

MATERIAL SEMIKONDUKTOR ZnO DIDOPING Cu UNTUK MENINGKATKAN KONDUKTIVITAS THERMAL

Bayu Prabandono, Agus Kurniawan, Bram Armunanto

Program Studi Teknik Mesin Industri, Politeknik ATMI Surakarta
email: bayu_prabandono@atmi.ac.id

ABSTRACT

Manufacture of semiconductor material of zinc oxide (ZnO) doped with copper (Cu) aims to obtain a good p-type semiconductor material $ZnO_{1-x}Cu_xO$. Materials zinc nitrate tetra hydrate and copper nitrate trihydrate are an initial material which are combined through a process of mixing the powder in solution with varying content Cu of 0%, 2%, 4%, 6% and 8% mol. Next, the solution is dried, calcined and compacted into pellet form. The pellet is sintered with temperature 1300°C. Results of testing showed the characteristics of materials $Zn_{1-x}Cu_xO$ containing Cu and testing operating temperature at 450°C generates biggest value for the thermal conductivity of 1.85 W/mK. The amount of material doping affect the the thermal conductivity

Keywords: p-type semiconductor materials, thermal conductivity, Cu doped ZnO.

PENDAHULUAN

Material semikonduktor disebut tipe-p jika memiliki pembawa muatan yang bernilai positif sedangkan tipe-n jika memiliki pembawa muatan yang bernilai negatif (Zeng, Y.J., et al., 2007). Selain memiliki pembawa muatan, material semikonduktor juga mempunyai penyebaran *phonon* yang mempengaruhi konduktivitas termal (Chen, Z.-G., et al., 2012).

Hingga saat ini material semikonduktor oksida yang digunakan sebagai tipe-p adalah Na_xCoO_2 , $LaCuO_4$, $CuAlO_2$ (Fergus, J.W., 2012), $Ca_3Co_4O_9$ (Madrea, M.A., et al., 2013), dan $LaCoO_3$ (Kun, R., et al., 2013). Material termoelektrik oksida yang digunakan untuk tipe-n adalah $SrTiO_3$, $CaMnO_3$, ZnO (Fergus, J.W., 2012), $(ZnO)_7In_2O_3$ (Choi, S.-M., et al., 2011), dan $CaYbMnO_3$ (Quetel-Weben, S., et al., 2013). Salah satu material semikonduktor oksida yang menarik untuk dikembangkan untuk termoelektrik adalah ZnO.

ZnO menarik untuk dikembangkan dalam aplikasi termoelektrik karena material ini antara lain ramah lingkungan, tahan pada suhu tinggi,

dan mempunyai *wide band gap* yang cukup besar yaitu 3,37 eV (Fergus, J.W., 2012). Material ZnO murni merupakan material semikonduktor tipe-n (Moezzi, A., et al., 2012; Wang, H., et al., 2013). Material semikonduktor ZnO bisa dikembangkan menjadi semikonduktor tipe-p dengan cara didoping material logam yang atomnya bervalensi lebih rendah, sehingga nanti akan ada cacat dalam bentuk *hole*. Selain itu, tujuan lain dari proses doping ini adalah untuk mengubah konduktivitas listrik dari ZnO karena resistivitas ZnO murni tanpa doping cukup besar yaitu di atas $10^8 \Omega \cdot cm$ (Moezzi, A., et al., 2012). Material doping untuk ZnO supaya menjadi semikonduktor tipe-p antara lain lithium, natrium, kalium (Fan, J.C., et al., 2013), lithium, copper, phosphorus, dan arsenic (Janotti, A. and Walle, C.G.V.d., 2009b). Namun demikian, sampai saat ini jarang termoelektrik yang menggunakan material semikonduktor ZnO tipe-p karena material ZnO tipe-p belum stabil (Janotti, A. and Walle, C.G.V.d., 2009b; Moezzi, A., et al., 2012)

Selanjutnya, dalam penelitian ini akan diteliti proses pembuatan semikonduktor ZnO tipe-p berbentuk *pellet* yang material pendopinya adalah Cu dengan proses manufakturnya *mechanical alloy-kalsinasi-annealing-kompaksi-sintering*. Hasilnya akan diuji dan dianalisa dengan menggunakan *X-Ray Fluorescence(XRF)*, *4-point probe*.

TINJAUAN PUSTAKA

Material semikonduktor menjadi komponen yang penting dalam termoelektrik sebagai pengubah energi panas menjadi energi listrik. Terdapat dua jenis material semikonduktor, yaitu tipe-p dan tipe-n. Material semikonduktor disebut tipe-p jika memiliki pembawa muatan yang bernilai positif sedangkan tipe-n jika memiliki pembawa muatan yang bernilai negatif (Zeng, Y.J., et al., 2007). Hal ini berpengaruh pada nilai koefisien *seebeck* dari material semikonduktor tersebut yaitu untuk tipe-p bernilai positif dan tipe-n bernilai negatif. Koefisien *seebeck* yang dihasilkan merupakan besarnya perbedaan tegangan yang berbanding lurus terhadap perubahan temperatur (Chen, Z.-G., et al., 2012). Efek *seebeck* menggambarkan induksi tegangan (V) pada sirkuit yang terdiri dari dua material semikonduktor yaitu tipe-n dan tipe-p, yang terhubung temperatur yang berbeda pada kedua sisi berlawanan: $V = \alpha(T_1 - T_2)$ di mana α adalah koefisien *seebeck*, $(T_1 - T_2)$ adalah gradien temperatur yang melintasi antara dua sisi berlawanan pada modul termoelektrik (Dziurdzia, P., 2011). Performa termoelektrik dapat diketahui dari *figure-of-merit* (ZT): $ZT = \sigma \alpha^2 T / K$, di mana σ , α , T, dan K adalah konduktivitas elektrik, koefisien *seebeck*, temperatur absolut, dan konduktivitas termal. Selain memiliki pembawa muatan, material semikonduktor juga mempunyai penyebaran *phonon* yang mempengaruhi konduktivitas termal (Chen, Z.-G., et al., 2012; Pengxian, L., et al., 2011). Untuk hal tersebut, material

semikonduktor yang digunakan dalam termoelektrik harus mempunyai sifat konduktivitas listrik tinggi, konduktivitas termal rendah, dan koefisien *seebeck* yang tinggi (Fergus, J.W., 2012; Min, Z., JingFeng, L., et al., 2007; Pengxian, L., et al., 2011).

Untuk mendapatkan material semikonduktor yang mempunyai sifat konduktivitas listrik tinggi, konduktivitas termal rendah, dan koefisien *seebeck* tinggi secara bersamaan tidak mudah (Pengxian, L., et al., 2011). Pada umumnya material semikonduktor memiliki konduktivitas listrik rendah karena memiliki hambatan (*resistivity*) yang tinggi yaitu di atas $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ (Moezzi, A., et al., 2012). Material semikonduktor dikatakan memiliki konduktivitas termal tinggi jika nilainya di atas 10 W/mK (Hilaal, A. and Seeram, R., 2012). Namun demikian telah ada beberapa usaha untuk meningkatkan nilai ZT antara lain meningkatkan konduktivitas listrik yaitu dengan cara menurunkan hambatan listriknya melalui cara memperkecil ukuran butirannya (Medlin, D.L. and Snyder, G.J., 2009; Pengxian, L., et al., 2011; Son, J.H., et al., 2013). Memperkecil ukuran butiran harus memperhatikan panjang dari *mean free path phonon* (mfp_{ph}) dan *mean free path electron* (mfp_e), hal ini untuk bisa menurunkan termal konduktivitas namun tetap menjaga ketinggian konduktivitas listriknya (Chen, Z.-G., et al., 2012; Medlin, D.L. and Snyder, G.J., 2009; Pengxian, L., et al., 2011; Pichanusakorn, P. and Bandaru, P., 2010). Cara lain meningkatkan konduktivitas listrik yaitu dengan doping material logam atau dibuat komposit yang berukuran nano (Chen, Z.-G., et al., 2012; Hilaal, A. and Seeram, R., 2012).

Ada beberapa proses manufaktur dalam membuat material semikonduktor tipe-p dan tipe-n yang digunakan dalam termoelektrik antara lain dengan metode *pulse laser deposition* (PLD), *molecular-beam epitaxy* (MBE), *chemical vapor deposition* (CVD), *metal-organic chemical vapor deposition* (MOCVD),

magnetron sputtering, sol-gel, ultrasonic spray pyrolysis, ion implantation, hydrothermal method, dan hybrid beam deposition (HBD)(Fan, J.C., et al., 2013). Semua proses manufaktur tersebut menghasilkan material semikonduktor ZnO tipe-p dalam bentuk *thin film*.

METODE PENELITIAN

Semikonduktor ZnO tipe-p dibuat dengan menggunakan bahan $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (99.9%) dari Merck, serbuk $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (99.9%) dari Merck dan citric acid [$C_6H_8O_7$] (99.5%) dari P.T. Budi Acid Jaya. Larutan $Zn_xCu_{1-x}O$ disiapkan yang mana kandungan Cu sebanyak 2%, 4%, 6%, 8%. Larutan tersebut didapat dengan mencampur serbuk $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (99.9%) dari Merck dan serbuk $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (99.9%). Campuran tersebut dicampur lagi dengan aquades/air suling dengan perbandingan 1:5wt%. Proses homogenisasi larutan yang didoping dilakukan dengan cara pengadukan selama 4 jam dengan menjaga suhu larutan ketika diaduk konstan sebesar $70^\circ C$ dengan menggunakan mesin *magnetic stirrer* Nesco MS-H280-Pro. Larutan yang sudah jadi dicampur lagi dengan *citric acid* [$C_6H_8O_7$] (99.5%) dari P.T. Budi Acid Jaya dengan perbandingan 4:1 selama 4jam dengan suhu sebesar $70^\circ C$. Selanjutnya didiamkan hingga void dan busa menghilang pada suhu ruang selama 24 jam.

Selanjutnya larutan tersebut dikeringkan dengan cara memanaskannya pada suhu $130^\circ C$ selama 2 jam untuk mendapatkan *xerogel* yang benar-benar kering dengan menggunakan furnace merk XD-1700M. Setelah itu, material yang sudah menjadi padatan dihancurkan dengan *agate mortar* hingga menjadi serbuk secara manual. Serbuk tersebut kemudian dikalsinasi pada suhu $400^\circ C$ selama 1 jam dan diteruskan dengan sintering pada suhu $840^\circ C$ selama 2 jam. Serbuk tersebut selanjutnya di tekan menjadi pelet ukuran $\varnothing 13 \times 3$ mm menggunakan mesin

tekan hidrolik dengan tekanan sebesar 30 bar ditahan selama 5 menit.

Selanjutnya material disintering pada suhu $1400^\circ C$ selama 2 jam. Selesai di sintering, pelet tersebut dibentuk menjadi ukuran $10 \times 10 \times 3$ mm.

Untuk serbuk hasil sintering pada suhu $840^\circ C$ dilakukan pengujian untuk mengetahui kandungan oksida yang terkandung di dalamnya dengan menggunakan *X-ray Fluorence* (XRF).

Kemudian setelah serbuk ditekan dan menjadi pelet, untuk mengetahui kandungan oksida yang terkandung di dalamnya dengan menggunakan *X-ray Fluorence* (XRF). Selain pengujian tersebut akan dilakukan pengujian nilai konduktivitas termal. Nilai konduktivitas termalnya diuji dengan menggunakan sistem *differential scanning calorimetry* (DSC).

HASIL DAN PEMBAHASAN

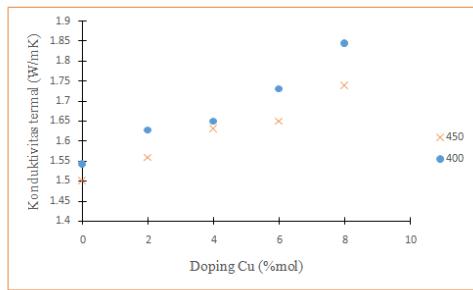
Material semikonduktor ZnO tipe-p telah dibuat dengan doping Cu 2%mol, 4%mol, 6%mol, dan 8%mol, pada suhu $1300^\circ C$ selama 2 jam. Semua material semikonduktor tersebut diuji komposisi material, konduktivitas termal.

Tabel 1. Hasil uji XRF

No.	Doping Cu (%mol)	CuO	ZnO
1	0	0	99,36
2	2	2,39	97,61
3	4	4,38	95,62
4	6	6,37	93,63
5	8	8,22	91,78

Hasil Uji Konduktivitas Termal

Semua material semikonduktor ZnO yang didoping Cu dengan kadar 0%, 2%, 4%, 6% dan 8% at telah diukur konduktivitas termalnya dan disajikan pada Gambar1. Temperatur operasi yang digunakan adalah $400^\circ C$ dan $450^\circ C$.



Gambar 1. Nilai konduktivitas termal ZnO yang didoping Cu

Gambar 1. menunjukkan bahwa nilai konduktivitas termal mengalami kenaikan di mana nilai yang terkecil pada kadar Cu 0% dan yang terbesar pada kadar 8%. Selanjutnya, nilai konduktivitas termal pada temperatur operasi 400°C lebih besar dari nilai konduktivitas termal pada temperatur operasi 450°C.

Konduktivitas termal (k) terdiri dari konduktivitas elektronik (k_e) dan konduktivitas kisi (k_L). Ukuran butiran merupakan salah satu parameter yang berpengaruh pada konduktivitas termal bahan (Fergus, J.W., 2012). Ukuran butir yang kecil memiliki nilai konduktivitas kisi (k_L) yang kecil. Nilai dari k_L dapat menurun secara drastis akibat *boundary scattering* dan nilai k_L yang kecil dapat terjadi jika ukuran dari butir turun di bawah 10 μm (Goldsmid, H.J., 2010). Pada penelitian ini ukuran butirannya makin naik dari 8,98 – 26,02 μm demikian juga kerapatan butirnya (massa jenis) yang juga meningkat seiring dengan peningkatan kadar doping Cu sehingga kenaikan nilai k_L yang terjadi cukup signifikan.

Selain itu, Menurut hukum Wiedemann-Frans, k_e dapat diperkirakan dari persamaan (Min, Z., Feng, L.J., et al., 2007):

$$k_e = L\sigma T \dots\dots\dots(1)$$

di mana L = bilangan Lorentz ($2,45 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ untuk elektron bebas)

T = temperatur

σ = konduktivitas listrik

Artinya bahwa kemampuan memindahkan panas pada material dapat dipengaruhi oleh gerakan elektron dan gerakan gelombang dalam kisi (*lattice*) yang disebut phonon. Perpindahan panas akibat gerakan elektron dipengaruhi oleh jumlah pembawa muatannya (*charge concentration*). Material semikonduktor ZnO memiliki *charge concentration* $1 \times 10^{17} - 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ dan material semikonduktor CuO memiliki *charge concentration* yang lebih besar yaitu $9,04 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (Li, D., et al., 2012). Konduktivitas listrik mempengaruhi besarnya konduktivitas elektronik di mana besarnya konduktivitas listrik dipengaruhi oleh jumlah *charge concentration* nya berdasarkan persamaan (Chena, Z.-G., et al., 2012):

$$\sigma = n \times e \times \mu \dots\dots\dots(2)$$

di mana: n = *carrier concentration*

e = *carrier charge*

μ = *carrier mobility*

Artinya bahwa semakin besar nilai *carrier concentration*-nya maka semakin besar nilai konduktivitas listriknya dan semakin besar nilai konduktivitas elektroniknya. Pada penelitian ini semakin besar kadar Cu nya maka semakin besar jumlah CuO nya yang menyebabkan semakin besar nilai *charge concentration*-nya sehingga nilai konduktivitas elektroniknya semakin besar yang menyebabkan semakin besar nilai konduktivitas termalnya. Hal ini juga terjadi pada material semikonduktor $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18+x}\text{SbTe}_{20}$ di mana dengan menambahkan kandungan Pb maka nilai konduktivitas elektroniknya meningkat yang menyebabkan nilai konduktivitas listriknya meningkat (Min, Z., Feng, L.J., et al., 2007).

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa material ZnO tipe-p telah dapat dimanufaktur dengan material ZnO yang didapat dari $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Merck) didoping

Cu yang didapat dari serbuk Cu (NO₃)₂·3H₂O (99.9%, Merck). Tahapan proses utama dari manufaktur Zn_xCu_{1-x}O adalah pencampuran larutan, *pre-heating* (130°C), *grinding* pertama, sintering pertama (temperature < 800°C), *grinding* kedua, *compaction* (30 bar), dan sintering kedua (1300°C).

Nilai tertinggi konduktivitas termal terdapat pada material semikonduktor ZnO tipe-p yang didoping material Cu 8% 1,85W/mK.

DAFTAR PUSTAKA

- Chen, Z.-G., Han, G., Yang, L., Cheng, L., and Zou, J., 2012, *Nanostructured Thermoelectric Materials: Current Research and Future Challenge*, Chinese Materials Research Society, Vol. 22 pp. 535-549.
- Chena, Z.-G., GuangHan, LeiYang, LinaCheng, and JinZoua, 2012, *Nanostructured Thermoelectric Materials: Current Research and Future Challenge*, Progress in Natural Science: Materials International, Vol. 6 pp. 535-549.
- Choi, S.-M., Lee, K.-H., Lim, C.-H., and Seo, W.-S., 2011, *Oxide-Based Thermoelectric Power Generation Module Using P-Type Ca₃Co₄O₉ and N-Type (Zn)₇In₂O₃legs*, Energy Conversion and Management, Vol. 52 pp. 335-339.
- Dziurdzia, P., 2011, *Sustainable Energy Harvesting Technologies - Past, Present and Future*, InTech, University Campus STeP Ri. Croatia. .
- Fergus, J.W., 2012, *Oxide Materials for High Temperature Thermoelectric Energy Conversion*, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 32 pp. 525-540.
- Goldsmid, H.J., 2010, *Introduction to Thermoelectricity*, Springer, New York.
- Hilaal, A., and Seeram, R., 2012, *A Review on the Enhancement of Figure of Merit from Bulk to Nano-Thermoelectric Materials*, Nano energy, Vol. pp. 1-23.
- Janotti, A., and Walle, C.G.V.d., 2009b, *Fundamentals of Zinc Oxide as a Semiconductor*, REPORTS ONPROGRESS INPHYSICS, Vol. 72.
- Kun, R., Populoh, S., Karvonen, L., Gumbert, J., Weidenkaff, A., and Busse, M., 2013, *Structural and Thermoelectric Characterization of Ba Substituted LaCoO₃ Perovskite-Type Materials Obtained by Polymerized Gel Combustion Method*, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 579 pp. 147-155.
- Li, C., Lv, J., and Liang, Z., 2012, *Effects of Al Doping on the Optical and Electrical Properties of Pre-Synthesized ZnO Powders by Solid State Method*, Journal Material Science, Vol. 23 (-), pp. 1673-1677.
- Li, D., JunHu, Wu, R., and Lu, J.G., 2012, *Conductometric Chemical Sensor Based on Individual CuO Nanowires*, Nanotechnology, Vol. 21 pp. 1 - 7.
- Liu, C., and Morelli, D.T., 2011, *Thermoelectric Properties of Hot-Pressed and Pecs-Sintered Magnesium-Doped Copper Aluminum Oxide*, Journal of Electronic Materials, Vol. 40 (5), pp. 678-681.
- Madrea, M.A., Costa, F.M., Ferreira, N.M., Sotelo, A., Torres, M.A., Constantinescu, et al., 2013, *Preparation of High-Performance Ca₃Co₄O₉thermoelectric Ceramics Produced by a New Two-Step Method*, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 33 pp. 1747-1754.
- Medlin, D.L., and Snyder, G.J., 2009, *Interfaces in Bulk Thermoelectric Materials a Review for Current Opinion in Colloid and Interface Science*, Current Opinion in Colloid & Interface Science, Vol. 14 pp. 226-235.
- Min, Z., Feng, L.J., and Heng, W., 2007, *Fabrication and Property of High-Performance Ag-Pb-Sb-Te System Semiconducting Thermoelectric Materials*, Chinese Science Bulletin, Vol. 52 (-), pp. 990-996.
- Moezzi, A., M., A., McDonagh, B., M., and Cortie, 2012, *Zinc Oxide Particles: Synthesis, Properties and Application*, Chemical Engineering, Vol. 185-186 pp. 1-22.
- Pengxian, L., Chunhua, W., Guojin, Y., Wenjun, Z., and Xing, H., 2011, *Thermoelectric Properties of LaFe₃CoSb₁₂skutterudite Materials with Different Nanostructures*, JOURNAL OF RARE EARTHS, Vol. 29 pp. 954.

- Pichanusakorn, P., and Bandaru, P., 2010, *Nanostructured Thermoelectrics*, Materials Science and Engineering R 67, Vol. R 67 pp. 19-63.
- Quetel-Weben, S., Retoux, R., and Noudem, J.G., 2013, *Thermoelectric $\text{Ca}_{0.9}\text{yb}_{0.1}\text{mno}_3$ – Δ grain Growth Controlled by Spark Plasma Sintering*, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 33 pp. 1755-1762.
- Zeng, Y.J., Ye, Z.Z., Xu, W.Z., Liu, B., Che, Y., Zhu, L.P., et al., 2007, *Study on the Hall-Effect and Photoluminescence of N-Doped P-Type ZnO Thin Films*, Materials Letters, Vol. 61 pp. 41-44.