

DOI: doi.org/10.21009/03.1101.FA11

# STUDI STRUKTUR KRISTAL LAPISAN TIPIS SENG OKSIDA DENGAN DOPING MAGNESIUM (ZNO:MG) 0.08 MOL MENGGUNAKAN TEKNIK PENGHALUSAN RIETVELD

Putri Lidya Sari<sup>1, a)</sup>, Iwan Sugihartono<sup>1, b)</sup>, Setia Budi<sup>2)</sup>, Achmad Ainul Yaqin<sup>3)</sup>

<sup>1</sup>Program Studi Fisika, FMIPA Universitas Negeri Jakarta, Jl. Rawamangun Muka No. 01, Rawamangun 13220, Indonesia

<sup>2</sup>Program Studi Kimia, FMIPA Universitas Negeri Jakarta, Jl. Rawamangun Muka No. 01, Rawamangun 13220, Indonesia

<sup>3</sup>FMIPA Universitas Negeri Jakarta, Jl. Rawamangun Muka No. 01, Rawamangun 13220, Indonesia

Email: <sup>a)</sup>putrilidyasari12@gmail.com, <sup>b)</sup>iwan-sugihartono@unj.ac.id

## Abstrak

Pada penelitian ini telah dilakukan pendeposisian lapisan tipis ZnO tanpa doping dan dengan doping Mg menggunakan teknik teknik *Ultrasonic Spray Pyrolysis* (USP) di atas substrat silikon (Si) pada suhu 450°C dengan frekuensi 1.7 MHz selama 15 menit. *Zinc Acetate Dyhydrate* [Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>] digunakan sebagai prekursor Zn dan Mg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O sebagai prekursor Mg dengan konsentrasi 0.08 mol. Struktur kristal lapisan tipis ZnO tanpa doping dan dengan doping Mg (0.08 mol) dianalisis menggunakan teknik difraksi sinar-x (XRD). Berdasarkan pola XRD terkonfirmasi bahwa struktur kristal dari lapisan tipis ZnO dan ZnO:Mg adalah polikristalin dengan bentuk hexagonal wurtzite. Analisis struktur kristal lebih lanjut pada lapisan tipis ZnO tanpa doping dan dengan doping Mg akan dilakukan menggunakan teknik penghalusan Rietveld agar diperoleh data yang lebih baik.

**Kata-kata kunci:** Lapisan tipis ZnO, Doping Mg, XRD, Teknik Penghalusan Rietveld

## Abstract

This research has been carried out in the form of undoped and Mg-doped ZnO (ZnO:Mg) thin films using Ultrasonic Spray Pyrolysis (USP) technique which has deposited on the silicon (Si) substrate at 450°C with ultrasonic frequency of 1.7 MHz for 15 minutes. Zinc Acetate Dyhydrate [Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>] were used as precursor of Zn and the compound sources of Mg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O were used as precursor of Mg with the composition of 0.08 mol. Crystal structure of undoped and Mg-doped ZnO thin films has been investigated using X-Ray Diffraction (XRD). As a result, acquired from XRD pattern reveals that the growth of undoped and Mg-doped ZnO thin films has polycrystalline with hexagonal wurtzite structure. In addition, the crystal structure of undoped and Mg-doped ZnO thin films would be analyzed meticulously using Rietveld refinement method in order to get appropriate data.

**Keywords:** ZnO Thin Films, Mg dopant, XRD, Rietveld Refinement Method

## PENDAHULUAN

Pada pertengahan abad ke-20, lapisan tipis sebagai salah satu teknologi nanomaterial mengalami perkembangan yang signifikan [1]. Hal tersebut didasari oleh eksistensi lapisan tipis yang berpotensi diaplikasikan di berbagai bidang, seperti perangkat elektronik, optoelektronik, *photodetector*, dan lainnya [2]. Dalam pembuatan lapisan tipis, material semikonduktor jenis logam oksida seperti ZnO sangat populer, sehingga banyak digunakan sebagai material utama lapisan tipis [3]. *Zinc Oxide* (ZnO) merupakan material tipe-n golongan II-VI memiliki karakteristik unik dan menguntungkan, seperti mobilitas elektron tinggi, energi eksitasi sebesar 60 meV, *band gap* sebesar 3.37 eV, transisi yang baik [4], stabilitas dan transparansi yang baik [5], ketersediaan yang berlimpah, *bio-compatibility*, dan mampu dideposisi dengan berbagai macam teknik [6].

Lapisan tipis ZnO pada dasarnya memiliki struktur kristal heksagonal wurtzite tipe polikristalin [7], namun telah banyak peneliti yang membuktikan bahwa dengan dilakukannya pendopingan pada lapisan tipis ZnO akan menghasilkan struktur kristal dengan sifat kristalin yang lebih baik [8]. Pendopingan dapat dilakukan dengan unsur non logam maupun unsur logam, salah satunya logam alkali tanah golongan II A seperti Be, Mg, Cr, Sr, Ba, dan Ra [9]. Diantara unsur tersebut, magnesium (Mg) memiliki parameter yang sesuai untuk dijadikan doping pada lapisan tipis ZnO, hal tersebut dikarenakan unsur Mg memiliki jari-jari ionik sebesar 0.57 Å mendekati jari-jari ionik Zn sebesar 0.60 Å [10], sehingga Mg dapat dengan mudah mensubstitusi atom Zn pada kisi ZnO [9]. *Zinc Acetate Dihydrate* [ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ] digunakan sebagai prekursor Zn dan *Magnesium Acetate Tetrahydrate* [ $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] sebagai prekursor Mg dengan konsentrasi 0.08 mol yang dideposisi menggunakan teknik *Ultrasonic Spray Pyrolysis* (USP). Pada *paper* ini, dilakukan karakterisasi struktur kristal lapisan tipis ZnO dan ZnO:Mg menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) dan dianalisis lebih lanjut dengan metode penghalusan Rietveld (*Rietveld refinement*). Analisis Rietveld merupakan metode pencocokan tak linier antara pola difraksi suatu senyawa yang sudah diketahui dengan kurva pola difraksi terhitung menggunakan metode *least square* [6]. *Output* yang dihasilkan oleh metode Rietveld *refinement* yaitu sifat material yang diteliti dan parameter-parameter yang diperhalus selama pencocokan [11].

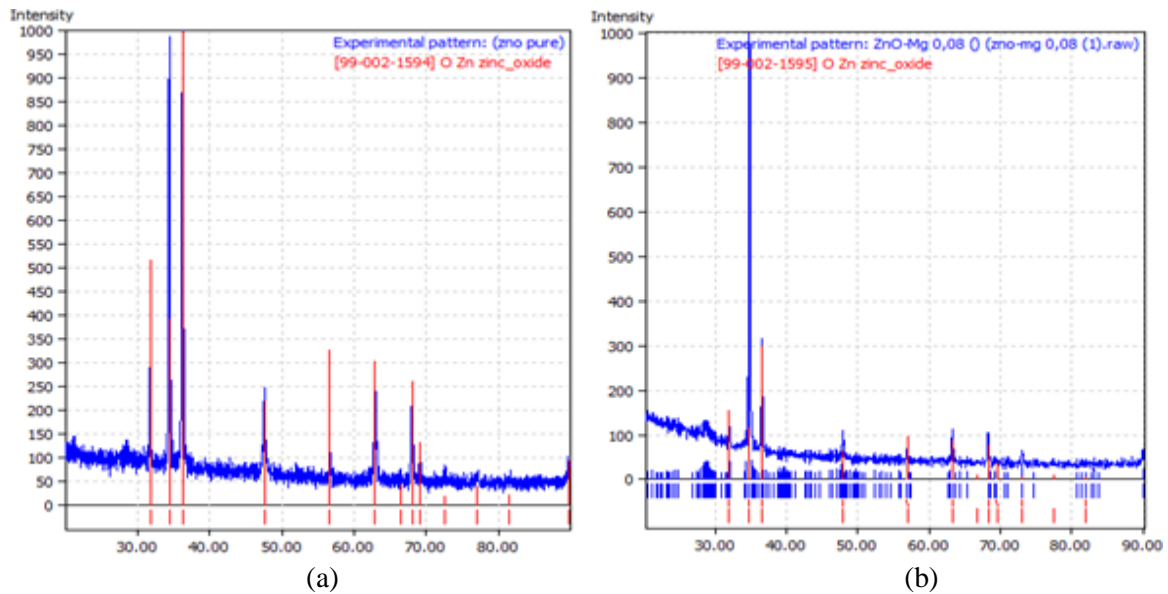
## METODOLOGI

Lapisan tipis ZnO dideposisi di atas substrat silikon dengan konsentrasi doping yang berbeda. Prekursor Zn disiapkan dengan melarutkan 5.488gram *Zinc Acetate Dihydrate* [ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] ke dalam 100 ml air deionisasi. Kemudian prekursor Mg disiapkan dengan melarutkan 5.361gram *Magnesium Acetate Tetrahydrate* [ $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] ke dalam 100 ml air deionisasi. Kemudian agar kedua prekursor menjadi homogen, baik prekursor Zn maupun prekursor Mg digetarkan menggunakan *ultrasonic cleaner*. Setelah itu mencampurkan kedua larutan prekursor dengan konsentrasi doping Mg 0% dan 8% (0.08 mol). Selanjutnya meletakkan substrat silikon yang telah dibersihkan di atas *hot plate* dengan suhu 450°C dan menuangkan larutan prekursor ke dalam alat USP sedikit demi sedikit, sehingga proses deposisi dimulai. Jika sudah terlihat perubahan warna pada permukaan substrat, maka lapisan tipis ZnO dan lapisan tipis ZnO:Mg telah terdeposisi. Untuk mengetahui pola difraksi pada kedua sampel, dilakukan karakterisasi menggunakan *x-ray diffraction* (XRD) pada sudut  $2\theta$  dari 20°-90° dengan panjang gelombang ( $\lambda$ ) sebesar 1.5406 Å. Pola difraksi yang terbentuk dianalisis menggunakan aplikasi BELLA V.2, MATCH, dan GSAS II dengan metode Rietveld *refinement* untuk menganalisis parameter-parameter struktur kristal dari kedua sampel.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian yang telah dilakukan, hasil karakterisasi XRD pada lapisan tipis ZnO tanpa doping dan dengan doping Mg 0.08 mol berupa pola difraksi dengan puncak-puncak tertentu. Pola difraksi dari kedua sampel tersebut dianalisis lebih lanjut secara kualitatif dan kuantitatif. Analisis kualitatif menggunakan aplikasi MATCH! dilakukan untuk mengidentifikasi fasa kristal yang terbentuk pada lapisan tipis ZnO dan lapisan tipis ZnO:Mg. Hasil menunjukkan bahwa kedua sampel terdiri dari satu fasa (*single phase*) yang didominasi oleh O Zn (*Zinc Oxide*) dengan nomor PDF [99-002-1594] untuk

lapisan tipis ZnO tanpa doping dan [99-002-1595] untuk lapisan tipis ZnO:Mg 0.08 mol. Hal tersebut menunjukkan bahwa doping Mg tersbutitisi secara sempurna, terbukti dengan tidak munculnya puncak baru dan fasa senyawa lain pada pola difraksi, ditunjukkan oleh GAMBAR 1, sebagai berikut:



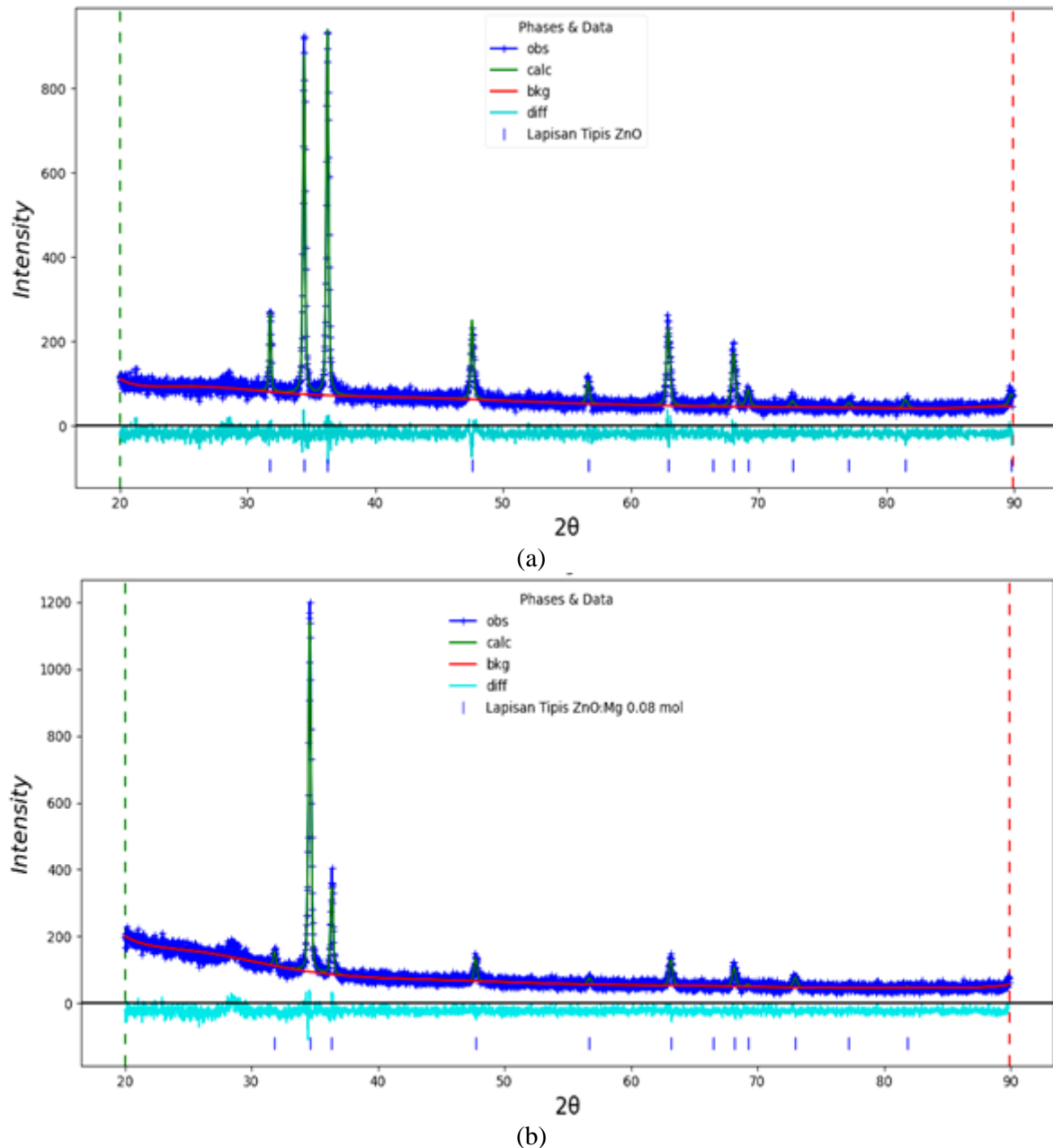
**GAMBAR 1.** Pola difraksi (a) Lapisan tipis ZnO dan (b) Lapisan tipis ZnO:Mg 0.08 mol menggunakan aplikasi MATCH!

Analisis kuantitatif dilakukan menggunakan aplikasi BELLA V.2 dan GSAS II dengan metode *Rietveld refinement* untuk memahami parameter-parameter struktur kristal pada lapisan tipis ZnO dan lapisan tipis ZnO:Mg 0.08 mol. Sebelum dilakukannya analisis rietveld, pola difraksi pada kedua sampel telah dicocokkan dengan data kristalografi yang sesuai sebelumnya, menggunakan aplikasi MATCH. Pada penelitian ini, kedua sampel dicocokkan dengan data COD (*Crystallography Open Database*) dan disimpan dengan format .CIF (*CIF file*). Sementara itu, dengan aplikasi BELLA V.2 data pada masing-masing sampel diubah dari format .UDF menjadi format .RAW dan .PRM untuk dilakukan proses perhitungan menggunakan GSAS II dengan metode *Rietveld refinement*. Berikut merupakan parameter struktur kristal yang dihasilkan setelah dilakukannya *Rietveld refinement*.

**TABEL 1.** Parameter struktur kristal lapisan tipis ZnO dan lapisan tipis ZnO:Mg 0.08 mol

Parameter Struktur Kristal											
Lapisan Tipis ZnO						Lapisan Tipis ZnO:Mg 0.08 mol					
H	K	L	2 Theta (Posisi)	d-hkl	I	H	K	L	2 Theta (Posisi)	d-hkl	I
1	0	0	31.77	2.809	267.1	1	0	0	31.84	2.811	155.9
0	0	2	34.43	2.599	881.4	0	0	2	34.61	2.591	1140
1	0	1	36.27	2.472	937.5	1	0	1	36.36	2.471	346.6
1	0	2	47.58	1.908	250.1	1	0	2	47.72	1.905	136.6
1	1	0	56.65	1.622	106.5	1	1	0	56.71	1.623	75.88
1	0	3	62.93	1.475	233.7	1	0	3	63.15	1.472	130.8
2	0	0	66.45	1.405	52.81	2	0	0	66.51	1.405	69.71
1	1	2	68.03	1.376	173.9	1	1	2	68.15	1.375	107.1
2	0	1	69.17	1.356	87.51	2	0	1	69.24	1.356	57.24
0	0	4	72.67	1.299	60.31	0	0	4	72.99	1.295	78.01
2	0	2	77.07	1.236	55.08	2	0	2	77.18	1.235	48.85
1	0	4	81.51	1.179	63.01	1	0	4	81.82	1.177	50.47
2	0	3	89.77	1.091	76.41						

Berdasarkan tabel tersebut, hasil yang diperoleh menunjukkan nilai intensitas ( $I$ ) terbesar berada pada bidang hkl (002) mengindikasikan bahwa kristal tumbuh, dengan sumbu  $c$  pada struktur heksagonal tegak lurus terhadap permukaan lapisan tipis dan berorientasi pada bidang (002) [9]. Selain itu, terjadinya pergeseran puncak-puncak (posisi) pada lapisan tipis ZnO:Mg 0.08 mol bergeser ke sudut yang lebih besar pada  $2\theta$  jika dibandingkan dengan lapisan tipis ZnO. Hal tersebut disebabkan oleh adanya doping Mg yang menyebabkan terjadinya perubahan *stress* [12]. Parameter selanjutnya yang dihasilkan setelah dilakukannya *refinement* yaitu kurva pola difraksi, sebagai berikut:



**GAMBAR 2.** Kurva pola difraksi hasil *Rietveld refinement* (a) Lapisan tipis ZnO dan (b) Lapisan tipis ZnO:Mg 0.08 mol.

Berdasarkan gambar di atas, dihasilkan kurva dengan *refinement fitting* yang sangat baik, terlihat dari hasil kurva kalkulasi yang sangat sesuai hingga berhimpit dengan kurva observasi setelah dilakukan penghalusan. Selanjutnya, kedua sampel memiliki struktur kristal heksagonal *wurtzite* dengan *space group* P63mc. Selain itu, adapun parameter-parameter struktur kristal yang diperoleh

seperti *crystallite size*, parameter kisi, nilai *goodness of fit* atau *chi-squared* ( $\chi^2$ ) dan *criteria of fit* ( $R_{wp}$ ) seperti yang ditunjukkan pada TABEL 2, sebagai berikut:

TABEL 2. Parameter hasil *refinement* lapisan tipis ZnO dan lapisan tipis ZnO:Mg 0.08 mol

Sampel	FWHM	Crystallite size (nm)	$\rho$ (gr/cm <sup>3</sup> )	Parameter kisi		$\chi^2$	$R_{wp}$
				a (Å)	c (Å)		
Lapisan tipis ZnO	0.2088	23.57	21.52	3.246	5.197	1.170	0.1264
Lapisan tipis ZnO:Mg 0.08 mol	0.2058	23.74	32.08	3.245	5.182	1.140	0.1159

Setelah dilakukan *Rietveld refinement* diperoleh nilai konstanta kisi a dan c lapisan tipis ZnO tanpa doping lebih besar dibanding konstanta kisi pada lapisan tipis ZnO:Mg. Hal tersebut dipengaruhi oleh doping Mg yang memiliki kekuatan tarik (*tensile force*) di sepanjang sumbu c [13]. Selanjutnya nilai *chi-squared* ( $\chi^2$ ) yang diperoleh setelah dilakukan *refinement* yaitu 1.170 untuk lapisan tipis ZnO dan 1.140 untuk lapisan tipis ZnO:Mg 0.08 mol. Hasil tersebut menunjukkan kualitas *fitting* yang baik dan kesesuaian terhadap literatur yang menyatakan bahwa nilai *chi-squared* maksimum yang diperkenankan adalah 1.3 [14]. Selain *chi-squared*, parameter yang menentukan keberhasilan *refinement* ini adalah nilai  $R_{wp}$ . Diperoleh nilai  $R_{wp}$  sebesar 0.1264 untuk lapisan tipis ZnO dan 0.1159 untuk lapisan tipis ZnO:Mg 0.08 mol. Hasil tersebut mengindikasikan bahwa *refinement* yang dilakukan sangat baik, dikarenakan nilai  $R_{wp}$  yang dihasilkan dibawah 20% (atau dibawah 0.2) [15]. Sementara itu parameter lainnya seperti ukuran kristal dihitung menggunakan persamaan *Debye Scherrer* yang dinyatakan pada persamaan (1).

$$D = \frac{0.9 \times \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Dimana D adalah ukuran kristal atau *crystallite size* (nm),  $\lambda$  adalah panjang gelombang sinar-X (1.5406 Å),  $\beta$  adalah Full width at Half Maximum (FWHM), dan  $\theta$  adalah sudut pola difraksi. Terdapat korelasi yang berbanding terbalik antara nilai FWHM dan ukuran kristal, dimana nilai FWHM yang kecil akan menghasilkan ukuran kristal yang besar [16], seperti yang tertera pada TABEL 2, hasil perhitungan menunjukkan bahwa lapisan tipis ZnO:Mg 0.08 mol memiliki ukuran kristal yang lebih besar yaitu 23.7441 nm jika dibandingkan dengan ukuran kristal lapisan tipis ZnO tanpa doping.

## SIMPULAN

Berdasarkan penelitian di atas, lapisan tipis ZnO dan lapisan tipis ZnO:Mg 0.08 mol memiliki struktur kristal heksagonal *wurtzite* dengan *space group* P63mc dan terdiri dari *single phase* yang didominasi oleh ZnO (*zinc oxide*). Hal tersebut mengindikasikan bahwa doping Mg mensubstitusi kisi ZnO dengan baik. Kurva pola difraksi hasil *Rietveld refinement* menunjukkan hasil *fitting* yang sangat baik, dengan diperolehnya nilai *goodness of fit* atau *chi-squared* ( $\chi^2$ ) dibawah 1.3 dan nilai *criteria of fit* ( $R_{wp}$ ) berkisar 0.1 untuk kedua sampel. Selain itu, ukuran kristal memiliki korelasi yang berbanding terbalik dengan FWHM, seperti yang ditunjukkan oleh lapisan tipis ZnO:Mg 0.08 mol memiliki nilai FWHM yang kecil namun ukuran kristal yang lebih besar jika dibandingkan dengan lapisan tipis ZnO tanpa doping, sebesar 23.74 nm. Hasil yang diperoleh dari proses *Rietveld refinement* secara keseluruhan sesuai dengan literatur.

## UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terima kasih disampaikan kepada hibah penelitian unggulan Universitas Negeri Jakarta no. 34/KOMP-UNJ/LPPM/V/2020 atas dukungan dana penelitian dan kepada dosen pembimbing yang telah membimbing dalam penyusunan jurnal ini. Semoga jurnal ini dapat memberikan manfaat dan menginspirasi para pembaca. Mohon maaf apabila terdapat kekurangan dan kesalahan pada penulisan jurnal ini.

## REFERENSI

- [1] A. El Hamidi *et al.*, "The effect of electronegativity on optical properties of Mg," *International Journal for Light and Electron Optics*, vol. 241, pp. 1-9, 2021.
- [2] V. Devi *et al.*, "Structural and optical properties of Cd and Mg doped zinc oxide thin films deposited by pulsed laser deposition," in *International Conference on Recent Trends in Physics*, 2014.
- [3] M. Nemiwal, T. C. Zhang, D. Kumar, "Recent progress in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> and ZnO based photocatalysts for dye degradation: Strategies to improve photocatalytic activity," *Science of the Total Environment*, vol. 767, p. 144896, 2021.
- [4] I. Sugihartono *et al.*, "The effect of Al Element on Electrochemical Impedance of ZnO Thin Films," in *The 4th International Conference on Applied Physics and Materials Application*, 2020.
- [5] A. Vanaja, K. Srinivasa Rao, "Effect of Co Doping on Structural and Optical Properties of Zinc Oxide Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Method," *Advances in Nanoparticles*, pp. 83-89, 2016.
- [6] M. Salah *et al.*, "Rietveld refinement of X ray diffraction, impedance spectroscopy and dielectric relaxation of Li doped ZnO sprayed thin films," in *Applied Physics A Materials Science and Processing*, 2019.
- [7] N. Guermat *et al.*, "Investigation of structural, morphological, optical and electrical properties of Co/Ni co-doped ZnO thin films," *Journal of Molecular Structure*, pp. 1-7, 2021.
- [8] M. Rouchdi *et al.*, "Synthesis and Characteristics of Mg doped ZnO Thin Films: Experimental and ab-initio Study," *Result in Physics*, vol. 7, pp. 620-627, 2017.
- [9] Md Nasrul Haque, Mia *et al.*, "Influence of Mg content on tailoring optical bandgap of Mg-doped ZnO thin film prepared by sol-gel method," *Results in Physics*, vol. 7, pp. 2683-2691, 2017.
- [10] N. H. Hasyim *et al.*, "Properties of undoped ZnO and Mg doped ZnO thin films by sol-gel method for optoelectronic applications," *Australian Ceramic Society*, vol. 53, no. 2, pp. 421-431, 2017.
- [11] X. Wang, H. Wang, "Structural Analysis of Interstratified Illite-Smectite by the Rietveld Method," *Crystals*, vol. 11, no. 3, p. 244, 2021.
- [12] M. Shkir *et al.*, "Investigation on structural, linear, nonlinear and optical limiting properties of sol-gel derived nanocrystalline Mg doped ZnO thin films for optoelectronic applications," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1173, pp. 375-384, 2018.
- [13] A. F. A. Naim, A. Solieman, E. R. Shaaban, "Correlation between structural, optical, and electrical properties of sol-gel-derived ZnO thin films," *Journal of Ovonic Research*, vol. 18, no. 3, pp. 373-388, 2022.
- [14] Yunasfi *et al.*, "Analisis dan Karakterisasi Zn<sub>x</sub>Fe<sub>(3-x)</sub>O<sub>4</sub> Sebagai Penyerap Gelombang Mikro pada Peralatan Telekomunikasi," *Indonesian Journal of Nuclear and Science Technology*, vol. 19, no. 2, pp. 53-60, 2018.
- [15] A. Mukminin, "Quantitative Phase and Crystal Parameters Analyses Of Golden Apple Snail Shell Ash (*Pomacea canaliculata*) Results Of High Temperature Calcination Using Rietveld Methode," *Jurnal Chemurgy*, vol. 2, no. 2, pp. 15-19, 2018.
- [16] B. Astuti *et al.*, "Structure, morphology, and optical properties of ZnO:Mg thin film prepared by sol-gel spin coating method," *Jurnal Ilmiah Pendidikan Fisika Al-BiRuNi*, vol. 10, no. 2, pp. 241-250, 2021.