

DOI: doi.org/10.21009/03.1101.FA17

# STUDI STRUKTUR KRISTAL LAPISAN TIPIS SENG OKSIDA YANG DIDOPING MAGNESIUM (ZNO:MG) 0.04 MOL MENGGUNAKAN RIETVELD REFINEMENT

Annisa Nurul Aini<sup>1,a)</sup>, Iwan Sugihartono<sup>1,b)</sup>, Isnaeni<sup>2)</sup>, Achmad Ainul Yaqin<sup>3)</sup>

<sup>1</sup>Program Studi Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Jakarta, Jalan Rawamangun Muka, Jakarta Timur, DKI Jakarta, 13220, Indonesia

<sup>2</sup>Badan Riset dan Inovasi Nasional Republik Indonesia, Jalan M.H. Thamrin, Jakarta Pusat, DKI Jakarta, 10340, Indonesia

<sup>3</sup>Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Jakarta, Jalan Rawamangun Muka, Jakarta Timur, DKI Jakarta, 13220, Indonesia

Email: <sup>a)</sup>annisanurulaini\_1306618004@mhs.unj.ac.id, <sup>b)</sup>iwan-sugihartono@unj.ac.id

## Abstrak

Pada penelitian ini telah dilakukan pendeposisian lapisan tipis ZnO menggunakan doping Mg 0.04 mol di atas substrat silikon (Si) pada suhu 450°C. Pendeposisian lapisan tipis ZnO dilakukan dengan metode *ultrasonic spray pyrolysis* pada frekuensi 1.7MHz selama 15 menit. Karakterisasi struktur kristal dilakukan menggunakan *X-Ray Diffractometer*. Pengaruh Mg 0.04 mol dianalisis dengan membandingkan sampel pada lapisan tipis ZnO tanpa doping. Berdasarkan pada pola difraksi sinar-x (XRD), terkonfirmasi bahwa lapisan tipis ZnO tanpa doping (*undoped*) dan doping Mg memiliki struktur polikristal *hexagonal wurtzite*. Hasil XRD menunjukkan bahwa sampel memiliki *preferential orientation* sepanjang sumbu-c dengan doping Mg. Hasil XRD juga menunjukkan bahwa semua sampel lapisan tipis baik tanpa doping maupun yang didoping Mg menunjukkan bahwa (002) merupakan puncak yang lebih kuat dari puncak yang lain. Oleh karena itu, ion Mg berhasil menempati *lattice site*. Analisis struktur kristal lebih lanjut telah dilakukan dengan menggunakan teknik penghalusan Rietveld secara sistematis dan komprehensif.

**Kata-kata kunci:** Lapisan Tipis ZnO, Doping Mg, Penghalusan Rietveld, USP, Struktur Kristal

## Abstract

In this study, 0.04 mol Mg doped ZnO thin film has been deposited by using ultrasonic spray pyrolysis method at 1.7MHz for 15 minutes on Si substrate at 450°C. The crystal structure characterization was investigated using X-Ray Diffractometer. The effect of 0.04 mol Mg doped ZnO thin film was analyzed by comparison with the undoped ZnO thin film. The XRD results confirmed that the Mg doped ZnO and undoped ZnO thin films were well polycrystalline with hexagonal wurtzite structure. XRD results show that the sample has a preferential orientation along the c-axis with Mg doping. XRD results also showed that ZnO thin film and Mg doped ZnO thin film indicated that (002) was a stronger peak than the other peaks. Therefore, Mg ions have successfully occupied the lattice site. In addition, the crystal structure was carried out using the Rietveld refinement systematically and comprehensively.

**Keywords:** ZnO Thin Films, Mg Doped, Rietveld Refinement, USP, Crystal Structure

## PENDAHULUAN

ZnO merupakan material semikonduktor dengan lebar celah pita langsung sebesar 3.37 eV, energi ikat eksiton yang besar sebesar 60 meV pada suhu kamar [1], tidak beracun, dan stabilitas [2]. ZnO sebagai semikonduktor tipe-n celah pita langsung II–VI memiliki banyak keunggulan dalam aplikasi optik dan doping dengan elemen tipe-p dan tipe-n merupakan teknik yang populer untuk mengembangkan dan memperbaiki sifat ekstrinsiknya [3].

Kemampuan ZnO sebagai semikonduktor dapat ditingkatkan dengan dilakukannya modifikasi terhadap material ZnO tersebut [4]. ZnO dapat disubstitusikan dengan elemen doping seperti alkali, transisi, dan tanah jarang untuk meningkatkan struktur kristal [5] dan celah pitanya. Lapisan tipis ZnO yang didoping Mg digunakan dalam banyak aplikasi dikarenakan jari-jari ion  $Mg^{2+}$  (0.57 Å), yang memiliki jari-jari hampir sama dengan jari-jari ion  $Zn^{2+}$  (0.60 Å), menjadikan Mg sebagai dopan yang cocok untuk menggantikan atom Zn dalam kisi [6] sehingga dapat dengan mudah dikontrol pada berbagai suhu karena jari-jari ion  $Mg^{2+}$  dan  $Zn^{2+}$  mirip [7].

Metode *Rietveld* merupakan suatu metode pencocokan antara kurva teoritis yaitu database kristalografi yang dipilih dari data (ICSD database) dengan kurva eksperimen (observasi) hingga kedua kurva memiliki kesesuaian seluruhnya [8]. Metode *Rietveld* adalah metode penghalusan data (*refinement*) yang bertujuan untuk keperluan karakterisasi material kristal [9].

*Ultrasonic spray pyrolysis* (USP) merupakan teknik penumbuhan pada lapisan tipis yang memiliki keunggulan diantaranya adalah teknik sederhana, biaya yang rendah untuk fabrikasi lapisan tipis [10], mudah digunakan, aman dan dapat diimplementasikan di laboratorium standar [11].

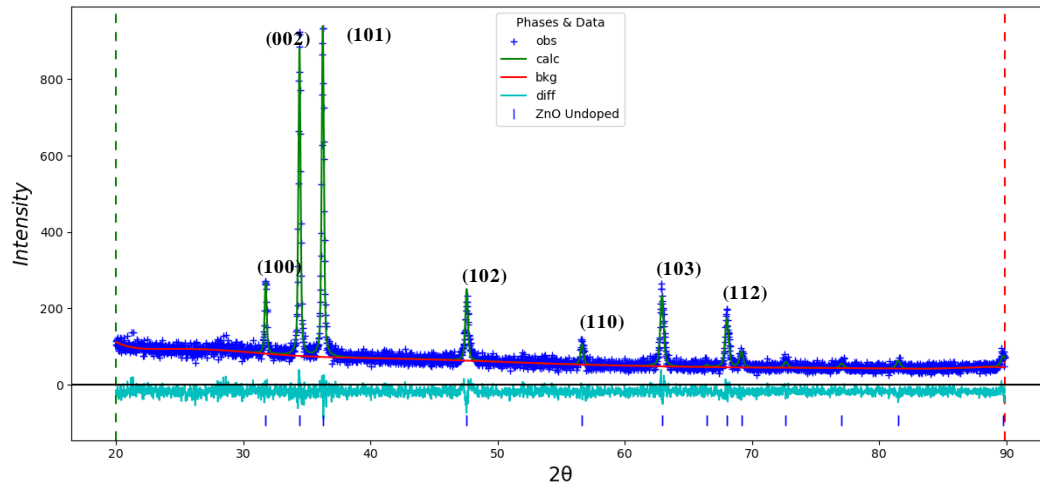
Oleh karena itu, maka perlu dilakukan penelitian untuk memodifikasi penumbuhan lapisan tipis ZnO dengan cara didoping menggunakan magnesium (ZnO:Mg). Penelitian ini dimaksudkan untuk mengetahui struktur kristal lapisan tipis ZnO:Mg dengan melakukan analisis yang melibatkan *refinement* seluruh faktor yang memengaruhi pola dan intensitas difraksi sampel agar diperoleh model struktur kristal secara komprehensif.

## METODOLOGI

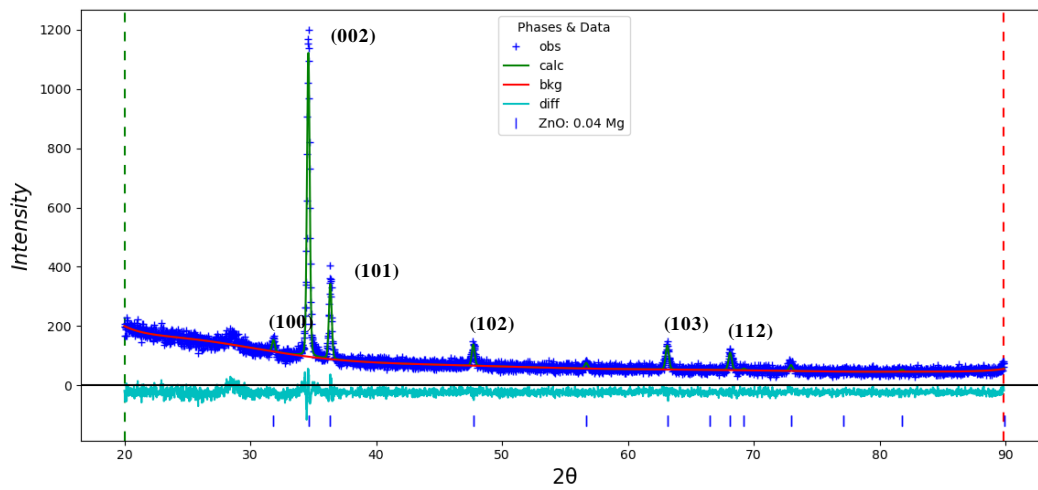
Lapisan tipis ZnO tanpa doping dan lapisan tipis ZnO:Mg dibuat menggunakan *zinc acetate dihydrate* ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) sebagai prekursor dan *magnesium acetate tetrahydrate* ( $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ) sebagai sumber doping. Substrat Si dibersihkan dengan menggunakan ultrasonic cleaner yang sudah diisi air deionisasi. Kemudian substrat Si yang sudah dibersihkan diletakkan diatas *hotplate* hingga suhu naik mencapai 450°C. Pendeposisian lapisan tipis ZnO tanpa doping dan lapisan tipis ZnO:Mg dilakukan dengan metode *ultrasonic spray pyrolysis* pada frekuensi 1.7MHz selama 15 menit. Kemudian dilakukan analisis menggunakan metode *Rietveld* yaitu dengan dilakukannya panghalusan (*refinement*) parameter-parameter sebuah model yang disusun berdasarkan interpretasi struktur kristal untuk dicocokkan dengan data terukur sehingga tercapai nilai selisih kuadrat minimal. Kesesuaian antara kurva observasi dan kurva teoritis dilakukan secara berulang-ulang (iterasi) sehingga terdapat kecocokan antara ke dua kurva dan data yang diamati dengan data kalkulasi. Struktur kristal dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X menggunakan radiasi  $CuK\alpha$ .

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Pola difraksi sinar-X lapisan tipis ZnO tanpa doping dan ZnO:Mg mengonfirmasikan bahwa semua lapisan adalah polikristalin dengan struktur *wurtzite hexagonal*. Gambar 1 menunjukkan pola XRD lapisan tipis ZnO tanpa doping dan ZnO:Mg. Terdapat 7 puncak pada sampel lapisan tipis ZnO tanpa doping seperti (100), (002), (101), (102), (110), (103), dan (112) pada sudut Bragg 31.77°, 34.43°, 36.27°, 47.58°, 56.65°, 62.93°, dan 68.03° dengan 3 puncak utama yaitu (100), (002), dan (101). Tidak ada puncak seperti fase Mg, Zn, atau MgO yang diamati dari pola XRD lapisan tipis ZnO tanpa doping dan ZnO:Mg, yang menunjukkan bahwa Mg telah bergabung ke dalam kisi ZnO tanpa mengubah struktur *wurtzite*.



(a)



(b)

GAMBAR 1. Pola Difraksi Sinar-X (a) ZnO tanpa doping, (b) ZnO:Mg diatas Substrat Si

Semua sampel lapisan tipis baik tanpa doping maupun yang didoping Mg menunjukkan bahwa (002) merupakan puncak yang lebih kuat dari puncak yang lain, hal ini menunjukkan bahwa semua sampel berorientasi sepanjang arah sumbu c. Tidak ada fase pengotor yang diamati pada Mg dan MgO. Oleh karena itu, ion Mg berhasil menempati *lattice site*. Puncak difraksi (100) dan (101) pada lapisan tipis ZnO:Mg menunjukkan intensitas yang rendah di antara puncak difraksi (002). Selain itu, pada TABEL 1 dapat dilihat bahwa posisi puncak (002) pada lapisan tipis ZnO:Mg sedikit bergeser ke sudut yang lebih tinggi dibandingkan dengan posisi puncak pada lapisan tipis ZnO tanpa doping. Apabila lapisan tipis ZnO tanpa doping dibandingkan dengan lapisan tipis ZnO:Mg, puncak difraksi (100) dan (101) menunjukkan intensitas yang rendah di antara (002) puncak difraksi. Ketika konsentrasi doping Mg ditambahkan, intensitas puncak (002) meningkat yang mana hal tersebut menunjukkan peningkatan kualitas kristal dari lapisan tipis. Hasil penelitian serupa dari lapisan tipis ZnO:Mg juga telah diteliti dan dilaporkan [6].

Rata-rata ukuran kristal lapisan tipis ZnO tanpa doping dan ZnO:Mg diperoleh dengan menggunakan rumus *Debye Scherrer*, yaitu:  $D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$  dimana  $\lambda$ ,  $\theta$ , dan  $\beta$  adalah panjang gelombang sinar-X, sudut difraksi Bragg, *full width at half maximum* (FWHM) dari puncak difraksi lapisan tipis ZnO [12]. Konstanta kisi a, konstanta kisi c, ukuran kristal, FWHM, densitas,  $X^2$ , dan  $R_{wp}$

dari lapisan tipis ZnO tanpa doping maupun ZnO:Mg yang diperoleh dari data XRD tercantum pada TABEL 2.

**TABEL 1.** Parameter Struktural Lapisan Tipis ZnO Tanpa Doping dan ZnO: 0.04 Mg

ZnO						
No	H	K	L	d-hkl	2theta	I
1	1	0	0	2.809	31.77	278.4
2	0	0	2	2.599	34.43	931.8
3	1	0	1	2.471	36.27	938.6
4	1	0	2	1.908	47.58	251.3
5	1	1	0	1.622	56.65	126.9
6	1	0	3	1.475	62.93	271.6
7	1	1	2	1.376	68.03	203.8
Lambda: 1.540560				$\alpha = 90$	$\beta = 90$	$\gamma = 120$
ZnO: 0.04 Mg						
No	H	K	L	d-hkl	2theta	I
1	1	0	0	2.813	31.84	154.4
2	0	0	2	2.593	34.62	1122
3	1	0	1	2.472	36.36	342.1
4	1	0	2	1.907	47.72	138.4
5	1	0	3	1.473	63.13	135.1
6	1	1	2	1.376	68.13	110.8

Pada TABEL 2 menunjukkan bahwa parameter kisi a dan c menurun setelah ditambahkan doping Mg menjadi  $a = 3.238$  dan  $c = 5.186$  apabila dibandingkan dengan parameter kisi a dan c pada lapisan tipis ZnO tanpa doping. Parameter kisi ZnO tanpa doping adalah  $a = 3.246$  dan  $c = 5.197$ . Setelah ZnO didoping dengan Mg, kedua parameter kisi a dan c ditemukan menurun. Hal tersebut dikarenakan jari-jari ionik  $Mg^{2+}$  ( $0.57 \text{ \AA}$ ) lebih kecil daripada jari-jari ionik  $Zn^{2+}$  ( $0.60 \text{ \AA}$ ), oleh karena itu penggantian  $Zn^{2+}$  oleh  $Mg^{2+}$  menurunkan parameter kisi. Selain itu, ukuran kristal lapisan tipis ZnO:Mg meningkat dengan adanya penambahan doping Mg. Ukuran kristal rata-rata sedikit mengalami peningkatan menjadi 26.17 dari 23.57 untuk ZnO: 0.04 Mg. Peningkatan ukuran kristal terjadi karena penggabungan atom Mg dalam kisi ZnO menyebabkan substitusi ion  $Mg^{2+}$  dengan *sites*  $Zn^{2+}$ . Dapat dilihat juga pada TABEL 2 menunjukkan bahwa volume sel ZnO yang didoping Mg terkompresi setelah penggabungan Mg ke dalam lapisan tipis ZnO.

**TABEL 2.** Parameter Mikro-struktural Lapisan Tipis ZnO Tanpa Doping dan ZnO: 0.04 Mg

	a	c	D	FWHM	$\rho$	$X^2$	$R_{wp}$	V
ZnO	3.246	5.197	23.57	0.2088	21.52	1.170	0.1263	47.42
ZnO: 0.04 Mg	3.238	5.186	26.17	0.1744	11.11	1.180	0.1179	47.38

Lapisan tipis ZnO tanpa doping didapatkan nilai  $R_{wp} = 0.1263$  dan pada lapisan tipis ZnO: 0.04 Mg didapatkan nilai  $R_{wp} = 0.1179$ . Dalam proses *Rietveld refinement* dari data XRD tersebut menunjukkan nilai  $R_{wp}$  yang kecil. Sehingga, menunjukkan bahwa *Rietveld refinement* dapat diterima menurut kriteria yang disyaratkan yaitu  $R_{wp} < 20\%$  [9].

## SIMPULAN

Lapisan tipis ZnO tanpa doping dan ZnO:Mg telah berhasil dibuat diatas substrat Si dengan menggunakan metode *ultrasonic spray pyrolysis* (USP). Hasil XRD menunjukkan bahwa sampel

memiliki *preferential orientation* sepanjang sumbu-c dengan doping Mg dan mengonfirmasikan bahwa lapisan tipis ZnO tanpa doping dan ZnO:Mg adalah polikristalin dengan struktur *wurtzite hexagonal*. Hasil XRD juga menunjukkan bahwa semua sampel lapisan tipis baik tanpa doping maupun yang didoping Mg menunjukkan bahwa (002) merupakan puncak yang lebih kuat dari puncak yang lain sehingga tidak ada fase pengotor yang diamati pada Mg dan MgO. Oleh karena itu, ion Mg berhasil menempati *lattice site*. Parameter kisi a dan c menurun setelah ditambahkan doping Mg dikarenakan jari-jari ionik  $Mg^{2+}$  lebih kecil daripada jari-jari ionik  $Zn^{2+}$ , oleh karena itu penggantian  $Zn^{2+}$  oleh  $Mg^{2+}$  menurunkan parameter kisi. Ukuran kristal lapisan tipis ZnO:Mg meningkat dengan adanya penambahan doping Mg dikarenakan penggabungan atom Mg dalam kisi ZnO menyebabkan substitusi ion  $Mg^{2+}$  dengan *sites*  $Zn^{2+}$ .

#### UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terima kasih atas dukungan dana penelitian dari hibah penelitian unggulan Universitas Negeri Jakarta No. 34/KOMP-UNJ/LPPM/V/2020. Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada dosen pembimbing yang telah memberikan masukan, ilmu, dan bimbingannya dalam proses pembuatan jurnal ini. Semoga dengan adanya jurnal ini, dapat memberikan ilmu dan memberikan manfaat kepada pembaca khususnya untuk mengetahui dan mempelajari struktural dari lapisan tipis ZnO dan ZnO:Mg yang dideposisikan dengan menggunakan metode *ultrasonic spray pyrolysis*.

#### REFERENSI

- [1] Si, Xiaodong *et al.*, "First-principles Investigation on The Optoelectronic Performances of Mg Doped and Mg–Al Co-doped ZnO," *Materials & Design*, vol. 93, pp. 128-132, 2015.
- [2] G. El-hallani *et al.*, "Comparative Study for Highly Al and Mg Doped ZnO Thin Films Elaborated by Sol Gel Method for Photovoltaic Application," *Journal of Applied Physics*, vol. 121, no. 13, p. 135103, 2017.
- [3] 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, p. 113658, 2019.
- [4] A. Slassi *et al.*, "Ab Initio Study on The Electronic, Optical and Electrical Properties of Ti-, Sn- and Zr-doped ZnO," *Solid State Communications*, vol. 218, pp. 45-48, 2015.
- [5] P. F. H. Inbaraj, J. J. Prince, "Optical and Structural Properties of Mg Doped ZnO Thin Films by Chemical Bath Deposition Method," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 29, no. 2, pp. 935-943, 2018.
- [6] M. N. H. 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.
- [7] K. Huang *et al.*, "Preparation and Characterization of Mg-doped ZnO Thin Films by Sol–gel Method," *Applied Surface Science*, vol. 258, no. 8, pp. 3710-3713, 2012.
- [8] R. A. Shobirin, Masruroh, R. T. Tjahjanto, "Pengembangan Teknik Analisis Pola Difraksi Multifasa dengan Metode Rietveld Refinement," *Studi Kasus Lapis Tipis PZT*, vol. 4, no. 1, pp. 23-30, 2017.
- [9] A. Mukminin, "Analisis Komposisi Fasa dan Parameter Unit Sel Kristal Hasil Kalsinasi Suhu Tinggi Abu Cangkang (Paguroidea) dengan Metode Rietveld," *Jurnal Sains Terapan*, vol. 5, no. 1, pp. 43-48, 2019.
- [10] I. Sugihartono *et al.*, "Structural and Photoluminescence Properties of ZnO Thin Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis," *Makara Journal of Technology*, vol. 22, no. 1, pp. 13-16, 2018.

- [11] N. Tarwal, P. Patil, "Superhydrophobic and Transparent ZnO Thin Films Synthesized by Spray Pyrolysis Technique," *Applied Surface Science*, vol. 256, no. 24, pp. 7451-7456, 2010.
- [12] D. Fang *et al.*, "Structural and Optical Properties of Mg-doped ZnO Thin Films Prepared by A Modified Pechini Method," *Crystal Research and Technology*, vol. 48, no. 5, pp. 265-272, 2013.