

**PENGARUH VARIASI MOL AWAL ATOM NITROGEN (N) TERHADAP KRISTALINITAS, UKURAN PARTIKEL, KARAKTER MIKROSTRUKTUR, DAN SIFAT OPTIK PADA  $ZnO_{(1-x)}N_x$**

***EFFECT OF VARIATION OF INITIAL MOL N ON MICROSTRUCTURE CHARACTER AND OPTICAL FEATURES IN THE PREPARATION OF  $ZnO_{(1-x)}N_x$  SOLUTION***

**Maria Luisella Anadya Putri Chrisberta\*, Hari Sutrisno**

Departemen Pendidikan Kimia, Universitas Negeri Yogyakarta, Jl. Colombo No.1  
Karangmalang, Yogyakarta, Indonesia, 55281

\*Korespondensi: [anadyapc12@gmail.com](mailto:anadyapc12@gmail.com)

**Abstrak**

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh variasi konsentrasi awal mol atom nitrogen terhadap (1) kristalinitas, ukuran partikel, (2) karakteristik mikrostruktur, dan (3) sifat optik (*band gap*)  $ZnO_{(1-x)}N_x$  yang disintesis dengan metode hidrotermal. Sintesis  $ZnO_{(1-x)}N_x$  dilakukan dengan menggunakan prekursor Zn yaitu seng asetat dihidrat dan urea untuk prekursor nitrogen. Variasi konsentrasi mol awal nitrogen dilakukan dengan nilai  $x = 0; 0,05; 0,08; 0,1; 0,15$  dengan proses hidrotermal yang dilakukan pada suhu  $150^\circ C$  selama 6 jam, diikuti oleh kalsinasi pada temperatur  $400^\circ C$  dengan waktu 1 jam. Selanjutnya, pengaruh variasi konsentrasi mol awal nitrogen dipelajari dengan mengamati kristalinitas, ukuran partikel, karakter mikrostruktur dan sifat optik menggunakan instrumen *X-ray Diffraction* (XRD) dan *UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy* (UV-Vis DRS). Hasil penelitian ini menunjukkan: (1) seluruh sampel  $ZnO_{(1-x)}N_x$  memiliki fasa *wurtzite*, sistem kristal *hexagonal* dengan grup ruang *P63mc*. Grafik *tren* kristalinitas naik dan grafik ukuran partikel turun lalu naik kembali seiring bertambahnya mol nitrogen. Sampel optimal pada ZnO 0,1 dengan nilai % kristalinitas sebesar 89,2% dan ukuran partikel sebesar 28,02 nm, (2) penambahan konsentrasi mol nitrogen terbukti terpengaruh terhadap karakter mikrostruktur. Variasi optimal pada sampel ZnO 0,1, dengan nilai  $a=b= 3,251 \text{ \AA}$   $c= 5,2072 \text{ \AA}$ , volume sel sebesar  $47,66 \text{ \AA}^3$ , dan panjang ikatan Zn – O  $a_x. 1.9791 \text{ \AA}$  dan  $eq. 1.9772 \text{ \AA}$ , (3) semua sampel memiliki jenis transisi energi celah pita langsung (*direct*) dimana semakin tinggi konsentrasi awal mol nitrogen yang ditambahkan menyebabkan naiknya pita valensi sehingga energi celah pita semakin kecil, variasi optimal pada sampel ZnO 0,1 ( $x=0,1$ ) dengan energi celah pita sebesar 3,17 eV dan panjang gelombang sebesar 390,31 nm. Sehingga terbukti penambahan konsentrasi mol nitrogen dapat mempengaruhi sifat optik  $ZnO_{(1-x)}N_x$ .

**Kata kunci:** hidrotermal, doping, mikrostruktur, sifat optik, ZnO

### Abstract

*This study aims to investigate the effect of varying initial nitrogen atomic mole concentrations on (1) crystallinity, particle size, (2) microstructural characteristics, and (3) optical properties (band gap) of  $\text{ZnO}_{(1-x)}\text{N}_x$  synthesized via the hydrothermal method. The synthesis of  $\text{ZnO}_{(1-x)}\text{N}_x$  was carried out using zinc acetate dihydrate as the Zn precursor and urea as the nitrogen precursor. The initial nitrogen mole concentration was varied with values of  $x = 0; 0.05; 0.08; 0.1; 0.15$ . The hydrothermal process was conducted at  $150^\circ\text{C}$  for 6 hours, followed by calcination at  $400^\circ\text{C}$  for 1 hour. Subsequently, the effect of varying initial nitrogen mole concentrations was studied by observing crystallinity, particle size, microstructural characteristics, and optical properties using X-ray Diffraction (XRD) and UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV-Vis DRS). The results of this study indicate: (1) All  $\text{ZnO}_{(1-x)}\text{N}_x$  samples exhibited the wurtzite phase, with a hexagonal crystal system and space group  $P63mc$ . The crystallinity trend graph increased, while the particle size graph initially decreased and then increased with the addition of nitrogen moles. The optimal sample was  $\text{ZnO}_{0.1}$ , with a crystallinity percentage of 89.2% and a particle size of 28.02 nm. (2) The addition of nitrogen mole concentration was proven to influence the microstructural characteristics. The optimal variation was observed in the  $\text{ZnO}_{0.1}$  sample, with values of  $a = b = 3.251 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.2072 \text{ \AA}$ , a unit cell volume of  $47.66 \text{ \AA}^3$ , and Zn–O bond lengths of  $a_x = 1.9791 \text{ \AA}$  and  $e_q = 1.9772 \text{ \AA}$ . (3) All samples exhibit a direct band gap energy transition type, where the higher the initial nitrogen mole concentration added, the higher the valence band, resulting in a smaller band gap energy. The optimal variation in the  $\text{ZnO}_{0.1}$  ( $x = 0,1$ ) sample shows a band gap energy of 3,17 eV and a wavelength of 390,30 nm. Thus, it is proven that the addition of nitrogen mole concentration can affect the optical properties of  $\text{ZnO}_{(1-x)}\text{N}_x$ .*

**Keywords:** hydrothermal, doping, microstructure, optical properties, ZnO

### Pendahuluan

Energi terbarukan, seperti energi surya, memiliki kemampuan yang sangat besar untuk secara efisien menggantikan energi yang dihasilkan dari bahan bakar fosil. Sumber energi ini mampu memenuhi kebutuhan energi bumi berulang kali lipat, memberikan solusi yang berkelanjutan dan ramah lingkungan untuk masa depan [1]. Seng oksida (ZnO) telah dianggap sebagai salah satu material potensial dalam aplikasi sel surya, karena konduktivitasnya yang relatif tinggi, mobilitas elektron, stabilitas terhadap fotokorosi, dan ketersediaan dengan biaya rendah [2]. Untuk meningkatkan kinerja fotokatalitik, kita bisa mengubah morfologi dan ukuran partikel, menggunakan pewarna sebagai *sensitizer*, menambahkan semikonduktor dengan celah energi yang sempit, dan melakukan doping. Doping ZnO dengan atom logam/nonlogam dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitiknya [3]. Nitrogen merupakan dopan yang efektif karena ukurannya hampir sama dengan oksigen dan memiliki energi ionisasi yang rendah. Nitrogen juga dapat meningkatkan sifat optik ZnO, meningkatkan kualitas lapisan tipisnya [4] Satu penelitian yang dilakukan [5] Mapa & Gopinath  $\text{ZnO}_{(1-x)}\text{N}_x$  adalah senyawa yang terdiri dari seng oksida (ZnO) yang telah didoping dengan nitrogen (N). menunjukkan bahwa sebagian oksigen (O) dalam struktur ZnO telah digantikan oleh nitrogen (N), dengan x menunjukkan proporsi substitusi. Material  $\text{ZnO}_{(1-x)}\text{N}_x$  menunjukkan bahwa

oksigen kisi dalam ZnO digantikan oleh nitrogen tanpa perubahan besar dalam struktur *wurtzite*. Salah satu sumber nitrogen yang digunakan adalah urea. Urea adalah senyawa yang memiliki kadar urea terbanyak. Penambahan urea pada ZnO, atau biasanya dilakukan untuk meningkatkan atau menurunkan sifat-sifat dan karakterisasi tertentu dari ZnO [6].  $ZnO_{(1-x)}N_x$  dapat dibuat dengan berbagai metode. Metode hidrotermal adalah teknik yang sederhana dan ramah lingkungan untuk menghasilkan  $ZnO_{(1-x)}N_x$  dengan morfologi yang beragam seperti *nano tower*, *nanovolcano*, *nanorod*, *nanotube*, dan *nanoflower* pada suhu 80-100°C, dengan hasil yang dapat diulang dan struktur kristal yang baik, serta aplikasi dalam katalis, fotokatalis, dan semikonduktor [7]. Di sisi lain, proses sintesis kimia melibatkan reaksi kimia antara beberapa bahan awal (prekursor) yang menghasilkan material baru dengan ukuran nanometer. Dalam sintesis  $ZnO_{(1-x)}N_x$  pemilihan prekursor sangat penting karena dapat mempengaruhi hasil morfologi kristal yang terbentuk. Jika dibandingkan dengan prekursor lain seperti  $Zn(NO_3)_2$  dan  $ZnCl_2$ , sintesis  $ZnO_{(1-x)}N_x$  dengan prekursor  $Zn(CH_3COOH)_2$  menghasilkan pola difraksi XRD pada  $ZnO_{(1-x)}N_x$  murni tanpa pengotor [8].

## **Metode**

### **Sintesis Hidrotermal pada $ZnO_{(1-x)}N_x$**

Proses sintesis  $ZnO_{(1-x)}N_x$  dilakukan menggunakan metode hidrotermal dengan variasi mol nitrogen ( $x = 0; 0,05; 0,08; 0,1; \text{ dan } 0,15$ ), dimulai dengan melarutkan seng asetat dihidrat dan urea secara terpisah dalam aquades, lalu kedua larutan dicampur dan diaduk hingga homogen menggunakan magnetic stirrer. Setelah tercampur, larutan dimasukkan ke dalam autoclave hingga 80% volume, kemudian ditambahkan  $NH_4 OH$  tetes demi tetes hingga pH mencapai 8–9. Campuran ini diaduk selama 20 menit pada suhu ruang, lalu dipanaskan dalam oven pada suhu 150 °C selama 6 jam. Setelah pendinginan selama satu hari, hasil reaksi disaring dan dicuci dengan aquades serta etanol 98%, lalu dikeringkan dan dikalsinasi pada suhu 400 °C selama 1 jam. Proses ini diulangi untuk masing-masing variasi konsentrasi dopan nitrogen guna memperoleh sampel  $ZnO_{(1-x)}N_x$  yang siap untuk dikarakterisasi lebih lanjut.

### **Analisis X-Ray Diffraction (XRD)**

Analisis X-Ray Diffraction (XRD) pada penelitian ini digunakan untuk mengkarakterisasi senyawa  $ZnO_{(1-x)}N_x$  guna mendapatkan data kristalinitas, ukuran partikel, serta parameter struktural lainnya. Pengukuran dilakukan menggunakan instrumen XRD Rigaku Miniflex 600 dengan sumber radiasi  $Cu K\alpha$  ( $\lambda = 1,5405981 \text{ \AA}$ ), arus 30 mA, tegangan 40 kV, dan rentang sudut  $2\theta$  dari 4° hingga 80°. Sampel yang telah dihaluskan dimasukkan ke dalam *sample holder* dan dikenai sinar-X, lalu spektrum hasil pengukuran dibandingkan dengan spektrum standar dari Crystallography Open Database (COD No. 9004178) untuk ZnO fasa *wurtzite*. Data spektra dianalisis menggunakan Origin untuk menghitung derajat kristalinitas dan aplikasi FullProf dengan metode whole pattern matching untuk mendapatkan parameter kisi, grup ruang, dan ukuran partikel dengan mengacu pada nilai FWHM dan menggunakan persamaan Debye-Scherrer. File hasil analisis (berekstensi .fou) kemudian diproses lebih lanjut menggunakan program Oscail-X untuk menentukan koordinat atom, panjang dan sudut ikatan atom. Optimalisasi struktur dilakukan dengan perintah kerja EXTI

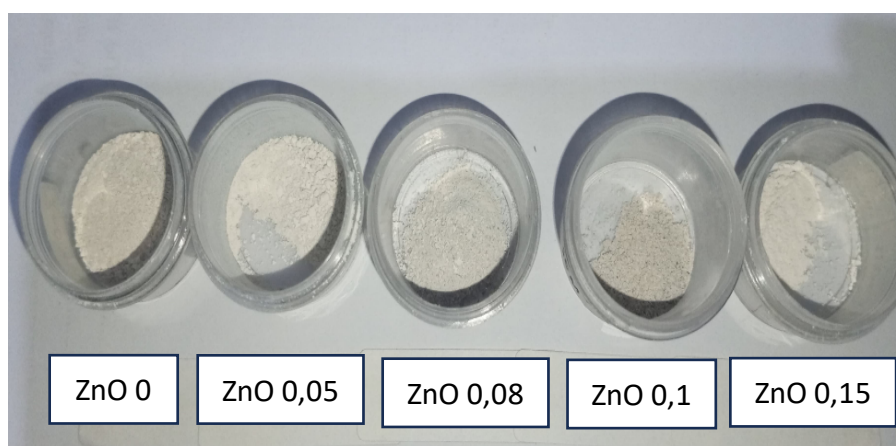
dan ANIS pada program tersebut hingga didapat file berekstensi .ins. Kualitas hasil analisis dinilai dari nilai  $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$ ,  $R_1$ , dan  $wR2$ , yang baik jika nilainya di bawah 0,1 atau lebih baik jika di bawah 0,05. File .ins tersebut selanjutnya digunakan untuk membuat model 3D atom ZnO dengan bantuan program Diamond 4.

### **Analisis Spektrum *Diffuse Reflectance Spectroscopy* (DRS) UV Visible.**

Karakterisasi dan penentuan celah pita (bandgap) menggunakan spektroskopi UV-Vis untuk memperoleh data berupa kurva hubungan panjang gelombang ( $\lambda$ ) dengan absorbansi (A) maupun panjang gelombang ( $\lambda$ ) dengan reflektansi (R). Sampel yang digunakan dimasukkan pada sampel holder lalu diukur persen reflektansinya pada adsorbansi 200-800 nm dengan step 1 nm dan dianalisa melalui persamaan perhitungan Kubelka Munk. Nilai energi celah pita dapat berupa energi celah pita langsung (*direct*) dan tidak langsung (*indirect*).

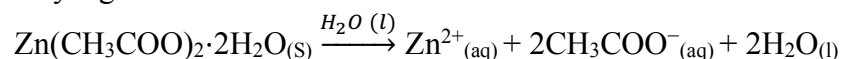
### **Hasil dan Pembahasan**

Serbuk  $ZnO_{(1-x)}N_x$  berhasil di sintesis menggunakan teknik hidrotermal pada suhu 150°C selama 6 jam dan menhasilkan serbuk putih seperti pada gambar 1.



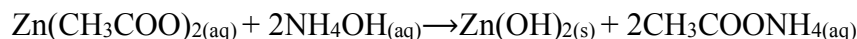
**Gambar 1.** Hasil Sintesis  $ZnO_{(1-x)}N_x$  dengan berbagai variasi mol nitrogen ( $x= 0; 0,05; 0,08; 0,1; 0,15$ ).

Pada tahap pelarutan seng asetat dihidrat dengan aquabides menggunakan *magnetic stirrer* dalam suhu ruang. Seng asetat dihidrat akan larut dalam air, seng asetat dihidrat ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) adalah padatan ionik. Saat dilarutkan dalam air, ia akan berdisosiasi menjadi ion-ionnya. Akuades ( $H_2O$ ) bertindak sebagai pelarut polar yang memisahkan ion-ion tersebut.

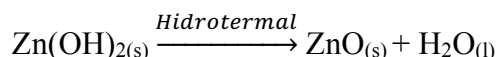


Kemudian, ketika  $NH_4OH$  ditambahkan ke dalam larutan yang mengandung  $Zn^{2+}$ , ion hidroksida ( $OH^-$ ) akan bereaksi dengan ion seng ( $Zn^{2+}$ ) untuk membentuk

seng hidroksida ( $Zn(OH)_2$ ). Seng hidroksida adalah padatan yang tidak larut dan akan mengendap.



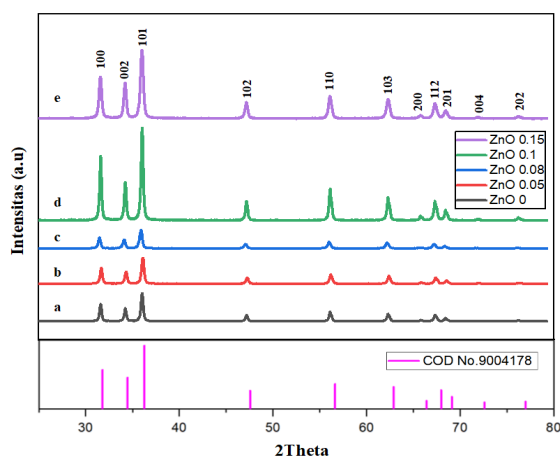
Metode hidrotermal melibatkan pemanasan suspensi atau larutan prekursor (dalam hal ini,  $Zn(OH)_2$  dalam air) pada suhu dan tekanan tinggi dalam wadah tertutup (*autoklaf*). Kondisi ini mendorong dehidrasi  $Zn(OH)_2$  dan rekristalisasi menjadi ZnO.



Proses ini melibatkan penghilangan molekul air dari struktur seng hidroksida, meninggalkan seng oksida (ZnO) sebagai produk padat.

### Analisis Kristalinitas dan Ukuran partikel

Pola difraksi XRD pada masing-masing sampel ZnO berdasarkan variasi awal mol nitrogen yang telah diperoleh ditunjukkan pada gambar 2. Apabila dibandingkan dengan data COD No. 9004178 menunjukkan beberapa *peak* kuat fasa *hexagonal wurtzite* pada  $2\theta = 31.78^\circ$ ,  $34.46^\circ$ ,  $36.27^\circ$  dan puncak yang intensitas lebih rendah  $47.57^\circ$ ;  $56.63^\circ$ ;  $62.9^\circ$ ;  $66.41^\circ$ ;  $67.98^\circ$ ;  $69.13^\circ$ ;  $72.59^\circ$ ;  $76.99^\circ$  seluruh sampel memiliki puncak fasa yang sama sehingga dapat disimpulkan bahwa seluruh variasi sampel ZnO memiliki fasa *hexagonal wurtzite* [9]



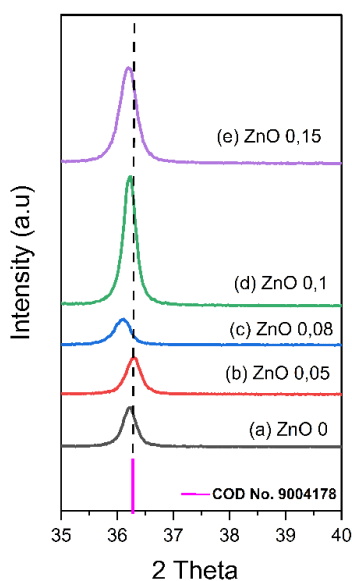
**Gambar 1.** Pola difraksi XRD  $ZnO_{(1-x)}N_x$  pada variasi mol awal nitrogen  $x =$  (a) 0; (b) 0,05; (c) 0,08; (d) 0,1; (e) 0,15

Pada tabel 1 dari hasil difraksi tersebut tidak ada fase sekunder lebih lanjut yang diamati dengan penambahan dopan N ke dalam kisi kristal ZnO. Dari seluruh sampel secara umum memiliki orientasi pertumbuhan ZnO yang sama dengan puncak tertinggi  $2\theta = 36^\circ$  bidang *hkl* 1 0 1 dan diikuti dengan puncak  $2\theta = 31^\circ$  bidang *hkl* 1 0 0 sehingga struktur ZnO seperti ini memiliki karakteristik optik yang baik [10].

**Tabel 1.** Tabel perbandingan data COD dengan sampel ZnO<sub>(1-x)</sub>N<sub>x</sub>

COD No, 9004178		Sampel					
<i>hkl</i>	2θ (°)	<i>hkl</i>	ZnO 0	ZnO 0,05	ZnO 0,08	ZnO 0,1	ZnO 0,15
1 0 0	31,78	1 0 0	31,75	31,75	31,75	31,75	31,75
0 0 2	34,46	0 0 2	34,41	34,42	34,42	34,41	34,41
1 0 1	36,27	1 0 1	36,23	36,24	36,24	36,23	36,24
1 0 2	47,57	1 0 2	47,52	47,53	47,53	47,52	47,52
1 1 0	56,63	1 1 0	56,56	56,57	56,57	56,56	56,57
1 0 3	62,9	1 0 3	62,84	62,85	62,85	62,83	62,84
2 0 0	66,41	2 0 0	66,34	66,35	66,35	66,33	66,34
1 1 2	67,98	1 1 2	67,92	67,92	67,93	67,91	67,92
2 0 1	69,13	2 0 1	69,05	69,06	69,06	69,04	69,05
0 0 4	72,59	0 0 4	72,55	72,56	72,57	72,54	72,56
2 0 2	76,99	2 0 2	76,92	76,93	76,93	76,91	76,93

Pada gambar 3, pada puncak tertinggi pada posisi 2θ= 36,26° *hkl* 101 (data COD No. 9004178) terlihat bahwa seluruh sampel mengalami pergeseran ke kiri. Pergeseran puncak difraksi (2θ) ke arah kiri mengindikasikan adanya peningkatan jarak antar-bidang (*interplanar spacing*) dalam kisi kristal [11].



**Gambar 3.** Pergeseran puncak difraksi tertinggi posisi 2θ= 36.26° *hkl* 101 pada sampel ZnO<sub>(1-x)</sub>N<sub>x</sub> (a)ZnO 0; (b)ZnO 0,05; (c)ZnO 0,08; (d)ZnO 0,1; (e)ZnO 0,15

Pada penelitian ini sampel ZnO dengan nilai intensitas tertinggi berada pada variasi ZnO 0,1 (x= 0,1), di mana kristalinitas meningkat seiring dengan intensitas dan nilai FWHM yang lebih sempit pada sudut 2θ = 31,78°; 34,46°; dan 36,27°. Presentase kristalinitas ditunjukkan pada tabel 2. Analisa derajat kristalinitas yang dihitung dengan membandingkan fraksi luas kristalin dengan penjumlahan fraksi luas kristalin dan fraksi luas amorf [12]. Presentase kristalinitas meningkat seiring dengan penambahan mol nitrogen dan optimal pada variasi ZnO 0,1.

**Tabel 2.** Presentase kristalinitas sampel ZnO<sub>(1-x)</sub>N<sub>x</sub>

Sampel	% Kristalinitas
ZnO 0	80,4%
ZnO 0,05	85,1%
ZnO 0,08	82,7%
ZnO 0,1	89,2%
ZnO 0,15	88,8%

Ukuran partikel dihitung dari *full width at half maximum* (FWHM) rata-rata pada data XRD menggunakan persamaan Scherrer [13]. Pada penelitian kali ini penambahan mol N mempengaruhi ukuran partikel yang terbentuk. peningkatan ukuran partikel optimal pada variasi ZnO 0,1 ( $x= 0,1$ ) yang diperkuat berdasarkan analisis kristalinitas sebelumnya menunjukkan bahwa sampel ZnO 0,1 memiliki kristalinitas yang paling baik, dengan penambahan ukuran partikel sebesar 28 nm yang artinya bahwa nitrogen masuk optimal pada ZnO pada variasi  $x= 0,1$  yang dapat dilihat pada tabel 3.

**Tabel 3.** Ukuran partikel ZnO  $(1-x)N_x$

Sampel	Ukuran Partikel (nm)
ZnO 0	34,378
ZnO 0,05	30,725
ZnO 0,08	26,393
ZnO 0,10	28,021
ZnO 0,15	26,184

**Analisis Karakter Mikrostruktur**

Penghalusan pola difraksi dilakukan untuk mendapatkan berbagai informasi penting tentang struktur kristal suatu material. Parameter-parameter kisi kristal, koordinat atom, indeks Miller, komposisi kristal, volume sel dan beberapa parameter lainnya. Dalam studi ini, metode whole pattern matching dipilih karena kemudahannya dalam menganalisis sampel yang terdiri dari beberapa fasa sekaligus. Pada tabel 5 menjelaskan bahwa seluruh sampel memiliki fasa *wurtzite* dengan grup ruang yang sama yaitu  $P 6_3 mc$ , dimana pada sampel ini fase *hexagonal wurtzite*.

**Tabel 4.** Parameter penghalusan sampel ZnO  $(1-x)N_x$

Sampel	Fasa	Crystal System dan Space Group	Parameter Kisi		Quality of the Refinement		
			$a=b$ (Å)	$c$ (Å)	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$
ZnO 0	Wurtzite	Hexagonal, $P6_3mc$	3,2513	5,2075	13,5	18,2	16,4
ZnO 0,05	Wurtzite	Hexagonal, $P6_3mc$	3,2509	5,2066	13,7	18,4	16,4
ZnO 0,08	Wurtzite	Hexagonal, $P6_3mc$	3,2508	5,2062	16,4	21,9	18,4
ZnO 0,10	Wurtzite	Hexagonal, $P6_3mc$	3,2510	5,2072	9,8	12,8	9,4
ZnO 0,15	Wurtzite	Hexagonal, $P6_3mc$	3,2512	5,2071	9,3	12,3	9,7

Profil parameter kisi yang ada pada tabel 4 menunjukkan bahwa sampel mengalami penurunan baik kisi  $a=b$  dan kisi  $c$  dengan penurunan yang terlihat mulai dari sampel ZnO 0 – 0,08 dan naik pada ZnO 0,1 itu menunjukkan bahwa sampel optimal pada konsentrasi ZnO 0,1 ( $x= 0,1$ ). Analisa selanjutnya pada tabel 6 pada penelitian ini volume kristal mengalami perubahan menurun dan naik kembali yang optimal pada sampel dengan variasi ZnO 0,1. Namun, perubahan yang terjadi tidak terlalu jauh dengan rata-rata volume sebesar  $47 \text{ \AA}^3$ . Sehingga, dapat dilihat dari seluruh volume sampel hal tersebut dapat terjadi karena tidak ada perubahan pada parameter kisi (tabel 4) yang menyebabkan perubahan fasa lebih lanjut.

**Tabel 5.** Volume sel sampel sampel ZnO<sub>(1-x)N<sub>x</sub></sub>

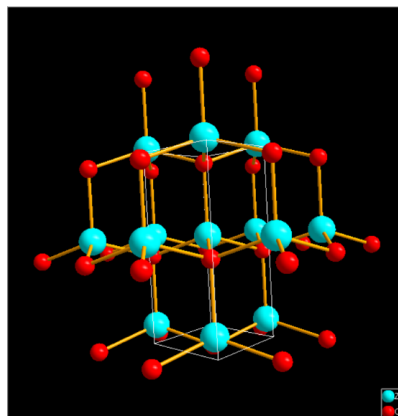
<b>Sampel</b>	<b>Cell Volume(<math>\text{\AA}^3</math>)</b>
ZnO 0	47,67
ZnO 0,05	47,65
ZnO 0,08	47,65
ZnO 0,1	47,66
ZnO 0,15	47,67

Selanjutnya data koordinat atom dan *atomic displacement parameters* (ADPs), yang juga dikenal sebagai faktor perpindahan termal dapat dilihat pada tabel 7. Data tersebut didapatkan dengan memasukan data *output* dari hasil penghalusan Fullprof kedalam perangkat lunak Oscale-X. Perbedaan posisi atom pada masing-masing sampel tidak terlihat jelas dikarenakan belum adanya perubahan fasa yang lebih lanjut yang optimal dari ZnO<sub>(1-x)N<sub>x</sub></sub>.

**Tabel 6.** Koordinat Atom sampel ZnO  $(1-x)N_x$

Sampel	Atomic Parameters							
	Atom	Wyck	Site	x	y	z	R <sub>1</sub>	wR <sub>2</sub>
0	Zn	2b	3m	0,3333	0,6667	-0,5077	0,0385	0,0953
	O	2b	3m	0,6667	0,3333	0,5177		
	<i>Anisotropic displacement parameters, in Å<sup>2</sup></i>							
	Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>eq</sub>
	Zn	0,06129	0,06129	0,04316	0,03065	0,00000	0,00000	0,05525
	O	0,00001	0,00001	0,45819	0,00000	0,00000	0,00000	0,15274
0,05	<i>Atomic Parameters</i>							
	Atom	Wyck	Site	x	y	z	R <sub>1</sub>	wR <sub>2</sub>
	Zn	2b	3m	0,3333	0,6667	0,04551	0,0272	0,0383
	O	2b	3m	0,6667	0,3333	0,06033		
	<i>Anisotropic displacement parameters, in Å<sup>2</sup></i>							
	Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>eq</sub>
Zn	0,05876	0,05876	0,04840	0,02938	0,00000	0,00000	0,05531	
O	0,05376	0,05376	0,23908	0,02688	0,00000	0,00000	0,11553	
0,08	<i>Atomic Parameters</i>							
	Atom	Wyck	Site	x	y	z	R <sub>1</sub>	wR <sub>2</sub>
	Zn	2b	3m	0,3333	0,6667	-0,04339	0,0302	0,0388
	O	2b	3m	0,6667	0,3333	0,05701		
	<i>Anisotropic displacement parameters, in Å<sup>2</sup></i>							
	Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>eq</sub>
Zn	0,05802	0,05802	0,04102	0,02901	0,00000	0,00000	0,05236	
O	0,05694	0,05694	0,19466	0,02847	0,00000	0,00000	0,10285	
0,1	<i>Atomic Parameters</i>							
	Atom	Wyck	Site	x	y	z	R <sub>1</sub>	wR <sub>2</sub>
	Zn	2b	3m	0,3333	0,6667	-0,0218	0,0207	0,0320
	O	2b	3m	0,6667	0,3333	0,0985		
	<i>Anisotropic displacement parameters, in Å<sup>2</sup></i>							
	Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>eq</sub>
Zn	0,06673	0,06673	0,07115	0,03336	0,00000	0,00000	0,06820	
O	0,05670	0,05670	0,14040	0,02835	0,00000	0,00000	0,08460	
0,15	<i>Atomic Parameters</i>							
	Atom	Wyck	Site	x	y	z	R <sub>1</sub>	wR <sub>2</sub>
	Zn	2b	3m	0,3333	0,6667	-0,00922	0,0298	0,0320
	O	2b	3m	0,6667	0,3333	0,09772		
	<i>Anisotropic displacement parameters, in Å<sup>2</sup></i>							
	Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>eq</sub>
Zn	0,06933	0,06933	0,06402	0,03467	0,00000	0,00000	0,06756	
O	0,08368	0,08368	0,06132	0,04184	0,00000	0,00000	0,07622	

Parameter perpindahan isotropik ekuivalen ( $U_{eq}$ ) yang lebih kecil menunjukkan pergerakan atom yang lebih sedikit dan posisi yang lebih stabil, sementara nilai yang lebih besar mengindikasikan getaran atau ketidakteraturan yang lebih tinggi [14]. Parameter kisi dan koordinat atom untuk pemodelan struktur 3D kristal ZnO heksagonal *wurtzite* diambil data penelitian yang telah dilakukan dan diperoleh dari program Oscale-X yang sudah disajikan dalam tabel 7. Didalam perangkat lunak ini juga di peroleh data panjang ikatan Zn – O dan sudut O – Zn – O yang disajikan pada tabel 6.



**Gambar 4.** Pemodelan struktur sampel  $ZnO_{(1-x)}N_x$   $x=0,1$  dari perangkat lunak Diamond 4

Pada tabel 7 jarak atom tetangga antara Zn – O menunjukkan fluktuasi yang tidak menentu. Terlihat bahwa seluruh sampel  $ZnO_{(1-x)}N_x$  dengan berbagai variasi menunjukkan kesesuaian pada model ZnO *wurtzite* yang memiliki panjang Zn – O pada 1,88 Å hingga 2,09 Å [15]. Pada penelitian yang dilakukan ini nilai sudut O – Zn – O pada seluruh sampel  $ZnO_{(1-x)}N_x$  berada diantara 106–116°. Kesesuaian ini sama dengan penelitian yang dilakukan [16] Claeysens, Freeman, Allan, Sun, dan Ashfold (2005) dimana sudut O – Zn – O pada ZnO berada diantara 108 - 120° secara teori dan 117° secara eksperimen.

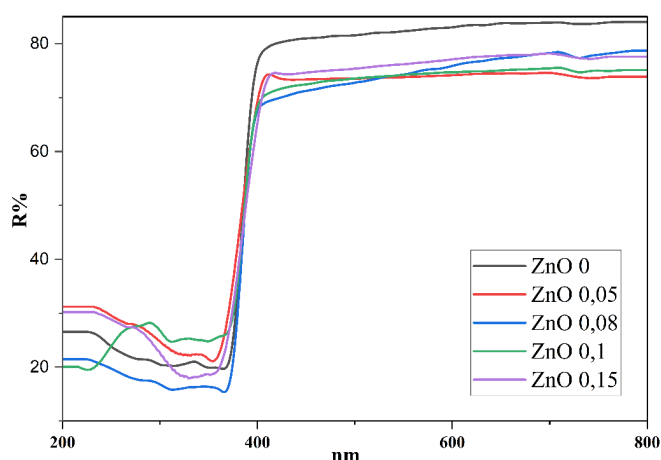
**Tabel 7.** Panjang ikatan Zn – O dan sudut O – Zn – O pada sampel  $ZnO_{(1-x)}N_x$

Sampel	Zn-O (ax.) (Å)	Zn-O (eq.) (Å)	O-Zn-O (ax.) (°)	O-Zn-O (eq.) (°)
ZnO 0	1,9280	1,9277	114,96	103,17
ZnO 0,05	1,9564	1,9560	112,39	106,39
ZnO 0,08	1,9486	1,9480	113,07	105,55
ZnO 0,10	1,9791	1,9772	110,46	108,44
ZnO 0,15	1,9582	1,9580	112,25	106,51

Sehingga pada penelitian ini sampel ZnO 0,1 ( $x=0,1$ ) merupakan variasi yang optimal dimana panjang ikatan atom Zn – O baik axial maupun equatorial yang mengalami peningkatan dan optimal sebesar 1,97 Å. Hal tersebut semakin dikuatkan dengan analisis sebelumnya terkait kristalinitas, ukuran partikel, dan karakter mikrostrukturnya yang juga optimal pada sampel ZnO 0,1 ( $x=0,1$ ).

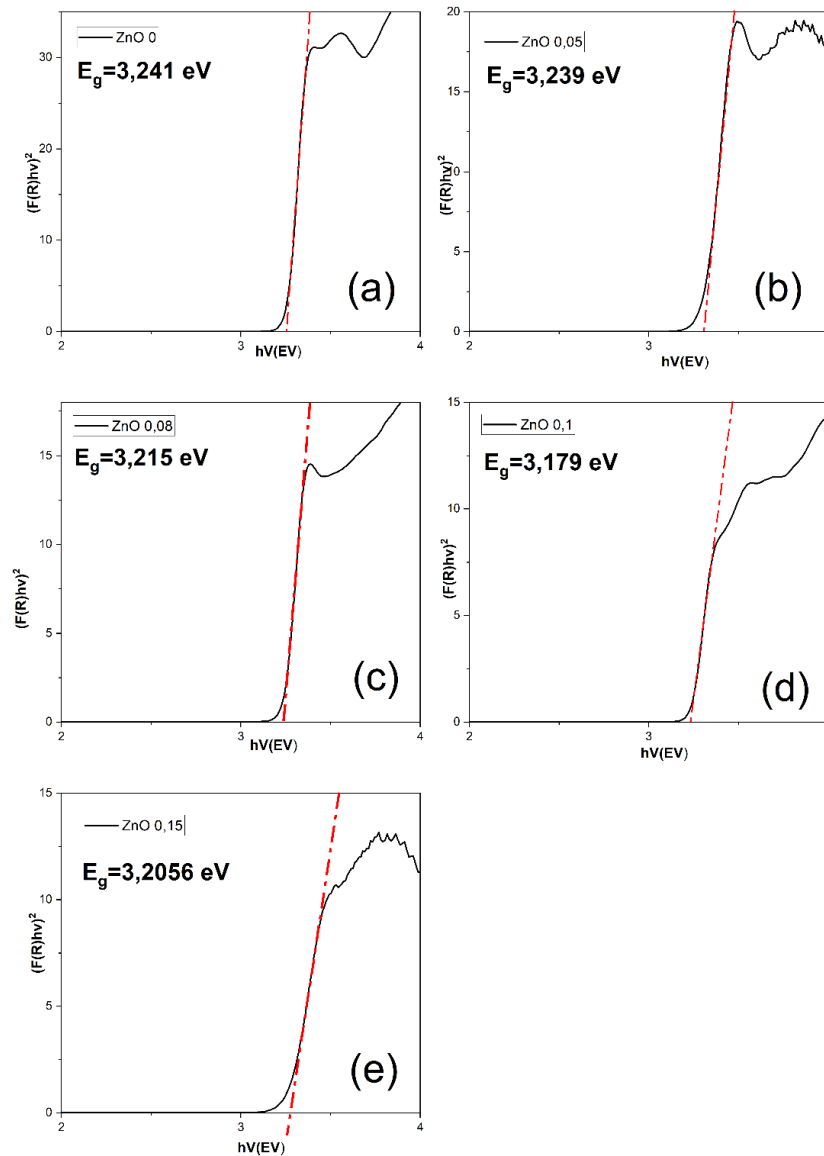
**Analisis Data Spektroskopi UV-Vis DRS Terhadap Sifat Optik (Energi Celah Pita) pada Sampel ZnO<sub>(1-x)</sub>N<sub>x</sub>.**

Informasi yang diperoleh dari analisis UV-Vis DRS berupa spektrum yang menunjukkan hubungan antara panjang gelombang cahaya dan tingkat reflektansi (R dalam %). Sementara itu, untuk mendapatkan nilai energi celah pita, data reflektansi R (%) diubah menjadi fungsi Kubelka Munk  $F(R)$ . Pengukuran ini dilakukan dengan spektrometer difusi, menggunakan pendekatan sederhana berdasarkan teori Kubelka-Munk dengan grafik plot antara  $(F(R)h\nu)^2$  transisi langsung (*direct*) [17]. Sampel ZnO<sub>(1-x)</sub>N<sub>x</sub> disiapkan dengan menambahkan BaSO<sub>4</sub> yang digunakan sebagai material standar kemudian dipadatkan pada tempat yang telah disediakan, selanjutnya dilakukan pengukuran reflektansi R (%) dengan panjang gelombang 200-800 nm seperti yang ditunjukkan oleh gambar 5.



**Gambar 5.** Spektra UV-Vis DRS ZnO<sub>(1-x)</sub>N<sub>x</sub> dengan variasi mol

Dari nitrogen  $x=0; 0,05; 0,08; 0,1; \text{ dan } 0,15$ .  $x$  memiliki *bandgap* hal ini terlihat dari garis menurun yang menunjukkan adanya belokan atau patahan lain. Sehingga untuk membuktikan lebih lanjut menggunakan perhitungan Kubelka Munk. Berikut adalah hasil grafik perhitungan energi celah pita sampel pada gambar 6.



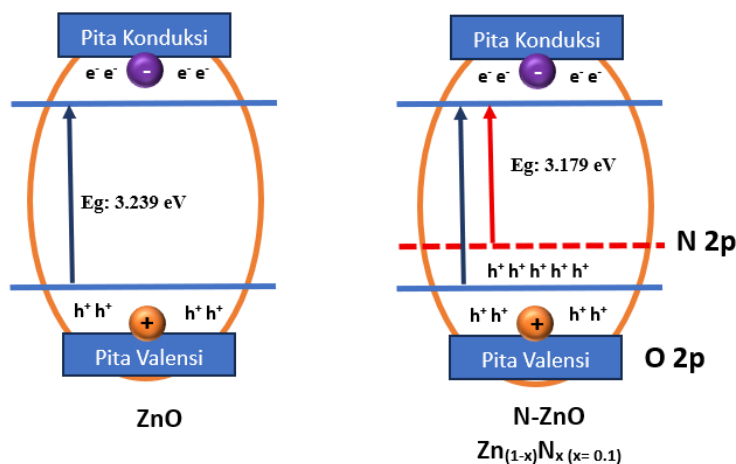
**Gambar 6.** Energi celah pita *direct* dengan Kubelka Munk plot dari  $ZnO_{(1-x)}N_x$  dengan variasi mol awal nitrogen  $x=$  (a) 0, (b) 0,05; (c) 0,08; (d) 0,1; (e) 0,15.

Pada tabel 8 dapat dilihat untuk penelitian ini diperoleh data *band gap* pada semua sampel  $ZnO_{(1-x)}N_x$  dengan variasi mol awal nitrogen  $x=$  0; 0,05; 0,08; 0,1; 0,15 pada kisaran 3,24 – 3,17eV dan panjang gelombang pada 382– 390 nm.

**Tabel 8.** Nilai band gap energi dan panjang gelombang sampel  $ZnO_{(1-x)}N_x$

Sampel	Band Gap Direct (eV)	Panjang Gelombang (nm)
ZnO 0	3,241	382,85
ZnO 0,05	3,239	383,08
ZnO 0,08	3,215	385,94
ZnO 0,1	3,179	390,31
ZnO 0,15	3,205	387,15

Hasil penelitian ini dapat dilihat melalui gambar 16 grafik tren nilai *band gap* turun dengan signifikan dan berbanding terbalik dengan panjang gelombang yang semakin tinggi seiring bertambahnya konsentrasi mol N. Hal ini semakin dikuatkan dengan penelitian yang dilakukan [18] Jindal *et al.* (2016) menunjukkan *band gap* mengalami penurunan (*red shift*) pada sampel  $x = 0 - 0,15$  sekitar 3,302 – 3,242 eV seiring dengan meningkatnya konsentrasi doping N. Doping suatu material semikonduktor seperti ZnO dengan elemen lain (misalnya nitrogen) dapat menyebabkan pergeseran energi pita valensi dan pita konduksi. Pergeseran ini dapat berupa naik atau turunnya posisi energi pita tersebut, yang pada akhirnya mempengaruhi lebar celah pita (*band gap*). Jika pita valensi naik dan/atau pita konduksi turun, maka celah pita akan menyempit (*band gap narrowing*). Sebaliknya, jika pita valensi turun dan/atau pita konduksi naik, celah pita akan melebar (*band gap widening*) [19].



**Gambar 7.** Skema pita konduksi dan pita valensi doping  $ZnO_{(1-x)}N_x$  dengan nitrogen

Pada penelitian ini nitrogen dipilih karena memiliki radius atom yang hampir sama dengan oksigen. Substitusi ini menyebabkan pencampuran orbital 2p N dengan orbital 2p O, yang mengubah struktur pita energi ZnO [20]. Sehingga pada penelitian ini akibat penambahan variasi mol nitrogen, pita valensi ZnO naik karena kontribusi orbital 2p N, sehingga terjadi penyempitan celah pita (*band gap*) yang menurunkan energi celah pita dan memungkinkan penyerapan cahaya tampak lebih baik sehingga menyerap cahaya dengan energi lebih rendah (*visible light*) dan meningkatkan efisiensi fotokatalitik dapat dilihat pada gambar 7.

Penelitian yang dilakukan Hirai dan Kumar (2007) Pendopongan nitrogen pada ZnO menyebabkan perubahan signifikan pada sifat elektroniknya. Penggabungan atom N menyebabkan pengurangan celah pita (*band gap*), yang teramati sebagai pergeseran merah (*redshift*) pada tepi serapan (*absorption edge*)[21]. Hal ini disebabkan oleh terbentuknya ikatan Zn–N yang memiliki ionisitas lebih kecil dibandingkan ikatan Zn–O. Akibatnya, pita valensi naik sedikit karena substitusi atom N menggantikan atom O, sehingga mengubah keadaan ikatan dan energi pita valensi. Maka ZnO<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> optimal pada variasi x= 0.1, dapat dilihat hasil analisa sebelumnya terkait kristalinitas dan mikrostrukturnya yang baik dan panjang ikatan Zn – O axial sebesar 1.9791 Å dan equatorial 1.9772 Å.

## Kesimpulan

Seluruh sampel ZnO<sub>(1-x)</sub>N<sub>x</sub> yang memiliki variasi konsentrasi awal mol nitrogen yang berbeda x= 0, 0.05, 0.08, 0.1, 0.15 memiliki fasa *wurtzite*, Seluruh sampel ZnO<sub>(1-x)</sub>N<sub>x</sub> yang memiliki variasi konsentrasi awal mol nitrogen yang berbeda x= 0; 0,05; 0,08; 0,1; 0,15 memiliki fasa *wurtzite*, sistem kristal *hexagonal* dengan grup ruang P63mc. Grafik tren kristalinitas naik dan grafik ukuran partikel turun lalu naik kembali seiring bertambahnya mol nitrogen. Sampel optimal pada ZnO 0,1 dengan nilai % kitalinitas sebesar 89,2% dan ukuran partikel sebesar 28,02 nm seiring dengan bertambahnya mol nitrogen. Pengaruh mikrostruktur akibat penambahan konsentrasi mol nitrogen terbukti terpengaruh terhadap parameter kisi, volume sel, koordinat atom, panjang ikatan antar atom, dan sudut atom. Pada ZnO<sub>(1-x)</sub>N<sub>x</sub> variasi optimal pada sampel ZnO 0,1, dengan nilai  $a=b= 3,251 \text{ \AA}$   $c= 5,2072 \text{ \AA}$ , volume sel sebesar  $47,66 \text{ \AA}^3$ , dan panjang ikatan Zn – O *ax.* 1.9791 Å dan *eq.* 1.9772 Å. Semua sampel ZnO<sub>(1-x)</sub>N<sub>x</sub> memiliki jenis transisi energi celah pita langsung (*direct*) dimana semakin tinggi konsentrasi mol nitrogen yang ditambahkan dapat menyebabkan naiknya pita valensi sehingga energi celah pita semakin kecil dan pada penelitian ini diperoleh energi celah pita sebesar 3,241 – 3,179 eV dan optimal pada sampel ZnO 0,1 dengan energi celah pita sebesar 3,179 eV dengan panjang gelombang sebesar 390,31 nm.

## Daftar Pustaka

- [1] M. Lowry, R. Michaely, and E. Volkova. Initial Public Offerings: a synthesis of the literature and directions for future research. *Foundations and Trends® in Finance* 11(3–4)(2017). 154–320. doi: [10.1561/05000000050](https://doi.org/10.1561/05000000050)
- [2] A. Wibowo *et al.*, “ZnO nanostructured materials for emerging solar cell applications,” *RSC Advances* 10(70)(2020), 42838–42859 doi: [10.1039/d0ra07689a](https://doi.org/10.1039/d0ra07689a)
- [3] K. Qi, B. Cheng, J. Yu, and W. Ho. Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*. 727(2017), 792–820. doi: [10.1016/j.jallcom.2017.08.142](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.142)
- [4] L. K. Jangir, Y. Kumari, A. Kumar, M. Kumar, and K. Awasthi. Investigation of luminescence and structural properties of ZnO nanoparticles, synthesized with different precursors. *Materials Chemistry Frontiers* 1(7)(2017), 1413–1421. doi: [10.1039/c7qm00058h](https://doi.org/10.1039/c7qm00058h)
- [5] M. Mapa and C. S. Gopinath. Combustion Synthesis of Triangular and Multifunctional ZnO<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> (x ≤ 0.15) Materials. *Chemistry of Materials* 21(2)(2008), 351–359. doi: [10.1021/cm803048h](https://doi.org/10.1021/cm803048h)

- [6] S. Swify, R. Mažeika, J. Baltrusaitis, D. Drapanauskaitė, and K. Barčauskaitė. Review: Modified urea Fertilizers and their Effects on Improving Nitrogen Use Efficiency (NUE) *Sustainability* 16(1)(2023), 188. [doi: 10.3390/su16010188](https://doi.org/10.3390/su16010188)
- [7] Y. Tong *et al.* Growth of ZnO Nanostructures with Different Morphologies by Using Hydrothermal Technique. *The Journal of Physical Chemistry B* 110(41)(2006), 20263–20267. [doi: 10.1021/jp063312i](https://doi.org/10.1021/jp063312i)
- [8] H. Bahtoun, L. Hadjeris, S. Iaiche, and T. D. Ounis. Effect of ZNO nanoparticles salt precursors on structural, morphological, optical and MB photocatalytic properties using hydrothermal synthesis. *Journal of Nano Research* 77(2023), 87–104. [doi: 10.4028/p-82qxbi](https://doi.org/10.4028/p-82qxbi)
- [9] T. Ahmad, V. Pandey, M. S. Husain, N. Adiba, and S. Munjal. Structural and spectroscopic analysis of pure phase hexagonal wurtzite ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel. *Materials Today Proceedings* 49(2021), 1694–1697. [doi: 10.1016/j.matpr.2021.07.456](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.07.456)
- [10] M. Cai, A. Shui, X. Wang, C. He, J. Qian, and B. Du. A facile fabrication and high-performance electromagnetic microwave absorption of ZnO nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds* 842(2020), 155638. [doi: 10.1016/j.jallcom.2020.155638](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155638)
- [11] Jadhav, A. Jadhav, N. Mote, S. Tamse, A. Gosar, and D. Mahajan. Impact of preferred orientation and strain on olopetadine HCL by using XRD technique. *Asian Journal of Applied Chemistry Research* 14(4)(2023), 17–22. [doi: 10.9734/ajacr/2023/v14i4273](https://doi.org/10.9734/ajacr/2023/v14i4273)
- [12] E. F. Purnama. Pengaruh suhu reaksi terhadap derajat kristalinitas dan komposisi hidroksiapatit dibuat dengan media air dan cairan tubuh buatan (Synthetic Body Fluid). *Jurnal Sains Materi Indonesia* (2006), 154–159. [doi: 10.17146/jusami.2006.0.0.5078](https://doi.org/10.17146/jusami.2006.0.0.5078)
- [13] U. Holzwarth and N. Gibson. The Scherrer equation versus the ‘Debye-Scherrer equation. *Nature Nanotechnology* 6(9)(2011), 534. [doi: 10.1038/nnano.2011.145](https://doi.org/10.1038/nnano.2011.145)
- [14] O. N. Khrykina, A. P. Dudka, N. B. Bolotina, N. Y. Shitsevalova, and N. E. Sluchanko. Rare earth dodecaborides: still cubic or not?. *Acta Crystallographica Section a Foundations and Advances* 77(a2)(2021), C965. [doi: 10.1107/s0108767321087341](https://doi.org/10.1107/s0108767321087341)
- [15] H. A. Rashed and N. M. Umran. The stability and electronic properties of Si-doped ZnO nanosheet: a DFT study. *Materials Research Express* 6(4)(2018), 045044. [doi: 10.1088/2053-1591/aaf91e](https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaf91e)
- [16] F. Claeysens, C. L. Freeman, N. L. Allan, Y. Sun, M. N. R. Ashfold, and J. H. Harding. Growth of ZnO thin films—experiment and theory. *Journal of Materials Chemistry* 15(1)(2004), 139–148. [doi: 10.1039/b414111c](https://doi.org/10.1039/b414111c)
- [17] R. Kumari, A. Sahai, and N. Goswami. Effect of nitrogen doping on structural and optical properties of ZnO nanoparticles. *Progress in Natural Science Materials Internasional* 25(4)(2015), 300–309. [doi: 10.1016/j.pnsc.2015.08.003](https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2015.08.003)
- [18] K. Jindal, M. Tomar, R. S. Katiyar, and V. Gupta. Raman scattering and photoluminescence investigations of N doped ZnO thin films: Local vibrational modes and induced ferromagnetism. *Journal of Applied Physics* 120(13)(2016). [doi: 10.1063/1.4964257](https://doi.org/10.1063/1.4964257)
- [19] N. Kamarulzaman, M. F. Kasim, and R. Rusdi. Band gap narrowing and widening of ZNO nanostructures and doped materials. *Nanoscale Research Letters* 10(1)(2015) [doi: 10.1186/s11671-015-1034-9](https://doi.org/10.1186/s11671-015-1034-9)
- [20] V. Kumari, A. Mittal, J. Jindal, S. Yadav, and N. Kumar. S-, N- and C-doped ZnO as semiconductor photocatalysts: A review. *Frontiers of Materials Science* 13(1)(2019), 1–22. [doi: 10.1007/s11706-019-0453-4](https://doi.org/10.1007/s11706-019-0453-4)
- [21] M. Hirai and A. Kumar. Effect of nitrogen doping on bonding state of ZnO thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology a Vacuum Surfaces and Films* 25(6)(2007), 1534–1538. [doi: 10.1116/1.2778687](https://doi.org/10.1116/1.2778687).

