

## Struktur Kristal dan Sifat Optik Komposit WS<sub>2</sub> Monolayer-Nanopartikel Au Terstabilisasi Polyvinylpirrolydone

Gregorius Kevin Krisna Andika<sup>(1,a)</sup>, Nur Fadhilah<sup>(1,b)</sup>, Mahardika F. Rois<sup>(2,c)</sup>, Doty Dewi Risanti<sup>(1,d)\*</sup>, Agus Muhamad Hatta<sup>(1,e)</sup>

<sup>(1)</sup> Departemen Teknik Fisika, Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya 60111, Indonesia

<sup>(2)</sup> Pusat Penelitian Material Maju, Badan Riset dan Inovasi Nasional, Tangerang Selatan 15314, Indonesia  
Email : <sup>(a)</sup>Greg12010099@gmail.com, <sup>(b)</sup>nurfadhilah321@gmail.com, <sup>(c)</sup>maha013@brin.go.id  
<sup>(d\*)</sup>risanti@its.ac.id, <sup>(e)</sup>amhatta@its.ac.id

Diterima (30 Januari 2025), Direvisi (05 Februari 2025)

**Abstract.** Two-dimensional (2D) transition metal dichalcogenides (TMDs) have attracted significant attention due to their unique characteristics, which give rise to new physical phenomena. The use of ultrasonic probes for liquid-phase exfoliation offers great potential for producing 2D TMDs. To obtain monolayer Tungsten Disulfide (WS<sub>2</sub>), bulk WS<sub>2</sub> was sonicated for 10 hours at a frequency of 20 kHz. The addition of noble metals is an effective way to expand the applications of 2D TMDs. This study examines the characteristics of monolayer WS<sub>2</sub> after the addition of polyvinylpyrrolidone (PVP)-stabilized Au. The results show that the choice of reducing agent for synthesizing Au nanoparticles plays a crucial role in determining the structural and optical properties of Au-WS<sub>2</sub>. In this study, trisodium citrate dihydrate and NaBH<sub>4</sub> were used as reducing agents, and the amount of Au nanoparticles was varied. Based on XRD characterization, all Au-WS<sub>2</sub> samples exhibited an additional hexagonal WO<sub>3</sub> phase. Trisodium citrate dihydrate tended to produce smaller Au particles and thicker WS<sub>2</sub> prismatic sheets compared to NaBH<sub>4</sub>. Meanwhile, the variations in crystal size and bandgap energy remained within the same range.

**Keywords:** AuNPs, WS<sub>2</sub> monolayer, Liquid Phase Exfoliation, Au-WS<sub>2</sub>, TMDs.

**Abstrak.** Material dua dimensi (2D) logam transisi dikalkogenida (TMDs) telah menarik banyak perhatian karena karakteristik uniknya yang menghasilkan fenomena fisika baru. Penggunaan probe ultrasonik untuk eksfoliasi fasa cair menawarkan banyak potensi dalam memproduksi TMDs 2D. Untuk menghasilkan monolayer Tungsten Disulfida (WS<sub>2</sub>) ruah disonikasi selama 10 jam pada frekuensi 20 kHz. Penambahan logam mulia merupakan salah satu cara efektif untuk memperluas aplikasi TMDs 2D. Penelitian ini mengkaji karakteristik WS<sub>2</sub> monolayer pasca penambahan Au terstabilisasi polyvinylpirrolydone (PVP). Hasil menunjukkan bahwa pemilihan agen reduksi untuk pembuatan partikel nano Au sangat penting dalam menentukan karakteristik struktural dan optik dari Au-WS<sub>2</sub>. Dalam penelitian ini, agen reduksi yang digunakan adalah trisodium sitrat dihidrat dan NaBH<sub>4</sub> dan jumlah nanopartikel Au divariasikan. Berdasarkan hasil karakterisasi XRD, semua sampel Au-WS<sub>2</sub> menghasilkan fasa tambahan berupa WO<sub>3</sub> heksagonal. Reduktor trisodium sitrat dihidrat cenderung menghasilkan ukuran partikel Au yang lebih kecil dan ketebalan lembaran atau bidang prisma WS<sub>2</sub> yang lebih tebal dibandingkan dengan reduktor NaBH<sub>4</sub>. Sementara untuk ukuran kristal dan energi celah pita variasi yang dihasilkan masih dalam rentang yang sama.

**Kata kunci:** AuNPs, WS<sub>2</sub> monolayer, Eksfoliasi Fasa Cair, Au-WS<sub>2</sub> TMDs.

### PENDAHULUAN

Material dengan struktur berlapis dua dimensi (2D) telah banyak dipelajari terutama bagaimana fungsionalisasi

permukaan lapisan berlapis tersebut dan ikatan van der Waals dari tiap lapisannya. Sifat khas dari material struktur berlapis dua dimensi dapat diperoleh dari modifikasi permukaan tersebut. Biasanya, padatan

kristal berlapis berupa grafit dan logam kalkogenida, oksida, nitrida, dan sebagainya. Ciri utama padatan ini adalah ikatan luar bidangnya yang lemah (interaksi van der Waals) dan ikatan kovalen dalam bidangnya yang kuat[1]. Salah satu cara untuk memodifikasi sifat kimia dan fisika material berlapis tersebut adalah melalui proses eksfoliasi yang mampu menghasilkan lembaran tunggal yang cukup tipis[1]. Proses eksfoliasi ini dapat dilakukan dari material berlapis 2D dalam keadaan ruah yang mempunyai spektrum celah pita yang luas. Lebar celah pita material ini dapat dimodifikasi bergantung pada jumlah lapisan yang dimiliki[2].

Secara umum proses eksfoliasi fasa cair meliputi 2 tahapan, yaitu proses eksfoliasi yang menyebabkan pengurangan ketebalan lembaran dan proses fragmentasi yang menyebabkan berkurangnya lebar dari lembaran yang dihasilkan [3]. Proses eksfoliasi sendiri sangat bergantung pada pelarut yang digunakan [4], sedangkan proses fragmentasi merupakan proses mekanik seperti proses penyobekan (*tearing*) yang lebih banyak terjadi karena sonikasi atau tumbukan antara sampel dan wadah [5]. Dampak tambahan dari proses eksfoliasi dengan sonikasi berupa terbentuknya cacat kristal seperti *kink*, *step edges*, dan cacat titik, atau terbentuknya cacat topologi [6] yang bersifat aktif secara kimiawi yang dapat difungsionalisasi oleh gugus oksigen [7].

Untuk meningkatkan unjuk kerja WS<sub>2</sub>, material ini dapat dimodifikasi dengan membuat komposit nano dengan penambahan nanopartikel logam mulia seperti Au, Pt atau Pd[8]. Logam-logam ini selanjutnya berfungsi sebagai katalis WS<sub>2</sub> melalui sensitisasi permukaan. Sedangkan untuk menjaga kestabilan nanopartikel Au dapat digunakan Polyvinylpyrrolidone (PVP) sebagai *capping agent*.

Pada penelitian ini WS<sub>2</sub> monolayer dikompositkan dengan Au yang dibuat

melalui dua proses reduksi H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> dengan reduktor trisodium sitrat dehidrat dan sodium borohidrat (NaBH<sub>4</sub>) serta masing-masing distabilisasi oleh PVP. Ukuran nanopartikel Au yang terbentuk atau agregasinya dapat mempengaruhi sifat optik material. Oleh karena itu pengaruh dua proses reduksi nanopartikel Au tersebut terhadap struktur kristal dan sifat optik dari komposit diteliti.

## METODE

Material yang digunakan dalam penelitian ini adalah serbuk WS<sub>2</sub> *bulk* / ruah (CAS No. 12138-09-9) dan H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> (CAS No. 16903-35-8) yang diproduksi oleh Sigma Aldrich. Sementara Etanol (CAS No. 64-17-5), N-Methyl-Pyrrolidone (CAS No. 8.06072), Polyvinylpyrrolidone (CAS No. 9003-39-8), sodium borohidrat (CAS No. 16940-66-2), and trisodium sitrat dehidrat (CAS No. 6132-04-3) yang selanjutnya diistilahkan sebagai sitrat di dalam penelitian ini, merupakan produksi Merck Millipore. Air deionisasi berasal dari OneMed OneLab Indonesia. Semua bahan kimia ini tidak melalui tahapan pemurnian lebih lanjut sebelum digunakan.

### Exfoliasi Bulk WS<sub>2</sub>

Tanpa perlakuan awal, 100 mL NMP ditambahkan ke 100 mg WS<sub>2</sub> ruah. Menggunakan gelas beker 100 mL, larutan WS<sub>2</sub> tersebut dieksfoliasi menggunakan *probe* sonikator dengan amplitudo 75% pada frekuensi 20 kHz selama 0 hingga 17 jam, yang mana dari hasil ini selanjutnya digunakan waktu sonikasi 10 jam. Sonikator diprogram untuk bekerja selama 3 detik dan berhenti selama 2 detik untuk mencegah oksidasi pada permukaan *probe*. Sampel yang diperoleh kemudian disentrifugasi menggunakan Premiere Model XC-2415 pada kecepatan 2500 RPM selama 25 menit untuk memisahkan sedimen dari supernatan. WS<sub>2</sub> hasil eksfoliasi disebut sebagai S1.

Baik supernatan maupun sedimen dari S1 dikarakterisasi menggunakan spektrometer UV-Vis Genesys 150 dalam rentang panjang gelombang 200-1100 nm, X-Ray Diffraction (XRD) Bruker D8 Advance menggunakan radiasi tembaga (Cu-K $\alpha$ ) ( $\lambda=0,154056$  nm; 40 kV; 20 mA), dan Atomic Force Microscopy (AFM) N8 Neos Bruker dan software Gwyddion dan Image-J untuk analisis citra AFM.

### Sintesis AuNPs

Sebanyak 17,8  $\mu\text{L}$   $\text{HAuCl}_4$  diencerkan ke dalam 100 mL air deionisasi (DI *water*) sambil diaduk dengan kecepatan 350 RPM pada suhu 100°C selama 30 menit. Dalam proses ini, digunakan dua metode sintesis AuNPs, yaitu reduksi menggunakan larutan sitrat dan larutan  $\text{NaBH}_4$ . Untuk reduksi sitrat, 10 mL larutan sitrat 1% (w/v) (yang dilarutkan dalam DI *water*) ditambahkan ke larutan  $\text{HAuCl}_4$  dan diaduk selama 2 jam lagi. Untuk reduksi  $\text{NaBH}_4$ , 100 mL larutan  $\text{NaBH}_4$  1 mM dituangkan ke dalam larutan  $\text{HAuCl}_4$  dan diaduk selama 2 jam lagi. Reaksi yang terjadi saat pembentukan nanopartikel Au dengan reduktor sitrat meliputi reaksi pertukaran ligan, dekarboksilasi, dan reduksi spesies Au(III)[9]. Sedangkan reduksi dengan  $\text{NaBH}_4$  sebagaimana dilaporkan [10]. PVP digunakan sebagai dispersan dan untuk menjaga agar ukuran partikel Au tetap stabil. PVP sebagai enkapsulator Au perlu dianil pada temperatur di atas temperatur transisi gelasnya, yaitu 175 °C agar tidak menghalangi proses transfer elektron[10]. Metode penambahan PVP sebagai *capping agent* nanopartikel Au mengikuti [11] untuk reduktor sitrat dan mengikuti [12] untuk reduktor  $\text{NaBH}_4$ .

### Sintesis Au-WS<sub>2</sub>

Nanopartikel Au yang diperoleh dari proses sebelumnya dituangkan ke dalam supernatan S1 dan diaduk pada suhu ruang

(RT) selama 5 menit. Rasio volumetrik Au:WS<sub>2</sub> yang digunakan adalah (1:4), (1:1), dan (4:1).

### Karakterisasi Au-WS<sub>2</sub>

Sampel yang dihasilkan kemudian dikarakterisasi menggunakan spektrometer UV-Vis, XRD, dan AFM. Untuk preparasi sampel XRD dan AFM, sampel cair diteteskan ke atas kaca *Transparent Conductive Oxide* (TCO) dan dikeringkan di dalam vakum selama tiga hingga enam jam pada suhu 180 °C. Ukuran kristal, jarak antar bidang (*d-spacing*), dan fraksi fase dari semua sampel WS<sub>2</sub> dihitung dari data XRD menggunakan persamaan berikut :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{a} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

$$C = \sqrt{l^2 \times d^2} \quad (3)$$

$$X_C = \frac{I_C}{I_{Total}} \times 100\% \quad (4)$$

di mana **D** mewakili ukuran kristalit dalam nanometer (nm), **K** adalah faktor bentuk sebesar 0,98 (dianggap sebagai partikel berbentuk bola),  $\lambda$  adalah panjang gelombang radiasi sinar-X yang digunakan,  $\beta$  adalah lebar penuh pada setengah maksimum (FWHM) dari puncak difraksi (dalam radian), dan  $\theta$  adalah sudut Bragg dari puncak difraksi pada bidang (002).

Untuk perhitungan jarak antar bidang **d**, **h**, **k**, dan **l** adalah indeks Miller dari bidang kristal, sedangkan **a** dan **c** adalah parameter kisi dari WS<sub>2</sub>. Nilai jarak antar bidang **d** dihitung menggunakan puncak difraksi pada (002) dan (103), sedangkan parameter kisi **c** ditentukan menggunakan persamaan (3), di mana **l** dan **d** adalah indeks Miller dan jarak antar bidang dari puncak yang dipilih.

Fraksi fasa kristalin (**X<sub>C</sub>**) dihitung menggunakan persamaan (4), di mana **I<sub>C</sub>** adalah intensitas puncak difraksi yang sesuai dengan fasa kristalin, dan **I<sub>Total</sub>** adalah total intensitas dari semua puncak difraksi yang diamati. Nanopartikel Au yang diperoleh

dikarakterisasi menggunakan UV-Vis, dan ukuran partikel Au diestimasi menggunakan metode pada literatur sebelumnya [13].

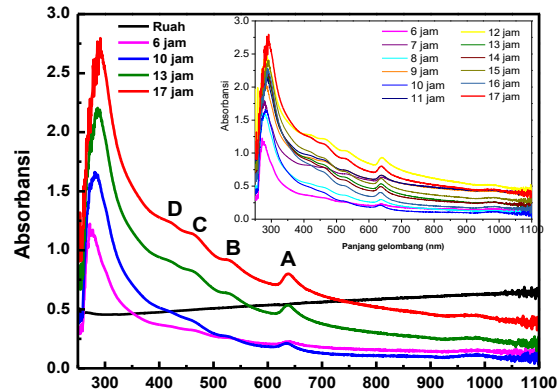
## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Sifat Optik WS<sub>2</sub>

Gambar 1 menunjukkan spektrum UV-Vis dari WS<sub>2</sub> ruah dan tereksfoliasi sebagai fungsi durasi sonikasi. WS<sub>2</sub> ruah tidak mempunyai puncak absorbansi dibandingkan dengan WS<sub>2</sub> tereksfoliasi[14]. Semua sampel tereksfoliasi mempunyai setidaknya empat puncak absorbansi pada panjang gelombang (energi absorbansi)  $\approx$  635 nm (1.95 eV), 525 nm (2.35 eV), 459 nm (2.69 eV), dan 420 nm (2.94 eV) yang ditandai dengan A, B, C, dan D, secara berurutan[15]. Sementara itu, pada puncak 300 nm tidak didapati puncak yang dominan yang mengindikasikan adanya atom sulfur yang reaktif (S-) [16]. Tidak adanya puncak-puncak absorbansi tambahan pada panjang gelombang di bawah 300 nm menunjukkan bahwa material yang dieksfoliasi bukan *quantum dot*. Puncak A dan B merupakan absorpsi eksiton representasi dari celah pita langsung pada titik K zona Brillouin. Pita valensi pada titik K menjadi terpisah karena adanya *spin-orbit coupling* (SOC), yang mana selisih energi antara kedua puncak ini sebesar 0,4 eV. Selisih energi ini sesuai dengan hasil perhitungan [17] dan sesuai dengan energi WS<sub>2</sub> monolayer [18]. Dengan demikian, puncak-puncak absorpsi A dan B bukan karena struktur *quantum dot*, melainkan karena lembaran monolayer WS<sub>2</sub>. Puncak lainnya adalah C dan D yang agak lemah, dimana puncak C merupakan transisi optik antara kerapatan keadaan [18]. Sebagaimana yang dilaporkan sebelumnya, puncak C pada 450 nm juga merupakan penciri WS<sub>2</sub> monolayer [19].

Celah pita optis dari WS<sub>2</sub> dapat ditentukan dengan menggunakan Tauc plot antara

$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = K(h\nu - E_g)$  dan  $h\nu$ , dimana  $h\nu$  merupakan energi foton,  $K$  adalah tetapan,



**Gambar 1.** Kurva absorbansi UV-Vis untuk WS<sub>2</sub> ruah dan monolayer pada durasi sonikasi yang berbeda.

dan  $n$  adalah bilangan penciri proses transisi antar pita, yaitu  $n = \frac{1}{2}$  untuk transisi secara langsung atau  $n = 2$  untuk transisi secara tidak langsung. WS<sub>2</sub> ruah mempunyai celah pita tidak langsung, sedangkan WS<sub>2</sub> monolayer mempunyai celah pita langsung, dengan demikian kedua bilangan  $n$  digunakan tergantung dengan kondisi WS<sub>2</sub> yang ditinjau [20].

Tabel 1 menunjukkan energi celah pita dari WS<sub>2</sub> ruah dan tereksfoliasi dari Tauc plot. Terdapat perubahan energi celah pita saat durasi sonikasi semakin lama. Energi celah pita sendiri dapat menjadi semakin kecil dikarenakan adanya cacat, sedangkan ukuran partikel yang semakin kecil justru semakin memperbesar energi celah pita tersebut. Perubahan energi celah pita sebagai fungsi durasi sonikasi berhubungan dengan

**Tabel 1.** Perubahan energi celah pita WS<sub>2</sub> terhadap waktu sonikasi

| Waktu Sonikasi WS <sub>2</sub><br>(jam) | Energi Celah Pita (eV) |
|-----------------------------------------|------------------------|
| 0 (ruah)                                | 2,10                   |
| 6                                       | 2.86                   |
| 7                                       | 2.56                   |
| 8                                       | 2.73                   |
| 9                                       | 2.51                   |
| 10                                      | 2.62                   |
| 11                                      | 2.49                   |
| 12                                      | 2.45                   |
| 13                                      | 2.48                   |

|    |      |
|----|------|
| 14 | 2.47 |
| 15 | 2.41 |
| 16 | 2.45 |
| 17 | 2.38 |

sifat intrinsik dari lapisan-lapisan WS<sub>2</sub>, misalnya deformasi, kelengkungan, dan ketidaksesuaian dengan atom-atom pada lapisan terdekat [21], yang dapat disebabkan oleh pengotor teroksidasi dan cacat kekosongan atom sulfur[22]. Pada Gambar 2 terlihat bahwa pada awal proses sonikasi energi celah pitanya meningkat akibat ukuran partikel yang menjadi lebih kecil. Semakin lama proses sonikasi, energi celah pitanya cenderung menyempit yang mengindikasikan adanya cacat di dalam material.

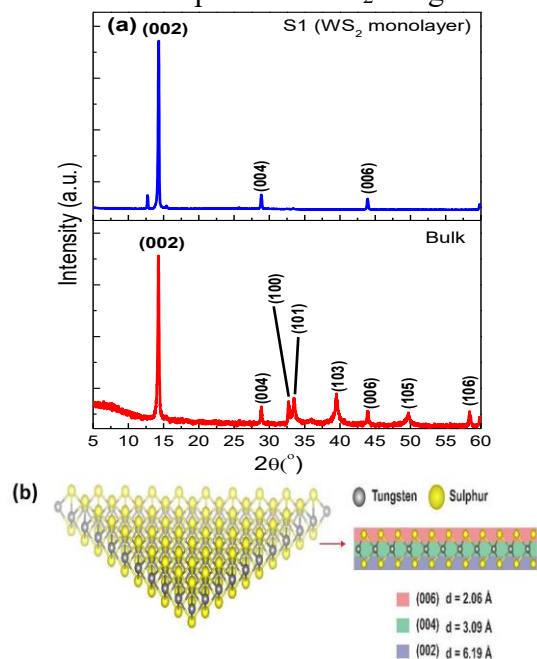
### Struktur Kristal WS<sub>2</sub>

Spektrum XRD dari WS<sub>2</sub> ruah dan sampel S1 ditunjukkan pada Gambar 3. WS<sub>2</sub> ruah mempunyai puncak-puncak difraksi sebagai representasi bidang-bidang berikut (002), (004), (100), (101), (103), (006), (105), dan (106) yang menunjukkan WS<sub>2</sub> terbentuk mempunyai struktur kristal hexagonal (JCPDS 08-0237). Dari puncak-puncak tersebut dan persamaan (2-3), maka parameter kisi dari WS<sub>2</sub> ruah dapat diperoleh sebagai berikut:  $a = b = 3.17 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.23 \text{ \AA}$ . Sementara sampel S1 yang merupakan WS<sub>2</sub> monolayer hanya memiliki tiga bidang kristal, yaitu (002), (004), dan (006), yang menandakan bahwa terdapat lapisan tersusun sepanjang arah c dengan jarak antar bidanganya sebesar d sebagaimana dalam Gambar 2b.

Lapisan-lapisan atom yang terusun seperti pada Gambar 2b pada dasarnya membentuk struktur prisma trigonal dari atom-atom S-W-S yang masing-masing terikat oleh ikatan van der Waals. Reaktivitas secara kimiawi dari ikatan ini ditentukan oleh banyaknya *dangling bonds*, yang pada akhirnya dapat menyebabkan terjadinya oksidasi.

### Komposit Au-WS<sub>2</sub>

Gambar 3 menunjukkan spektrum absorpsi komposit Au-WS<sub>2</sub> dengan Au



**Gambar 2.** (a) Kurva difraksi sinar-X dari WS<sub>2</sub> ruah dan monolayer (b) susunan lapisan atom WS<sub>2</sub>.

yang direduksi oleh citrate dan NaBH<sub>4</sub>. Dari Gambar 3 terlihat bahwa puncak eksiton A mengalami *blue shift*, sedangkan puncak eksiton B tertumpuk oleh puncak absorpsi dari Au. Sementara itu puncak eksiton C dan D tidak berubah. Pola pergeseran puncak-puncak ini juga ditemui pada material MoS<sub>2</sub> terdoping Co, yang mengindikasikan pada terbentuknya cacat pada pita konduksi. Cacat inilah yang menyebabkan terjadinya *blue shift* puncak-puncak eksitasi [23]. Selain itu intensitas dari puncak-puncak eksiton ini juga berubah bergantung pada fraksi Au yang dikompositkan. Posisi puncak Au pada panjang gelombang  $\sim 532 \text{ nm}$  mengalami *blue shift* untuk reduktor sitrat (Gambar 4a) dan relatif tetap untuk reduktor NaBH<sub>4</sub> (Gambar 3b), sedangkan intensitasnya berbanding lurus terhadap fraksi Au yang diberikan. *Blue shift* pada posisi puncak Au hasil reduksi dengan sitrat terjadi karena nanopartikel Au menjadi lebih besar[24]. Ukuran nano partikel Au hasil reduksi sitrat berada dalam rentang 75 hingga 111 nm, yang mana hasil ini masih

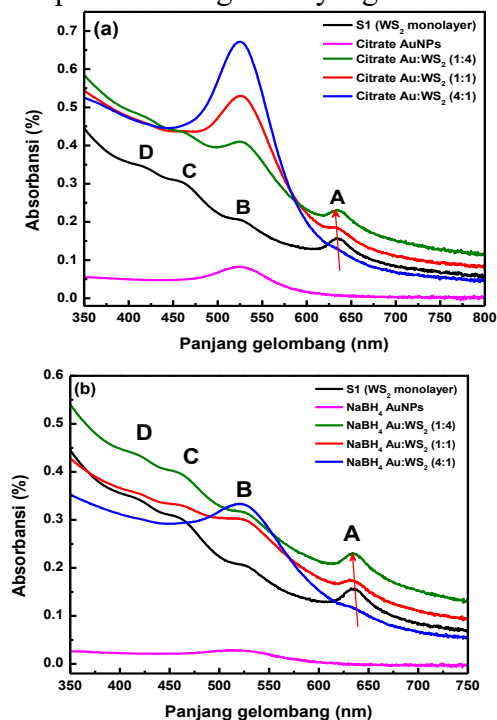
bersesuaian dengan hasil penelitian oleh Balasubramanian dkk[25].

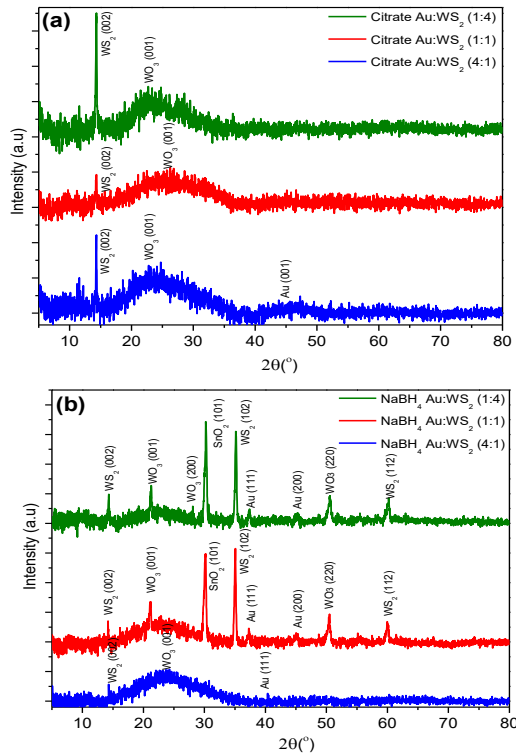
Berbeda dengan reduktor sitrat, reduktor NaBH<sub>4</sub> menghasilkan posisi puncak Au pada spektrum UV-Vis yang relatif tidak berubah (Gambar 3b), serta ukuran partikel dari 44 hingga 108 nm, bergantung pada jumlah Au yang ditambahkan pada WS<sub>2</sub>. Penggunaan reduktor NaBH<sub>4</sub> diketahui menyebabkan terjadinya transisi yang cepat dari mekanisme *fast random attachment* ke *Ostwald ripening*, sedangkan penggunaan reduktor sitrat menyebabkan reaksi berjalan lebih lambat dari urutan *burst nucleation*, *fast random attachment*, dan *intra particle ripening* [26]. Hal ini bersesuaian dengan spektrum XRD pada Gambar 4 dan hasil perhitungan dengan menggunakan persamaan (4) pada Tabel 2. Dari Gambar 4 tersebut diperoleh bahwa nanopartikel Au yang direduksi dengan menggunakan sitrat tidak menunjukkan adanya puncak Au, kecuali pada Au-WS<sub>2</sub> (4:1). Secara umum dapat diinterpretasikan bahwa fraksi Au yang direduksi oleh sitrat dalam komposit Au-WS<sub>2</sub> jumlahnya terlalu kecil untuk dideteksi oleh XRD meskipun secara ukuran hampir sama dengan Au yang direduksi oleh

**Gambar 3.** Kurva absorpsi UV-Vis Au-WS<sub>2</sub> dengan AuNPs hasil reduksi (a) sitrat (b) NaBH<sub>4</sub>.

nanopartikel Au hasil proses reduksi sitrat akibat proses anil saat preparasi sampel[9].

Deposisi nanopartikel Au memunculkan puncak-puncak difraksi tambahan pada  $2\theta$  24,0°, 50,0°, dan 60,0° yang bersesuaian dengan hexagonal-WO<sub>3</sub> (JCPDS No. 75-2187), menunjukkan sebagian WS<sub>2</sub> tertransformasi menjadi WO<sub>3</sub> secara *in-situ*. Au yang ditambahkan ke dalam sampel WS<sub>2</sub> juga mempunyai puncak baru pada 20,5° yang merupakan puncak W<sub>19</sub>O<sub>55</sub> dari fasa WO<sub>3-x</sub> (JCPDS No. 45-0167). Semakin banyak fraksi Au yang ditambahkan berarti membutuhkan semakin banyak penggunaan NaBH<sub>4</sub>, hal ini menyebabkan hilangnya puncak W<sub>19</sub>O<sub>55</sub> [27]. Sebagaimana terlihat pada Gambar 5, WO<sub>3</sub> muncul secara *in-situ* di permukaan WS<sub>2</sub> setelah proses penambahan nanopartikel Au. WO<sub>3</sub> dapat terbentuk karena adanya reaksi antara WS<sub>2</sub> dan polyvinyl pyrrolidone (PVP) sebagai *capping agent* nanopartikel Au yang mengandung atom-atom oksigen saat proses



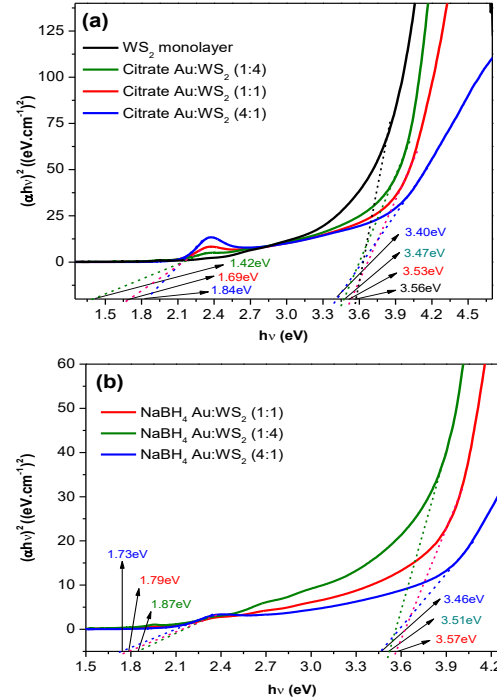


**Gambar 4.** Kurva difraksi sinar-X Au-WS<sub>2</sub> dengan nanopartikel Au hasil reduksi (a) sitrat (b) NaBH<sub>4</sub>

preparasi sampel. Bidang kristal (hkl) prismatik WS<sub>2</sub> (Gambar 5b) bersifat reaktif secara kimiawi karena banyak mengandung *dangling bond* dari proses eksfoliasi sehingga memudahkan terbentuknya WO<sub>3</sub> akibat oksidasi [28].

Ukuran kristal WS<sub>2</sub> dihitung dengan menggunakan persamaan Scherrer (persamaan 1) pada puncak difraksi  $2\theta = 14^\circ$ , hasil tersebut dapat dilihat pada Tabel 2. Ukuran kristal cenderung semakin besar ketika Au ditambahkan. Hal ini menandakan bahwa telah terjadi regangan kisi pada kisi kristal WS<sub>2</sub>. Meskipun demikian, semua sampel Au-WS<sub>2</sub>, bidang kristal (002) dari WS<sub>2</sub> masih tetap ada setelah penambahan Au dan munculnya WO<sub>3</sub> (Gambar 4). Hal ini didukung oleh perhitungan *d-spacing* bidang (200) Au sebesar 2,01 nm, yang mana *d-spacing* ini sama dengan *d-spacing* bidang (106) WS<sub>2</sub> yaitu sebesar 2,06 nm sebagaimana dilihat pada Gambar 4b. Dengan demikian, Au telah berhasil dideposisikan di permukaan WS<sub>2</sub> [29]. Keberadaan WO<sub>3</sub> setelah penambahan Au

dapat ditentukan dari estimasi energi celah pita seperti pada Gambar 5 yang dirangkum di Tabel 2. Energi celah pita dari Au-WS<sub>2</sub>



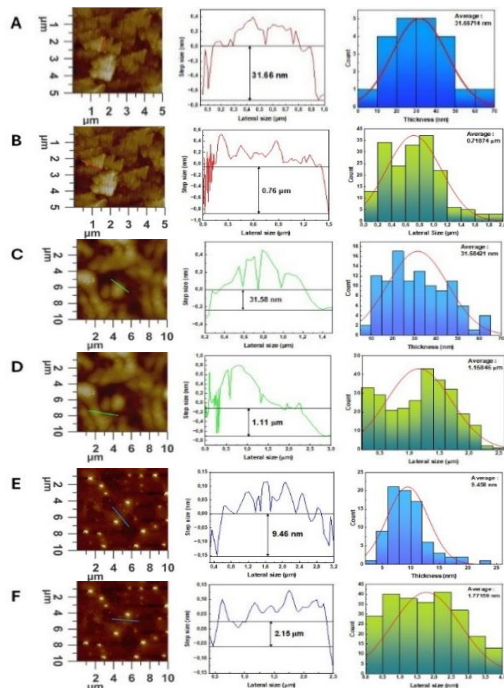
**Gambar 5.** Estimasi energi celah pita Au-WS<sub>2</sub>

**Tabel 2.** Fraksi fasa, ukuran kristal dan energi celah pita dari Au-WS<sub>2</sub>.

| Reduk-tor         | Rasio Au:WS <sub>2</sub> | Fraksi (%) |                 |                 |                  | Ukuran kristal (nm) |                                     | Energi Celah Pita (eV) |  |
|-------------------|--------------------------|------------|-----------------|-----------------|------------------|---------------------|-------------------------------------|------------------------|--|
|                   |                          | Au         | WS <sub>2</sub> | WO <sub>3</sub> | SnO <sub>2</sub> | Au: WS <sub>2</sub> | Au: WS <sub>2</sub> WO <sub>3</sub> |                        |  |
|                   | Mono-layer               | 100        |                 |                 |                  | 3,56                |                                     |                        |  |
| NaBH <sub>4</sub> | 1:4                      | 5,9        | 41,6            | 22,6            | 29,9             | 49,5                | 3,51                                | 1,87                   |  |
|                   | 1:1                      | 7,3        | 38,1            | 27,2            | 27,4             | 59,1                | 3,57                                | 1,79                   |  |
|                   | 4:1                      | 13,4       | 30,5            | 56,1            | 0                | 69,9                | 3,46                                | 1,73                   |  |
| Sitrat            | 1:4                      | 0          | 73,9            | 26,1            | 0                | 36,9                | 3,47                                | 1,42                   |  |
|                   | 1:1                      | 0          | 48,1            | 51,9            | 0                | 71,5                | 3,53                                | 1,69                   |  |
|                   | 4:1                      | 10,8       | 55,5            | 33,7            | 0                | 53,4                | 3,4                                 | 1,84                   |  |

lebih rendah daripada energi celah pita WS<sub>2</sub> monolayer, di samping itu WO<sub>3</sub> mempunyai energi celah pita sebesar 3 eV. Penurunan energi celah pita Au-WS<sub>2</sub> ini berkorelasi dengan adanya cacat dan semakin besarnya ukuran kristal akibat efek pengurangan kuantum (Tabel 2).

Gambar 6 menunjukkan lebar dan tebal dari lembaran WS<sub>2</sub>. Lembaran WS<sub>2</sub> digambarkan



**Gambar 6.** Hasil karakterisasi AFM WS<sub>2</sub> tereksfoliasi dan profil topografinya: (a,b) monolayer, (c,d) Au (hasil reduksi NaBH<sub>4</sub>)-WS<sub>2</sub>, dan (e,f) Au (hasil reduksi sitrat)-WS<sub>2</sub>.

dalam bentuk permukaan yang rata dengan ketebalan yang sama sepanjang arah lateral. Sedangkan tebalnya berkisar antara 0,76 hingga 2,1 nm, sesuai dengan ketebalan WS<sub>2</sub> monolayer yang pernah diteliti sebelumnya [30]. Penambahan Au menyebabkan peningkatan ketebalan WS<sub>2</sub>, terutama Au yang direduksi dengan sitrat menghasilkan WS<sub>2</sub> paling tebal. Hal ini disebabkan karena laju reaksi reduktor sitrat yang lambat, maka distribusi ukuran partikel Au menjadi lebih lebar pada WS<sub>2</sub> [31]. Karena nanopartikel Au menempel pada permukaan WS<sub>2</sub>, maka ketebalan lapisan WS<sub>2</sub> meningkat akibat terbentuknya WO<sub>3</sub> di sekitar nanopartikel Au berada.

## KESIMPULAN

WS<sub>2</sub> monolayer telah berhasil disintesis melalui proses eksfoliasi fasa cair pada suhu ruang. Secara umum penambahan Au ke WS<sub>2</sub> monolayer menyebabkan perubahan ukuran kristal, berkurangnya

energi celah pita, dan terbentuknya WO<sub>3</sub>. Reduktor Au juga berpengaruh besar pada perubahan struktur WS<sub>2</sub>. Nanopartikel Au yang direduksi dengan menggunakan sitrat menjadi tidak stabil saat diberikan proses anil yang menyebabkan perubahan ketebalan lembaran WS<sub>2</sub> akibat tumbuhnya WO<sub>3</sub>.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya melalui program International Collaboration Research (ICR) di bawah kontrak Nomor 0001/01.PKS/PPK-HETI/ITS/2023. Penelitian ini juga didukung oleh fasilitas riset, dan dukungan ilmiah serta teknis dari Laboratorium Karakterisasi Fisika Lanjut di Badan Riset dan Inovasi Nasional.

## DAFTAR PUSTAKA

- [1] K. S. Novoselov *et al.*, “Two-dimensional atomic crystals,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 102, no. 30, pp. 10451–10453, Jul. 2005, doi: 10.1073/pnas.0502848102.
- [2] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis, “Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 3, pp. 147–150, 2011, doi: 10.1038/nnano.2010.279.
- [3] C. Backes *et al.*, “Equipartition of Energy Defines the Size-Thickness Relationship in Liquid-Exfoliated Nanosheets,” *ACS Nano*, 2019, doi: 10.1021/acsnano.9b02234.
- [4] S. Kapatel, C. Mania, and C. K. Sumesh, “Salt assisted sonochemical exfoliation and synthesis of highly

- stable few-to-monolayer WS<sub>2</sub> quantum dots with tunable optical properties,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 10, pp. 7184–7189, 2017, doi: 10.1007/s10854-017-6399-3.
- [5] M. Yi and Z. Shen, “A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 22, pp. 11700–11715, 2015, doi: 10.1039/c5ta00252d.
- [6] M. V. Bracamonte, G. I. Lacconi, S. E. Urreta, and L. E. F. Foa Torres, “On the nature of defects in liquid-phase exfoliated graphene,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 28, pp. 15455–15459, 2014, doi: 10.1021/jp501930a.
- [7] H. Ma, Z. Shen, and S. Ben, “Understanding the exfoliation and dispersion of MoS<sub>2</sub> nanosheets in pure water,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 517, pp. 204–212, 2018, doi: 10.1016/j.jcis.2017.11.013.
- [8] J. Y. Kim, A. Mirzaei, M. H. Lee, T. U. Kim, S. S. Kim, and J. H. Kim, “Boosting the acetone gas sensing of WS<sub>2</sub>-ZnO nanosheets by codecoration of Pt/Pd nanoparticles,” *J. Alloys Compd.*, vol. 989, no. December 2023, p. 174325, 2024, doi: 10.1016/j.jallcom.2024.174325.
- [9] A. Rohiman, I. Anshori, A. Surawijaya, and I. Idris, “Study of colloidal gold synthesis using Turkevich method,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 1415, no. 1, pp. 39–42, 2011, doi: 10.1063/1.3667215.
- [10] T. T. Nguyen, H. T. Pham, and K. A. Dao, “The effects of polyvinylpyrrolidone and thermal annealing on red shifts for absorption spectra of the nanoparticle Au/TiO<sub>2</sub> thin film with different Au ratios,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 2, pp. 2075–2085, 2017, doi: 10.1007/s10854-016-5769-6.
- [11] S. Casalnuovo *et al.*, “Gold Nanoparticles-Functionalized Cotton as Promising Flexible and Green Substrate for Impedometric VOC Detection,” *Materials (Basel)*, vol. 16, no. 17, 2023, doi: 10.3390/ma16175826.
- [12] R. State, F. Papa, C. Munteanu, I. Balint, A. Ion, and A. Volceanov, “Synthesis and characterization of pvp (Polyvinyl pyrrolidone) stabilized gold nanoparticles,” *Rev. Rom. Mater. Rom. J. Mater.*, vol. 45, no. 3, pp. 262–266, 2015.
- [13] W. Haiss, N. T. K. Thanh, J. Aveyard, and D. G. Fernig, “Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV-Vis Spectra,” *Anal. Chem.*, vol. 79, no. 11, pp. 4215–4221, Jun. 2007, doi: 10.1021/ac0702084.
- [14] M. O. Valappil, A. Anil, M. Shaijumon, V. K. Pillai, and S. Alwarappan, “A Single-Step Electrochemical Synthesis of Luminescent WS<sub>2</sub> Quantum Dots,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 23, no. 38, pp. 9144–9148, 2017, doi: 10.1002/chem.201701277.
- [15] S. Karmakar, U. Chatterjee, and P. Kumbhakar, “Transition from saturable absorption to reverse saturable absorption in multi-layered WS<sub>2</sub> nanosheets,” *Opt. Laser Technol.*, vol. 136, no. November 2020, p. 106696, 2021, doi: 10.1016/j.optlastec.2020.106696.
- [16] L. Lin, Y. Xu, S. Zhang, I. M. Ross,

- A. C. M. Ong, and D. A. Allwood, "Fabrication of luminescent monolayered tungsten dichalcogenides quantum dots with giant spin-valley coupling," *ACS Nano*, vol. 7, no. 9, pp. 8214–8223, 2013, doi: 10.1021/nn403682r.
- [17] A. Ramasubramaniam, "Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides," *Phys. Rev. B*, vol. 86, no. 11, p. 115409, Sep. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.86.115409.
- [18] W. Zhao *et al.*, "Evolution of Electronic Structure in Atomically Thin Sheets of WS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub>," *ACS Nano*, vol. 7, no. 1, pp. 791–797, Jan. 2013, doi: 10.1021/nn305275h.
- [19] V. Chikan and D. F. Kelley, "Size-Dependent Spectroscopy of MoS<sub>2</sub> Nanoclusters," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 15, pp. 3794–3804, Apr. 2002, doi: 10.1021/jp011898x.
- [20] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano, "Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 11, pp. 699–712, 2012, doi: 10.1038/nnano.2012.193.
- [21] S. Ghosh *et al.*, "Cathodoluminescence in single and multiwall WS<sub>2</sub> nanotubes: Evidence for quantum confinement and strain effect," *Appl. Phys. Rev.*, vol. 7, no. 4, p. 41401, Oct. 2020, doi: 10.1063/5.0019913.
- [22] J. Wei, Z. Ma, H. Zeng, Z. Wang, Q. Wei, and P. Peng, "Electronic and optical properties of vacancy-doped WS<sub>2</sub> monolayers," *AIP Adv.*, vol. 2, no. 4, p. 42141, Nov. 2012, doi: 10.1063/1.4768261.
- [23] R. Rahman, D. Samanta, A. Pathak, and T. K. Nath, "Tuning of structural and optical properties with enhanced catalytic activity in chemically synthesized Co-doped MoS<sub>2</sub> nanosheets," *RSC Adv.*, vol. 11, no. 3, pp. 1303–1319, 2021, doi: 10.1039/D0RA08229E.
- [24] R. Tsekov, P. Georgiev, S. Simeonova, and K. Balashev, "Quantifying the blue shift in the light absorption of small gold nanoparticles," *Comptes Rendus L'Academie Bulg. des Sci.*, vol. 70, no. 9, pp. 1237–1246, 2017.
- [25] S. K. Balasubramanian, L. Yang, L. Y. L. Yung, C. N. Ong, W. Y. Ong, and L. E. Yu, "Characterization, purification, and stability of gold nanoparticles," *Biomaterials*, vol. 31, no. 34, pp. 9023–9030, 2010, doi: 10.1016/j.biomaterials.2010.08.012.
- [26] N. T. K. Thanh, N. Maclean, and S. Mahiddine, "Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 15, pp. 7610–7630, Aug. 2014, doi: 10.1021/cr400544s.
- [27] B. Wang, X. Zhong, H. Xu, Y. Zhang, U. Cvelbar, and K. (. Ostrikov, "Structure and Photoluminescence of WO<sub>3-x</sub> Aggregates Tuned by Surfactants," *Micromachines*, vol. 13, no. 12, 2022. doi: 10.3390/mi13122075.
- [28] B. Späth *et al.*, "X-ray photoelectron spectroscopy and tribology studies of annealed fullerene-like WS<sub>2</sub> nanoparticles," *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 245, no. 9, pp. 1779–1784, 2008, doi:

10.1002/pssb.200779531.

- [29] Q. Guang, B. Huang, and X. Li, “Au-Decorated WS<sub>2</sub> Microflakes Based Sensors for Selective Ammonia Detection at Room Temperature,” 2022.
- [30] Y. Zhang *et al.*, “Controlled Growth of High-Quality Monolayer WS<sub>2</sub> Layers on Sapphire and Imaging Its Grain Boundary,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 10, pp. 8963–8971, Oct. 2013, doi: 10.1021/nn403454e.
- [31] S. K. Seol *et al.*, “Effect of citrate on poly(vinyl pyrrolidone)-stabilized gold nanoparticles formed by PVP reduction in microwave (MW) synthesis,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 137, no. 1, pp. 135–139, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.08.057>.

