

DOI: doi.org/10.21009/03.1101.FA16

STUDI STRUKTUR KRISTAL LAPISAN TIPIS SENG OKSIDA DOPING MAGNESIUM 0.01 MOL MENGUNAKAN TEKNIK PENGHALUSAN RIETVELD

Febyana Nur Aliffah^{1,a)}, Iwan Sugihartono^{1,b)}, Isnaeni²⁾, Achmad Ainul Yaqin³⁾

¹Program Studi Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Jakarta. Jakarta 13220, Indonesia.

²Badan Riset dan Inovasi Nasional, Jalan M.H. Thamrin, Jakarta Pusat. Jakarta 10340, Indonesia

³Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Jakarta. Jakarta 13220, Indonesia

Email: ^{a)}febyananuraliffah_1306618037@mhs.unj.ac.id, ^{b)}iwan-sugihartono@unj.ac.id

Abstrak

Penelitian lapisan tipis ZnO tanpa doping dan dengan menggunakan doping Mg 0.01 mol telah berhasil dideposisi di atas substrat Silikon (Si) pada suhu 450°C. Pendeposisian lapisan tipis ZnO dilakukan dengan metode Ultrasonic Spray Pyrolysis (USP) pada frekuensi 1.7MHz selama 15 menit. Karakterisasi struktur kristal lapisan tipis ZnO tanpa doping dan dengan doping Mg diteliti menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD). Mengacu pada pola XRD, terkonfirmasi bahwa semua lapisan tipis terkristalisasi dengan baik dalam struktur polikristal *hexagonal wurtzite*. Tidak terdeteksinya fase tambahan seperti fase pengotor mengindikasikan bahwa ion Mg berhasil mensubstitusikan dan menempati kisi ZnO. Pengukuran XRD mengindikasikan terjadinya kenaikan ukuran kristal pada lapisan tipis ZnO setelah ditambahkan doping Mg. Analisis struktur kristal secara detail akan dilakukan menggunakan teknik penghalusan Rietveld agar diperoleh data yang lebih presisi.

Kata-kata kunci: lapisan tipis ZnO, doping Mg, USP, teknik penghalusan Rietveld, struktur kristal

Abstract

The study of undoped and 0.01 mol Mg-doped ZnO thin films have been successfully deposited on silicon (Si) substrate at 450°C. The deposition of ZnO thin films was carried out using the Ultrasonic Spray Pyrolysis (USP) method at 1.7MHz for 15 minutes. The crystal structure characterization of the undoped and Mg doped ZnO thin films were examined by X-Ray Diffraction (XRD). According to x-ray diffraction patterns, it confirms that all grown films were well crystallized in polycrystalline hexagonal wurtzite structure. The absence of other additional peaks related to impurities phases confirmed that Mg ion can successfully substitute and occupy the site of ZnO. The XRD measurements indicated that Mg doping increases the crystalline size of ZnO thin films. Furthermore, the crystal structure of the undoped and Mg doped ZnO thin films would be analyzed intimately using the Rietveld refinement in order to obtain more precise data.

Keywords: ZnO thin films, Mg doped, USP, Rietveld refinement, crystal structure

PENDAHULUAN

Dalam beberapa tahun terakhir, penelitian teknologi lapisan tipis telah menjadi salah satu topik yang sangat gencar untuk dikembangkan [1]. Hal tersebut terlihat dari eksistensi pengaplikasian lapisan tipis yang telah menjangkau berbagai sektor mulai dari pelapis sederhana hingga aplikasi yang lebih kompleks seperti mikroelektronika, sel surya, dan lain-lain [2]. Lapisan tipis merupakan lapisan hasil pembentukan dari proses kondensasi ion atau molekul atau atom suatu material yang memiliki ketebalan kurang dari satu mikron (10^{-6}) [3]. Berbiaya rendah dan mampu menghasilkan performa yang tinggi menjadi faktor utama dalam pemilihan material pembentuk lapisan tipis [4]. Diantara penelitian-penelitian yang telah dilakukan, ZnO muncul menjadi kandidat yang atraktif dan menjanjikan karena keunikan sifat kimia dan fisiknya, tidak toksik, serta melimpah di alam membuat harga ZnO menjadi terjangkau [4], [5].

ZnO adalah semikonduktor logam oksida tipe-n dari golongan II-VI dengan pita energi yang lebar (3.3 eV) dan energi ikat elektron yang relatif tinggi (60 meV) dalam suhu ruang [6]. ZnO juga memiliki stabilitas termal, kimia dan mekanik yang tinggi, potensial redoks yang tinggi, serta tahan terhadap radiasi pada suhu kamar. Kemudahan dalam mengimplementasikan doping membuat ZnO diteliti dengan berbagai unsur dopan [4]. Penambahan dopan dengan unsur yang tepat mampu meningkatkan dan mengontrol sifat struktural, listrik dan optik dari partikel ZnO [7]. Dalam pemilihan unsur dopan, jari-jari unsur perlu dipertimbangkan karena unsur dopan dengan jari-jari yang sama akan menghasilkan material dengan distorsi kisi yang sedikit [6]. Doping menggunakan ion logam merupakan cara yang paling efektif dalam meningkatkan sifat ZnO karena mampu memodifikasi morfologi permukaan [8], mempengaruhi posisi pita konduksi, dan meningkatkan kinerja fotovoltaik dari ZnO [9]. Diantara logam yang ada, Magnesium (Mg) dianggap menjadi pilihan yang tepat karena memiliki jari-jari ionik Mg^{2+} (0.057 nm) yang mendekati jari-jari ionik Zn^{2+} (0.06 nm) sehingga mudah untuk menggantikan ion Zn dalam kisi [6] dan diprediksi tidak akan menghasilkan distorsi kisi yang signifikan [10].

Tidak hanya penambahan doping, teknik deposisi juga memainkan peran penting dalam mengontrol morfologi permukaan, sifat struktural dan optik dari lapisan tipis [8]. Sejumlah metode telah digunakan untuk mendeposisikan lapisan tipis ZnO seperti *molecular beam epitaxy* (MBE), *metal organic chemical vapor deposition* (MOCVD), *r.f magnetron sputtering*, *atomic layer deposition* (ALD), *pulsed laser deposition* (PLD), *electron beam evaporation*, *solgel*, *spray pyrolysis*, dan lain-lain [6]. Diantara metode-metode tersebut, *spray pyrolysis* menawarkan beberapa keunggulan seperti sederhana, terjangkau dan memiliki kemampuan mendeposisikan area permukaan yang luas.

Dalam mempelajari karakteristik suatu material, dalam hal ini lapisan tipis ZnO, difraktogram sinar-X (XRD) menjadi upaya awal yang penting untuk dilakukan. Hugo Rietveld memperkenalkan metode analisis kuantitatif lanjutan yang dikenal dengan teknik penghalusan Rietveld (*Rietveld Refinement*) [11]. Teknik penghalusan Rietveld merupakan metode pencocokan antara kurva teoritis (kalkulasi) dengan kurva eksperimen melalui metode kuadrat terkecil (least square) yang dilakukan secara berulang (iterasi) hingga didapatkan kesesuaian antara kedua kurva secara keseluruhan [12].

Berdasarkan atas tinjauan sebelumnya, penelitian ini bertujuan untuk menganalisis pengaruh dopan Mg terhadap stuktur kristal lapisan tipis ZnO menggunakan teknik penghalusan Rietveld untuk mendapatkan informasi kristal yang lebih detail yang selanjutnya dibandingkan dengan lapisan tipis ZnO tanpa doping. Lapisan tipis ZnO baik yang menggunakan doping Mg maupun tanpa doping ditumbuhkan dengan menggunakan metode *Ultrasonic Spray Pyrolysis* dengan frekuensi 1.7MHz selama 15 menit.

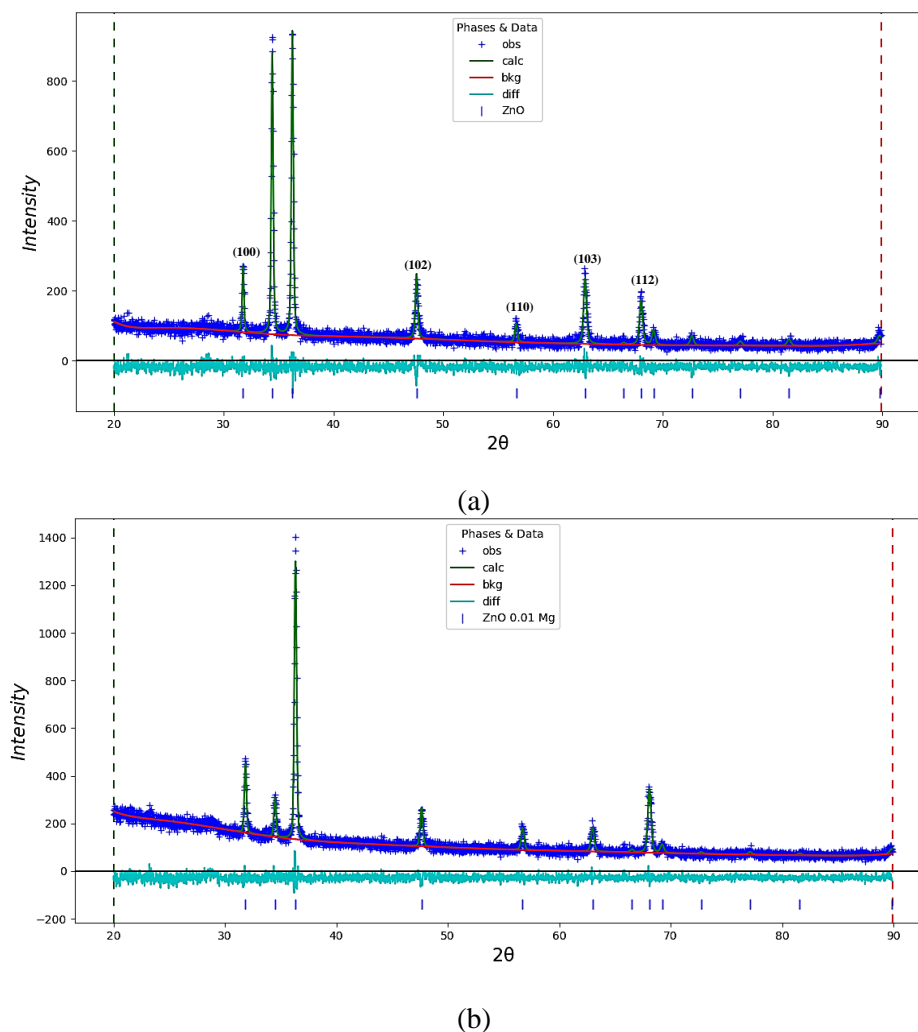
METODOLOGI

Lapisan tipis ZnO dan lapisan tipis ZnO:Mg dideposisi di atas substrat Silikon (Si) menggunakan metode *ultrasonic spray pyrolysis*. Sebelum dilakukannya deposisi, kedua substrat dibersihkan secara ultrasonik dengan air deionisasi selama 5 menit. Seng asetat dihidrat [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$] dan Magnesium asetat tetrahidrat [$Mg(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$] masing-masing digunakan sebagai bahan prekursor inang (Zn) dan reagen prekursor dopan (Mg). Larutan prekursor Zn dibuat dengan melarutkan [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$] dalam air deionisasi yang kemudian digetarkan dengan *ultrasonic cleaner*

selama 15 menit hingga larutan menjadi homogen. Dalam penelitian ini, konsentrasi Mg dibuat sebesar 0.01 mol dengan melarutkan seng asetat dihidrat dan magnesium asetat tetrahidrat menggunakan air deionisasi dalam gelas kimia secara terpisah. Larutan prekursor Mg kemudian ditambahkan ke dalam larutan prekursor Zn yang selanjutnya digetarkan dengan *ultrasonic cleaner* selama 15 menit hingga larutan homogen. Aerosol larutan prekursor dihasilkan oleh *ultrasonic nebulizer* dengan frekuensi konstan sebesar 1,7 MHz disemprotkan selama 15 menit pada substrat Si yang telah dipanaskan pada suhu 450°C. Kristalinitas dan orientasi dari lapisan tipis ZnO diteliti menggunakan *X-ray diffraction spectroscopy* yang selanjutnya diolah menggunakan teknik penghalusan Rietveld dengan 4 software yang berbeda, yakni *Bella*, *Match!*, *GSAS II* dan *Vesta* untuk memperoleh kesesuaian antara data perhitungan dan data observasi dan informasi kristal yang lebih detail.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Lapisan tipis ZnO dan lapisan tipis ZnO:Mg 0.01 mol berhasil dideposisi diatas substrat Si dengan metode *ultrasonic spray pyrolysis*. Analisis difraktogram sinar-X (XRD) dilakukan untuk meneliti struktur kristal yang berbeda dari lapisan tipis ZnO yang didoping Mg dan tanpa doping. Pengujian XRD dilakukan dari 20° hingga 90° pada posisi 2θ menggunakan sinar CuKα dengan panjang gelombang sebesar 1.5418 Å. Gambar 1 menunjukkan kurva hasil uji XRD dari lapisan tipis ZnO dan lapisan tipis ZnO:Mg 0.01 mol yang telah diolah dan disempurnakan dengan teknik penghalusan Rietveld.



GAMBAR 1. Kurva XRD hasil teknik penghalusan Rietveld dari (a) lapisan tipis ZnO dan (b) Lapisan tipis ZnO doping Mg 0.01 mol.

Pola-pola XRD yang ditampilkan pada GAMBAR 1 terlihat terdapat 7 puncak utama, yakni (100), (002), (101), (102), (110), (103), dan (112). Namun setelah dilakukan pengolahan menggunakan teknik penghalusan Rietveld ternyata diperoleh bahwa kedua sampel memiliki 13 puncak difraksi yang sesuai dengan orientasi kristalografi (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202), (104), dan (201) yang mengacu pada data *Crystallography Open Database* (COD) No. 99-002-1594. Pola-pola tersebut mengkonfirmasi bahwa semua lapisan tipis ZnO merupakan polikristalin dengan struktur heksagonal *wurtzite* pada *space group* P63mc. Dari semua puncak yang terdeteksi puncak (101) memiliki intensitas tertinggi dan mengalami peningkatan setelah ditambahkan doping Mg pada lapisan tipis ZnO. Peningkatan intensitas puncak (101) bersamaan dengan menurunnya besar *full-width-half-maximum* (FWHM). Penambahan Mg menyebabkan pergeseran sudut difraksi ke arah yang lebih tinggi. Pergeseran posisi puncak menunjukkan bahwa atom Mg mensubstitusi dan menempati situs kisi ZnO. Hal tersebut berkorelasi dengan tidak terdeteksinya fase tambahan yang terkait dengan fase pengotor seperti Mg, Zn, atau Mg₂O₃ dalam pola-pola XRD lapisan tipis ZnO setelah ditambahkan doping Mg [4].

TABEL 1. Puncak- puncak difraktogram sinar-X (XRD) yang telah dikalkulasi menggunakan Penghalusan Rietveld

ZnO						ZnO: 0.01 Mg					
h	k	l	dhkl	2θ	Intensitas	h	k	l	dhkl	2θ	Intensitas
1	0	0	2.810	31.77	278.4	1	0	0	2.840	31.84	449.9
0	0	2	2.599	34.43	931.8	0	0	2	2.598	34.50	311.1
1	0	1	2.472	36.27	938.5	1	0	1	2.471	36.33	1300
1	0	2	1.971	47.58	251.3	1	0	2	1.907	47.64	266.3
1	1	0	1.622	56.65	126.9	1	1	0	1.614	56.71	202.1
1	0	3	1.475	62.93	271.7	1	0	3	1.474	62.99	182.1
2	0	0	1.405	66.45	53.24	2	0	0	1.404	66.52	92.42
1	1	2	1.376	68.13	203.8	1	1	2	1.376	68.09	346.5
2	0	1	1.356	69.18	87.15	2	0	1	1.356	69.24	114.2
0	0	4	1.299	72.67	60.25	0	0	4	1.299	72.73	81.02
2	0	2	1.236	77.07	55.75	2	0	2	1.235	77.13	81.02
1	0	4	1.179	81.51	63.21	1	0	4	1.179	81.58	75.47
2	0	3	1.091	89.77	76.25	2	0	3	1.091	89.84	94.54

Pengukuran ukuran kristal pada lapisan tipis ZnO dan lapisan tipis Mg:ZnO juga dilakukan dengan menggunakan persamaan Debye Scherrer sebagai berikut:

$$D = \frac{0.94 \lambda}{\beta \cos \theta} \tag{1}$$

Dimana *D* adalah ukuran kristal, λ (=1.5418 Å) adalah panjang gelombang sumber sinar-x, yakni CuK α , β adalah lebar puncak difraksi yang diukur sebagai *full-width-half-maximum* (FWHM), dan θ adalah sudut difraksi bragg dari puncak XRD. Dapat dilihat pada TABEL 2, ukuran kristal mengalami peningkatan yang disebabkan dengan menurunnya besar FWHM setelah ditambakkannya doping Mg. Penambahan dopan Mg pada lapisan tipis ZnO juga mempengaruhi besar parameter kisi *a* dan *c* yang mengindikasikan bahwa ionik Mg²⁺ (0.057 nm) dengan jari-jari ionik yang lebih kecil dari jari-jari ionik Zn²⁺ (0.06 nm) tersubstitusi dengan baik ke dalam kisi ZnO [13].

TABEL 2. Parameter struktur dari lapisan tipis ZnO

Komposisi	X ²	R _{wp} (%)	a (Å)	c (Å)	ρ (g/cm ³)	FWHM	D ₍₁₀₁₎ (nm)
ZnO	1.170	9.580	3.246	5.197	21.52	0.2088	23.57
ZnO: 0.01 Mg	1.130	12.64	3.243	5.195	19.92	0.1996	24.11

Pola difraksi hasil penghalusan Rietveld kedua sampel memperlihatkan kesesuaian antara puncak kalkulasi garis hijau dengan puncak data XRD hasil eksperimen yang ditandai dengan tanda positif (+) yang saling berhimpitan. Asumsi kesesuaian nilai penghalusan Rietveld didasarkan pada besar *chi square goodness fit* (X^2) dan *weight profile R-factor* (R_{wp}). Data difraksi sinar-x suatu material dinyatakan akurat apabila memiliki nilai *chi square goodness fit* (X^2) dibawah 1.3 [14] dan *weight profile R-factor* (R_{wp}) dibawah 20% [12]. Teramati pada Tabel 2, kedua sampel baik lapisan tipis ZnO dan lapisan tipis ZnO:Mg 0.01 mol menghasilkan nilai *chi square goodness fit* (X^2), masing-masing dibawah 1.3, yakni sebesar 1.170 dan 1.130 dan nilai *weight profile R-factor* (R_{wp}) sebesar 9.580% dan 12.67% yang mengindikasikan bahwa data observasi dengan data kalkulasi menunjukkan kecocokan sehingga dapat dipastikan bahwa sampel lapisan tipis yang terdeposisi memiliki fase tunggal ZnO baik yang tanpa maupun yang menggunakan doping Mg.

SIMPULAN

Lapisan tipis ZnO dan lapisan tipis ZnO: Mg 0.01 mol berhasil dideposisi di atas substrat Si menggunakan metode *ultrasonic spray pyrolysis*. Pola-pola difraktogram sinar-x pada lapisan tipis ZnO dan lapisan tipis ZnO: Mg 0.01 mol masing-masing menampilkan 13 puncak. Tidak terbentuknya fase pengotor dan menurunnya besar parameter kisi a dan c membuktikan bahwa Mg berhasil mengganti dan menempati kisi ZnO. Penambahan doping Mg pada lapisan tipis ZnO menunjukkan adanya peningkatan ukuran kristal yang ditandai dengan menurunnya besar FWHM. Teknik penghalusan Rietveld memberikan analisis lebih detail terhadap struktur kristal lapisan tipis ZnO dan lapisan tipis ZnO:Mg 0.01 mol. Hal tersebut terlihat dari seluruh data menunjukkan kesesuaian yang baik antara data intensitas puncak kalkulasi dan data XRD hasil observasi yang ditandai dengan kurva kalkulasi dan observasi yang saling berhimpitan. Besar nilai *chi square goodness fit* (X^2) yakni sebesar 1.130 dan 1.170 dan *weight profile R-factor* (R_{wp}) sebesar 9.580% dan 12.67% pada lapisan tipis ZnO dan lapisan tipis ZnO:Mg 0.01 mol juga menunjukkan adanya kecocokan antara data observasi dengan data kalkulasi yang dipastikan bahwa sampel lapisan tipis yang terdeposisi memiliki fase tunggal ZnO baik yang terdoping Mg maupun tanpa doping.

UCAPAN TERIMAKASIH

Terima kasih penulis ucapkan atas dukungan dana penelitian dari hibah penelitian unggulan Universitas Negeri Jakarta no. 34/KOMP-UNJ/LPPM/V/2020. Dan ucapan terima kasih kepada dosen pembimbing yang telah membantu dan memberikan kritik serta saran yang membangun terkait penelitian dan penulisan jurnal ini.

REFERENSI

- [1] E. N. Irawan *et al.*, "Penggunaan Metode DC Magnetron Sputtering dalam Pembuatan Lapisan Tipis Tipe N (AZO Sebagai Modul Termoelektrik)," *Jurnal Sains dan Seni*, vol. 8, no. 1, 2019.
- [2] W. Lestari, "Preparasi dan Karakterisasi Lapisan Tipis Sn (S0.5 Te0.5) dengan Teknik Evaporasi Vakum," Universitas Negeri Yogyakarta, Yogyakarta, 2016.
- [3] H. Sutanto, S. Wibowo, "Semikonduktor Fotokatalis Seng Oksida Dan Titania (Sintesis, Deposisi, Dan Aplikasi)," Semarang: Telescope, 2015.
- [4] R. Kara, L. Mentar, A. Azizi, "Synthesis and characterization of Mg-doped ZnO Synthesis and characterization of Mg-doped ZnO substrates for optoelectronic applications," *The Royal Society of Chemistry*, vol. 10, pp. 40467-40479, 2020.
- [5] S. Rajeh *et al.*, "Structural, morphological, optical and opto-thermal properties of Ni-doped ZnO thin films using spray pyrolysis chemical technique," *Bulletin of Material Science*, vol. 39, no. 1, pp. 177-186, 2016.
- [6] M. N. Mia *et al.*, "Influence of Mg content on tailoring optical bandgap of Mg-doped ZnO thin film prepared by sol-gel method," *Result in Physics*, vol. 7, pp. 2683-2691, 2017.

- [7] N. H. Hasyim *et al.*, "Properties of undoped ZnO and Mg doped ZnO thin films by sol-gel method for optoelectronic applications," *Journal of Australian Ceramic Society*, vol. 53, no. 2, 2017.
- [8] M. R. Islam, M. G. Azam, "Enhanced photocatalytic activity of Mg-doped ZnO thin films prepared by sol-gel method," *Surface Engineering*, pp. 1-9, 2020.
- [9] A. Ringleb *et al.*, "Influence of Mg-doping on the characteristics of ZnO photoanodes in dye-sensitized solar cells," *Royal Society of Chemistry*, vol. 23, pp. 8393-8404, 2021.
- [10] F. Baig *et al.*, "A comparative analysis for effects of solvents on optical properties of Mg doped ZnO thin films for optoelectronic applications," *Optik*, vol. 208, 2020.
- [11] A. Mukminin, "Analisis kuantitatif fasa dan parameter kristal abu cangkang keong mas (*Pomacea canaliculata* L) hasil kalsinasi suhu tinggi menggunakan metode Rietveld," *Jurnal Chemurgy*, vol. 2, no. 2, pp. 15-19, 2018.
- [12] P. Christianto, H. Purwaningsih, "Analisa Rietveld terhadap Transformasi Fasa ($\alpha \rightarrow \beta$) pada Solid Solution Ti-3 at % Al pada Proses Mechanical Alloying dengan Variasi Milling Time," *Jurnal Teknik Pomits*, vol. 2, no. 1, 2013.
- [13] F. Hussain *et al.*, "An insight of Mg doped ZnO thin films: A comparative experimental and first-principle investigations," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 115, 2020.
- [14] Yunasfi *et al.*, "Analisis dan Karakterisasi $Zn_xFe_{(3-x)}O_4$ Sebagai Penyerap Gelombang Mikro Pada Penelitian Peralatan Telekomunikasi," *Jurnal Sains dan Teknologi Nuklir Indonesia*, vol. 19, no. 2, pp. 53-60, 2018.