifat *luminescence* pada daerah tampak. Panjang gelombang emisi dapat diperoleh dengan mengubah ukuran dalam skala nano. Nanopartikel Seng Oksida banyak dikembangkan dalam bidang teknologi nano karena memiliki sifat mekanik, elektrik, dan optik yang dapat diaplikasikan diantaranya untuk sel surya, katalis, film tipis pelindung UV, sensor gas, dll. Penelitian yang menghasilkan partikel nano ZnO sangat penting karena sebagai bahan dasar dalam pembuatan aplikasi-aplikasi teknologi nano. Dalam pembuatannya material nanopartikel ZnO dapat dibentuk dalam berbagai nanostruktur seperti *nanorod*, *nanowire*, *nanotube*, *nanodisks*, *nanocrystal* dan *nanosheet* (Wang et al., 2016). Proses sintesis material nano ZnO dilakukan dengan beragam metode seperti kimiawi basah, *sol gel*, *spray pyrolysis*, *physical vapor deposition*, *solvothermal*, dan *hydrothermal*.

2.3. Diluted Magnetik Semiconductor (DMS)

Senyawa berbasis DMS memiliki perpaduan antara material semikonduktor yang bersifat magnetik dan non-magnetik seperti atom transisi dan material langka (Sharma and Mamta, 2015). DMS bersifat semi magnetik dengan sebagian kisi atom disubstitusikan oleh atom-atom logam magnetik yang diilustrasikan pada Gambar 2.2. Material DMS biasanya transisi-logam dan diharapkan tidak hanya mudah terintegral dengan material semikonduktor yang ada, tetapi juga terpolarisasi.



Gambar 2.2 Perbedaan tipe semikonduktor: (a) semikonduktor magnetik
(b) semikonduktor non-magnetik (c) *Dilute Magnetic Semiconductor* (DMS)

DMS membuka paradigma baru untuk mikroelektronik yang memanfaatkan spin untuk menghantar muatan dan berguna pada temperatur ruang. Pada kebanyakan perangkat semikonduktor seperti transistor *bipolar junction*, FETs dan MOSFETs, sifat listrik dari material dikontrol oleh pendopingan atau impuritas aseptor maupun donor. Spin elektron memanfaatkan pemberian doping dalam memperluas cakupan aplikasi DMS dengan elektron harus dalam spin terpolarisasi dan polarisasi terbesar berada ada material semikonduktor. Spin operator terpolarisasi dapat dibentuk dengan mendoping impuritas ion transisi logam seperti Mn, Co, Cr, dan logam langka seperti Pd, Eu, dan lain-lain.

Pada perangkat semikonduktor, informasi ditransfer melalui pembawa muatan dimana selaras dengan material magnetik yang menggunakan spin elektron dalam DMS. Dalam membangun perangkat multi fungsional elektronik, dilakukan kombinasi antara muatan dan spin dalam elektron. Spin elektron sebagai pembawa informasi dapat digunakan untuk menambah derajat kebebasan pada perangkat elektronik. Material DMS yang merupakan perpaduan golongan III-V (GaAs) atau golongan II-VI (CdTe) diperoleh dengan mendoping material semikonduktor dengan impuritas magnetik (misalkan Mn). Akan tetapi

kebanyakan material DMS perpaduan semikonduktor dengan impuritas magnetik diperoleh pada temperatur *Curie* (T_C) yang kurang diminati. Pada beberapa penelitian ditemukan beberapa material semikonduktor yang berada pada temperatur *Curie* tinggi dan diinvestigasikan DMS untuk temperatur ruang yang masih diperlukan aplikasi penerapannya (Prellier et al. , 2003). Penelitian dengan menggunakan material berbasis DMS sangat diminati akhir-akhir ini karena menggunakan spin untuk menghantarkan muatan pada temperatur ruang. Banyak penelitian berusaha mendapatkan sifat magnetik pada suhu kamar sehingga dapat diaplikasi dalam spintronik. Penelitian terdahulu mengidentifikasi bahwa pada temperatur ruang suatu bahan DMS memiliki sifat ferromagnetic (Sharma and Mamta, 2015).

Sistem oksida DMS memiliki sifat ferromagnetik pada temperatur ruang yang berguna untuk aplikasi spintronik. Proses untuk mendapatkan sifat ferromagnetik sebagai pengantara pembawa muatan, dilakukan modifikasi sampel yang digunakan untuk mendapatkan sifat magnetik yang baru setelah modifikasi. Semikonduktor berbasis DMS yang memodifikasi material untuk mendapatkan sifat magnetik baru yaitu ZnO, SnO₂, Cu₂O yang memiliki lebar energi gap lebih dari 3 eV yang dapat menambah sifat optoelektrik pada perangkat spintronik. Pada spintronik memanfaatkan transisi spin elektronik dengan menggunakan perangkat yang memiliki frekuensi tinggi dalam memproses informasi dengan mengontrol muatan dalam semikonduktor (Zheng, 2008). Penyimpanan informasi membawa sifat magnetik menggunakan spin elektronik pada material ferromagnetik. Kelebihan dari spintronik yaitu muatan dan spin pada elektron dapat menampilkan hasil dari perangkat secara bersamaan yang menjadi solusi dalam menurunkan ukuran arus mikroelektronik pada perangkat dalam skala nano.

2.4. Pengaruh Pendopongan Mn²⁺ pada Struktur kristal ZnO

Mangan (Mn) merupakan salah unsur kimia dengan nomor atom 25 yang terletak pada golongan 7 transisi logam periode 4. Dalam penampilannya mangan memiliki warna perak melatik dan tidak memiliki bau. Struktur kristal mangan adalah BCC (*Body Central Cubic*). Dalam tabel periodik unsur, logam Mn memiliki titik didih sebesar 2334 K, titik lebur 1519 K dan nilai konduktivitas termal sebesar 7,81 W/(m K) .Logam ini memiliki sifat

antiferromagnetik sehingga dapat didoping pada material semikonduktor golongan III-V untuk mendapatkan sifat magnetik yang baru.

Logam transisi mangan dapat didopingkan pada material semikonduktor ZnO yang menyebabkan perubahan pada struktur kristal dan sifat materialnya. Pemberian doping dimaksudkan untuk memperbaiki sifat material nanopartikel ZnO seperti sifat magnetik, sifat optik dan sifat listriknya. Doping dapat diartikan sebagai proses pemberian impuritas atau pengotoran pada suatu material yang dapat mengoptimalkan sifat material melalui rekayasa elektronik sehingga dapat diaplikasikan dalam berbagai teknologi nano sesuai kebutuhannya. Semikonduktor yang diberi impuritas disebut semikonduktor ekstrinsik. Semikonduktor ekstrinsik terdiri atas dua tipe yaitu semikonduktor tipe-n dan tipe-p bergantung pada doping yang diberikan. Oksida semikonduktor memiliki energi gap yang lebar, transmisi cahaya yang baik sehingga dapat didoping untuk memperoleh semikonduktor tipe-n. Material nanopartikel ZnO murni tanpa diberi doping termasuk dalam semikonduktor tipe-n. Hal ini disebabkan adanya ionisasi kelebihan atom *zinc* (Zn) pada posisi interstisial dan terdapat kekosongan (*vacancy*) atom oksigen. Pendopongan ion logam transisi kulit 3d seperti Mn, Ni, Fe, Co, dan Cr dapat meningkatkan luas permukaan kristal dan mengurangi ukuran nanopartikel ZnO. Mangan dapat menjadi salah satu atom dopan yang baik karena memiliki nilai konduktivitas yang tinggi diantara atom logam transisi lainnya.

Pendopongan dari ion transisi logam akan mensubstitusi ion logam golongan II dan III pada senyawa semikonduktor murni yang berguna pada spin magnet atau dapat mengisi posisi interstisial dan menjadi *defect* pada posisi substisional maupun impuritas pada posisi interstisial (Sharma and Mamta, 2015). Pendopongan atom mangan menyebabkan interaksi pertukaran antara elektron dan lubang (*hole*) pada pita itinerant sehingga spin elektron pada kulit 3d terlokalisasi pada ion magnet dan menghasilkan medan magnet yang fungsional dan serbaguna (Kiminami et al., 2017). Ketika atom Mn didopingkan pada nanopartikel ZnO terjadi interaksi antar atom dengan atom Mn mensubstitusi situs atom Zn dalam struktur kristal hexagonal *wurtzite*. Ion Mn^{2+} dengan jari-jari ion 0,83 Å mensubstitusi dari situs ion Zn^{2+} yang memiliki ukuran hampir sama yaitu 0,74 Å pada situs tetrahedral. Ukuran jari-jari ion Mn^{2+} yang lebih besar dari ion Zn^{2+} ini menyebabkan adanya pelebaran parameter kisi a dan c pada senyawa ZnO dan volume kristal menjadi lebih besar. Pemberian doping pada ZnO tidak mengubah fasa tetapi ukuran nanometrik senyawa berubah dan adanya penambahan dopan

membuat parameter kisi berubah membesar yang menimbulkan adanya cacat (*defect*) pada struktur kristal Mn-doped ZnO (Kiminami et al., 2017). Semakin besar pendopingan ion Mn pada material nanopartikel ZnO maka lebar pita energi *gap* dapat meningkat dalam skala nano yang menyebabkan kristal menjadi pecah dalam ukuran yang kecil.

Pada penelitian yang dilakukan oleh (Harsono, 2017) menjelaskan bahwa pemberian doping Mn pada nanopartikel ZnO dengan konsentasi ($0,00 \leq x \leq 0,06$) tidak mengubah fase kristal yaitu fase tunggal hexagonal *wurtzite* tetapi menyebabkan ukuran kristal mengecil dari 34,85 nm menjadi 7,48 nm. Selain itu penambahan doping dengan konsentrasi ($0,00 \leq x \leq 0,06$) menyebabkan densitas kristal berkurang dalam interval yang kecil yaitu dari $5,69 \text{ kg/m}^3$ menjadi $5,64 \text{ kg/m}^3$. Hal ini menyebabkan prosentase atom Zinc (Zn) berkurang dengan penambahan prosentase atom Mn. Sebelumnya (Harsono et al., 2016) meneliti $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ dengan konsentrasi $0,00 \leq x \leq 0,25$ yang menginformasikan bahwa pada konsentrasi $0,00 \leq x \leq 0,09$ memiliki fase tunggal hexagonal *wurtzite* dan pada konsentrasi $0,10 \leq x \leq 0,25$ terdapat fase kedua *hetaerolite* (ZnMn_2O_4) dengan simetri tetragonal. Sedangkan densitas kital berkurang dari $5,69 \text{ kg/m}^3$ (ZnO murni) menjadi $5,49 \text{ kg/m}^3$ (Mn-doped ZnO 25%). Modifikasi nanopartikel ZnO dengan menambahkan impuritas dapat sangat bermanfaat dan diaplikasikan dalam optoelektrik UV dan spin elektronik (Tan et al., 2014). Penambahan doping ion transisi pada ZnO menyebabkan parameter kisi semikonduktor menghasilkan spin dan pembawa muatan yang diinjeksi besar yang disesuaikan untuk aplikasi pada DMS.

2.5. Pengaruh Doping Mangan pada Sifat Magnetik Material Mn-doped ZnO

Pendopingan pada nanopartikel ZnO digunakan untuk memodifikasi sifat optik dan magnetik dari senyawa dengan menambahkan ion impuritas pada kisi ZnO. Pemberian doping atom Mn diharapkan dapat memperbaiki sifat magnetik, optik dan listrik pada material. Nanopartikel ZnO dengan didoping oleh ion transisi logam menunjukkan sifat ferromagnetik pada temperatur *Curie* yang tinggi. Modifikasi nanopartikel ZnO dengan menambahkan impuritas memungkinkan untuk diaplikasikan dalam optoelektronik UV dan spintronika. Atom transisi logam Mn memiliki momen magnetik maksimum diantara logam transisi lainnya dengan massa efektif elektron $\sim 0,3m_e$ (Tan et al., 2014). Pada dasarnya atom logam transisi Mn memiliki sifat non-ferromagnetik sehingga ketika atom logam ini didopingkan pada nanopartikel ZnO dapat menelusuri asal usul sifat ferromagnetik pada ZnO murni (Ge, 2010).

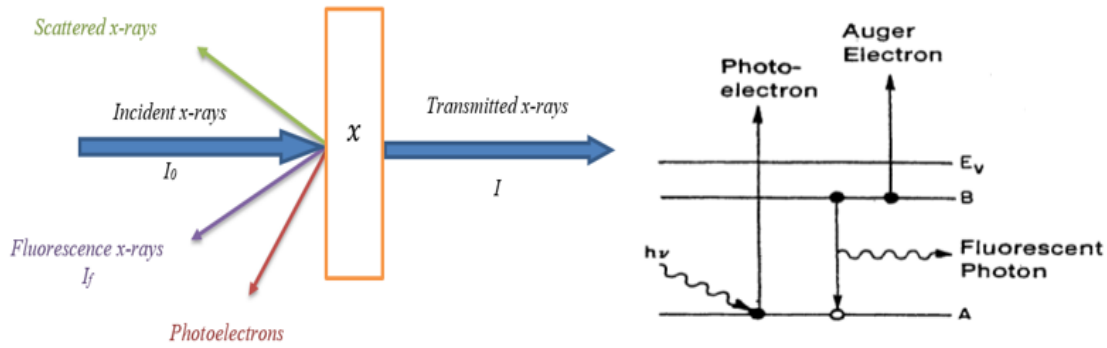
Penambahan doping logam transisi dapat menyebabkan sifat magnetik pada nanopartikel ZnO murni yang awalnya bersifat ferromagnetik berubah bergantung pada konsentrasi dopan yang diberikan. Ion Mn juga berperan sebagai donor dan cenderung mengurangi substitusi aseptor Mn sehingga tidak berkontribusi dalam ferromagnetik.

Pada penelitian sebelumnya (Harsono et al., 2016) menginformasikan bahwa $Zn_{1-x}Mn_xO$ dengan konsentasi doping rendah ($0,00 \leq x \leq 0,06$) dan konsentrasi doping tinggi ($0,10 \leq x \leq 0,25$) memiliki sifat paramagnetik pada temperatur ruang. Akan tetapi pada konsentrasi medium ($0,07 \leq x \leq 0,09$) menunjukkan sifat superparamagnetik dalam temperatur ruang. Sifat magnetik nanopartikel ZnO bergantung pada konsentrasi ion Mn yang ditambahkan. Sedangkan pada (Harsono, 2017) melakukan penelitian $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($0,00 \leq x \leq 0,06$) menunjukkan perubahan sifat magnetik dari ferromagnetik (nanopartikel ZnO murni) menjadi paramagnetik. Sifat paramagnetik menunjukkan interaksi yang lemah antara momen magnetic ion Mn pada temperatur ruang.

2.6. *X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)*

X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) atau dikenal dengan *X-ray Absorption Fine Spectroscopy (XAFS)*. XAS menjadi teknik analisis yang digunakan secara ekstensif dalam mengkarakterisasi bahan semikonduktor baik dalam wujud padat atau cair, kristalin atau amorfus, bentuk bulk atau dalam skala nano (Schnohr and Ridgway, 2015). Dengan menggunakan radiasi sinar *synchrotron*, XAS memberikan informasi terkait sifat fisis dan kimiawi suatu material dalam skala atomik. Disamping mengemukan tentang sifat material, XAS dapat menjelaskan struktrur lokal disekitar atom absorbernya. Kebanyakan aplikasi XAFS menggunakan energi sinar-X dengan interval 1 keV sampai 40 keV dan panjang gelombang antara 0,3 Å dan 12 Å (Fornasini, 2015). Dalam pengukuran XAS digunakan sinar-X intens, yang didapatkan dari sumber radiasi *synchrotron* sehingga eksperimen harus dilakukan pada *Synchrotron Radiation Source (SRSs)* seperti *Synchrotron Light Research Institut (SLRI) Thailand*.

Ketika sinar-X mengenai sampel, terjadi tumbukan medan listrik dari interaksi radiasi gelombang elektromagnetik dengan ikatan elektron pada atom. Radiasi gelombang eletromagnetik ini kemudian akan dihamburkan oleh elektron-elektron ataupun diabsorbsi yang menyebabkan elektron tereksitasi.



Gambar 2.3 Skema pengukuran *X-ray Absorption Spectroscopy* (Jalilievand, 2015)

Hasil interaksi ini menyebabkan terjadinya proses ionisasi, eksitasi, brehmsstrahlung, maupun reaksi inti. Interaksi foton menunjukkan sifat dualisme partikel-gelombang, yaitu efek fotolistrik, efek Compton dan produksi pasangan (Jalilehvand, 2015). Sinar-X monokromatik paralel dengan intensitas I_0 melewati sampel yang memiliki ketebaan x sehingga intensitas setelah melewati sampel mengalami pengurangan yang sesuai dengan Hukum Beer- Lambert pada persamaan 2.1 dan 2.2

Transmisi dari foton dapat didapatkan

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.1)$$

Koefisien absorpsi

$$\mu x = \ln \frac{I_0}{I} \quad (2.2)$$

nilai μ yang menyatakan koefisien absorpsi linier bergantung pada jenis atom dan densitas dari material. Ketika energi foton yang mengenai atom cukup besar maka akan menyebabkan elektron pada inti atom akan tereksitasi menuju keadaan yang belum terisi elektron ataupun keadaan *continuum* dan mengakibatkan terbentuknya *edge*. Elektron berasal dari inti atom tereksitasi menuju keadaan *continuum* disebut dengan fotoelektron. Energi untuk mengabsorpsi elektron berhubungan dengan energi ikat dari elektron pada kulit K, L, M, dan seterusnya pada kulit elemen yang mengabsorpsi. Absorpsi *edge* ditandai dengan kenaikan energi yang ditampilkan pada Tabel 2.2. K-edge merupakan absorpsi *edge* dengan energi tertinggi digunakan untuk mengeksitasi elektron dari level terdalam (*deepest level*) 1s.

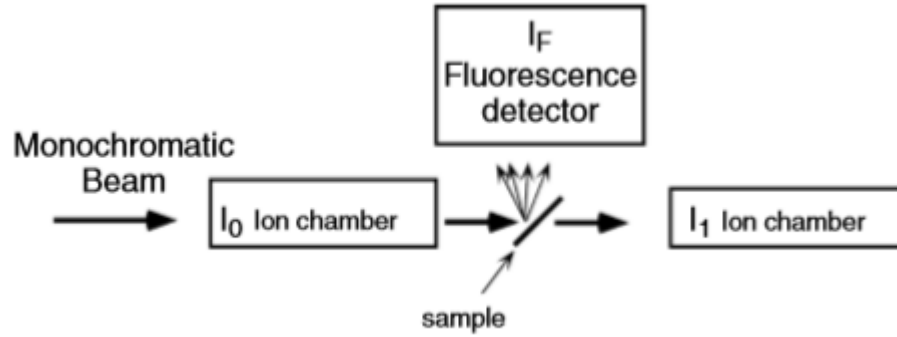
Hubungan antara energi tinggi *edge* dan level inti elektronik (*core level*) dinyatakan dalam, Tabel 2.1. Pada saat energi foton lebih besar dari energi ikat inti atom, maka elektron dapat keluar dari atom dan menempati pita energi terluar yang kosong.

Tabel 2.2 Nilai energi tepi absorpsi pada atom absorber Mn

<i>Edge</i>	M _V	M _{IV}	M _{III}	M _{II}	M _I	L _{III}	L _{II}	L _I	K
<i>Core Level</i>	3d _{5/2}	3d _{3/2}	3p _{3/2}	3p _{1/2}	3s	2p _{3/2}	2p _{1/2}	2s	1s
<i>Absorption Energy (E₀)</i>	2	2	47,2	47,2	82,3	638,7	649,9	769,1	6539

(Sumber: *Hephaestus*, Bruce Ravel)

Selain mengalami proses eksitasi, elektron juga mengalami proses peluruhan. Elektron yang diabsorpsi menuju keadaan tereksitasi kemudian akan mengalami peluruhan (*decay*) dalam waktu singkat yaitu sekitar beberapa *femtoseconds*. Dalam proses peluruhan ini terdapat dua jenis mekanisme peluruhan yaitu *x-ray fluorescence* dan *Auger effect* (Daratika et al., 2018). *X-ray fluorescence* terjadi ketika elektron yang memiliki energi lebih tinggi bertransisi menuju pita energi yang lebih rendah atau *deeper core hole*. Saat proses peluruhan ini berlangsung, terjadi pemancaran sinar-X dengan besar energi sesuai dengan energi elektron yang meluruh. Energi yang diemisikan *fluorescence* bergantung pada karakteristik atom untuk mengidentifikasi atom dalam suatu material. Sedangkan proses *Auger effect* meliputi elektron yang berada pada kulit yang dekat dengan inti atom ditarik menuju level inti sehingga terjadi kekosongan pada kulit yang ditinggalkan elektron. Kemudian elektron yang berada pada kulit yang lebih tinggi akan bertransisi mengisi kekosongan yang ditinggalkan elektron awal tersebut. Selanjutnya ada elektron lain yang diemisikan menuju daerah *continuum* atau dapat keluar dari sampel. Ketika energi memiliki nilai lebih besar dari 2 eV peristiwa peluruhan yang lebih mungkin terjadi adalah *x-ray fluorescence*.



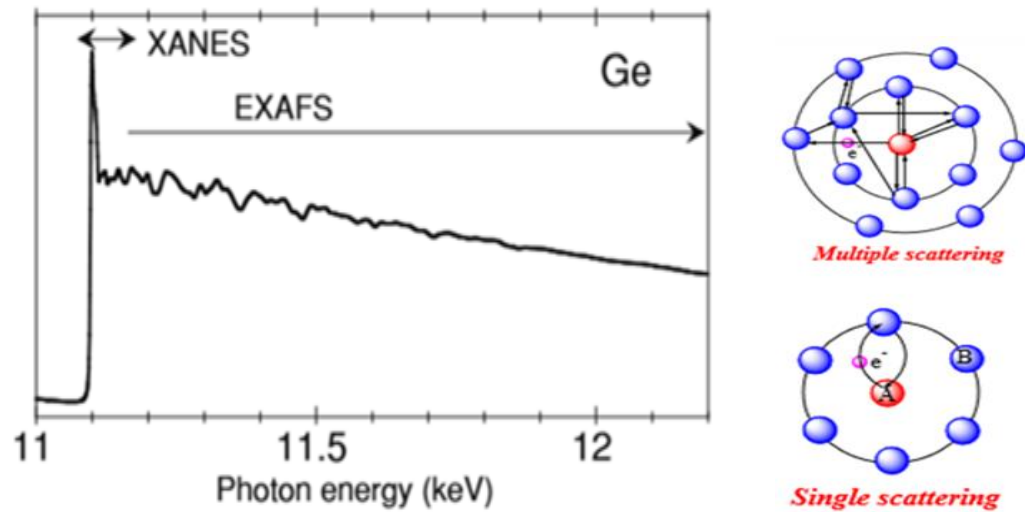
Gambar 2.4 Perangkat tipikal eksperimen pada pengukuran XAS
(Penner and Hahn, 2003)

$$\text{Transmisi } A = \ln \frac{I_0}{I_1} \qquad \text{Fluorescence } A = \ln \frac{I_F}{I_1} \qquad 2.3$$

Hubungan antara koefisien absorpsi dengan peluruhan *x-ray fluorescence* (atau *Auger effect*) (Penner and Hahn, 2003) dinyatakan dalam persamaan 2.7

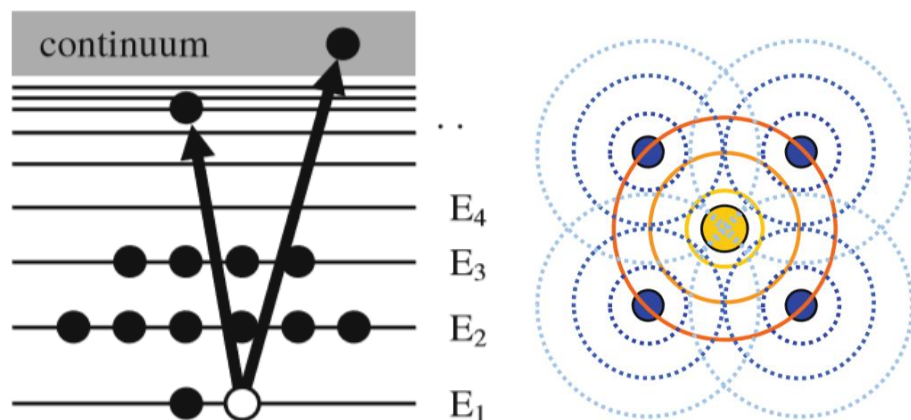
$$\mu(E) \sim \frac{I_F}{I_0} \qquad 2.4$$

Pembagian daerah berdasarkan jenis spektrum pada XAFS terdiri dari daerah *pre-edge* dan daerah *edge* yang memiliki energi yang kecil (dalam beberapa eV). Daerah yang memiliki struktur kristal dengan energi tidak lebih dari 30÷50 eV dibawah *edge* disebut XANES (*X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy*) atau disebut juga NEXAFS (*Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*) (Fornasini, 2015). Informasi yang diperoleh dari daerah XANES (termasuk daerah *pre-edge* dan daerah *edge*) meliputi struktur lokal elektronik dan struktur geometri dari sampel. XANES berkaitan oleh ikatan kimiawi seperti perbedaan keadaan oksidasi pada atom menyerap. Selain ikatan kimiawi, XANES dipengaruhi adanya efek hamburan ganda (*multiple scattering*) yang kuat dimana bergantung pada geometri struktur kristal atom sehingga dapat membedakan fase kristal dalam material (Schnohr and Ridgway, 2015). Sedangkan daerah perpanjangan XANES yang memiliki energi mencapai 1000 eV EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*). Daerah EXAFS menginformasikan tentang struktur geometri disekitar spesies atomik yang diberikan. Pada dasarnya EXAFS didominasi hamburan tunggal (*single scattering*) oleh atom tetangga terdekat dan fotoelektron memiliki energi kinetik yang tinggi (Henderson and Groot, 2014).



Gambar 2.5 Skema pembagian daerah pada XAS (Fornasini, 2015)

Pengaplikasian sinar-X yang rendah agar foton dapat terabsorpsi, fotoelektron akan tereksitasi menuju keadaan pita yang belum terisi oleh atom absorber seperti pada Gambar 2.6 (kiri). Fotoelektron yang terkesitasi menyebabkan kenaikan pada koefisien absorpsi yang merupakan bagian dari energi sinar-X dan berhubungan dengan perbedaan energi antara level inti dan keadaan pita yang belum terisi.



Gambar 2.6 (kiri) Skema proses absorpsi; (kanan) pola interferensi yang diciptakan oleh gelombang keluar dan gelombang direfleksikan (Schnohr and Ridgway, 2015)

Pada energi sinar-X yang lebih besar, fotoelektron dapat tereksitasi menuju keadaan *continuum* ataupun keadaan bebas. Gelombang ini kemudian akan bergerak keluar dan dihamburkan oleh atom-atom tetangga yang dapat diamati pada Gambar 2.6 (kanan).

Gelombang yang keluar dan gelombang yang dihamburkan akan berinterferensi dengan bergantung pada struktur geometri lingkungan absorber dan panjang gelombang fotoelektron. Pada keadaan akhir energi gelombang superposisi bergantung pada gelombang keluar dan gelombang yang dihamburkan. Interferensi konstruktif dan destruktif dari gelombang keluar dan gelombang yang dihamburkan kemudian akan meningkatkan dan menurunkan probabilitas absorpsi yang menciptakan energi yang bergantung kontribusi *fine structure* (Penner and Hahn, 2003). Pada EXAFS kontribusi *fine structure* dalam bentuk kontribusi osilasi dari atom –atom tetangga terdekat yang dirumuskan melalui persamaan 2.5

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad 2.5$$

dengan koefisien absorpsi terukur ($\mu(E)$), fungsi *smooth background* yang menyatakan koefisien absorpsi dari atom absorber tanpa adanya hamburan fotoelektron oleh atom tetangga ($\mu_0(E)$) dan selisih terukur absorpsi ($\Delta\mu_0(E)$). Selain menggunakan $\chi(E)$, *fine structure* dapat ditulis sebagai fungsi dari bilangan gelombang fotoelektron

$$k = \sqrt{4\pi^2 m_e (E - E_0)/h^2} \quad 2.6$$

dimana m_e adalah massa elektron dan h adalah konstanta Planck. EXAFS merupakan fenomena *short-range order* sehingga tidak dapat dijelaskan dengan metode struktur pita konvensional. Dengan menggunakan konsep hamburan ganda (*multiple scattering*) maka perhitungan *fine structure* dapat dinyatakan pada persamaan 2.7

$$\chi(E) = \sum_j S_0^2 N_j \frac{|f_j(k)|}{k R_j^2} e^{-R_j/\lambda(k)} e^{-2\sigma_j^2 k^2} \sin[2k R_j + 2\delta_c(k) + \delta_j(k)] \quad 2.7$$

Parameter N_j , R_j , dan σ_j^2 menyatakan jumlah dari *path* yang sama yaitu *mean free path* dibagi dua. Variasi dari semua panjang *path* dengan indeks j dirumuskan menjadi $f_j(k) = |f_j(k)|e^{i\delta_j(k)}$ yang merupakan amplitudo hamburan kompleks dan $\delta_c(k)$ adalah perubahan fase gelombang fotoelektron pada potensial atom absorber. $\lambda(k)$ dan S_0^2 menunjukkan energi yang bergantung pada *mean free path* dari elektron dan besaran faktor reduksi. Faktor S_0^2 mengasumsikan bahwa jarak antara atom absorber dan hamburan balik cukup besar bagi gelombang bidang untuk mencapai atom hamburan balik. Untuk kasus hamburan tunggal (*single scattering*), semua *path* termasuk beberapa atom hamburan

memiliki koordiansi kulit yang sama disekitar atom absorber. Parameter N_j , R_j , dan σ_j^2 menyatakan bilangan koordiansi, nilai rata-rata, dan varians yang sesuai dengan distribusi jaraj atom absorber dengan penghamurnya. Untuk tetangga terdekat pertama, R_j , dan σ_j^2 menunjukan nilai rata-rata dan varian dari distribusi panjang pita energi.

“Lembar ini sengaja dikosongkan”

BAB 3

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Bahan Sintesis

Bahan utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah serbuk *zinc acetate dehydrate* Zn (CH₃COOH)₂.2H₂O dengan tingkat kemurnian $\geq 99\%$ produk *Merck Germany*, *manganese (II) acetate tetrahydrate* atau dapat ditulis Mn (CH₃COOH)₂.4H₂O dengan tingkat kemurnian $\geq 99\%$ produk *Aldrich Chemistry Germany*. Bahan lain yang juga digunakan meliputi larutan HCl dengan konsentrasi 37% (pro-analisis) produk *Merck Germany*, NH₄OH konsentrasi 25% produk *Merck Germany*, *aquades* dan kertas saring.

3.2 Proses Sintesis Nanopartikel Mn-doped ZnO

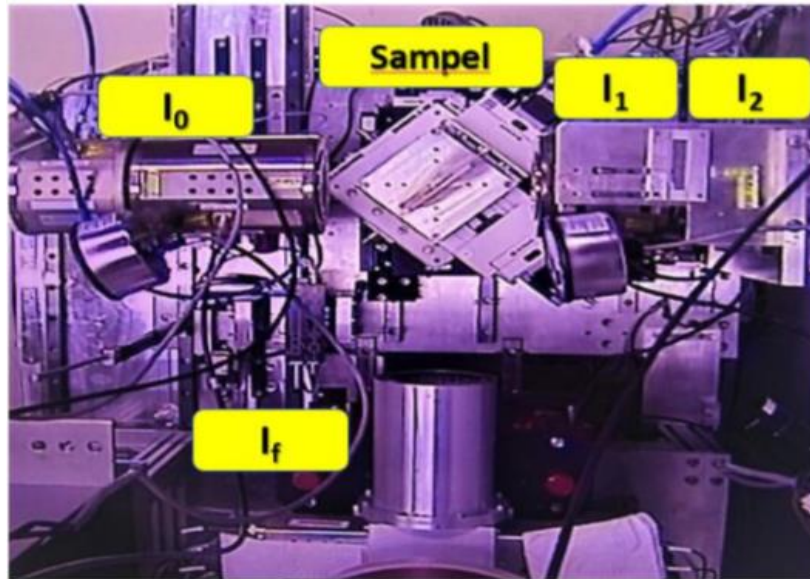
Penelitian ini merupakan lanjutan dari penelitian yang dilakukan oleh (Harsono et al., 2016) dengan menggunakan nanopartikel Mn-doped ZnO. Sampel MZO ini disintesis dengan menggunakan metode kopresipitasi pada variasi doping Mn antara $0,00 \leq x \leq 0,25$. Tahapan sintesis nanopartikel Mn-doped ZnO diawali dengan melarutkan serbuk Zn (CH₃COO)₂ . 2H₂O (Merck, $\geq 99\%$) dan Mn(CH₃COO)₂ . 4H₂O (Aldrich, $\geq 99\%$) dan dilarutkan dengan menambahkan larutan HCl (PA 0,5 M). Kemudian NH₄OH (PA 3 M) ditambahkan secara perlahan sedikit demi sedikit sampai larutan menjadi homogen dengan larutan mencapai pH 9. Larutan yang telah mencapai pH 9 kemudian diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* pada temperatur 85⁰C dan diholding selama 6 jam pada temperatur kamar. Larutan ini dibiarkan mengendap kemudian hasil endapan disaring dan dicuci dengan menggunakan *aquades*. Tahap selanjutnya adalah proses pengeringan dengan temperatur pada 100⁰C selama 3 jam sehingga terbentuk serbuk Zn_{1-x}Mn_xO. Kemudian serbuk Zn_{1-x}Mn_xO dikalsinasi pada temperatur 350⁰C selama 3 jam dan diikuti dengan pendinginan *furnace* sampai mencapai temperatur kamar. Karakterisasi sampel Zn_{1-x}Mn_xO oleh Harsono dkk (2016) yaitu struktur kristal dan sifat morfologi nanopartikel Zn_{1-x}Mn_xO dengan metode kopresipitasi sederhana. Hasil analisis data ditampilkan dalam bentuk data XRD, dan SEM/EDP.

Pada penelitian ini ,dilakukan pengujian sampel *Mn-doped ZnO* dengan menggunakan *X-ray Absorption Spectroscopy* (XAS) yang memanfaatkan radiasi sinar *synchrotron* yang di Indonesia sendiri belum memiliki alat tersebut sehingga dilakukan penelitian di *Synchrotron Light Research Institute* (SLRI) Thailand. Data yang diperoleh dari pengujian XAS terdiri dari dua daerah yaitu *X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy* (XANES) dan pengukuran *Extended X-ray Absorption Fine Structure* (EXAFS) *Spectroscopy*. Pengukuran XAS memiliki standar preparasi tersendiri sehingga sampel perlu dipreparasi mengikuti standar pengukuran XAS. Dalam penelitian ini, dilakukan analisis lanjutan pada sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$ untuk memperoleh informasi tentang tingkat oksida dan struktur lokal disekitar atom absorber Mn. Sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$ yang akan dianalisis dalam penelitian memiliki variasi doping $0,00 \leq x \leq 0,10$ yaitu konsentrasi 0,03, 0,05, 0,07, 0,08, 0,09 dan 0,10. Sedangkan atom absorber yang digunakan dalam dalam pengujian serta analisis data sampel yaitu atom absorber Mn dengan menggunakan *K-edge*.

3.3 Karakterisasi Material

3.3.1 *X-ray Absorption Spectroscopy* (XAS)

Pengujian *X-ray Absorption Spectroscopy* (XAS) yang memanfaatkan sinar *synchrotron* dilakukan di *Synchrotron Light Research Institute* (SLRI) Thailand pada *beamline* BL1.1 W (*Multiple X-ray Techniques*). *Beamline* BL1.1 W diperuntukkan khusus bagi penelitian-penelitian yang menggunakan teknik XAS. *Beamline* BL1.1 W didesain oleh tim teknisi dan *scientist* SLRI yang mulai digunakan sejak tahun 2013. Pada *beamline* BL1.1 W memiliki rentang energi dari 4 hingga 18 keV dan resolusi energi sebesar 1×10^{-4} (Daratika et al., 2018). Pengujian dengan teknik XAS *beamline* BL1.1 memiliki keunggulan dibandingkan *beamline* lainnya. *Beamline* ini dapat melakukan pengukuran dua *mode* dalam waktu yang bersamaan yaitu *fluorescence* dan *transmission mode*. Walaupun terdapat dua *mode* pengukuran namun dalam proses analisis data hanya digunakan *transmission mode*. Hal ini dikarenakan *transmission mode* memiliki tingkat *noise* dalam spektrum kecil dan intensitas yang lebih besar dibandingkan *fluorescence mode*. Alat pengujian XAS pada sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$ dapat diamati pada Gambar 3.1.



Gambar 3.1 Perangkat XAS *beamline* BL1.1 W (tampak atas) SLRI, Thailand

Sebelum dilakukan pengukuran XAS, sampel yang akan diujikan perlu dikonversi terlebih dahulu. Proses konversi dimaksudkan agar sampel yang akan diujikan sesuai dengan standar preparasi dalam perangkat XAS. Sampel dalam bentuk serbuk (*powder*) perlu dipreparasi menjadi pelet dengan ketebalan tertentu. Konversi sampel yang akan diukur yakni konversi material doping yang dalam penelitian ini adalah sampel Mn. Dalam mengkonversi konsentrasi dopan dari *weight %* menjadi *mol %* dapat digunakan program “XAFS mass” (Daratika et al., 2018). Massa sampel yang telah dikonversi dalam *mol %*, kemudian dipreparasi dengan mika. Sampel yang telah dipreparasi ini kemudian dipasang diatas *sample holder* untuk diujikan dengan perangkat XAS.

Data yang terukur dalam pengujian XAS terdiri dari dua daerah yaitu XANES (*X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy*) dan daerah perpanjangan XANES atau EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*). Hasil pengukuran XANES menampilkan tingkat oksidasi dari atom absorber. EXAFS menyajikan informasi tentang spesies atom tetangga terdekat dari atom absorber, bilangan koordiansi dan jarak antara atom tetangga dengan atom absorber serta *Debye Waller factor* (σ^2) yang menunjukkan rata-rata ketidakaturan struktur kristal akibat adanya pengaruh vibrasi termal.

3.3.2 Analisis Data XAS

Dalam menganalisa data hasil pengukuran XAS diperlukan *software* pendukung sehingga dapat diperoleh hasil analisis yang sesuai dengan teori XAS yang telah dirumuskan. *Software* untuk menganalisis XAS dibedakan berdasarkan pembagian daerah dalam pengujian XAS. Pada XANES digunakan *software* *ATHENA* sedangkan *Software* *ATHEMIS* digunakan untuk menganalisis daerah EXAFS. Kedua program analisis ini dapat didownload pada web <https://bruceravel.github.io/demeter/>.

Data pengukuran XAS diawali dengan analisis daerah XANES pada program *ATHENA*. Proses analisis dengan *ATHENA* dapat dilakukan melalui beberapa tahapan sebagai berikut:

- a. *Import data standart* dari sampel yang digunakan (*Mn Foil*)
- b. *Import* sampel data hasil pengujian (misalkan sampel Mn dengan konsentrasi 0,03 mol %)
- c. Kalibrasi *standard* data menggunakan *transmission mode*
- d. *Align reference* dari sampel terhadap data *standard*
- e. Normalisasi spektrum dari sampel data

Saat menganalisis EXAFS digunakan program *ATHENA* kemudian dilanjutkan dengan program *ATHEMIS*. Data yang telah ternormalisasi pada *ATHENA* kemudian diinterpolasi ke dalam k-space berikut diatur *background* dan *transformasi fourier*. EXAFS menggunakan perhitungan standar teoritis berbasis program FEFF8 dengan file yang diimport pada program *ATHEMIS* dalam bentuk “*feff.inp*”. Pada material kristalin program *Stand Alone Atom* juga dapat membaca data kristalografi yang berekstensi “*cif*”, kemudian diterjemahkan ke dalam bentuk “*feff.inp*” (Muchlis, 2017). FEFF8 telah masuk dalam program *ATHEMIS* yang mengkonversi data kristalografi menjadi *feff input file*. Karakteristik parameter hasil fitting data dengan *ATHEMIS* meliputi *R-factor* harus berada dibawah 2%, nilai ΔR (perubahan *half-path length*) kurang dari 0,2 Å, pergeseran energi (ΔE) kurang dari 10 eV, parameter rata-rata kuadrat dari *displacement* (σ^2) berada dalam rentang 0,003 Å hingga 0,02 Å dan nilai faktor reduksi dari *passive electron* (S_0^2) dalam interval 0,7 hingga 1,1. Pada *ATHEMIS* hasil fitting pada data sampel dikatakan *fit* apabila memenuhi parameter hasil fitting yang ditunjukkan dengan warna pada kotak fitting dan keterangan “*happiness*”.

3.4 Referensi Penelitian Terdahulu

Pada jurnal penelitian yang dilakukan oleh (Harsono et al., 2016) menginformasikan bahwa $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ dengan konsentrasi doping rendah ($0,00 \leq x \leq 0,06$) dan konsentrasi doping tinggi ($0,10 \leq x \leq 0,25$) memiliki sifat paramagnetik pada temperature ruang. Akan tetapi pada konsentrasi medium ($0,07 \leq x \leq 0,09$) menunjukkan sifat superparamagnetik dalam temperatur ruang. Sifat magnetik nanopartikel ZnO bergantung pada konsentrasi ion Mn yang ditambahkan. Sedangkan dengan konsentrasi $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ($0,00 \leq x \leq 0,06$) menunjukkan perubahan sifat magnetik dari ferromagnetik (nanopartikel ZnO murni) menjadi paramagnetik. Sifat paramagnetik menunjukkan interaksi yang lemah antara momen magnetik ion Mn pada temperature ruang. Dalam jurnal hasil penelitian ini juga memberikan informasi adanya perubahan fase akibat penambahan doping Mn pada material nanopartikel ZnO. Konsentrasi ($0,00 \leq x \leq 0,09$) menunjukkan fase tunggal *wurtzite* sedangkan pada konsentrasi lebih besar yaitu $0,10 \leq x \leq 0,25$ terdapat fase tambahan *hetaerolite* ZnMn_2O_4 dengan struktur tetragonal.

"Lembar ini sengaja dikosongkan"

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

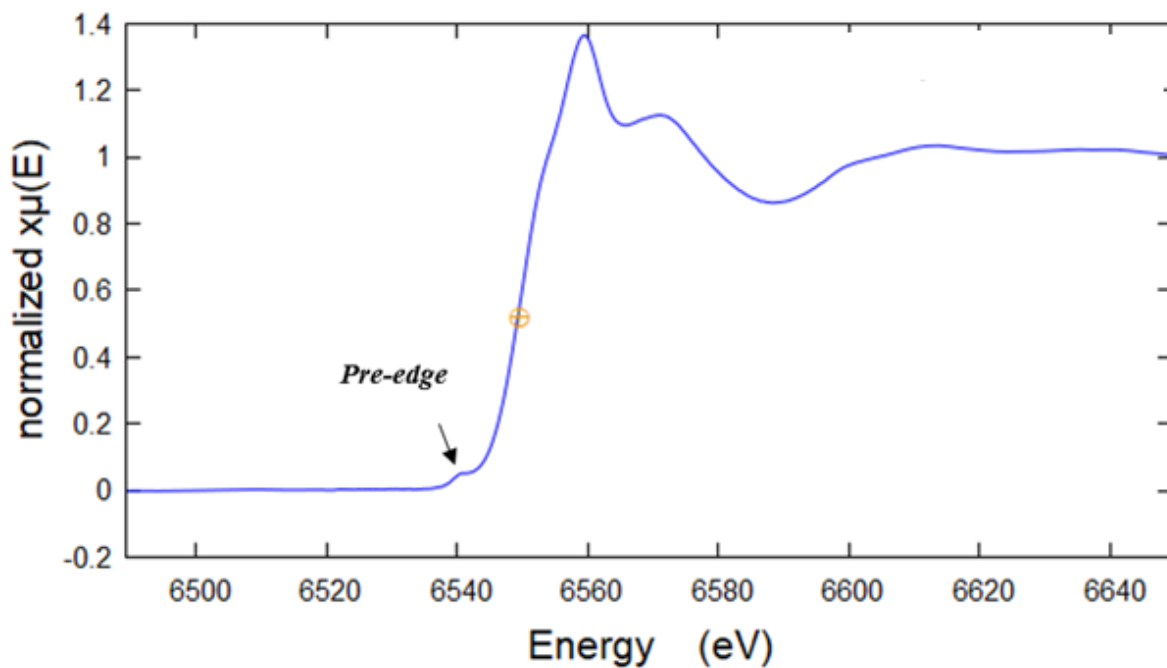
4.1 Analisis Data XANES Mn-K edge Pada Nanopartikel $Zn_{1-x}Mn_xO$

Dalam spektrum XAS, analisis terdiri dari dua bagian yaitu dengan spektrum XANES dan spektrum EXAFS. Sampel yang dianalisis terdiri dari enam sampel yang memiliki rentang konsentrasi atom dopan Mn yaitu 0,00 sampai 0,10 yaitu 0,03, 0,05, 0,07, 0,08, 0,09, dan 0,10. Dalam penelitian ini, atom absorber yang digunakan untuk menganalisis dengan spektrum XANES maupun EXAFS adalah atom Mn. Atom Mn ini didopingkan pada nanopartikel ZnO atau dapat ditulis nanopartikel $Zn_{1-x}Mn_xO$. Analisis spektrum XANES digunakan untuk menganalisis tingkat oksidasi (*oxidation state*), struktur geometri dan struktur lokal pada sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$. Data sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$ untuk spektrum XANES dianalisis dengan menggunakan *software ATHENA*.

Dalam menganalisis spektrum XANES Mn-K *edge* menginformasikan tentang keadaan valensi dan perubahan tingkat energi *edge* seiring dengan pertambahan konsentrasi atom dopan Mn pada sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$. Dalam menganalisis XANES sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$ dibandingkan dengan *standard reference* yang diperoleh dari pengukuran dengan spektrum XAS. Pengujian dengan spektrum XANES Mn-K *edge* pada sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$ menggunakan beberapa *standard reference* yaitu Mn *foil*, MnO, Mn₂O₃ dan MnO₂ dengan tingkat oksidasi secara berurutan yaitu 0, +2, +3 dan +4. Penambahan atom dopan Mn pada nanopartikel ZnO ini menyebabkan struktur kimia sampel berubah dengan adanya kenaikan tingkat oksidasi yang berdampak pada pola spektrum XANES sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$ yang terbentuk. Tingkat oksidasi sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$ diperoleh dengan menginterpolasikan data sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$ dengan *standard reference* yang digunakan. Spektrum XANES yang terbentuk ini terbagi atas dua daerah yaitu daerah *pre-edge* dan daerah *edge*.

Daerah pertama yang dianalisis dengan menggunakan spektrum XANES Mn-K *edge* adalah daerah *pre-edge*. Daerah *pre-edge* terbentuk bergantung jenis atom absorber yang digunakan. Hasil analisis spektrum XANES Mn-K *edge* pada sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$ menunjukkan adanya pembentukan puncak *pre-edge* seperti yang ditampilkan pada Gambar 4.1. Daerah *pre-edge* ini terbentuk akibat adanya transisi elektron dari inti atom (*deep core*) menuju kulit terluar (*outer shell*) yang belum terisi penuh elektron ataupun keadaan kosong.

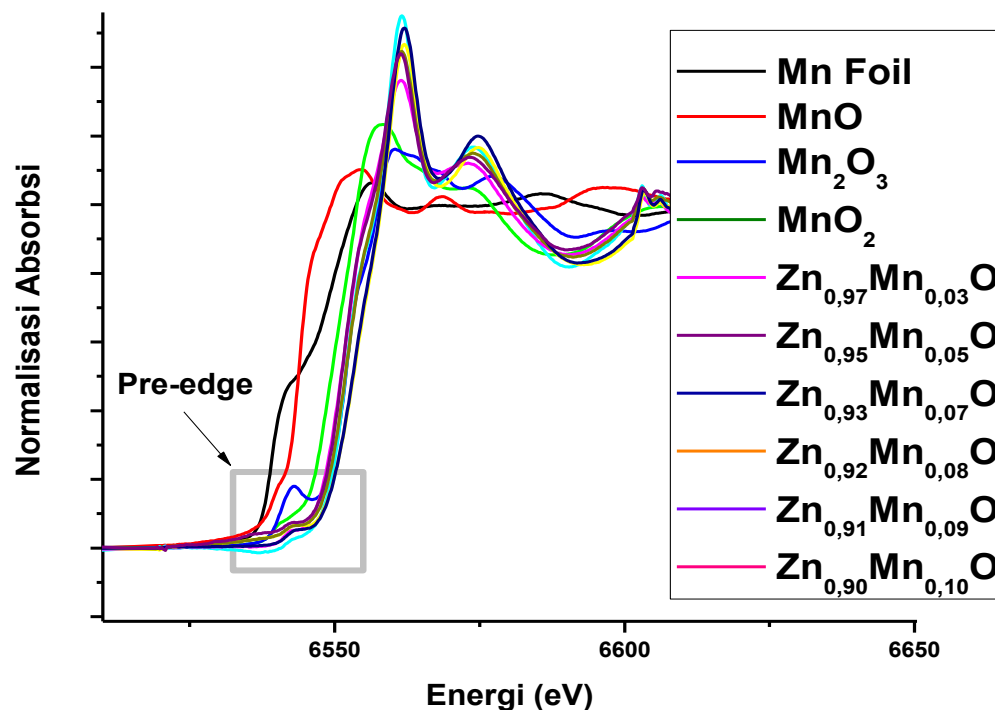
Pembentukan *pre-edge* pada sampel Mn-doped ZnO juga dikonfirmasi pada penelitian (Thakur et al., 2009) yang menyatakan adanya evolusi *pre-edge* yang dibuktikan dengan hibridisasi kuat antara orbital 2p-O dan 3d-Mn. Gambar 4.1 menampilkan pembentukan daerah *pre-edge* pada sampel $\text{Zn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}$ dengan tanda panah menunjukan intensitas puncak *pre-edge* yaitu 6539,09 eV. Secara keseluruhan, sampel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ menunjukkan pembentukan puncak *pre-edge* yang ditampilkan pada Gambar 4.2 dan nilai energi *pre-edge* terdapat pada Tabel 4.1.



Gambar 4.1 Grafik normalisasi absorpsi menggunakan Mn-K *edge* sampel nanopartikel $\text{Zn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}$ dalam ruang E- *space*

Intensitas puncak *pre-edge* yang cukup rendah yang mengindikasikan adanya transisi elektron dari orbital 1s menuju 3d yang belum terisi penuh. Sehingga pembentukan *pre-edge* hanya dapat terjadi apabila orbital Mn-3d belum terisi penuh sehingga memungkinkan elektron untuk bertransisi dari 1s dan mengisi tempat yang masih kosong tersebut. Posisi pusat *pre-edge* bergantung pada tingkat oksidasi atom absorber yang digunakan dimana dalam penelitian ini adalah atom Mn, sedangkan intensitas *pre-edge* ditentukan oleh koordinasi geometri atom Mn. Konfigurasi elektron untuk atom absorber Mn dengan nomor atom 25 adalah $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^5$ atau dapat ditulis $[\text{Ar}] 4s^2, 3d^5$. Atom absorber

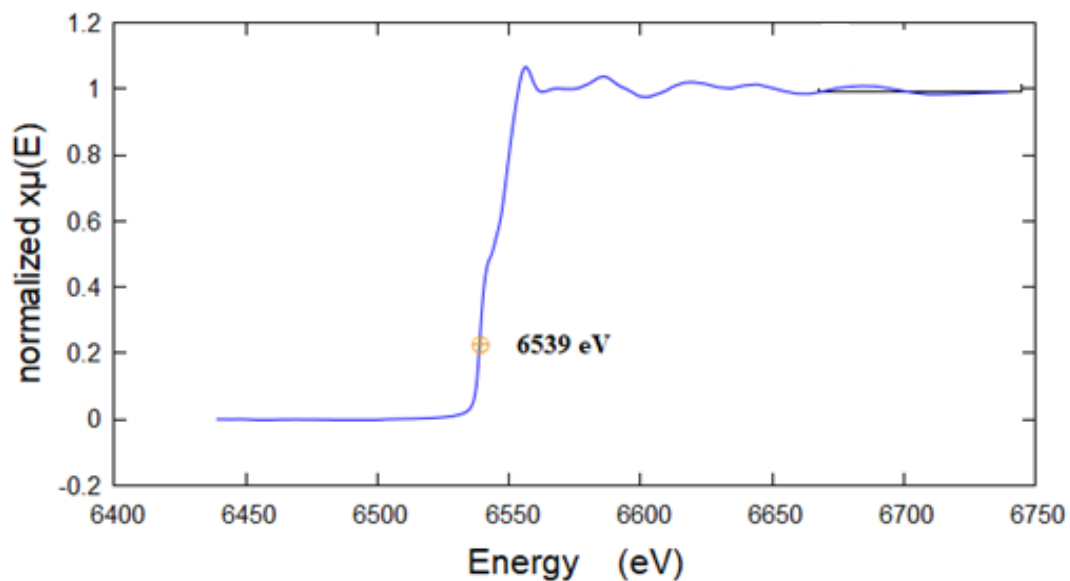
Mn memiliki orbital 3d yang hanya terisi setengah penuh dari total sepuluh elektron untuk mencapai keadaan stabil. *Standard reference* MnO, Mn₂O₃ dan MnO₂ masing-masing memiliki konfigurasi ion Mn meliputi Mn²⁺ konfigurasi elektronnya adalah [Ar] 4s⁰, 3d⁵, ion Mn³⁺ adalah [Ar] 4s⁰, 3d⁴ dan ion Mn⁴⁺ yakni [Ar] 4s⁰, 3d³. Pada *standard reference* menunjukkan semakin tinggi nilai valensinya menyebabkan lebih banyak elektron hilang dan menyebabkan orbital 3d menjadi kurang stabil. Selain itu, intensitas puncak *pre-edge* yang rendah ini menunjukkan struktur geometri simetri pusat (octahedral) sedangkan puncak berintensitas tinggi menandakan struktur geometri anti-simetri pusat (tetrahedral). Daerah *pre-edge* dapat mengalami perubahan energi dengan adanya gangguan yang berasal dari lingkungan sekitar atom seperti struktur tetrahedral (non-simetri pusat). Keadaan ini akan menyebabkan kenaikan energi secara tajam dan intensitas energi yang tinggi (sepertiga dari *jump edge*) menunjukkan transisi elektron dari kulit terdalam (*deep core*) menuju daerah yang belum terisi elektron atau kosong.



Gambar 4.2 Pembentukan daerah *pre-edge* pada sampel Zn_{1-x}Mn_xO menggunakan spektrum XANES Mn K-edge

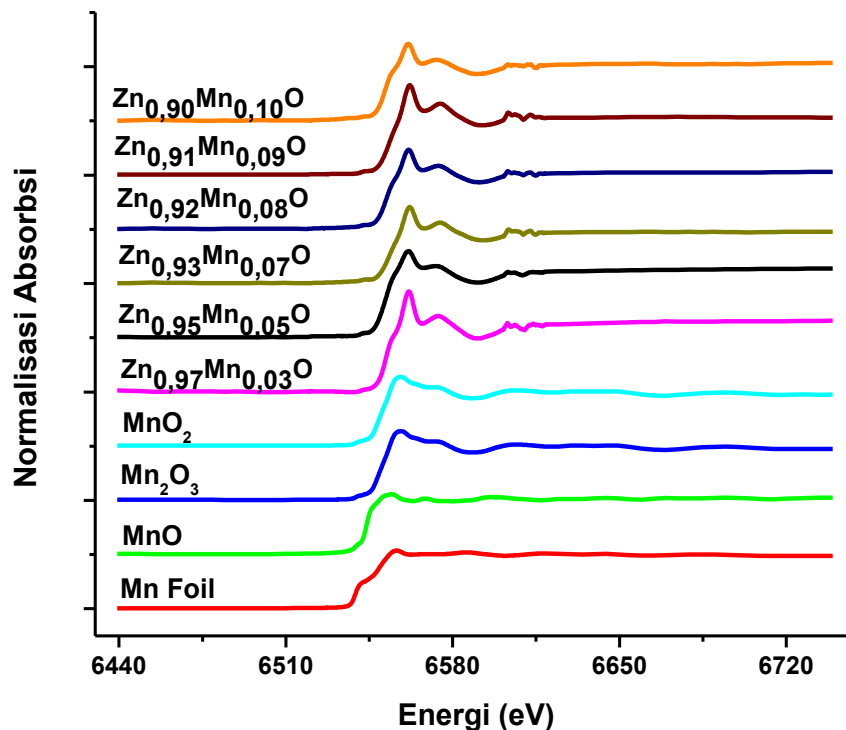
Keseluruhan sampel nanopartikel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ memiliki pembentukan puncak *pre-edge* dengan intensitas nilai energi berkisar $\sim 6539,49$ eV. Spektrum keseluruhan sampel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ yang menunjukkan pembentukan *pre-edge* dapat diamati pada Gambar 4.2. Kehadiran *pre-edge* dianggap sebagai adanya transisi dipol pada atom O dari orbital 1s menuju orbital 2p. Transisi dipol ini dihibridisasi dengan keadaan orbital 3d yang belum terisi elektron dengan intensitas puncaknya menunjukkan densitas orbital Mn 3d (Asokan, 2008).

Daerah selanjutnya yang dianalisis dengan menggunakan spektrum XANES Mn-K *edge* adalah daerah *edge*. Daerah *edge* pada spektrum XANES ditandai dengan adanya kenaikan nilai absorpsi secara tajam yang disertai dengan diskontinuitas. Kenaikkan nilai absorpsi secara tajam pada daerah absorpsi *edge* disebabkan adanya penyerapan sinar-X oleh atom absorber Mn selama pengukuran dengan spektrum XAS berlangsung. Intensitas kenaikan nilai absorpsi ditandai dengan besar kecilnya nilai energi ikat elektron ($E = E_0$). Energi absorpsi *edge* (E_0) ini merupakan nilai minimum yang dibutuhkan oleh atom absorber Mn (pada Mn *foil* bernilai 6539 eV) untuk mengeksitasi elektron dari kulit K (sub kulit 1s). Nilai dari energi absorpsi *edge* sangat diperlukan dan memiliki peranan penting dalam menentukan tingkat oksidasi dan sifat valensi pada atom absorber yang digunakan (atom Mn).



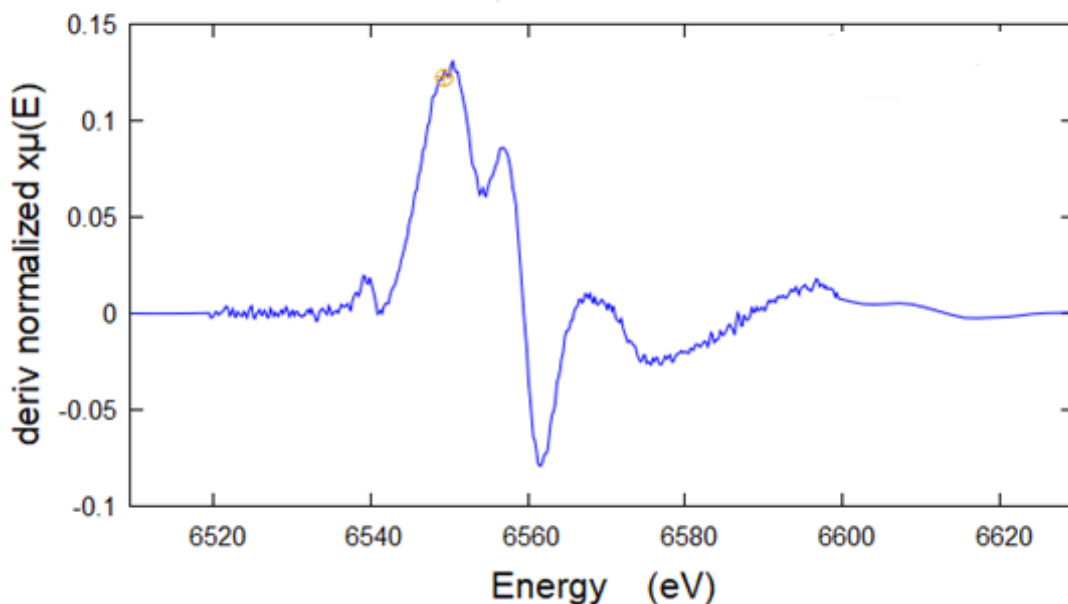
Gambar 4.3 Grafik spektrum XANES dalam ruang E-space untuk atom Mn Foil

Berdasarkan hasil analisis spektrum XANES Mn-K *edge* menunjukkan bahwa nilai absorpsi *edge* mengalami pergeseran yang dapat dilihat dari pembentukan bilangan decimal pada E_0 . Pergeseran nilai energi absorpsi *edge* ini disebabkan oleh kondisi lingkungan selama pengukuran spektrum XAS berlangsung. Nilai pergeseran energi absorpsi *edge* ini dapat disesuaikan dengan melakukan metode kalibrasi data pada perangkat *ATHENA* sehingga absorpsi *edge* bernilai sama dengan teori yang dapat diakses pada program *Hephaestus*. Hasil kalibrasi nilai absorpsi *edge* untuk Mn *foil* bernilai 6539 eV yang dapat diamati pada Gambar 4.3 dan ditandai bulatan berwarna kuning. Sedangkan data hasil analisis sampel MZO dengan menggunakan spektrum XANES Mn-K *edge* yang telah ternormalisasi ditampilkan pada Gambar 4.4 dan dapat diamati terjadi pergeseran nilai energi *edge* ke arah kanan yang menunjukkan tingkat energi yang lebih tinggi. Hal ini terjadi karena penambahan atom dopan Mn akan menyebabkan nilai energi absorpsi semakin meningkat dan berdampak pada hadirnya valensi atom yang lebih tinggi ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$) sehingga terdapat valensi campuran Mn^{2+} dengan $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ yang memiliki tingkat energi yang lebih tinggi dari +2.

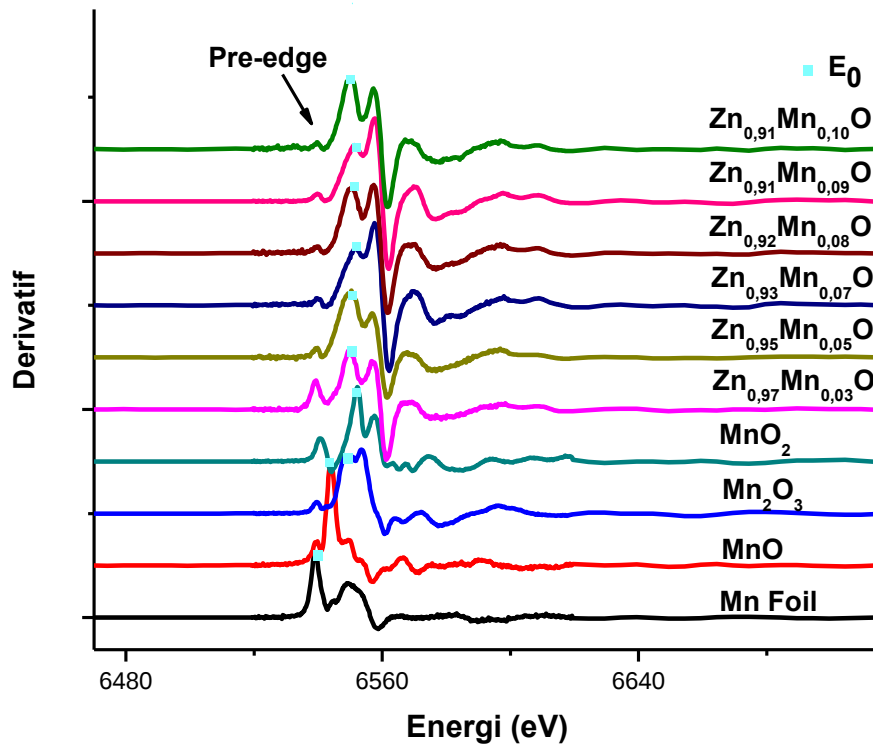


Gambar 4.4 Normalisasi spektrum XANES menggunakan Mn-K *edge* pada nanopartikel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$

Selanjutnya, nilai energi absorpsi *edge* dapat lebih jelas terlihat pada puncak *first derivative* yang mengilustrasikan energi ambang dengan estimasi sepertiga dari energi *jump* (Céspedes, 2007). Puncak pertama setelah kenaikan secara tajam dari grafik *derivative* menunjukkan turunan pertama (*first derivative*) yang menyatakan posisi spektrum energi yang pertama kali didefleksikan. Gambar 4.5 menampilkan grafik *first derivative* pada sampel $\text{Zn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}$ dengan posisi energi absorpsi *edge* ditandai dengan bulatan kuning. Informasi yang dapat diperoleh dari energi absorpsi *edge* ini berhubungan dengan tingkat oksidasi (*oxidation state*) pada atom Mn sebagai atom absorber. Nilai energi absorpsi *edge* untuk semua sampel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ditampilkan pada Tabel 4.1. Hubungan nilai energi absorpsi *edge* dan tingkat oksidasi yang diperoleh pada spektrum XANES dapat pula menerangkan tentang perilaku sifat kemagnetan pada sampel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ yang telah dianalisis pada penelitian sebelumnya (Harsono et al., 2015). Secara keseluruhan nilai energi absorpsi *edge* (E_0) sampel nanopartikel Mn-doped ZnO berkisar $\sim 6550,25$ eV. Nilai absorpsi *edge* untuk *standard reference* yang digunakan (Mn foil, MnO, Mn_2O_3 dan MnO_2) juga mengalami kenaikan dengan semakin tinggi bilangan oksidasi yang pada Gambar 4.6 grafik *derivative* yang menunjukkan adanya valensi elektron yang meningkat.



Gambar 4.5 Grafik derivatif menggunakan Mn-K *edge* sampel $\text{Zn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}$ dalam ruang E- space



Gambar 4.6 Grafik *derivative* spektrum XANES untuk sampel nanopartikel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$

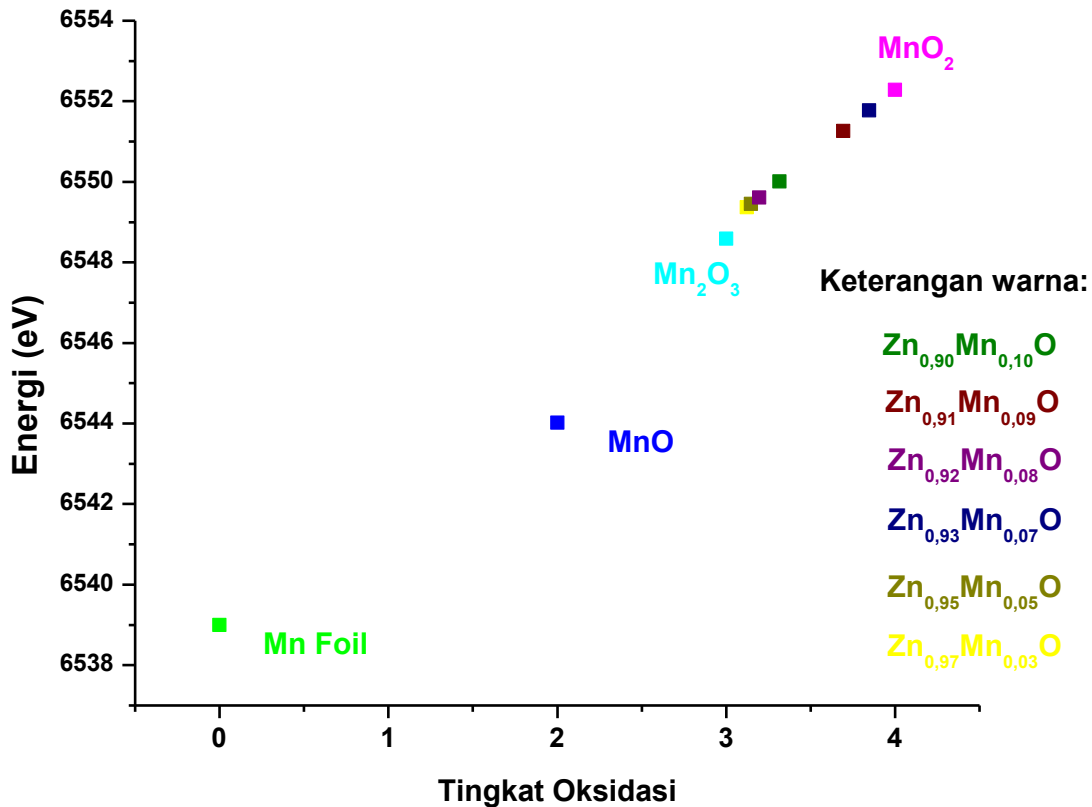
Nilai absorpsi *edge* untuk sampel MZO yang ditampilkan pada Gambar 4.6 berada disebelah kanan dari nilai absorpsi *edge standard reference* Mn foil, MnO, dan Mn_2O_3 tetapi belum mencapai nilai absorpsi *edge* dari MnO_2 . Hasil analisis spektrum XANES pada sampel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ini mengindikasikan adanya bilangan oksidasi diatas +2 dengan adanya kehadiran valensi yang lebih tinggi dari Mn^{2+} yaitu valensi campuran $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Valensi atom ini ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$) diperoleh melalui pendopingan dengan konsentrasi yang ditingkatkan sehingga terjadi pergeseran nilai spektrum energi absorpsi *edge* kearah yang lebih tinggi. Nilai dari tingkat oksidasi dan energi absorpsi *edge* dapat diamati pada Tabel 4.1. Kehadiran valensi yang lebih tinggi ini dapat memberikan informasi yang berhubungan dengan kekosongan (*vacancy*) atom pada material $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$. Hal ini dilihat dengan pengurangan elektron seiring dengan meningkatnya valensi elektron. Kekosongan atom yang merupakan cacat (*defect*) dapat pula dijelaskan dengan analisis EXAFS dan bermanfaat pada aplikasi spintronik.

Tabel 4.1 Nilai *absortion edge energy* (E_0) *standard reference* dan sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$ hasil analisis XANES Mn-K *edge*

Sampel MZO nanoparticles	Pre-Edge (eV)	Absorption Edge E_0 (eV)	Tingkat oksidasi (Oxidation State)
Mn foil (<i>std ref</i>)	6529,12	6539,00	0
MnO (<i>std ref</i>)	6539,09	6543,61	2
Mn ₂ O ₃ (<i>std ref</i>)	6539,11	6548,35	3
MnO ₂ (<i>std ref</i>)	6540,24	6552,20	4
Zn _{0,97} Mn _{0,03} O	6539,07	6549,37	3,12
Zn _{0,95} Mn _{0,05} O	6539, 09	6549,45	3,15
Zn _{0,93} Mn _{0,07} O	6539,47	6551,77	3,85
Zn _{0,92} Mn _{0,08} O	6539,83	6549,61	3,20
Zn _{0,91} Mn _{0,09} O	6539,76	6551,26	3,69
Zn _{0,90} Mn _{0,10} O	6539,71	6550,01	3,32

Proses untuk mendapatkan tingkat oksidasi sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$ secara kuantitatif yang ditampilkan pada Tabel 4.1 diperoleh dengan menginterpolasikan data energi absorpsi *edge* sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$ dengan *standart reference* (Mn foil, MnO, Mn₂O₃ dan MnO₂) yang digunakan pada analisis spektrum XANES Mn- K *edge*. Hasil interpolasi nilai energi absorpsi *edge* sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$ dengan *standard reference* divisualisasikan dalam bentuk grafik yang ditampilkan pada Gambar 4.7. Grafik tingkat oksidasi dengan energi absorpsi *edge* ini menunjukkan bahwa seluruh sampel berada diatas *standard reference* Mn₂O₃ dengan sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$ konsentrasi atom dopan 0,03, 0,05, 0,08 dan 0,10 lebih mendekati nilai energi absorpsi *edge* Mn₂O₃ yang memiliki bilangan oksidasi +3. Sedangkan sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$ konsentrasi atom dopan 0,07 dan 0,09 berada cukup jauh diatas nilai energi absorpsi *edge* Mn₂O₃ tetapi masih berada dibawah nilai energi absorpsi *edge* dari *standard reference* MnO₂. Berdasarkan nilai tingkat oksidasi pada Tabel 4.1 dan grafik interpolasi sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$ dengan *standard reference* mengindikasikan bahwa sampel nanopartikel $Zn_{1-x}Mn_xO$ dengan konsentrasi dopan Mn dalam rentang 0,00-0,10 memiliki tingkat oksidasi yang lebih

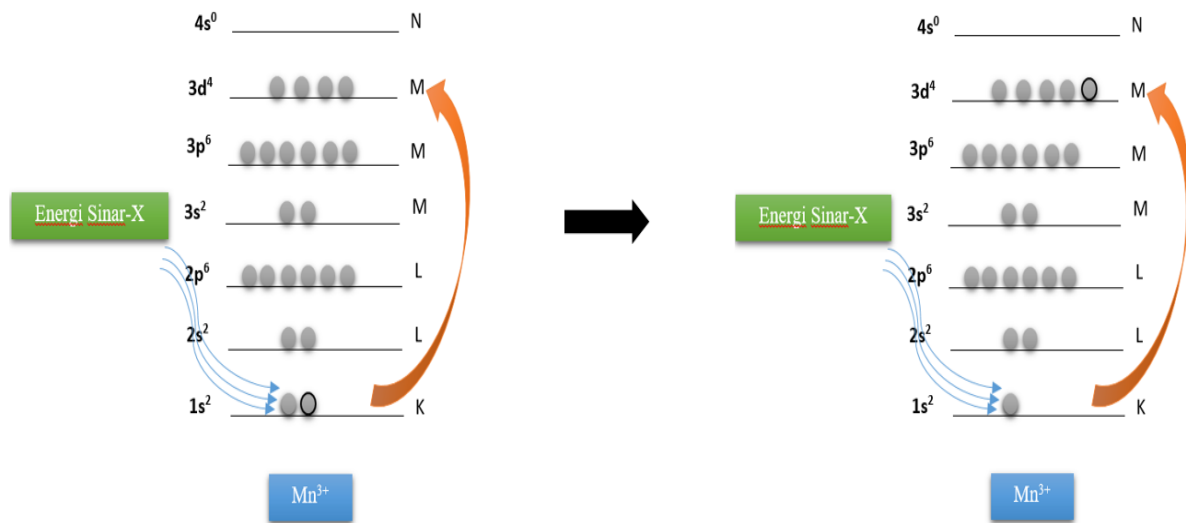
besar dari Mn^{2+} yaitu Mn^{3+} dengan tingkat oksidasi +3.



Gambar 4.7 Grafik hubungan antara energi absorpsi *edge* dan tingkat oksidasi pada sampel nanopartikel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ menggunakan Mn-K *edge*

Hasil ini mengindikasikan bahwa penambahan konsentrasi atom dopan Mn menyebabkan peningkatan pada energi absorpsi *edge* dan berdampak pada muncul valensi atom dopan yang lebih besar dari Mn^{2+} . Penelitian yang dilakukan oleh (Sharma et al., 2015) juga telah membuktikan bahwa tingkat oksidasi yang diperoleh dengan mendopingkan atom Mn pada nanomaterial ZnO dengan konsentrasi atom transisi logam Mn 0,00-0,25 menghasilkan tingkat oksidasi +3. Hasil tingkat oksidasi +3 yang diperoleh membuktikan bahwa penambahan konsentrasi atom dopan Mn menyebabkan semakin besar tingkat oksidasi dengan hadirnya valensi yang lebih besar dari atom Mn^{2+} yaitu $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Kenaikan tingkat oksidasi dapat terjadi akibat penggunaan temperatur yang tinggi selama proses sintesis berlangsung (Sharma et al., 2015). Dalam penelitian proses sintesis dengan

menggunakan metode kopresipitasi dengan menggunakan temperatur tinggi yaitu 350°C pada proses kalsinasi selama 3 jam menyebabkan terjadinya oksidasi dimana terdapat ion oksigen yang menempelkan pada sampel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ yang mengakibatkan hadirnya tingkat oksidasi tinggi yaitu +3.



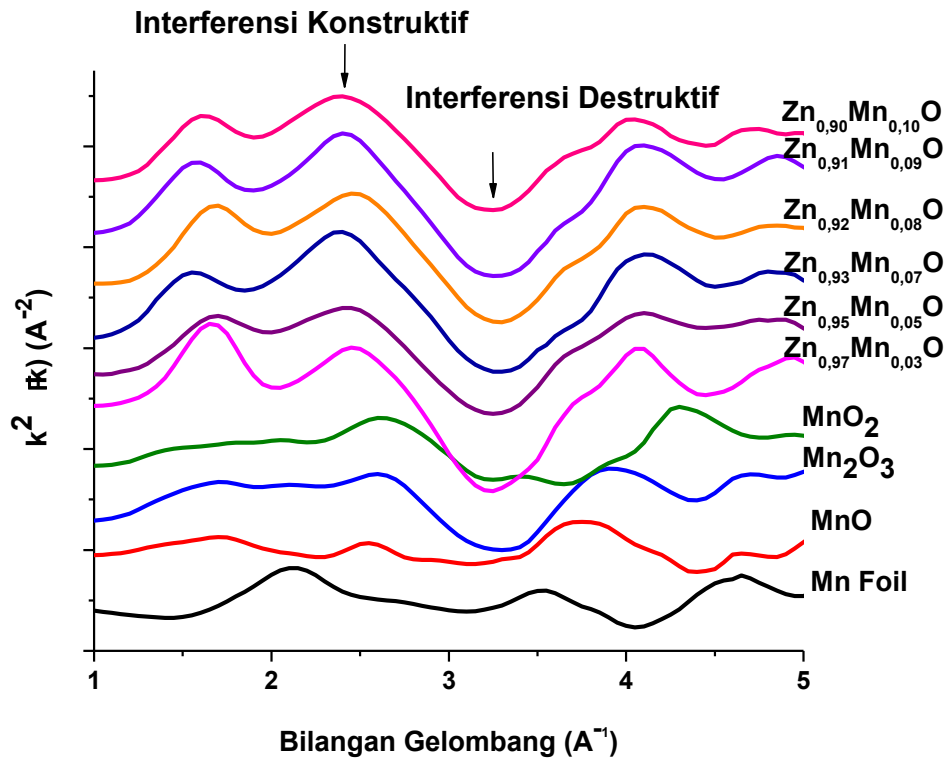
Gambar 4.8 Proses eksitasi fotoelektron pada atom absorber Mn dengan tingkat oksidasi 3+

Kemudian proses eksitasi fotoelektron untuk atom absorber Mn yang memiliki tingkat oksidasi +3 dapat diamati pada Gambar 4.8. Atom absorber Mn menyerap energi sinar-X bernilai tinggi sehingga elektron dalam atom akan terbebas dan bertransisi menuju orbital 3d. Penambahan konsentrasi doping Mn pada nanopartikel ZnO menyebabkan perubahan pada struktur matriks ZnO. Kehadiran tingkat oksidasi yang lebih tinggi dari Mn^{2+} ini membuat parameter struktur $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ mengalami penurunan dengan konsentrasi atom dopan yang terus ditingkatkan. Hal ini terjadi karena atom dopan Mn bereaksi dengan kenaikan temperatur sehingga terbentuk pembentukan keadaan valensi yang lebih tinggi yang dapat berupa $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$. Jari-jari ionik pada ion Mn^{3+} (0,70Å) ini dapat mensubstitusi ion Zn^{2+} sehingga memiliki jarak antar atom logam dan oksigen yang lebih kecil dan bersifat lebih elektrostatis (Sharma et al., 2015). Sedangkan pada struktur atomnya, ion Mn^{3+} yang memiliki konfigurasi elektron $[\text{Ar}] 4s^0, 3d^4$ dibandingkan dengan ion Mn^{2+} mengalami kehilangan elektron yang lebih banyak dibandingkan ion Mn^{2+} .

4. 2 Analisis Data EXAFS Mn-K edge pada Nanopartikel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$

Analisis spektrum EXAFS dengan menggunakan Mn-K *edge* memberikan informasi yang berkaitan dengan struktur lokal dari sampel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ meliputi bilangan koordinasi, jenis atom tetangga terdekat dari atom absorber Mn, *Debye-Waller factor* (σ^2) dan panjang ikatan (*bond length*) atom tetangga terdekat terhadap atom absorber Mn. Selain itu, hasil menganalisis spektrum EXAFS Mn- K *edge* juga memiliki peranan penting yang berhubungan dengan kekosongan (*vacancy*) atom yang terbentuk serta medan dalam *Dilute Magnetic Semiconductor* (DMS) yang digunakan dalam mengaplikasikan perangkat spintronik. Dalam prinsip kerja spektrum EXAFS menggunakan Mn- K *edge* diawali dengan adanya berkas foton mengenai elektron atom absorber pada sampel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ pada kulit K yang memiliki energi ikat inti, $E = 6539 \text{ eV}$. Kemudian elektron yang berada pada kulit K tersebut akan mengalami proses eksitasi menuju daerah diatas fungsi kerja atau daerah continuum. Pada saat keadaan tereksitasi, elektron yang disinari oleh foton atau disebut fotoelektron akan terhambur (tereksitasi) keluar dari atom penyerap Mn dan berinteraksi dengan atom-atom tetangganya. Atom-atom tetangga diwaktu yang sama akan menghamburkan kembali fotoelektron dan berinterferensi dengan fotoelektron yang mengalami eksitasi dari atom penyerap tersebut. Interaksi yang terjadi antara hamburan gelombang fotoelektron dan *backscattering* menghasilkan osilasi pada spektrum EXAFS (Daratika et al., 2018).

Pada Gambar 4.9 menunjukkan pola interferensi konstruktif dan destruktif yang terbentuk pada sampel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ dengan menggunakan spektrum EXAFS Mn-K *edge*. Interaksi hamburan gelombang fotoelektron dan *backscattering* dengan memiliki fasa yang sama akan menghasilkan pola interferensi konstruktif yang direpresentasikan dengan nilai absorpsi sinar-X maksimum pada Gambar 4.9. Sedangkan pola interferensi destruktif yang saling menghilangkan terbentuk pada tingkat energi kinetik yang lebih tinggi sehingga memiliki panjang gelombang yang pendek. Pola interferensi destruktif ini menunjukkan gelombang fotoelektron dan *backscattering* tidak berada pada fasa yang sama. Pola interferensi destruktif ditampilkan dengan pembentukan lembah pada Gambar 4.9 yang menunjukkan nilai absorpsi sinar-X minimum.



Gambar 4.9 Pola interferensi destruktif dan konstruktif pada spektrum EXAFS Mn-K edge pada sampel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$

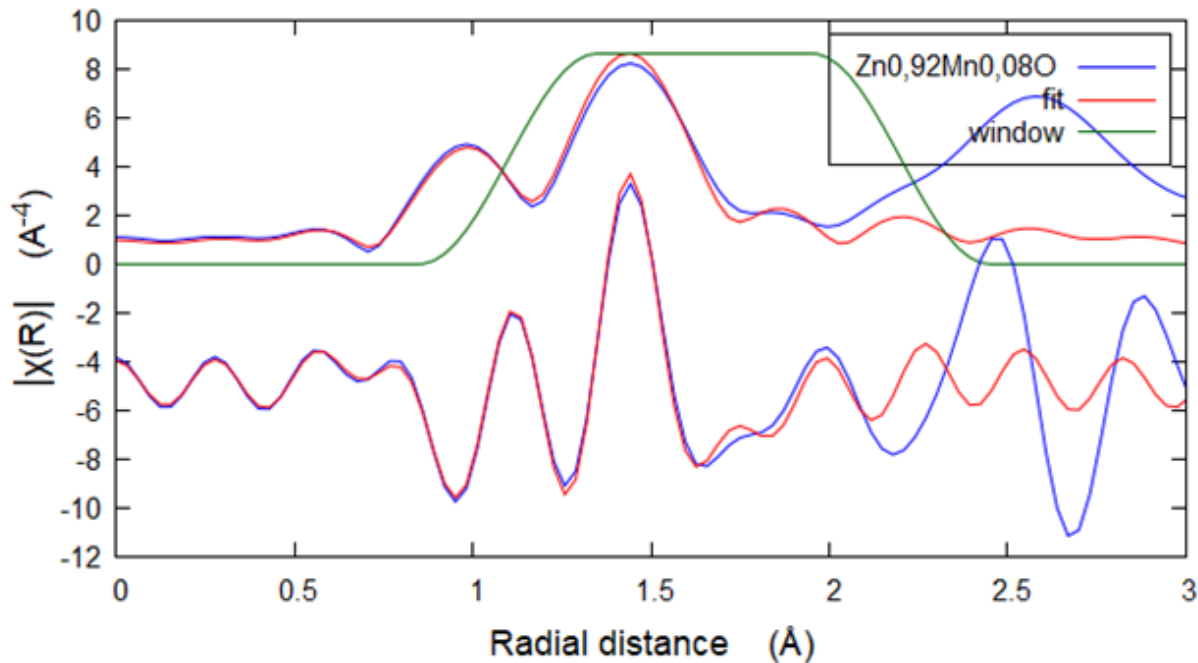
Selanjutnya dalam menganalisis spektrum EXAFS digunakan dua *software* yaitu *Athena* dan *Artemis*. Data sampel MZO yang telah dianalisis menggunakan spektrum XANES Mn- K edge dan telah ternormalisasi dengan *software Athena* selanjutnya dianalisis dengan menggunakan *software Artemis*. Pada *software Artemis* ini dilakukan transformasi Fourier yang kemudian diteruskan dengan permodelan berikutnya. *Software Artemis* ini juga memiliki program FEFF8 yang dapat menghitung hamburan elektron secara teoritis (Newville et al., 1995). Dalam program ini, dilakukan analisis pencocokan (*fitting*) antara sampel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ yang memiliki konsentrasi atom dopan Mn, $x = 0,00-0,10$, dengan model $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ dari *Crystallography Open Database* (COD) ZnO yang telah dimodifikasi struktur atomiknya. Hasil analisis spektrum EXAFS Mn-K edge dapat ditampilkan dalam beberapa ruang meliputi ruang *k-space* yang menggambarkan osilasi gelombang hamburan balik (*backscattering*) disekitar atom absorber Mn. Dalam ruang *R-space* menampilkan posisi jarak atom disekitar atom absorber Mn. Dalam menganalisis dengan menggunakan spektrum EXAFS digunakan beberapa parameter-parameter penting sebagai patokan untuk mendapatkan hasil pencocokan (*fitting*) yang baik. Parameter-parameter pencocokan

kualitas permodelan struktur terdiri dari *R-factor* kurang dari 2%, parameter rata-rata kuadrat pergeseran (*displacement*), σ^2 , dalam rentang 0,003 Å sampai 0,02 Å. Selain itu, parameter lain yang menentukan kualitas *fitting* yakni perubahan *half-path length* atau ditulis ΔR dengan nilai dibawah 0,02 Å serta faktor reduksi *passive electron* (S_0^2) dengan rentang nilai 0,7 sampai 1,1. Hasil *R-factor* pada sampel MZO menunjukkan ketidakpastian hubungan antara semua parameter *fitting* yang digunakan dalam analisis spektrum EXAFS.

Hasil pencocokan data sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$ dengan model COD ZnO yang telah dimodifikasi menggunakan spektrum EXAFS Mn-K *edge* ditampilkan pada Tabel 4.2. Hasil pencocokan (*fitting*) data dengan model COD $Zn_{1-x}Mn_xO$ ini menunjukkan bahwa jenis atom tetangga terdekat pertama yang diperoleh dari atom absorber Mn adalah atom Oksigen. Dalam proses pencocokan (*fitting*), parameter bilangan koordinasi untuk ikatan atom Mn-O pada kulit pertama dijadikan *guess parameter* atau parameter bernilai tidak tetap yang bergantung pada hasil *fitting*. Bilangan koordinasi dijadikan *guess parameter* untuk mengetahui keadaan lingkungan disekitar dari struktur kristal ZnO yang telah diberi atom dopan Mn. Selain itu, dikarenakan struktur kristal sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$ akibat pendopingan oleh atom Mn menyebabkan keadaan lingkungan disekitar atom absorber Mn menjadi tidak stabil atau tidak ideal lagi. Hal ini terjadi karena adanya perlakuan panas menjadi energi aktivasi yang menggerakkan atom-atom dalam struktur kristal ZnO sehingga muncul cacat (*defect*) baik cacat kekosongan (*vacancy*) maupun cacat interstisial (*self-interstitial*).

Kemudian dengan menggunakan program FEFF8 diketahui bahwa pada keadaan normal (ideal) bilangan koordinasi atom tetangga terdekat Mn-O adalah 4. Sebelum dengan menganalisis spektrum XANES Mn-K *edge* diketahui bahwa adanya penambahan konsentrasi atom dopan Mn menyebabkan bilangan koordinasi yang bervariasi seiring dengan kenaikan energi absorpsi *edge*. Kenaikan energi absorpsi *edge* ini menyebabkan perubahan pada struktur kristal sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$. Hal ini dapat diamati dengan posisi ion Zn^{2+} telah disubstitusi oleh ion yang lebih kecil dari Mn^{2+} dengan jari-jari ionik yang bernilai lebih kecil, sehingga bilangan koordinasi dari atom tetangga terdekat memiliki nilai yang berbeda untuk masing-masing sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$. Analisis spektrum EXAFS Mn-K *edge* dilakukan dengan mencocokkan (*fitting*) data terukur yang diperoleh dari pengukuran XAS dengan data terhitung dari model COD ditampilkan dalam grafik hasil *fitting*. Pada Gambar 4.10 menampilkan gambar hasil *fitting* dari data terukur dalam pengujian XAS dengan data

terhitung (model COD) spektrum EXAFS dengan Mn-K *edge* untuk konsentrasi $\text{Zn}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}\text{O}$ dalam ruang R-space.



Gambar 4.10 Grafik hasil fitting spektrum EXAFS Mn-K *edge* menggunakan software *Artemis* untuk sampel $\text{Zn}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}\text{O}$

Berdasarkan Gambar 4.10 sampel $\text{Zn}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}\text{O}$ yang ditunjukkan dengan spektrum garis biru dan hasil *fitting* yang berwarna merah memiliki pembentukan spektrum yang *fit* dengan berada dalam pola yang sama. Hal ini menunjukkan bahwa sampel $\text{Zn}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}\text{O}$ yang dianalisis dengan spektrum EXAFS Mn-K *edge* memenuhi persyaratan pada parameter-parameter EXAFS yang ada. Spektrum garis berwarna hijau pada gambar 4.10 menunjukkan batasan daerah yang dianalisis yaitu pada daerah ikatan Mn-O yang merupakan atom tetangga terdekat pertama dari atom absorber Mn. Berdasarkan hasil analisis dengan spektrum EXAFS, diperoleh jarak ikatan atom Mn-O untuk sampel $\text{Zn}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}\text{O}$ adalah 1.96789 Å dengan bilangan koordinasi atom Mn adalah 2,68. Nilai ini menunjukkan adanya penurunan bilangan oksidasi dari keadaan idealnya yaitu 4. Hal ini dapat terjadi karena lingkungan di sekitar atom Mn yang dengan hadirnya cacat (*defect*) berupa *vacancy* oksigen. Kemudian dilihat dari Debye-Waller factor (σ^2) yang menunjukkan ketidakaturan strukur

ikatan karena adanya vibrasi termal bernilai 0,00528 sehingga dapat dikatakan ketidakteraturan pada sampel kecil. Nilai *R-factor* 0.008223 ini menyatakan ketidakpastian antara semua parameter *fitting* cukup kecil yaitu kurang dari 2%. Hasil fitting semua sampel MZO dengan menggunakan spektrum EXAFS ditampilkan dalam Tabel 4.2

Tabel 4.2 Parameter struktur nanopartikel $Zn_{1-x}Mn_xO$ hasil analisis spektrum EXAFS dengan Mn-K *edge*

Ikatan antar atom	Jarak antar atom R (Å)	Bilangan koordinasi	Debye-Waller factor σ^2 (Å)	R-factor
Sampel $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$				
Mn-O	1.90446	3.94	0.00051	0.022698
Sampel $Zn_{0,95}Mn_{0,05}O$				
Mn-O	1.88026	2.64	0.00317	0.019869
Sampel $Zn_{0,93}Mn_{0,07}O$				
Mn-O	1.98808	2.64	0.00324	0.008223
Sampel $Zn_{0,92}Mn_{0,08}O$				
Mn-O	1.96789	2.68	0.00528	0.016964
Sampel $Zn_{0,91}Mn_{0,09}O$				
Mn-O	1.89892	3.34	0.00302	0.020763
Sampel $Zn_{0,90}Mn_{0,10}O$				
Mn-O	1.97197	2.69	0.00531	0.025613

Data hasil *fitting* pada Tabel 4.2 diatas menampilkan informasi tentang jenis atom tetangga terdekat pertama dari atom absorber Mn dan parameter EXAFS hasil pencocokan (*fitting*) sampel $Zn_{1-x}Mn_xO$. Hasil analisis spektrum EXAFS Mn-K *edge* telah diketahui bahwa jenis atom tetangga terdekat pertama dari atom absorber Mn adalah atom O yang membentuk ikatan Mn-O. Jenis ikatan atom terdekat pertama Mn-O juga dikonfirmasi dalam penelitian yang dilakukan (Yadav et al., 2016) yang menerangkan bahwa hasil analisis spektrum EXAFS Mn-K *edge* dengan konsentrasi atom dopan Mn 1-10% diperoleh jenis

ikatan atom tetangga yakni Mn-O1, Mn-O3, Mn-Zn pada nanopartikel Mn-doped ZnO. Kemudian Yadav dkk menjelaskan jarak ikatan atom tetangga terdekat pertama, Mn-O, bernilai rata-rata keseluruhan sampel yaitu $\sim 1,93 \text{ \AA}$. Pada penelitian ini, hasil analisis spektrum EXAFS Mn-K *edge* memiliki jarak antar ikatan Mn-O untuk tiap kenaikan konsentrasi dopan Mn memiliki nilai yang bervariasi. Secara keseluruhan data sampel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ dengan konsentrasi atom dopan Mn 0,00-0,10 hasil *fitting* dengan spektrum EXAFS memiliki jarak ikatan antar atom Mn-O yang bernilai $\sim 1,94 \text{ \AA}$. Hasil analisis spektrum EXAFS Mn-K *edge* memiliki jarak antar ikatan Mn-O terbesar adalah $1.98808 \text{ \AA}$ dengan bilangan oksidasi 2,64. Dalam keadaan ideal bilangan oksidasi ikatan Mn-O adalah 4. Hasil analisis EXAFS sampel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ bilangan oksidasi yang kurang dari 4. Hal ini menunjukkan bahwa terdapat *stretching* pada ikatan antar atom Mn-O yang terbentuk. Selain itu, pengurangan nilai oksidasi atom dopan Mn ini mengindikasikan kehadiran vakansi oksigen akibat interaksi tidak langsung antar atom dopan Mn melalui cacat (*defect*) tersebut.

4.3 Pengaruh Variasi Pendopongan Atom Mn Terhadap Kekosongan (Vacancy) Oksigen

Pendopongan logam transisi Mn pada nanopartikel ZnO selain berpengaruh pada tingkat energi absorpsi *edge* yang dihasilkan spektrum XAS juga menimbulkan kehadiran *defect* pada sampel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ baik kekosongan (*vacancy*) maupun interstisial pada atom-atom yang membentuk kristal $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$. Pada struktur ZnO murni tanpa *pendopongan* telah memiliki cacat bawaan yang berupa kekosongan oksigen dan interstisial Mn. Cacat bawaan ini terjadi karena pada struktur elektron terdapat kekurangan elektron dalam membentuk struktur yang stabil. Pada sampel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ yang disintesis dengan menggunakan metode kopresipitasi, atom dopan Mn mensubstitusi sebagian posisi ion Zn^{2+} pada matriks ZnO. Salah satu penyebab muncul kekosongan oksigen ini dikarenakan proses sintesis yang dilakukan pada temperatur tinggi sehingga terbentuk oksidasi yaitu menempelnya ion-ion oksigen pada sampel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$.

Analisis dengan menggunakan spektrum XAS Mn-K *edge* dapat juga menginformasikan tentang kehadiran *vacancy* oksigen. Proses analisis dengan menggunakan spektrum EXAFS Mn-K *edge* diperoleh bahwa *vacancy* oksigen memiliki keterkaitan dengan pengurangan bilangan koordinasi yang menyatakan jumlah ikatan atom absorber

dengan atom tetangga oksigen. Semakin tinggi konsentrasi pendopingan atom Mn pada nanopartikel ZnO akan menyebabkan pengurangan bilangan koordinasi sehingga dapat meningkatkan kehadiran *vacancy* oksigen. Akan tetapi, informasi kehadiran *vacancy* oksigen melalui analisis dengan menggunakan spektrum EXAFS Mn-K edge hanya dapat dijelaskan secara kualitatif dan diperkirakan dengan pengurangan bilangan oksidasi. Besarnya nilai *vacancy* oksigen tidak dapat diperoleh melalui analisis spektrum XAS sehingga diperlukan penelitian lanjutan yang menampilkan kuantitas *vacancy* oksigen pada sampel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$.

Selanjutnya dengan menggunakan spektrum XAS Mn-K *edge* dapat menginformasikan tentang sifat kemagnetan yang terbentuk pada sampel ZnO yang didopingkan dengan logam transisi Mn. Pendopingan atom logam transisi Mn pada ZnO bertujuan untuk membangun spintronik pada temperatur ruang. Secara teoritik diprediksi bahwa dalam temperatur ruang diperoleh sifat ferromagnetik yang mempunyai energi gap yang besar. Sifat magnetik nanopartikel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ dapat diketahui melalui tingkat oksidasi dari atom absorber Mn yang diperoleh dari analisis spektrum XANES. Hasil analisis spektrum XANES menggunakan Mn-K *edge* menunjukkan adanya puncak derivatif yang bergeser ketika energi absorpsi *edge* semakin tinggi melalui penambahan konsentrasi atom dopan Mn, sehingga muncul divalent ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$) dengan Mn^{2+} yang berdampak pada sifat listrik dan sifat magnetik. (Céspedes et al., 2010) menginformasikan bahwa hasil analisis XANES pada Mn-doped ZnO memiliki tingkat oksidasi yang berada diantara +2 dan +4 dan menunjukkan sifat ferromagnetik dengan rata-rata bilangan oksidasi mendekati +2 sedangkan sifat paramagnetik diperoleh pada tingkat oksidasi yang lebih tinggi ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$).

Dalam penelitian ini, hasil analisis sampel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ dengan konsentrasi 0,00-0,10 dengan menggunakan spektrum XAS Mn-K *edge* memiliki tingkat oksidasi +3. Peningkatan tingkat oksidasi yang lebih besar dari +2 dengan hadirnya valensi yang lebih tinggi dari Mn^{2+} mengindikasikan sifat magnet yang terbentuk adalah sifat paramagnetik. Pembentukan sifat paramagnetik ini juga telah dikonfirmasi oleh (Cheng and Chien, 2003) dengan mendopingkan atom Mn pada material ZnO dengan konsentrasi ($x = 0,07$) dan ditemukan sifat paramagnetik. Selain itu, hasil ini juga mendukung penelitian terdahulu (Harsono, 2017) yang menemukan sifat magnet paramagnetik dengan mendopingkan logam transisi Mn pada nanopartikel ZnO dengan konsentrasi 0,00-0,06. Peningkatan konsentrasi atom dopan Mn

menyebabkan jarak pita energinya berkurang yang oleh kehadiran valensi yang lebih tinggi dari atom absorber Mn ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$) yang menghasilkan defek kristal berupa kekosongan oksigen. Kehadiran valensi atom Mn yang lebih tinggi ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$) dengan jari-jari atom yang lebih kecil dari ion Zn^{2+} menyebabkan jumlah elektron bebas yang bergerak semakin banyak. Elektron bebas (terlepas dari pita energi) yang bergerak ini terjadi karena ikatan atom-atom yang bergetar dan jika diberi medan listrik lewat beda potensial elektron bebas ini akan menjadi arus listrik. Dengan demikian penambahan konsentrasi atom dopan Mn menyebabkan kehadiran *vacancy* oksigen dan berdampak pada adanya pembentukan momen magnet yang berhubungan dengan sifat kemagnetan dan bermanfaat dalam pengaplikasian spintronik.

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian XAS yang telah diujikan di SLRI Thailand dan dianalisis spektrum XANES dan EXAFS dengan menggunakan Mn-K *edge* pada nanopartikel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ dapat disimpulkan bahwa:

1. Analisis spektrum XANES Mn-K *edge* menunjukkan bahwa penambahan konsentrasi atom dopan Mn ($x = 0,00-0,10$) menyebabkan energi tepi absorpsi meningkat $\sim 6550,25$ eV yang menyebabkan tingkat oksidasi rata-rata sampel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ meningkat yaitu +3.
2. Nanopartikel $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ dengan konsentrasi atom absorber Mn ($x = 0,00-0,10$) menyebabkan kehadiran valensi campuran $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ pada Mn^{2+} dengan kenaikan nilai energi absorpsi *edge*.
3. Hasil analisis spektrum EXAFS menggunakan Mn-K *edge* pada didapatkan atom tetangga terdekat dari atom absorber Mn adalah atom oksigen dengan ikatan Mn-O dengan jarak antar atom yang memiliki nilai berkisar $\sim 1,94$ Å, bilangan koordinasi $\sim 2,99$, *Debye-Waller factor* (σ^2) memiliki rata-rata nilai ~ 0.003 Å dan *R-factor*nya 0,019022.
4. Penambahan atom dopan Mn ($x = 0,00-0,10$) menyebabkan tingkat oksidasi meningkat dan jarak ikatan atom Mn-O berkurang sehingga meningkatkan kekosongan (*vacancy*) oksigen yang bermanfaat pada pengaplikasian spintronik.

5.2 Saran

Dalam penelitian ini telah dilakukan analisis stuktur lokal ZnO dengan substitusi Mn menggunakan spektrum XAS Mn-K *edge*, akan tetapi informasi tentang struktur lokal belum mencakup semua atom disekitar atom absorber Mn dan jumlah kekosongan (*vacancy*) oksigen belum mendapat kuantitas yang pasti. Dengan demikian dapat membuka kesempatan bagi para peneliti untuk melakukan analisis lanjutan yang berhubungan dengan kuantitas kekosongan oksigen dalam struktur ikatan ZnO dengan *didoping* atom Mn.

"Lembar ini sengaja dikosongkan"

DAFTAR PUSTAKA

- Adriyanto, F., Wenas, W.W., 2003. Sifat Listrik Dan Optik Dari Lapisan Tipis ZnO: B Yang Ditumbuhkan Dengan Metode Metalorganic Chemical Vapor Desposition. *J. Fis. Indones.* VII, 43–49.
- Asokan, K., 2008. *Thakur & Chae* 53, 2821–2825.
- Bonifácio, M.A.R., Lira, H. de L., Neiva, L.S., Kiminami, R.H., Gama, L., 2017. Nanoparticles of ZnO Doped With Mn: Structural and Morphological Characteristics. *Mater. Res.* 20, 1044–1049.
- Céspedes, E., 2007. Correlation between Mn oxidation state and magnetic behavior in Mn / ZnO multilayers prepared by sputtering 1–5. <https://doi.org/10.1063/1.2764207>
- Céspedes, E., Sánchez-Marcos, J., García-López, J., Prieto, C., 2010. Evolution of ferromagnetism with sputtering gas in Mn:ZnO films. *J. Magn. Magn. Mater.* 322, 1201–1204. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.05.038>
- Cheng, X.M., Chien, C.L., 2003. Magnetic properties of epitaxial Mn-doped ZnO thin films. *J. Appl. Phys.* 93, 7876–7878.
- Daratika, D.A., Darminto, Baqiya, M.A., 2018. ANALISIS TINGKAT OKSIDASI DAN STRUKTUR IKATAN Cu SEBAGAI DOPAN PADA NANOPARTIKEL ZnO DENGAN X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY (XAS).
- Fan, Z., Lu, J.G., 2005. Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis Synthesis and Properties. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 5.
- Fornasini, P., 2015. Chapter 6 Introduction to X-Ray Absorption Spectroscopy.
- Ge, M., 2010. Mn-doped Ge and Si: A Review of the Experimental Status 5054–5082. <https://doi.org/10.3390/ma3125054>
- Guo, K.W., 2017. Property of Zinc Oxide (ZnO) Nanostructures Potential for Biomedical System and Its Common Growth Mechanism. <https://doi.org/10.15406/jabb.2017.02.00046>
- Harsono, H., 2017. Prepared by The Coprecipitation Method 18, 46–50.
- Harsono, H., Wardana, I.N.G., Sonief, A.A., 2016. Crystallography , Impurities and Magnetic Properties of Mn – doped ZnO Nanoparticles Prepared by Coprecipitation Method 35, 67–76. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.35.67>
- Harsono, H., Wardana, I.N.G., Sonief, A.A., Darminto, 2015. Crystallography, Impurities and

- Magnetic Properties of Mn-Doped ZnO Nanoparticles Prepared by Coprecipitation Method. *J. Nano Res.* 35, 67–76. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.35.67>
- Henderson, G.S., Groot, F.M.F. De, 2014. X-ray Absorption Near-Edge Structure (XANES) Spectroscopy. <https://doi.org/10.2138/rmg.2014.78.3>
- Jalilehvand, F., 2015. X-ray Absorption Spectroscopy (XAS).
- Kiminami, R.H.G.A., Gama, L., Grande, C., 2017. Nanoparticles of ZnO Doped With Mn : Structural and Morphological Characteristics 20, 1044–1049.
- Muchlis, K., 2017. Analisis Struktur Kristal dan Struktur Lokal Menggunakan Data Wide Angle X-Ray Absorption Spectroscopy (XAS) Sinkrotron.
- Newville, M., Ravel, B., Haskel, D., Stern, E.A., Yacoby, Y., 1995. Analysis of Multiple Scattering XAFS Data using Theoretical Standards.
- Penner, J.E., Hahn, 2003. X-ray Absorption Spectroscopy. *Comprehensive Coordination Chemistry II*.
- Prellier, W., Fouchet, A., Mercey, B., 2003. Oxide-diluted magnetic semiconductors : A review of the experimental status. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/37/R01>
- Schnohr, C.S., Ridgway, M.C., 2015. Introduction to X-Ray Absorption Spectroscopy.
- Sharma, A., Mamta, S., 2015. Dilute Magnetic Semiconductor : A Review of Theoretical Status Dilute Magnetic Semiconductor : A Review of Theoretical Status.
- Sharma, S., Ramesh, P., Swaminathan, P., 2015. Reduction in the Band Gap of Manganese-Doped Zinc Oxide : Role of the Oxidation State 44, 4710–4716. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-4117-6>
- Straumal, B.B., Protasova, S.G., Mazilkin, A.A., Myatiev, A.A., Straumal, P.B., Schütz, G., Goering, E., Baretzky, B., 2010. Ferromagnetic properties of the Mn-doped nanograined ZnO films 1–6. <https://doi.org/10.1063/1.3486044>
- Surono, A.T., Susanto, H., 2014. SIFAT OPTIK Zinc Oxide (ZnO) YANG DIDEPOSISI DIATAS SUBSTRAT KACA MENGGUNAKAN METODE CHEMICAL SOLUTION DEPOSITION (CSD) DAN APLIKASINYA UNTUK DEGRADASI ZAT WARNA METHYLENE BLUE.
- Tan, T.L., Lai, C.W., Bee, S., Hamid, A., 2014. Tunable Band Gap Energy of Mn-Doped ZnO Nanoparticles Using the Coprecipitation Technique 2014.
- Thakur, P.K., Source, D.L., Gautam, S., Chae, K.H., Jayavel, R., 2009. X-ray Absorption and

- Emission Studies of Mn-doped ZnO Thin Films X-ray Absorption and Emission Studies of Mn-doped ZnO Thin Films. <https://doi.org/10.3938/jkps.55.177>
- Wang, C., Lu, J., Zhou, L., Li, J., Xu, J., Li, W., Zhang, L., Zhong, X., Wang, T., 2016. Effects of Long-Term Exposure to Zinc Oxide Nanoparticles on Development , Zinc Metabolism and Biodistribution of Minerals (Zn , Fe , Cu , Mn) in Mice 1–14. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0164434>
- Yadav, A.K., Haque, S.M., Shukla, D., Choudhary, R.J., Jha, S.N., Yadav, A.K., Haque, S.M., Shukla, D., 2016. X-ray absorption spectroscopy of Mn doped ZnO thin films prepared by rf sputtering technique X-ray absorption spectroscopy of Mn doped ZnO thin films prepared by rf sputtering technique 117138.
- Zheng, N., 2008. Introduction to Dilute Magnetic Semiconductors 1–7.

“Lembar ini sengaja dikosongkan”

LAMPIRAN A

DATA COD UNTUK ZnO

GENERAL	
Origin	COD-1011258
Name	Zinc Oxide
Formula	ZnO
Bibliographic Data	
Author(s)	Aminoff, G
Publication title	Ueber Lauephotogramme und struktur von zinkit
Citation	ZEKGAX,56,495-505 (1921)
Phase Data	
Crytal system	Hexagonal
Space group	P 63 m c (186)
Cell parameters	a = 3.2200 Å c = 5.2000 Å
Cell ratio	a/b = 1.0000 b/c = 0.6192 c/a = 1.6149
Cell volume	46,69 Å ³
Z	2

Atomic Parameter							
Atom	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c
Zn1	2	2b	3m.		1/3	2/3	0
O1	-2	2b	3m.		1/3	2/3	0.375

LAMPIRAN B HASIL FITTING DATA EXAFS Mn-K EDGE

Zn_{0,97}Mn_{0,03}O

Name : Fit 84 (xzkuy)
 Description : fit to Zn_{0,97}Mn_{0,03}O
 Figure of merit : 84
 Time of fit : 2019-07-11T11:26:01
 Environment : Demeter 0.9.24 with perl 5.018002 and using Ifeffit 1.2.11d on Windows 8
 Interface : Artemis (Wx 0.9923)

==*

Independent points : 10.3017578
 Number of variables : 9
 Chi-square : 428.8999573
 Reduced chi-square : 329.4775366
 R-factor : 0.0226985
 Number of data sets : 1
 Happiness = 72.47/100 color = #FEB880

guess parameters:

enot = 8.63980614 # +/- 5.49229852 [0]
 delr = -0.06014184 # +/- 0.02435467 [0]
 ss = 0.00051420 # +/- 0.00282779 [0.00300]
 cn = 3.93986874 # +/- 1.20665435 [1.00000]

set parameters:

amp = 1.00000000

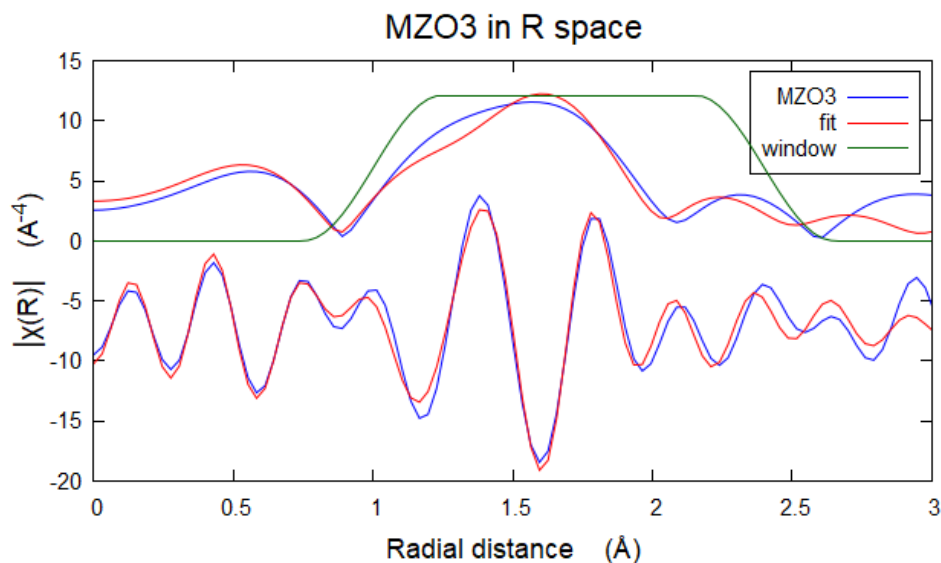
===== Data set >> Zn_{0,97}Mn_{0,03}O << =====

: Athena project = D:\DATA TA\DATA ANALISIS XAS\KEJAR TAYANG
 KEBUT\MERGE\semua data siap dengan Zn_{0,97}Mn_{0,03}O R 0.5.prj, 5

: name = Zn_{0,97}Mn_{0,03}O

: k-range = 4.55 - 11.37
 : dk = 1
 : k-window = Hanning
 : k-weight = 1,2,3
 : R-range = 1 - 2.5
 : dR = 0.5
 : R-window = Hanning
 : fitting space = r
 : background function = yes
 : phase correction = no
 : background removal = E0: 6549.370, Rbkg: 0.5, range: [0:14.892], clamps: 0/24, kw: 2
 : epsilon_k by k-weight = 2.035e-003
 : epsilon_r by k-weight = 8.759e-001
 : R-factor by k-weight = 1 -> 0.01268, 2 -> 0.01865, 3 -> 0.03377

name	N	S02	sigma^2	e0	delr	Reff	R
1011258 yang dipakai] O1.1	1.000	3.940	0.00051	8.640	-0.06014	1.96460	1.90446



Gambar 1. Grafik hasil fitting spektrum EXAFS Mn-K edge menggunakan software Artemis untuk sampel $\text{Zn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}$

Zn_{0,95}Mn_{0,05}O

Name : Fit 134 (okwnl)

Description : fit to Zn_{0,95}Mn_{0,05}O

Figure of merit : 134

Time of fit : 2019-07-10T14:35:41

Environment : Demeter 0.9.24 with perl 5.018002 and using Ifeffit 1.2.11d on Windows 8

Interface : Artemis (Wx 0.9923)

==*

Independent points : 10.9267578

Number of variables : 10

Chi-square : 990.3566015

Reduced chi-square : 1068.6250368

R-factor : 0.0198691

Number of data sets : 1

Happiness = 70.18/100 color = #FDAD7C

guess parameters:

CN_O = 2.63730880 # +/- 1.05534692 [1.00000]

delr = -0.08433846 # +/- 0.01264785 [0]

ss = 0.00317079 # +/- 0.00423384 [0.00300]

set parameters:

amp = 1.00000000

enot = 0.00000000

===== Data set >> Zn_{0,95}Mn_{0,05}O << =====

: Athena project = D:\DATA TA\DATA ANALISIS XAS\KEJAR TAYANG
KEBUT\MERGE\semua data siap.prj, 7

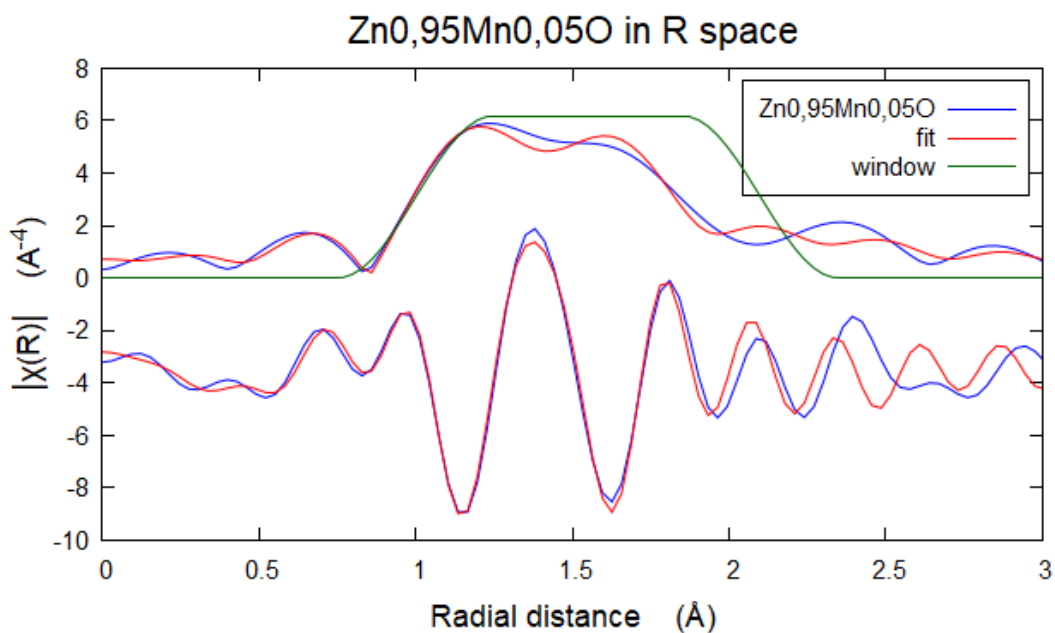
: name = Zn_{0,95}Mn_{0,05}O

: k-range = 3.6 - 12

: dk = 1

: k-window = Hanning
 : k-weight = 1,2,3
 : R-range = 1 - 2.1
 : dR = 0.5
 : R-window = Hanning
 : fitting space = r
 : background function = yes
 : phase correction = no
 : background removal = E0: 6549.450, Rbkg: 1.0, range: [0:14.945], clamps: 0/24, kw: 2
 : epsilon_k by k-weight = 1.155e-003
 : epsilon_r by k-weight = 4.972e-001
 : R-factor by k-weight = 1 -> 0.01987, 2 -> 0.01481, 3 -> 0.02180

name	N	S02	sigma^2	e0	delr	Reff	R
=====							
[1011258 yang dipakai] O1.1	1.000	2.637	0.00317	0.000	-0.08434	1.96460	1.88026



Gambar 2. Grafik hasil fitting spektrum EXAFS Mn-K edge menggunakan software *Artemis* untuk sampel $\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}$

Zn_{0,93}Mn_{0,07}O

Name : Fit 43 (iwkeo)

Description : fit to Zn_{0,93}Mn_{0,07}O

Figure of merit : 43

Time of fit : 2019-07-10T13:43:43

Environment : Demeter 0.9.24 with perl 5.018002 and using Ifeffit 1.2.11d on Windows 8

Interface : Artemis (Wx 0.9923)

==*

Independent points : 12.3662109

Number of variables : 13

Chi-square : 295.2328181

Reduced chi-square : 2952.3281806

R-factor : 0.0082233

Number of data sets : 1

Happiness = 53.85/100 color = #FD7E6F

guess parameters:

CN_O = 2.63646306 # +/- 1.56230246 [1.00000]
enot = 4.56478518 # +/- 10.92160336 [0]
delr = 0.02348350 # +/- 0.08935399 [0]
ss = 0.00323745 # +/- 0.01036390 [0.00300]

set parameters:

amp = 1.000000000

===== Data set >> Zn_{0,93}Mn_{0,07}O << =====

: Athena project = D:\DATA TA\DATA ANALISIS XAS\KEJAR TAYANG
KEBUT\MERGE\semua data siap.prj, 9

: name = Zn_{0,93}Mn_{0,07}O

: k-range = 1.9 - 11.4

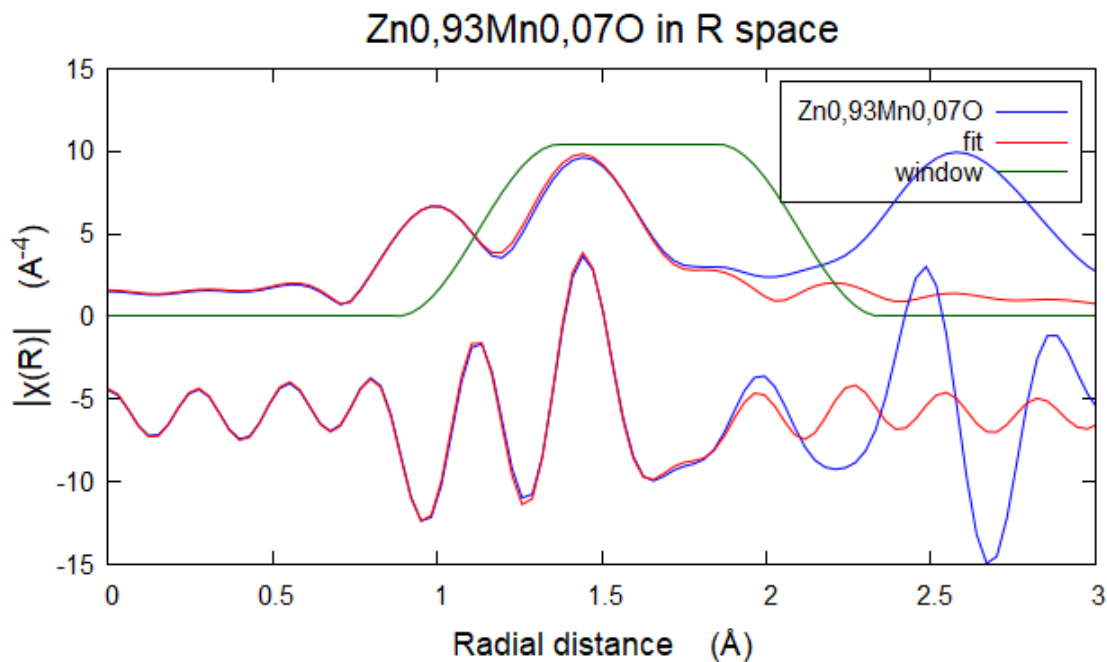
: dk = 1

```

: k-window           = Hanning
: k-weight           = 1,2,3
: R-range            = 1.125 - 2.1
: dR                 = 0.5
: R-window           = Hanning
: fitting space      = r
: background function = yes
: phase correction    = no
: background removal = E0: 6551.770, Rbkg: 1.0, range: [0:14.887], clamps: 0/24, kw: 2
: epsilon_k by k-weight = 2.481e-003
: epsilon_r by k-weight = 1.068e+000
: R-factor by k-weight = 1 -> 0.00468, 2 -> 0.01108, 3 -> 0.01580

```

name	N	S02	sigma^2	e0	delr	Reff	R
[1011258 yang dipakai] O1.1	1.000	2.636	0.00324	4.565	0.02348	1.96460	1.98808



Gambar 3. Grafik hasil fitting spektrum EXAFS Mn-K edge menggunakan software Artemis untuk sampel $\text{Zn}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{O}$

$$\text{Zn}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{O}$$

Name : Fit 19 (clqro)

Description : fit to $\text{Zn}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}\text{O}$

Figure of merit : 19

Time of fit : 2019-07-10T13:37:21

Environment : Demeter 0.9.24 with perl 5.018002 and using Iffffit 1.2.11d on Windows 8

Interface : Artemis (Wx 0.9923)

=====

Independent points : 13.0566406

Number of variables : 13

Chi-square : 646.0685871

Reduced chi-square : 6460.6858710

R-factor : 0.0169643

Number of data sets : 1

Happiness = 60.52/100 color = #FD806F

guess parameters:

CN_O = 2.68307514 # +/- 2.36668263 [1.00000]

```
enot      = 1.80594981  # +/- 16.21308493  [0]
```

```
delr      = 0.00329347  # +/- 0.12879676  [0]
```

ss = 0.00528441 # +/- 0.01501101 [0.00300]

set parameters:

amp = 1.00000000

===== Data set >> Zn_{0.92}Mn_{0.08}O << =====

: Athena project = D:\DATA TA\DATA ANALISIS XAS\KEJAR TAYANG
KEBUT\MERGE\semua data siap.prj, 11

$$\text{: name} = \text{Zn}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}\text{O}$$

: k-range = 1.9 - 11.5

: dk = 1

: k-window = Hanning

: k-weight = 1,2,3

: R-range = 1.1 - 2.2

: dR = 0.5

: R-window = Hanning

: fitting space = r

: background function = yes

: phase correction = no

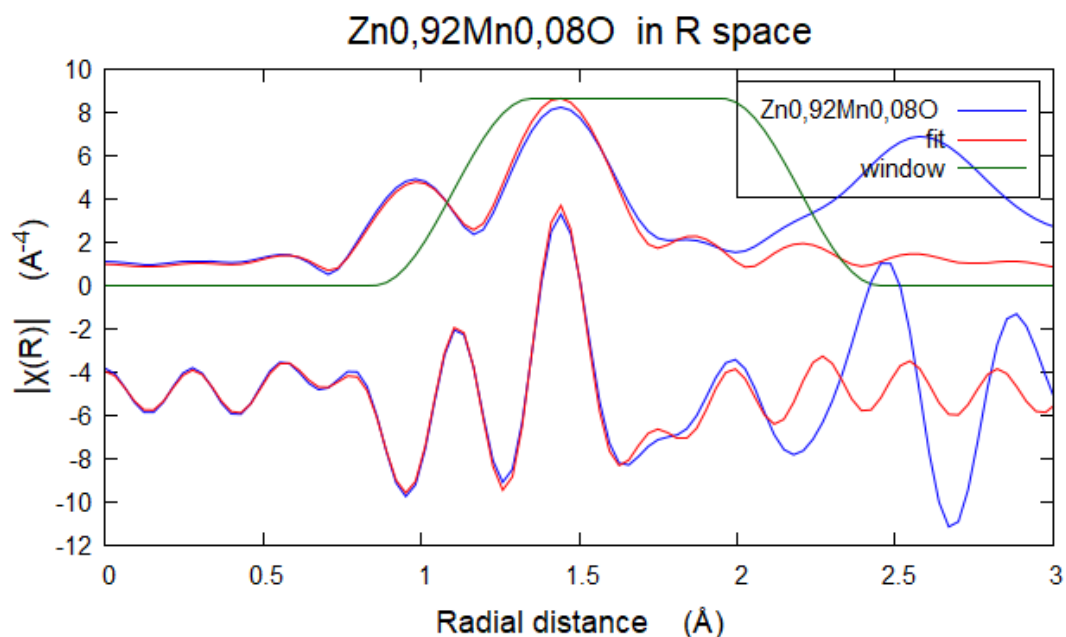
: background removal = E0: 6549.610, Rbkg: 1.0, range: [0:14.95], clamps: 0/24, kw: 2

: epsilon_k by k-weight = 2.351e-003

: epsilon_r by k-weight = 1.012e+000

: R-factor by k-weight = 1 -> 0.00678, 2 -> 0.02086, 3 -> 0.03501

name	N	S02	sigma^2	e0	delr	Reff	R
[1011258 yang dipakai] O1.1	1.000	2.683	0.00528	1.806	0.00329	1.96460	1.96789



Gambar 4. Grafik hasil fitting spektrum EXAFS Mn-K edge menggunakan software *Artemis* untuk sampel Zn_{0,92}Mn_{0,08}O

$$\text{Zn}_{0,91}\text{Mn}_{0,09}\text{O}$$

Name : Fit 32 (lfclv)

Description : fit to $\text{Zn}_{0,91}\text{Mn}_{0,09}\text{O}$

Figure of merit : 32

Time of fit : 2019-07-10T13:25:33

Environment : Demeter 0.9.24 with perl 5.018002 and using Iffffit 1.2.11d on Windows 8

Interface : Artemis (Wx 0.9923)

[illegible]

Independent points : 11.0576172

Number of variables : 11

Chi-square : 5290.3490691

Reduced chi-square : 52903.4906911

R-factor : 0.0207633

Number of data sets : 1

Happiness = 59.86/100 color = #FD7E6F

guess parameters:

CN_O = 3.34225846 # +/- 4.57867122 [1.00000]

```
enot      = 1.05114511  # +/- 19.82267574  [0]
```

```
delr      = -0.06567808  # +/-  0.10863005  [0]
```

$$\text{ss} = 0.00302385 \quad \# \pm 0.01461357 \quad [0.00300]$$

set parameters:

amp = 1.00000000

===== Data set >> Zn_{0.91}Mn_{0.09}O << =====

: Athena project = D:\DATA TA\DATA ANALISIS XAS\KEJAR TAYANG
KEBUT\MERGE\semua data siap.prj, 13

$$\text{: name} = \text{Zn}_{0,91}\text{Mn}_{0,09}\text{O}$$

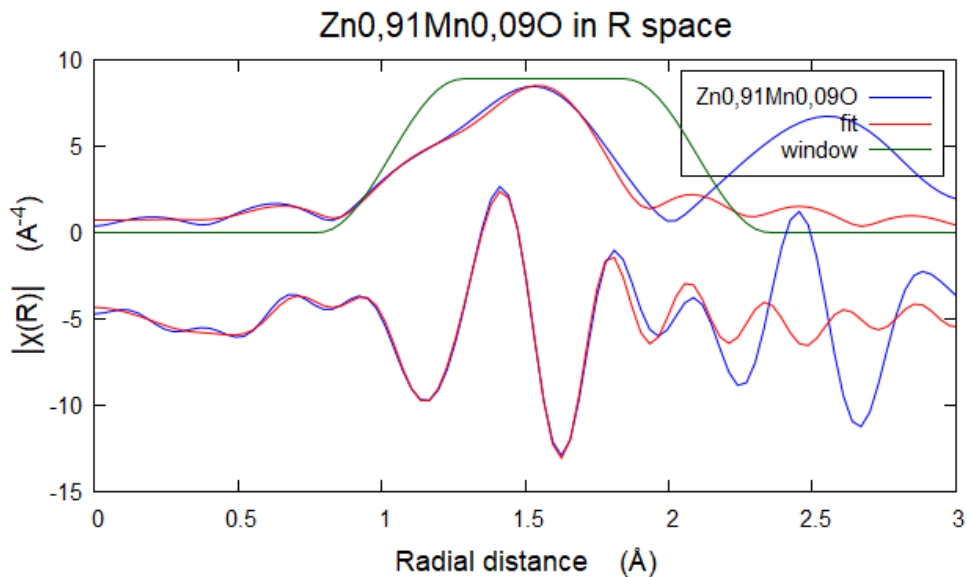
```
: k-range      = 3.5 - 12
```

```

: dk                      = 1
: k-window                = Hanning
: k-weight                = 1,2,3
: R-range                 = 1.03 - 2.1
: dR                      = 0.5
: R-window                = Hanning
: fitting space           = r
: background function     = yes
: phase correction        = no
: background removal      = E0: 6551.260, Rbkg: 1.0, range: [0:14.887], clamps: 0/24, kw: 2
: epsilon_k by k-weight  = 7.486e-004
: epsilon_r by k-weight  = 3.223e-001
: R-factor by k-weight    = 1 -> 0.02583, 2 -> 0.01758, 3 -> 0.01784

```

name	N	S02	sigma^2	e0	delr	Reff	R
[1011258 yang dipakai] O1.1	1.000	3.342	0.00302	1.051	-0.06568	1.96460	1.89892



Gambar 5. Grafik hasil fitting spektrum EXAFS Mn-K edge menggunakan software *Artemis* untuk sampel Zn_{0.91}Mn_{0.09}O

$$\text{Zn}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{O}$$

Name : Fit 144 (ujemo)

Description : fit to $\text{Zn}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{O}$

Figure of merit : 144

Time of fit : 2019-06-11T22:16:38

Environment : Demeter 0.9.24 with perl 5.018002 and using Iffffit 1.2.11d on Windows 8

Interface : Artemis (Wx 0.9923)

[illegible]

Independent points : 10.6875000

Number of variables : 12

Chi-square : 492.8666118

Reduced chi-square : 4928.6661181

R-factor : 0.0256130

Number of data sets : 1

Happiness = 39.65/100 color = #FD7E6F

guess parameters:

CN_O = 2.68754249 # +/- 3.06875133 [1.00000]

```
delr      = 0.00736860  # +/- 0.06463826  [0]
```

ss = 0.00531261 # +/- 0.02233660 [0.00300]

set parameters:

amp = 1.00000000

```
enot      = 0.000000000
```

===== Data set >> Zn_{0,90}Mn_{0,10}O << =====

: Athena project = D:\DATA TA\DATA ANALISIS XAS\KEJAR TAYANG
KEBUT\MERGE\semua data siap.prj, 15

$$\text{: name} = \text{Zn}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}$$

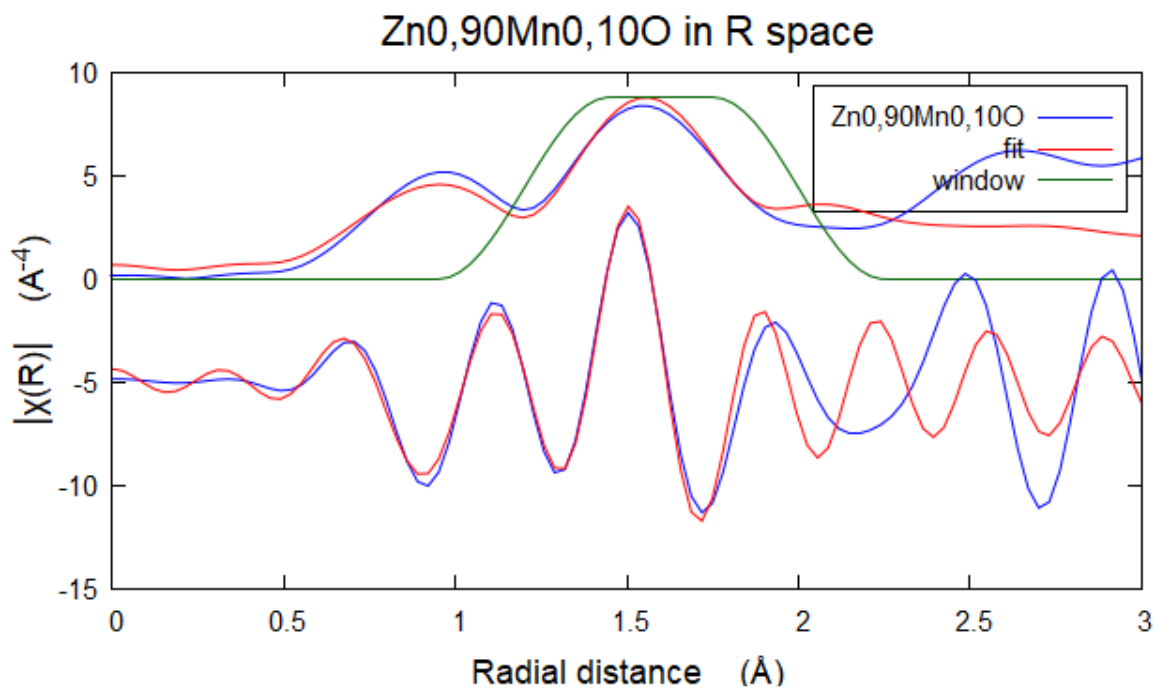
: k-range = 1 - 9.6

$$: dk = 1$$

: k-window = Hanning

: k-weight = 1,2,3
 : R-range = 1.2 - 2
 : dR = 0.5
 : R-window = Hanning
 : fitting space = r
 : background function = yes
 : phase correction = no
 : background removal = E0: 6550.01, Rbkg: 1.0, range: [0:14.962], clamps: 0/24, kw: 2
 : epsilon_k by k-weight = 5.209e-003
 : epsilon_r by k-weight = 2.243e+000
 : R-factor by k-weight = 1 -> 0.00756, 2 -> 0.02699, 3 -> 0.05343

name	N	S02	sigma^2	e0	delr	Reff	R
=====							
[1011258 yang dipakai] O1.1	1.000	2.688	0.00531	0.000	0.00737	1.96460	1.97197



Gambar 6. Grafik hasil fitting spektrum EXAFS Mn-K edge menggunakan software *Artemis* untuk sampel Zn_{0,90}Mn_{0,10}O

BIODATA PENULIS



Penulis "Rosana Martina Dhari" merupakan anak kedua dari 4 bersaudara, lahir di Bajawa-Nusa Tenggara Timur pada tanggal 22 Mei 1995. Penulis telah menempuh pendidikan formal di TK Tunas Harapan Boawae, SD Impres Tibakisa-Boawae, dilanjutkan dengan SMP Negeri 1 Nangaroro, dan SMA Negeri 1 Ende. Setelah lulus dari SMAN 1 Ende-NTT di tahun 2013, penulis melanjutkan kuliah S1 Pendidikan Fisika di Universitas Katolik Widya Mandala Surabaya. Selama perkuliahan di Pendidikan Fisika WM Surabaya, penulis telah 3 kali berpartisipasi dalam Olimpiade Fisika tingkat Provinsi Jawa Timur. Penulis menyelesaikan pendidikan S1 pada Januari 2017 dan melanjutkan studi pada bulan Agustus 2017 di program Magister Fisika Institut Teknologi Sepuluh November Surabaya. Dalam menempuh pendidikan Magister Fisika, penulis mengambil bidang minat Fisika material dan berkesempatan untuk mengikuti *workshop "Asean Workshop on X-ray Absorption Spectroscopy (AWX2018)"* di *Synchrotron Light Research Institute (SLRI)*, Nakhon Ratchasima, Thailand. Penulis juga mengerjakan penelitian pada bidang nanopartikel *oxide* yang di ujikan di SLRI-Thailand dan telah dipublikasikan di 5th Internasional Seminar on Science and Technology Surabaya bulan Juli 2019 dengan judul *"Oxidation State of Mn in $Zn_{1-x}Mn_xO$ Nanoparticles Studied by X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy"*.

Harapan penulis adalah dapat menggunakan masa muda dengan belajar untuk menambah wawasan dan berkarya untuk bangsa Indonesia. Akhir kata bila terdapat saran dan kritik dapat dikirimkan pada *e-mail*: ocha.prarmy@gmail.com