

Pengaruh Konsentrasi Doping Zn²⁺ Terhadap Nilai Konstanta Optik Nanopartikel Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄

I Putu Tedy Indrayana ^{1*}, Rachmad Almi Putra²

¹Program Studi Fisika, Fakultas Ilmu Alam dan Teknologi Rekayasa, Universitas Halmahera INDONESIA

²Program Studi Fisika, Fakultas Teknik, Universitas Samudra INDONESIA

*Co-Author: tedyindrayana@gmail.com

Abstract.

This study aimed at investigating the effect of Zn²⁺ concentration on the optical constants of Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄ nanoparticles. The nanoparticles have been synthesized by using the coprecipitation method at a temperature of 90oC. The molar concentration of Zn²⁺ in the system of Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄ is varied of 0.4; 0.6; and 0.8. The optical constants of the nanoparticles have been characterized by using Specular Reflectance UV-Visible Spectrophotometer (SR UV-Vis). The results show that absorbance, transmittance, %reflectance, absorption coefficient, refractive index, extinction coefficient, optical gap energy, Urbach energy, and optical conductivity depend on the concentration of Zn²⁺. Increasing Zn²⁺ leads to increasing those optical constants due to quantum confinement effects. The Zn²⁺ concentration directly affects the microstructure of the nanoparticles. Hence, the optical constants also directly depend on the microstructure. The Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄ nanoparticles also show the photoconductive property that turns it to be very sensitive to the radiation of electromagnetic waves. Therefore, the nanoparticle has a potential application to be an active material for a signal amplifier of the SPR based biosensor.

Keyword : Zn²⁺ doped Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄ nanoparticles, optical constants,

1. PENDAHULUAN

Penelitian dalam bidang material nano semakin pesat perkembangannya dewasa ini. Material nano atau diistilahkan dengan nanomaterial memiliki dimensi panjang dalam orde nanometer (1 - 100 nm) [1]. Nanomaterial memiliki sifat-sifat fisika yang unit, seperti sifat mekanik, akustik, listrik, magnetik, elektronik, termal serta optik yang berbeda dengan sifat-sifat fisika material bulk. Nanomaterial juga memiliki sifat kimia yang unit, seperti kelarutan, reaktivitas, dan entalpi. Oleh karena itu, nanomaterial memiliki berbagai potensi aplikasi sehingga sangat dibutuhkan dalam pengembangan berbagai produk teknologi canggih dewasa ini [2, 1, 3]. Salah satu contohnya adalah pengembangan teknologi biosensor untuk aplikasi bidang medis guna mendeteksi vektor penyakit dalam sampel spesimen pasien, seperti SARS-CoV-2 [4]. Teknologi biosensor, seperti biosensor berbasis resonansi plasmon permukaan (*Surface Plasmon Resonance – SPR*) menggunakan nanomaterial sebagai penguat signal serta meningkatkan sensitivitas deteksi. Berbagai jenis nanomaterial telah dikembangkan untuk mendukung teknologi biosensor berbasis SPR, seperti nanopartikel Au [5, 6, 7, 8], lapisan tipis graphene dan MoS₂ [9, 10, 11], lapisan tipis Al dan phosphorene [12], film tipis WS₂ yang dilapisi graphene [13], dan nanopartikel magnetik [14, 15].

Nanopartikel magnetik seperti MnFe₂O₄ memiliki berbagai sifat fisika unggul dibandingkan dengan nanopartikel magnetik jenis lainnya. Nanopartikel MnFe₂O₄ memiliki struktur kristal normal spinel (group ruang Fdm3) dimana ion divalen Mn²⁺ menempati subruang kisi tetrahedral sementara ion trivalent Fe³⁺ menempati subruang kisi oktahedral [16]. Akibat perlakuan suhu tinggi ($\geq 900^{\circ}\text{C}$) maka struktur kristal normal spinel akan berubah menjadi inverse spinel karena terjadinya migrasi ion divalen Mn²⁺ ke subruang kisi oktahedral. Derajat inversi struktur kristal inverse spinel mencapai 80% [17, 18]. Nanopartikel MnFe₂O₄ diketahui memiliki sifat soft-ferrimagnetik dan semikonduktor dengan energi gap optik yang berada pada kisaran 0,04 eV – 0,06 eV [18]. Sementara itu, nilai energi aktivasi nanopartikel MnFe₂O₄ sebesar 0,32eV – 0,43 eV pada suhu 300K – 483K [19]. Secara lebih detail, [19] juga mengungkap bahwa nilai rapat keadaan (*density of state*) pada level Fermi dari nanopartikel MnFe₂O₄ adalah berkisar $0,788 \times 10^{17} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-3}$ – $2,05 \times 10^{17} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-3}$. Pada temperatur ruang, jarak *hopping* (*hopping distance*) dan energi *hopping* (*hopping energy*) nanopartikel ini diketahui sebesar 21,29 nm – 27,08 nm dan 120 meV – 158 meV. Hasil penelitian [20] mendapatkan bahwa nanopartikel MnFe₂O₄ memiliki nilai magnetisasi saturasi spesifik sebesar 80 emu/gram dan magnetisasi remanen spesifik sebesar 50 emu/gram. Berdasarkan data tersebut maka nanopartikel MnFe₂O₄ layak menjadi kandidat material aktif untuk biosensor SPR.

Banyak penelitian berhasil memverifikasi berbagai upaya yang telah dilakukan para peneliti untuk mengoptimalkan sifat fisika dan kimia nanopartikel MnFe₂O₄. Upaya tersebut meliputi: 1) variasi metode sintesis seperti kopresipitasi [17, 19, 21, 22, 23], sol-gel hidrotermal [24, 25], autocombustion [26, 27, 28], dekomposisi termal [29]; 2) memberikan perlakuan kalsinasi [24, 27, 29]; serta 3) memberikan doping ion divalen metal lainnya, seperti Cu²⁺ [28, 30], Ni²⁺ [30, 31],

32], Co²⁺ [30, 33], Zn²⁺ [30, 34, 35, 36, 37, 38, 39]. Hasil-hasil penelitian tersebut menyimpulkan bahwa metode sintesis, perlakuan panas *post-sintesis*, serta pemberian doping ion divalen mempengaruhi mikrostruktur, morfologi, derajat kristalinitas, serta dispersibilitas nanopartikel MnFe₂O₄. Sifat-sifat fisika maupun kimia yang mampu ditampilkan oleh nanopartikel MnFe₂O₄ sangat bergantung pada keempat faktor tersebut. Parameter mikrostruktur meliputi struktur kristal, ukuran kristalit, strain kisi (*lattice microstrain*), dislokasi kisi, dan luas permukaan spesifik (*specific surface area*) nanopartikel [20, 21, 34, 38, 39]. Sementara itu, derajat kristalinitas nanopartikel ditinjau berdasarkan nilai koefesien tekstur dan komposisi fasa kristalin nanopartikel [39]. Faktor morfologi meliputi bentuk geometri butiran kristal (*grain*) beserta batas-batas butirnya (*grain boundary*) [40].

Diantara upaya-upaya yang telah dilakukan oleh para peneliti tersebut, pemberian doping ion divalen sangat menarik untuk dilakukan karena sangat efektif untuk merekayasa struktur kristal, ukuran kristalit, serta derajat dispersibilitas nanopartikel MnFe₂O₄ [21, 30, 34, 38]. Oleh karena itu, untuk tujuan aplikasi nanopartikel MnFe₂O₄ sebagai material aktif biosensor SPR maka doping ion divalen Zn²⁺ dipertimbangkan paling efektif, sehingga nanopartikel MnFe₂O₄ membentuk sistem Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄ [21, 22, 30, 38]. Logam Zn bersifat semikonduktor dan memiliki nilai dielektrik yang lebih besar dibandingkan logam Cu, Co, dan Ni [30]. Logam Zn ketika membentuk senyawa ZnFe₂O₄ memiliki sifat paramagnetik pada temperatur ruang dan energi gap optik sebesar 1,9 eV [41, 42]. Selain itu, ZnFe₂O₄ bersifat fotosensitif terhadap gelombang elektromagnetik, stabilitas kimia tinggi, serta memiliki permukaan yang sangat sensitif [42, 43, 44].

Dalam rangka aplikasinya sebagai material aktif biosensor SPR, maka kajian tentang pengaruh doping Zn pada nanopartikel MnFe₂O₄ perlu dilakukan, utamanya terkait dengan sifat optik. Hasil-hasil penelitian tentang sifat optik nanopartikel Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄ secara mendetail masih sangat sedikit. Hasil-hasil penelitian terkini tentang nanopartikel Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄ cenderung berfokus pada kajian mikrostruktur, sifat magnetik, listrik, dan dielektriknya [21, 25, 30, 34, 35, 37, 38, 39, 40]. Beberapa hasil penelitian yang ditemukan tentang sifat optik nanopartikel Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄ fokus pada energi gap optiknya [45, 46, 47, 48, 49]. Oleh karena itu, penelitian ini bertujuan untuk mengkaji sifat-sifat optik nanopartikel Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄ dengan variasi molar x yaitu: 0,4; 0,6; and 0,8. Parameter sifat optik yang dikaji adalah spektra absorbansi (A), transmitansi (T), reflektansi (%R), koefesien ektingsi (k), indeks bias (n), konduktivitas optik (σ), dan energi Urbach (E_u). Parameter optik tersebut sangat penting dioptimisasi agar nanopartikel Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄ dapat berfungsi maksimal sebagai penguat signal biosensor SPR. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa konsentrasi doping Zn²⁺ mempengaruhi nilai parameter-parameter optik nanopartikel Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄.

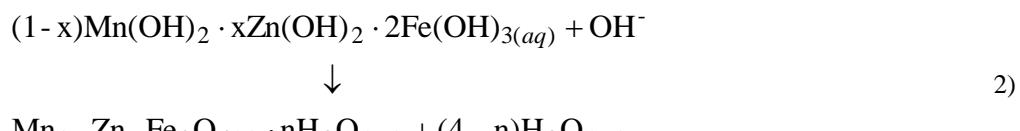
2. METODE PENELITIAN

Sampel nanopartikel Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄ disintesis menggunakan metode kopresipitasi kimia (*chemical co-precipitation*) dengan suhu sintesis 120°C selama 60 menit dan laju pengadukan (*stirring*) ± 1000 rpm. Prekursor anhidrat, yaitu MnCl₂.H₂O (Merck Emsure), ZnSO₄.7H₂O (Merck Emsure), dan FeCl₃.6H₂O (Merck Emsure) digunakan sebagai sumber ion Mn²⁺, Zn²⁺, dan Fe³⁺. Proses kopresipitasi ini menggunakan kopresipitan berupa NaOH (Merck Emsure) dan pelarut akuades. Pemecahan senyawa anhidrat menjadi senyawa klorida dilakukan menggunakan HCl (Merck Emsure) 37% sebanyak 3,37 ml. Secara kimiawi, metode kopresipitasi berlangsung dalam 2 tahapan, yaitu reaksi presipitasi dan reaksi ferritisasi. Reaksi presipitasi adalah reaksi pembentukan senyawa hidroksida dari ion-ion divalen Mn²⁺, Zn²⁺, dan Fe³⁺ dengan anion OH⁻ dari NaOH. Selanjutnya, reaksi ferritisasi yaitu reaksi pembentukan nanopartikel ferit Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄ dari senyawa-senyawa hidroksida yang telah terbentuk. Secara lengkap reaksi kimia pembentukan nanopartikel Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄ disajikan melalui persamaan 1 dan 2:

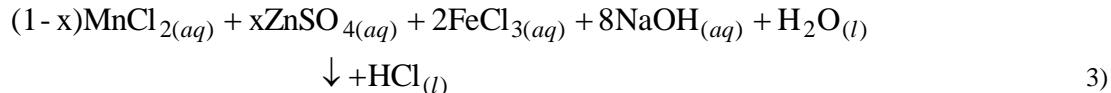
(i) Reaksi presipitasi



(ii) Reaksi ferritisasi



Reaksi kimia yang lebih lengkap dengan melibatkan senyawa HCl dapat disajikan melalui persamaan 3):



dimana $x = 0,4; 0,6$; dan $0,8$.

Berdasarkan persamaan reaksi 3) maka rancangan stoikiometri prekursor anhidrat yang digunakan disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Konsentrasi molar prekursor anhidrat.

| x | Molaritas M (molar)* | | |
|-----|---|--|---|
| | $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
| 0,4 | 0,4 | 0,12 | 0,08 |
| 0,6 | 0,4 | 0,08 | 0,12 |
| 0,8 | 0,4 | 0,04 | 0,16 |

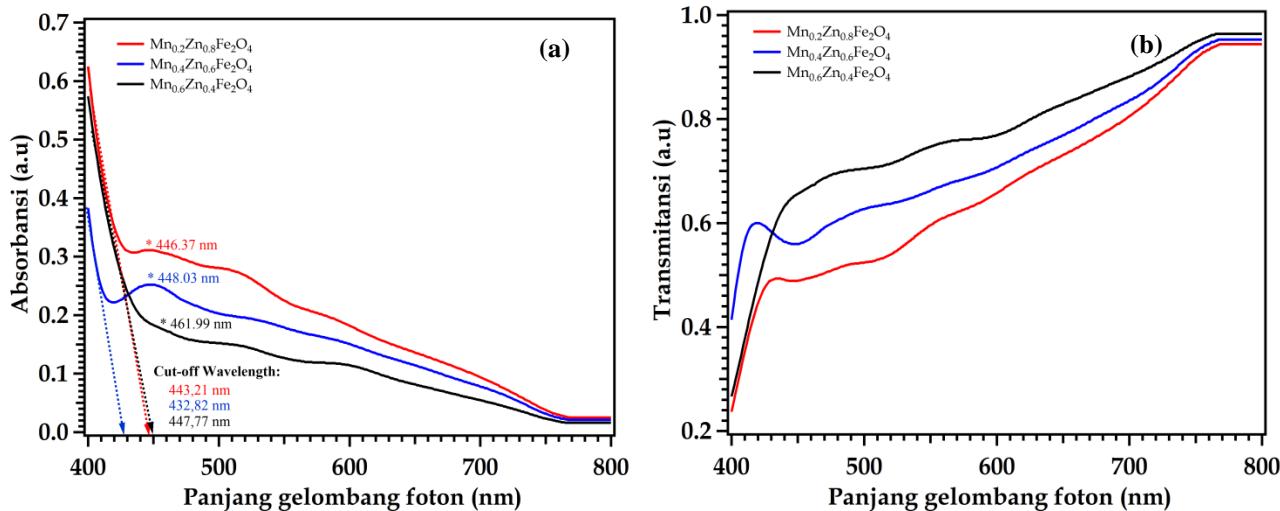
* untuk volume H_2O masing-masing 0,02 liter.

Endapan (*slurry*) nanopartikel yang dihasilkan dari proses sintesis dibilas menggunakan aquades sebanyak enam kali, kemudian dipanaskan dalam oven pada suhu 90°C selama 4 jam. Hasil pemanasan ini berupa kepingan *slurry* yang telah mengering. Kepinginan tersebut lalu digerus untuk menghasilkan powder nanopartikel $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Karakterisasi sifat optik nanopartikel $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ dilakukan menggunakan instrumen UV-Vis SR 1700 PharmaSpec Spectrophotometer untuk range panjang gelombang dari 200 nm – 800 nm.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Hasil Penelitian

Sifat optik nanopartikel $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ dalam konteks penelitian ini meliputi: 1) spektra absorbansi (A), 2) spektra transmitansi (T), 3) spektra reflektansi (% R), 4) koefesien ekstensi (k), 5) indeks bias (n), 6) konduktivitas optik (σ), dan 7) energi Urbach (E_u). Karakterisasi menggunakan UV-Vis SR 1700 PharmaSpec Spectrophotometer menghasilkan spektra absorbansi dan transmitansi nanopartikel $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ seperti pada Gambar 1.



Gambar 1. Spektra absorbansi (a) dan transmitansi (b) nanopartikel $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Berdasarkan spektra absorbansi, panjang gelombang *cut-off* mengalami pergeseran yaitu 447,77 nm; 432,82 nm; dan 443,21 nm masing-masing untuk nilai $x = 0,4; 0,6$; dan $0,8$. Oleh karena itu, energi gap optik nanopartikel $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ dapat dikalkulasi menggunakan persamaan 4 [48]:

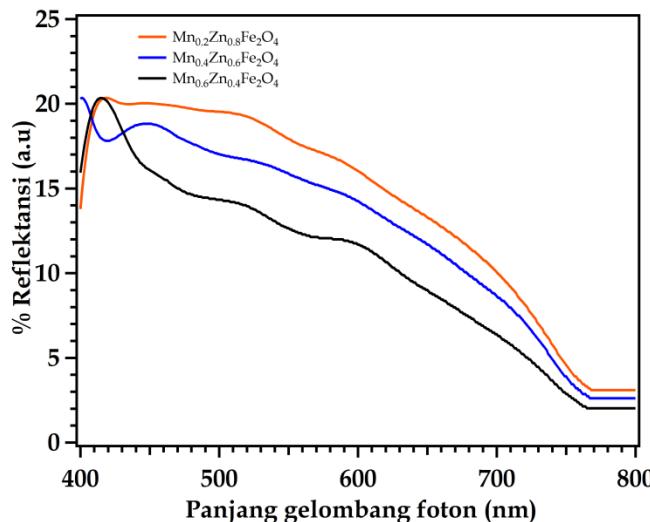
$$E_{gap} = \frac{hc}{\lambda_{cut_off}} \quad 4)$$

dimana h adalah konstanta Planck ($6,63 \times 10^{-34}$ Js) dan c kecepatan cahaya dalam ruang hampa ($3,0 \times 10^8$ m/s).

Spektra reflektansi (%R v.s λ) diperoleh dengan cara menghitung terlebih dahulu nilai reflektansi sampel menggunakan persamaan 5 [50]:

$$R = 1 - (T + A) \quad 5)$$

dimana T dan A masing-masing menyatakan nilai transmitansi dan absorbansi. Spektra reflektansi disajikan pada Gambar 2.



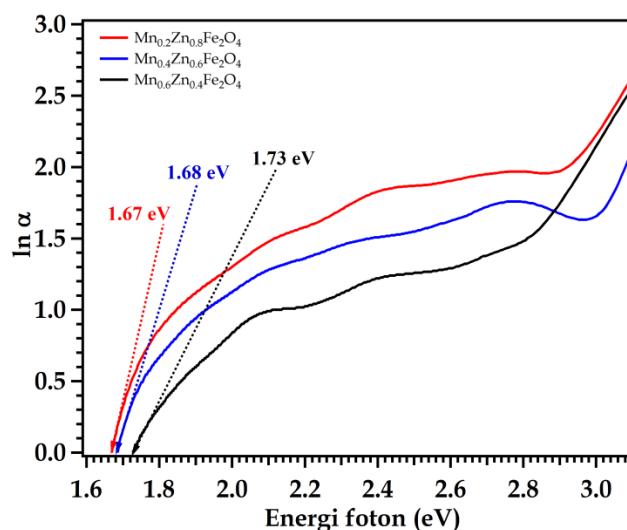
Gambar 2. Spektra reflektansi nanopartikel Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄.

Spektra reflektansi memberikan informasi secara fisis besarnya bagian fluks radian foton yang mampu dipantulkan (direfleksikan) oleh sampel nanopartikel Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄.

Berdasarkan spektra absorbansi (Gambar 1a), maka nilai koefesien absorpsi α sampel nanopartikel Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄ dapat dihitung dengan menggunakan persamaan 6 [50, 51]:

$$\alpha = 2,303 \times \frac{A}{t} \quad 6)$$

dimana t menyatakan tebal sampel (tebal pelet nanopartikel = 1 mm). Variasi nilai koefesien absorsi α terhadap energi foton dapat disajikan melalui Gambar 3.



Gambar 3. Variasi nilai α terhadap energi foton.

Secara matematis, hubungan koefisien absorpsi nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ terhadap energi foton E dapat dinyatakan dengan persamaan 7 [50, 52, 53, 54]:

$$\alpha(v) = \alpha_0 \cdot \exp\left(\frac{hv}{E_u}\right) \quad 7)$$

dimana v adalah frekuensi foton, α_0 kontanta, dan E_u energi Urbach. Oleh karena itu, nilai energi Urbach untuk sampel nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0,4; 0,6;$ dan $0,8$) masing-masing diperoleh $1,73$ eV, $1,68$ eV, dan $1,67$ eV.

Indeks bias kompleks sampel nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ dinyatakan dengan persamaan 8 [55]:

$$\tilde{n} = n + ik \quad 8)$$

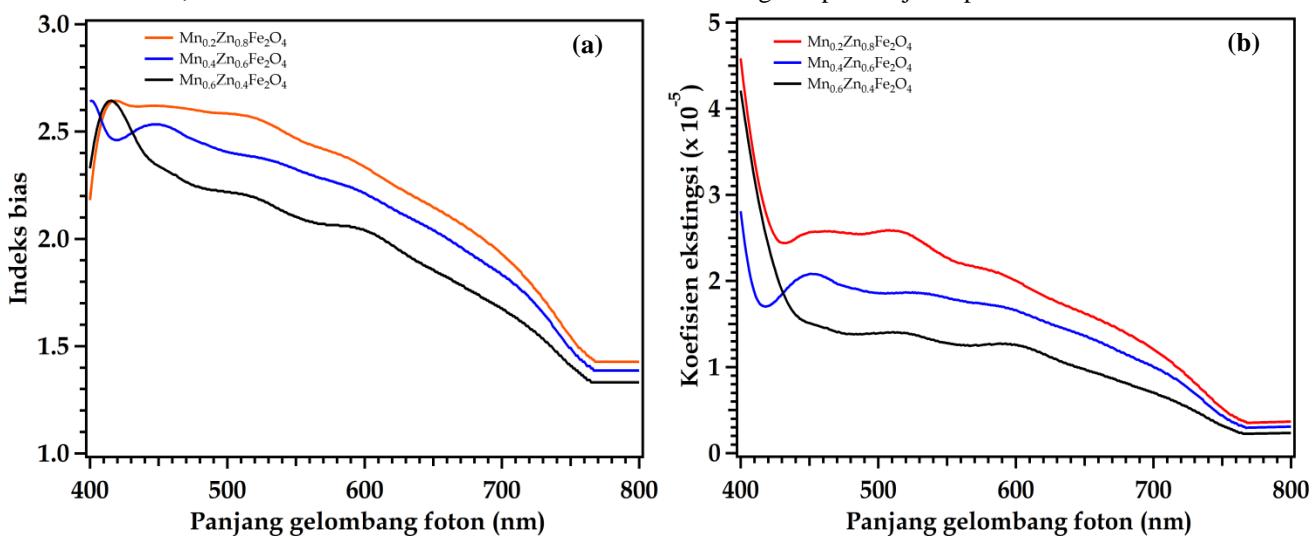
dengan n menyatakan indeks bias normal (*real*) dan k koefesien ekstinggi. Perhitungan nilai indeks bias normal melibatkan nilai reflektansi nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, seperti diungkapkan dengan persamaan 9 [51]:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \cdot \quad 9)$$

Sementara itu, nilai k dihitung menggunakan persamaan 10 [54]:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad 10)$$

dimana nilai $\pi = 3,14$. Plot nilai indeks bias normal dan koefesien ekstinggi dapat disajikan pada Gambar 4.

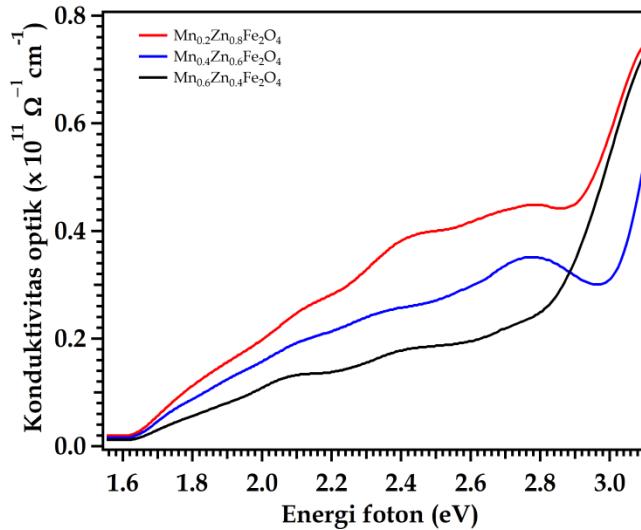


Gambar 4. Plot indeks bias normal (a) dan koefesien ekstinggi (b) terhadap panjang gelombang foton.

Berdasarkan nilai indeks bias normal n dan koefesien absorpsi α , maka nilai konduktivitas optik nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ dapat dihitung menggunakan persamaan 11 [54]:

$$\sigma_{opt} = \frac{\alpha nc}{4\pi} \cdot \quad 11)$$

Plot hubungan nilai konduktivitas optik terhadap energi foton dapat disajikan pada Gambar 5.



Gambar 5. Plot konduktivitas optik terhadap energi foton.

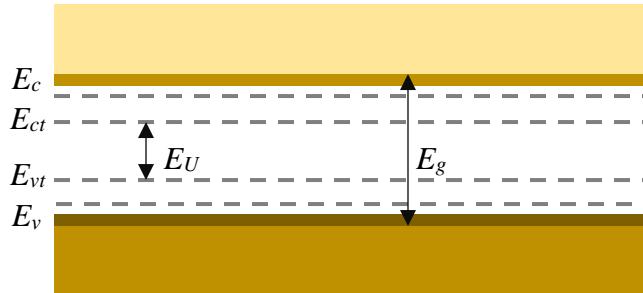
3.2. Pembahasan

Gambar 1a menunjukkan terjadinya puncak serapan foton oleh nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ pada panjang gelombang 461,99 nm; 448,03 nm; dan 446,37 nm masing-masing untuk $x = 0,4; 0,6;$ dan $0,8$. Puncak serapan ini sebagai indikasi terjadinya serapan energi foton oleh elektron pada nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ untuk melakukan eksitasi dari tingkat energi lebih rendah (*lower energy state*) ke tingkat energi lebih tinggi (*upper energy state*). Semakin besar konsentrasi Zn^{2+} maka semakin besar energi foton yang diabsorpsi untuk melakukan proses eksitasi ini. Fenomena ini mengimplikasikan bahwa energi gap antar kedua tingkat energi tersebut semakin besar dengan bertambahnya konsentrasi Zn^{2+} [49]. Pada spektra absorbansi ini juga ditunjukkan nilai *cut-off wavelength* masing-masing sampel untuk $x = 0,4; 0,6;$ dan $0,8$ yaitu 447,77 nm; 432,82 nm; dan 443,21 nm. Panjang gelombang tersebut dapat memberikan taksiran nilai energi gap optik (*optical direct band gap*) nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ berdasarkan persamaan 4). Nilai energi gap optik nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ adalah 2,77 eV; 2,86 eV; dan 2,78 eV. Nilai energi gap nanopartikel semakin besar dengan bertambahnya konsentrasi Zn^{2+} . Hasil ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan [45, 47, 49]. Dalam ukuran nanometer, energi gap $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ bergantung dari ukuran kristalit nanopartikel. Ion Zn^{2+} memiliki jari-jari sebesar 0,74 Å, sementara itu jari-jari ion Mn^{2+} adalah 0,82 Å [49, 56]. Semakin besar konsentrasi doping Zn^{2+} berarti semakin kecil konsentrasi Mn^{2+} dalam senyawa $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, maka parameter kisi kristal dan ukuran kristalit nanopartikel semakin kecil.

Gambar 1b menunjukkan spektra transmitansi foton oleh nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ pada rentang panjang gelombang 400 nm – 800 nm. Nilai transmittansi nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ berada pada rentang 25% - 96%. Hasil ini konsisten dengan penelitian yang dilakukan oleh [47]. Nilai transmitansi nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ memiliki kecenderungan lebih tinggi untuk konsentrasi Zn^{2+} yang lebih kecil. Hal ini mengindikasikan semakin banyaknya energi foton yang mampu terlepas ke lingkungan akibat semakin kecilnya absorpsi energi tersebut oleh nanopartikel. Sementara itu, Gambar 2 menunjukkan bahwa total energi foton yang direfleksikan oleh nanopartikel semakin besar dengan bertambahnya konsentrasi doping Zn^{2+} . Nilai reflektansi secara fisis menyatakan banyaknya fluks energi foton yang direfleksikan oleh permukaan nanopartikel. Oleh karena itu, nilai reflektansi ini sangat bergantung dari struktur permukaan nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$.

Grafik koefesien absorpsi α terhadap energi foton ditunjukkan oleh Gambar 3. Grafik ini memperlihatkan bahwa koefesien absorpsi nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ semakin besar dengan bertambahnya konsentrasi Zn^{2+} , artinya semakin banyak energi foton yang diabsorpsi oleh sampel. Absorpsi energi foton oleh nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ terjadi karena adanya resonansi antara frekuensi foton dan frekuensi elektron untuk melakukan transisi keadaan dalam struktur pita energi nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$. Secara fisis, doping Zn^{2+} menyebabkan terjadinya perubahan struktur elektronik nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$. Apabila konsentrasi doping Zn^{2+} semakin besar maka beda energi antar pita nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ semakin besar, sehingga frekuensi elektron untuk melakukan transisi energi tersebut semakin bersesuaian dengan frekuensi foton. Berdasarkan persamaan 7), ketika nilai $\ln \alpha = 0$ eV, maka nilai energi foton hv sama dengan energi Urbach E_u . Energi Urbach adalah beda energi antar pita-pita absorpsi (*energy width of the absorption edge*) yang berada dalam daerah antara pita valensi (E_v) dan pita konduksi (E_c) (diilustrasikan dengan Gambar 6). Energi Urbach nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ memiliki nilai lebih kecil daripada energi gap. Pita-pita energi ini (*tailing bands*) muncul karena terjadinya defek pada kisi kristal nanopartikel akibat doping oleh ion Zn^{2+} . Doping memicu terjadi ketidakteraturan kisi dan juga struktur pita energi nanopartikel [57]. Hasil penelitian [58] menjelaskan bahwa energi Urbach material dipengaruhi oleh faktor-faktor seperti

temperature, vibrasi termal pada kisi, *induced disorder*, *static disorder*, kekuatan ikatan ionik, serta energi foton rata-rata. Sementara itu, [57] juga menjelaskan bahwa energi Urbach dipengaruhi oleh ketidakteraturan struktur kisi kristal akibat doping atau perlakuan panas (*thermal treatment*). Perlakuan panas menyebabkan terjadinya vibrasi kisi kristal nanopartikel. Lebih detail, energi Urbach juga dapat terjadi sebagai akibat dari proses distribusi kation nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$. Doping Zn^{2+} menyebabkan terjadinya migrasi kation Mn^{2+} dari sub ruang oktahedral ke tetrahedral. Semakin besar konsentrasi doping Zn^{2+} maka semakin besar perubahan struktur kristal nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ menjadi normal spinel. Oleh karena itu, vibrasi kisi akan terjadi dan memperkecil ketidakteraturan struktur yang baru serta kekosongan posisi ion (*ionic vacancies*) [57].



Gambar 6. Model sederhana pita energi nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (diadaptasi dari [59]).

Grafik indeks bias nanopartikel sebagai fungsi panjang gelombang foton disajikan pada Gambar 4. Berdasarkan Gambar 4a, nilai indeks bias riil nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ semakin kecil untuk nilai panjang gelombang foton yang semakin besar. Trend yang sama juga terjadi pada nilai koefesien ekstingki (nilai imaginer indeks bias) nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$. Hasil yang sama sebelumnya telah dilaporkan oleh [58]. Variasi nilai indeks bias yang berbanding terbalik dengan panjang gelombang foton dapat dijelaskan dengan menggunakan persamaan dispersi Smellmeier [55]:

$$n^2 = 1 + \sum_j \frac{A_j \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_j^2)} \quad (12)$$

dimana A_j adalah konstanta dan λ panjang gelombang foton. Apabila diasumsikan bahwa dispersi didominasi oleh resonansi terkecil antara frekuensi foton dan frekuensi elektron yang bertransisi ($j = 1$), maka ekspansi persamaan 12 untuk λ_i/λ bernilai sangat kecil akan menghasilkan persamaan dispersi Cauchy:

$$n = C_1 + \frac{C_2}{\lambda^2} + \frac{C_3}{\lambda^4} + \dots \quad (13)$$

dimana C_1 , C_2 , dan C_3 adalah konstanta Cauchy [55, 58, 59].

Gambar 4 menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi doping Zn^{2+} maka semakin besar nilai indeks bias nanopartikel dan koefesien ekstingki pada daerah panjang gelombang foton yaitu 450 nm – 800 nm. Hasil penelitian ini berbalik dengan hasil yang dilaporkan [48] dan juga relasi matematis Hervé–Vandamme dalam [59]:

$$n^2 = 1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2 \quad (14)$$

dengan konstanta A dan B masing-masing bernilai 13,6 eV dan 3,4 eV. Fenomena ini dapat dijelaskan secara fisika sebagai berikut. Semakin besar konsentrasi doping Zn^{2+} maka semakin kecil ukuran kristalit nanopartikel begitu pula dengan parameter kisi kristal. Parameter kisi kristal a memiliki hubungan linear dengan jarak antar bidang kristal nanopartikel d , seperti ditunjukkan oleh persamaan 15:

$$d = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \quad (15)$$

dengan hkl adalah indeks bidang kristal (indeks Miller). Oleh karena itu, efek kuantum konfinemen ini mengakibatkan polarisasi elektronik per satuan volume nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ semakin besar dengan mengecilnya jarak antar bidang kristal d [58]. Nilai indeks bias material kristalin, khususnya dalam hal ini nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ sebanding dengan besarnya nilai polarisasi per satuan volume nanopartikel. Dengan demikian, semakin kecil jarak antar bidang kristal yang disebabkan oleh kenaikan konsentrasi Zn^{2+} maka semakin besar nilai indeks bias nanopartikel itu.

Gambar 5 menunjukkan variasi nilai konduktivitas optik nanopartikel sebagai fungsi energi foton untuk konsentrasi Zn^{2+} yang berbeda. Nilai konduktivitas optik nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ semakin besar dengan bertambahnya energi foton karena semakin besar energi foton yang diabsorpsi oleh nanopartikel untuk melakukan transisi elektron antar pita energi. Nilai konduktivitas optik nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ semakin besar dengan bertambahnya konsentrasi Zn^{2+} . Secara matematis, hubungan konduktivitas optik dan indeks bias serta koefesien absorpsi telah disajikan melalui persamaan 11. Pertama, semakin besar konsentrasi Zn^{2+} maka semakin besar kemampuan nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ untuk mengabsorpsi energi foton, seperti dibuktikan oleh data absorbansi (Gambar 1a). Apabila jumlah energi foton yang terserap semakin besar maka semakin banyak dihasilkan pembawa muatan bebas (*free carriers*) dalam hal ini elektron bebas (*free electron*), sehingga kerapatan jumlah elektron bebas per satuan volume (*density of free carriers*) semakin besar. Nilai konduktivitas optik nanopartikel berbanding lurus dengan besarnya kerapan elektron bebas yang dimiliki nanopartikel itu [55, 59]. Kedua, Zn^{2+} memiliki affinitas elektron yang lebih kecil dibandingkan Mn^{2+} , sehingga semakin banyak elektron bebas (*free electron*) yang mampu dihasilkan pada pita konduksi ketika nanopartikel mengabsorpsi foton [57]. Berdasarkan hasil penelitian ini, maka nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ memiliki sifat fotokonduktif yang berpotensi untuk diaplikasikan sebagai material aktif biosensor optik berbasis SPR.

4. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian ini, maka dapat disimpulkan bahwa konsentrasi Zn^{2+} sangat mempengaruhi nilai konstanta optik (absorbansi, transmitansi, reflektansi, koefesien absorpsi, energi gap, energi Urbach, indeks bias, koefesien ekstingsi, serta konduktivitas optik) nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$. Konsentrasi Zn^{2+} secara langsung mempengaruhi distribusi kation nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ yang berdampak pada parameter mikrostruktur (ukuran kristalit, parameter kisi, strain serta dislokasi kisi) kristal. Akibat efek kuantum konfinemen, maka sifat-sifat optik nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ secara langsung dipengaruhi oleh mikrostrukturnya. Jadi, semakin tinggi konsentrasi Zn^{2+} maka semakin besar koefesien absorpsi, energi gap optik, energi Urbach, indeks bias, koefesien ekstingsi, dan konduktivitas optik nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$. Hasil penelitian ini telah memberikan justifikasi empiris bahwa nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ memiliki sifat fotokonduktif yang sangat sensitif terhadap foton dari gelombang elektromagnetik. Oleh karena itu, nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ sangat berpotensi untuk diaplikasikan sebagai material aktif penguat signal biosensor optik berbasis SPR.

Oleh karena efek kuantum konfinemen, maka dalam rangka menghasilkan nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ yang memiliki mikrostruktur optimal (sesuai kriteria) maka perlu dilakukan sintesis nanopartikel secara teliti dan sistematis. Mikrostruktur nanopartikel $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ sangat sensitif terhadap proses sintesis serta parameter sintesis yang dipilih. Oleh karena itu, para peneliti perlu secara cermat memilih nilai-nilai parameter sintesis, utamanya stoikiometri dan jenis prekursor kimia penyedia ion-ion Fe^{3+} , Mn^{2+} , serta Zn^{2+} .

5. UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini telah banyak dibantu oleh Group Riset Nanomagnetik Material di Laboratorium Fisika Material dan Instrumentasi Departemen Fisika Universitas Gadjah Mada. Oleh karena itu, penulis mengucapkan terima kasih kepada Kepala Laboratorium Fisika Material dan Instrumentasi beserta para staf yang telah memfasilitasi penelitian ini.

6. DAFTAR PUSTAKA

- [1] M. Nasrollahzadeh, S. M. Sajadi, M. Sajjadi dan Z. Issaabadi, "An Introduction to Nanotechnology," dalam *Interface Science and Technology*, vol. 28, Elsevier Ltd, 2019, pp. 1-27.
- [2] F. J. Heilitag dan M. Niederberger, "The Fascinating World of Nanoparticle Research," *Materials Today*, vol. 7, no. 8, pp. 262-271, 2013.
- [3] M. Nasrollahzadeh, S. M. Sajadi, M. Sajjadi dan Z. Issaabadi, "Applications of Nanotechnology in Daily Life," dalam *An Introduction to Nanotechnology*, vol. 28, Elsevier Ltd, 2019, pp. 113-143.
- [4] G. Qiu, Z. Gai, Y. Tao, J. Schmitt, G. A. Kullak-Ublick dan J. Wang, "Dual-Functional Plasmonic Photothermal Biosensors for Highly Accurate Severe Acute Respiratory Syndrome Coronavirus 2 Detection," *ACS Nano*, vol. xxxx, no. xxx, pp. xxx-xxx, 2020.
- [5] D. E. Mustafa, T. Yang, Z. Xuan, S. Chen, H. Tu dan A. Zhang, "Surface Plasmon Coupling Effect of Gold Nanoparticles with Different Shape and Size on Conventional Surface Plasmon Resonance Signal," *Plasmonic*, vol. 5, p. 221–231, 2010.
- [6] Y. Bao, B. Zhao, D. Hou, J. Liu, F. Wang, X. Wang dan T. Cui, "The Redshift of Surface Plasmon Resonance of Colloidal Gold Nanoparticles Induced by Pressure with Diamond Anvil Cell," *Journal of Applied Physics*, vol. 115, no. 223503, pp. 1-6, 2014.
- [7] A. S. Kushwaha, A. Kumar, R. Kumar, M. Srivastava dan S. K. Srivastava, "Zinc Oxide, Gold and Graphene-Based

- Surface Plasmon Resonance (SPR) Biosensor for Detection of Pseudomonas Like Bacteria: A Comparative Study," *Optik*, vol. xxxx, no. xxx, pp. xxx-xxx, 2018.
- [8] P. S. Menon, F. A. Said, G. S. Mei, M. A. Mohamed, A. R. Mdzain, S. Shaari dan B. Y. Majlis, "High Sensitivity Au-based Kretschmann Surface Plasmon Resonance Sensor for Urea Detection," *Sains Malaysia*, vol. 48, no. 6, p. 1179–1185, 2019.
- [9] J. B. Maurya, Y. K. Prajapati, V. Singh, J. P. Saini dan R. Tripathi, "Improved Performance of the Surface Plasmon Resonance Biosensor Based on Graphene or MoS₂ using Silicon," *Optics Communications*, vol. 359, p. 426–434, 2016.
- [10] M. S. Rahman, M. S. Anower, M. R. Hasan, M. B. Hossain dan M. I. Haque, "Design and Numerical Analysis of Highly Sensitive Au-MoS₂-Graphene Based Hybrid Surface Plasmon Resonance Biosensor," *Optics Communications*, vol. 396, p. 36–43, 2017.
- [11] H. Vahed dan C. Nadri, "Sensitivity Enhancement of SPR Optical Biosensor Based on Graphene–MoS₂ structure with Nanocomposite Layer," *Optical Materials* 88, vol. 88, p. 161–166, 2019.
- [12] B. Meshginqalam dan J. Barvestani, "Aluminum and Phosphorene Based Ultrasensitive SPR Biosensor," *Optical Materials*, vol. 86, p. 119–125, 2018.
- [13] M. S. Rahman, M. R. Hasan, K. A. Rikta dan M. S. Anower, "A Novel Graphene Coated Surface Plasmon Resonance Biosensor with Tungsten Disulfide (WS₂) for Sensing DNA Hybridization," *Optical Materials*, vol. 75, pp. 567-573, 2018.
- [14] M. A. Garcia, "Surface Plasmons in Metallic Nanoparticles: Fundamentals and Applications," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, no. 28, p. 283001, 2011.
- [15] F. Fathi , M. R. Rashidi dan Y. Omidi, "Ultra-sensitive Detection by Metal Nanoparticles Mediated Enhanced SPR Biosensor," *Talanta*, vol. xxxx, no. xxx, pp. xxx-xxx, 2018.
- [16] X. Zuo, B. Barbiellini dan C. Vittoria, "Calculation of Exchange Constants in Manganese Ferrite (MnFe₂O₄)," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 272–276, p. 306–311, 2004.
- [17] M. J. Akhtar dan M. Younas, "Structural and Transport Properties of Nanocrystalline MnFe₂O₄ Synthesized by Coprecipitation Method," *Solid State Sciences*, vol. 14, pp. 1536-1542, 2012.
- [18] A. Elfalaky dan S. Soliman, "Theoretical Investigation of MnFe₂O₄," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 580, p. 401–406, 2013.
- [19] A. Lungu, I. Malaescu, C. N. Marin, P. Vlazan dan P. Sfirloaga, "The Electrical Properties of Manganese Ferrite Powders Prepared by Two Different Methods," *Physica B*, vol. 462, p. 80–85, 2015.
- [20] N. M. Deraz dan A. Alarifi, "Controlled Synthesis, Physicochemical and Magnetic Properties of Nano-Crystalline Mn Ferrite System," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 7, pp. 5534 - 5543, 2012.
- [21] M. Augustin dan T. Balu, "Synthesis and Characterization of Metal (Mn,Zn) Ferrite Magnetic Nanoparticles," dalam *Materials Today: Proceedings*, 2015.
- [22] A. Doaga, A. M. Cojocariu, W. Amin, F. Heib, P. Bender, R. Hempelmann dan O. F. Caltun, "Synthesis and Characterizations of Manganese Ferrites for Hyperthermia Applications," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 143, pp. 305-310, 2013.
- [23] A. T. Raghavender dan N. H. Hong, "Dependence of Ne'l Temperature on the Particle Size of MnFe₂O₄," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, p. 2145–2147, 2011.
- [24] J. Li, H. Yuan, G. Li, Y. Liu dan J. Leng, "Cation Distribution Dependence of Magnetic Properties of Sol–Gel Prepared," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 322, p. 3396–3400, 2010.
- [25] I. Ibrahim, I. O. Ali, T. M. Salama, A. A. Bahgat dan M. M. Mohamed, "Synthesis of Magnetically Recyclable Spinel Ferrite (MFe₂O₄, M = Zn, Co, Mn) Nanocrystals Engineered by Sol Gel-Hydrothermal Technology: High Catalytic Performances for Nitroarenes Reduction," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 181, p. 389–402, 2016.
- [26] S. Sam dan A. S. Nesaraj, "Preparation of MnFe₂O₄ Nanoceramic Particles by Soft Chemical Routes," *International Journal of Applied Science and Engineering*, vol. 9, no. 4, pp. 223-239, 2011.
- [27] T. Shanmugavel, S. G. Raj, G. R. Kumar dan G. Rajarajan, "Synthesis and Structural Analysis of Nanocrystalline MnFe₂O₄," dalam *Physics Procedia* , 2014.
- [28] J. J. Vijaya, G. Sekaran dan M. Bououdina, "Effect of Cu²⁺ Doping on Structural, Morphological, Optical and Magnetic Properties of MnFe₂O₄ Particles/Sheets/Flakes-Like Nanostructures," *Ceramics International*, vol. xxxx, no. xxx, pp. xxx-xxx, 2013.

- [29] M. A. Gabal dan S. S. Ata-Allah, "Concerning the Cation Distribution in MnFe₂O₄ Synthesized Through the Thermal Decomposition of Oxalates," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 65, p. 995–1003, 2004.
- [30] E. R. Kumar, P. S. P. Reddy, G. S. Devi dan S. Sathiyaraj, "Structural, Dielectric and Gas Sensing Behavior of Mn Substituted Spinel MFe₂O₄ (M= Zn, Cu, Ni, and Co) Ferrite Nanoparticles," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 398, p. 281–288, 2016.
- [31] Q.-m. Wei, J.-b. Li, Y.-j. Chen dan Y.-s. Han, "Cation Distribution in Ni_xMn_{1-x}Fe₂O₄ Ferrites," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 74, p. 340–343, 2002.
- [32] G. Mathubala, A. Manikandan, S. A. Antony dan P. Ramar, "Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye and Magneto-optical Studies of Magnetically Recyclable Spinel Ni_xMn_{1-x}Fe₂O₄ (x= 0.0 - 1.0) Nanoparticles," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1113, pp. 79-87, 2016.
- [33] L. L. Lang, J. Xu, Z. Z. Li, W. H. Qi, G. D. Tang, Z. F. Shang, X. Y. Zhang, L. Q. Wu dan L. C. Xue, "Study of the Magnetic Structure and the Cation Distributions in MnCo Spinel Ferrites," *Physica B*, vol. 462, p. 47–53, 2015.
- [34] J. Giri, T. Sriharsha, S. Asthana, T. K. G. Rao, A. K. Nigam dan D. Bahadur, "Synthesis of Capped Nanosized Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄ (x = 0 s.d 0.8) by Microwave Refluxing for Bio-medical Applications," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 293, p. 55–61, 2005.
- [35] H. Hejase, S. S. Hayek, Q. Shahnaz dan H. Yousef , "MnZnFe Nanoparticles for Self-controlled Magnetic Hyperthermia," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 324, p. 3620–3628, 2012.
- [36] M. Satalkar, N. Ghodke dan S. N. Kane, "Influence of High Temperature Sintering on the Structural and Magnetic Properties of Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄," dalam *Journal of Physics: Conference Series*, 2014.
- [37] J. Xie, Y. Zhang, C. Yan, L. Song, S. Wen, F. Zang, G. Chen, Q. Ding, C. Yan dan N. Gu, "High-Performance PEGylated Mn-Zn Ferrite Nanocrystals as a Passive-Targeted Agent for Magnetically Induced Cancer Theranostics," *Biomaterials*, vol. 35, pp. 9126-9136, 2014.
- [38] I. P. T. Indrayana, "Analisis Parameter Mikrostruktur Nanopartikel Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄ Berdasarkan Pola Difraksi Sinar X," *Jurnal Sains dan Teknologi*, vol. 8, no. 1, pp. 23-34, 2019.
- [39] I. P. T. Indrayana dan E. Suharyadi, "Crystallite Size-Lattice Strain Estimation and Optical Properties of Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ Nanoparticles," dalam *Journal of Physics: Conf. Series*, 2018.
- [40] I. P. T. Indrayana, N. Siregar, E. Suharyadi, T. Kato dan S. Iwata, "The Calcination Temperature Dependence of Microstructural, Vibrational Spectra, and Magnetic Properties of Nanocrystalline Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄," dalam *Journal of Physics: Conference Series*, 2016.
- [41] M. Su, C. He, V. K. Sharma, M. A. Asi, D. Xia, X. Z. Li, H. Deng dan Y. Xiong, "Mesoporous Zinc Ferrite: Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity with H₂O₂/Visible Light," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 211–212, p. 95– 103, 2012.
- [42] A. Meidanchi, O. Akhavan, S. Khoei, A. A. Shokri, Z. Hajikarimi dan N. Khansari, "ZnFe₂O₄ Nanoparticles as Radiosensitizers in Radiotherapy of Human Prostate Cancer Cells," *Materials Science and Engineering C*, vol. 46, p. 394–399, 2015.
- [43] R. M. Sebastian, S. Xavier dan M. EM, "Effect of Sintering Temperature on the Structural Magnetic and Electrical Properties of Zinc Ferrite Samples," *Journal of Nanomaterials & Molecular Nanotechnology*, vol. 4, no. 2, 2015.
- [44] J. Zhang, J.-M. Song, H.-L. Niu, C.-J. Mao, S.-Y. Zhang dan Y.-H. Shen, "ZnFe₂O₄ Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Enhanced Gas Sensing Property for Acetone," *Sensors and Actuators B*, vol. 221, p. 55–62, 2015.
- [45] A. Baykal, S. Güner dan A. Demir, "Synthesis and Magneto-optical Properties of Triethylene Glycol Stabilized Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄ Nanoparticles," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 619, p. 5–11, 2015.
- [46] H. Erdemi dan A. Baykal, "Dielectric Properties of Triethylene Glycol-stabilized Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄ Nanoparticles," *Materials Chemistry and Physics*, vol. xxx, pp. 1-12, 2015.
- [47] S. C dan S. C, "Structural, Optical Properties of Manganese–Zinc Ferrite," *International Journal of Recent Scientific Research*, vol. 10, no. 3, pp. 31486-31490, 2019.
- [48] G. Vasuki dan T. Balu, "Systematic Investigations on the Effect of Divalent Metal Ions (Mg²⁺ and Zn²⁺) Substitution on Nanocrystalline Manganese Ferrites," *Journal of Nano and Electronic Physics*, vol. 11, no. 1, pp. 1-5, 2019.
- [49] S. R. Patade, D. D. Andhare, P. B. Kharat, A. V. Humbe dan K. M. Jadhav, "Impacts of Crystallites on Enhancement of Bandgap of Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄ (1 ≥ x ≥ 0) Nanospinels," *Chemical Physics Letters*, vol. xxxx, no. xxx, pp. xxx-xxx, 2020.

- [50] S. A. Salman, Z. T. Khodair dan S. J. Abed, "Study the Effect of Substrate Temperature on the Optical Properties of CoFe₂O₄ Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method," *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, vol. 61, pp. 118-127, 2015.
- [51] M. Srivastava, A. K. Ojha, S. Chaubey dan A. Materny, "Synthesis and Optical Characterization of Nanocrystalline NiFe₂O₄ Structures," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 481, p. 515–519, 2009.
- [52] H. E. Ghandoor, H. M. Zidan, M. M. H. Khalil dan M. I. M. Ismail, "Synthesis and Some Physical Properties of Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 7, pp. 5734 - 5745, 2012.
- [53] S. Klubnuan, S. Suwanboon dan P. Amornpitoksuk, "Effects of Optical Band Gap Energy, Band Tail Energy and Particle Shape on Photocatalytic Activities of Different ZnO Nanostructures Prepared by a Hydrothermal Method," *Optical Materials*, vol. 53, p. 134–141, 2016.
- [54] R. Gherbi, Y. Bessekhouad dan M. Trari, "Structure, Optical and Transport Properties of Mg-doped ZnMn₂O₄," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 655, pp. 188-197, 2015.
- [55] M. Fox, Optical Properties of Solids, First penyunt., United State: Oxford University Press Inc, 2001.
- [56] S. H. Kareem, Y. K. Ooi, S. . S. Abdulnoor, M. Shamsuddin dan S. L. Lee, "Influence of Zinc on the Structure and Morphology of Manganese Ferrite Nanoparticles," *Jurnal Teknologi*, vol. 69, no. 5, p. 103–106, 2014.
- [57] I. Studenyak, M. Kranjčec dan M. Kurik, "Urbach Rule in Solid State Physics," *International Journal of Optics and Applications*, vol. 4, no. 3, pp. 76-83, 2014.
- [58] S. D. J dan J. Isac, "Optical Analysis, Urbach and Bandgap Energy of Mn_{0.8+x}Zn_{0.2}Ti_xFeO₄ with x=0.15 Manganese Zinc Ferrite System Doped with Titanium," *International Journal of Science and Research*, vol. 4, no. 10, pp. 605-610, 2015.
- [59] S. Kasap, C. Koughia, J. Singh, H. Ruda dan S. K. O'Leary, "Optical Properties of Electronic Materials: Fundamentals and Characterization," dalam *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, S. Kasap dan P. Capper, Penyunt., New York, Springer Science+Business Media, Inc, 2006, pp. 47-74.