

SIMULASI XRD ZINC OXIDE TERDOPING MENGGUNAKAN METODE LAUE

S. U. AZHARA^{1†}, SETIANTO¹, D. HIDAYAT²

¹Prodi Fisika Unpad, Jl. Raya Bandung-Sumedang Km 21, Jatinangor 45363

²Prodi Teknik Elektro Unpad, Jl. Raya Bandung-Sumedang Km 21, Jatinangor

Abstrak. Struktur kristal ZnO setelah didoping ion Mg^{2+} dapat meningkatkan bandgap, penyerapan hidrogen serta meningkatkan sifat fotokatalitik dan pendopingan dengan ion Ca^{2+} dapat meningkatkan photoluminescence. Oleh karena itu, pada penelitian ini mengkaji perubahan dan pengaruh jenis dopan terhadap pola dan intensitas hasil XRD. Puncak difraksi baru setelah didoping hadir ketika konsentrasi atomik pendoping mencapai 10% maka penelitian ini menggunakan variasi konsentrasi dopan 10% dan 20%. Penelitian ini mengkaji pengaruh variasi jenis dopan serta variasi konsentrasi dopan menggunakan metode Laue sebagai metode yang khas untuk difraksi pada bidang kristal. Hasil penelitian menunjukkan adanya puncak difraksi baru pada pola XRD ZnO setelah didoping serta intensitas yang lebih tinggi dengan rata-rata normalisasi 1,58 saat didoping ion Mg^{2+} dibandingkan ketika didoping ion Ca^{2+} . Semakin besar konsentrasi atomik pendoping yang diberikan semakin meningkat nilai intensitas seluruh puncak difraksinya.

Kata kunci : XRD, kristal Zinc Oxide, ZnO terdoping

Abstract. After doped ZnO crystal structure of Mg^{2+} ions can increase the bandgap, the absorption of hydrogen and increase photocatalytic and doped Ca^{2+} ions can increase photoluminescence. Therefore in this paper consider change and dopant influence to the XRD pattern of the crystal structure. New diffraction peaks appear after doped when atomic concentration of dopant reaches 10%, this study will use a variation concentration of dopant 10% and 20%. This paper consider the effect of variations in dopant and concentration variation of doping using Laue method as a typical method for diffraction on the crystal field. The results showed the presence of new diffraction peaks in the XRD patterns of doped ZnO and as well as a higher intensity with the average normalized current 1.58 Mg^{2+} ions doped than Ca^{2+} ions doped. The greater the concentration of a given atomic dopant will increase the value of entire peak diffraction intensity.

Keywords : XRD, Crystal Zinc Oxide, doped ZnO

1. Pendahuluan

Zinc Oxide (ZnO) adalah bahan semikonduktor golongan IIB-VIA yang banyak digunakan untuk penelitian. Pendopingan ZnO dengan ion Mg^{2+} dapat meningkatkan nilai bandgap menjadi 7,7eV [1], meningkatkan penyerapan hidrogen hingga 1% [1] dan meningkatkan aktivitas fotokatalitik di bawah radiasi sinar matahari [4]. Pendoping dengan ion Ca^{2+} mampu meningkatkan photoluminescence [2].

Oleh karena struktur kristal setelah didoping ion Mg^{2+} dan Ca^{2+} dapat mengubah beberapa sifat ZnO maka pada penelitian ini akan dikaji perubahan struktur kristal pola XRD terhadap variasi jenis dan konsentrasi dopan (Mg^{2+} dan Ca^{2+}).

Grafik pola XRD terdiri dari posisi puncak 2θ pada sumbu x dan intensitas pada sumbu y. Posisi puncak diperoleh menggunakan hukum Bragg yang menggunakan metode Laue untuk kisi kristal 3 dimensi. Untuk menentukan nilai atomic scattering factor (f_n) dapat digunakan International Crystallographic Tables. Perhitungan structure factor $F(s)$ dilakukan dengan persamaan (1).

† email : syainaulfah@gmail.com

$$F(\mathbf{s}) = \sum_n f_n e^{2\pi i (hx+ky+lz)} \quad (1)$$

Persamaan terdapat dua bagian yaitu bagian sin dan bagian cosin

$$F(\mathbf{s}) = \sum_n f_n \cos \{2\pi (hx + ky + lz)\} + i \sum_n f_n \sin \{2\pi (hx + ky + lz)\} \quad (2)$$

Bagian cosin dan sine dari $F(\mathbf{s})$ memiliki empat bentuk sesuai dengan jumlah empat ion koordinat fractional untuk dua ion Zn^{2+} dan 2 ion O^{2-} :

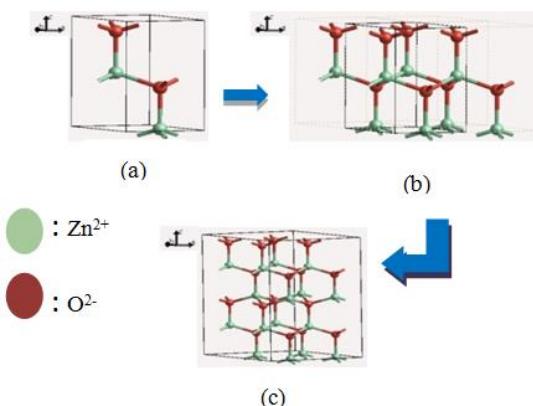
$$Zn^{2+} : \quad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0; \quad \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} \quad O^{2-} : \quad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{8}; \quad \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{7}{8}$$

Intensitas bidang dapat dihitung dengan mengkombinasikan bagian cosin dan sinus

$$I_{hkl} \sim F_{hkl}^2$$

2. Metode Penelitian

Model kristal ZnO yang digunakan dalam penelitian ini adalah kristal ZnO hexagonal wurtzite yang dibuat dalam file CIF (*Crystallography Information File*) dengan nilai kisi parameter $a = b = 3,24 \times 10^{-10}$ m dan $c = 5,20 \times 10^{-10}$ m; $\alpha = \beta = 90^\circ$ dan $\gamma = 120^\circ$; space group P63mc; dengan memasukkan nilai fraksional ion Zn^{2+} dan ion O^{2-} . Untuk membuat suatu kristal dengan jumlah ion yang lebih banyak maka dapat dilakukan duplikasi dengan teknik translasi.

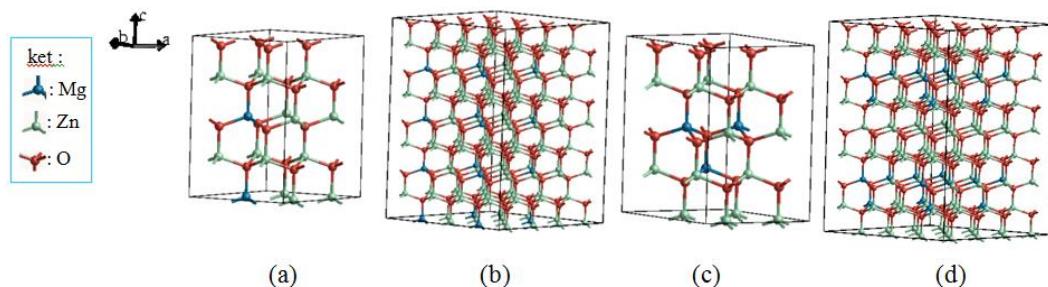


Gambar 1. Proses pembuatan model kristal ZnO: (a) membuat 1 unit cell ZnO; (b) duplikasi unit cell membentuk kristal; (c) proses *supercell* agar membentuk sebuah kristal

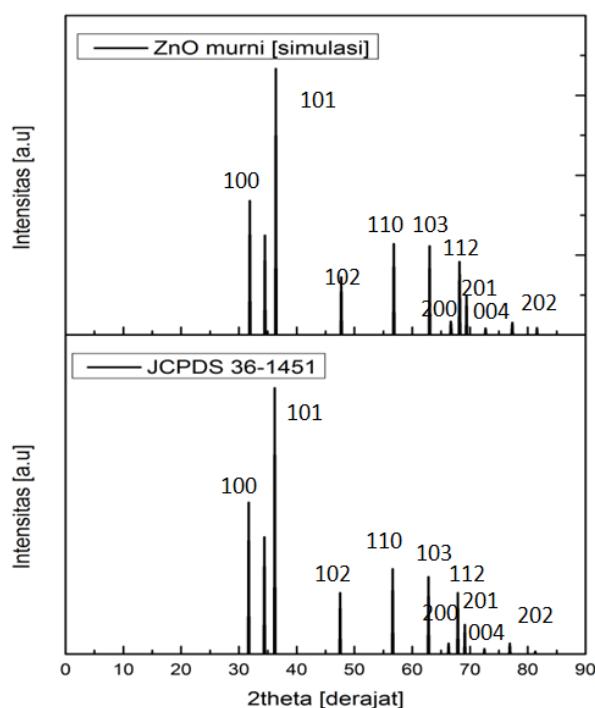
3. Hasil dan Pembahasan

Pada penelitian ini dibuat model kristal ZnO dengan variasi pendoping ion Mg^{2+} dan Ca^{2+} serta variasi konsentrasi dopan sebesar 10% dan 20%. Pola pendopingan dibuat dari jumlah ion terkecil sebanyak 32 ion yang kemudian diduplikasi menjadi 256 ion seperti pada Gambar 2, hal yang sama pun dilakukan dengan dopan ion Ca^{2+} dengan posisi yang sama.

Pola XRD hasil simulasi berdasarkan variasi jenis dopan dan konsentrasi dopan disajikan pada Gambar (3) - (6).



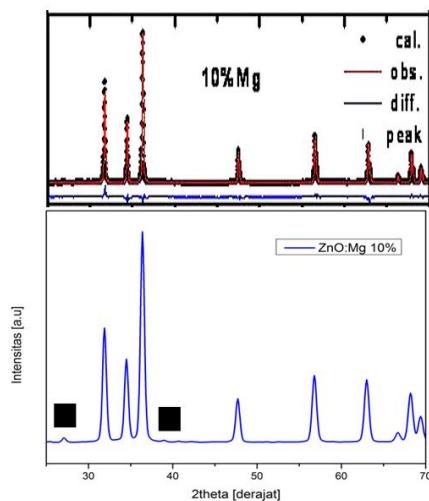
Gambar 2. Model kristal ZnO yang didoping ion Mg²⁺ : (a), Pola doping Mg²⁺ 10% dengan jumlah total 32 ion; (b), konsentrasi dopant Mg²⁺ 10% dengan jumlah 256 ion; (c), Pola doping Mg²⁺ 20% dengan jumlah total 32 ion; (b), konsentrasi dopant Mg²⁺ 20% dengan jumlah 256 ion.



Gambar 3. Distribusi Pola XRD ZnO murni : (a) Standar JCPDS 36-1451 space group P63MC hasil software ICDD versi 2.3[3]. (b) Hasil simulasi menggunakan software GDIS 0.9.

Pada Gambar 3 validasi pola XRD ZnO murni simulasi menghasilkan pola XRD yang sama dengan pola XRD ZnO murni referensi standar JCPDS 36-1451. Posisi puncak dengan nilai 2 θ yang memiliki persentase error seperti pada Table 1.

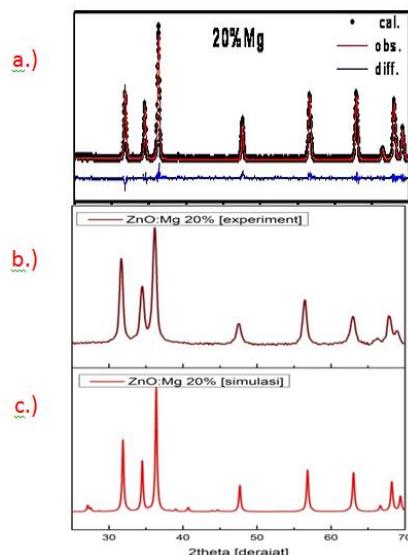
Pada Gambar 4 validasi pola XRD ZnO simulasi dengan pendoping Mg 10% menunjukkan hasil yang sesuai dengan referensi International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 3748-3754 yang diterbitkan oleh Elsevier. Adanya puncak difraksi lain (tanda di 2 θ 27,5° dan 38,1°) menunjukkan bahwa posisi Zn benar telah digantikan kedudukannya oleh ion Mg²⁺ yang menyebabkan perubahan nilai *scattering factor* yang mempengaruhi munculnya intensitas.



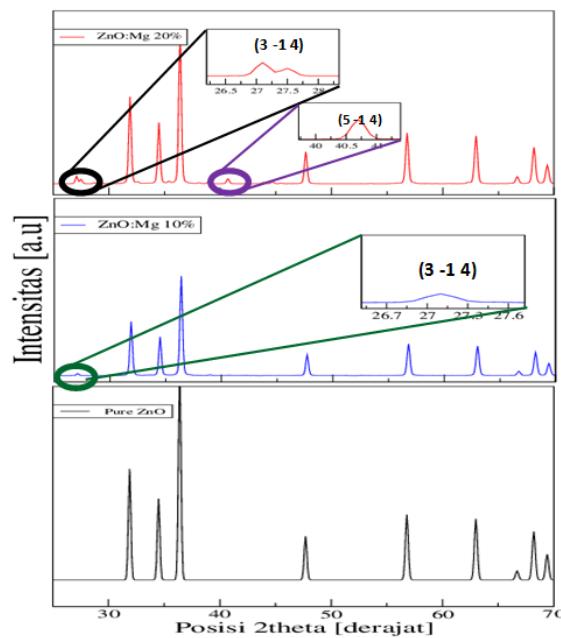
Gambar 4. Pola XRD ZnO doping Mg 10% : (a) Referensi International journal of hydrogen energy 37 (2012) 3748-3754[4]. (b) Hasil simulasi dengan profile pseudo-Voight .

Tabel 1. Perbandingan nilai posisi 2θ JCPDS dengan simulasi

Posisi 2θ		% error
JCPDS 36-1451	Simulasi (gdis 0.9)	
31,77	31,9	0,4091911
34,42	34,5	0,232423
36,253	36,4	0,4054837
47,539	47,7	0,3386693
56,603	56,8	0,3480381
62,864	63	0,21634
66,38	66,7	0,4820729
67,936	68,2	0,388601
69,1	69,4	0,4341534
72,562	72,7	0,1901822
76,955	77,3	0,4483139
81,37	81,6	0,2826595



Gambar 5. Pola XRD ZnO doping Mg 20%. (a) Referensi International journal of hydrogen energy 37 (2012) 3748-3754[4]. (b) Hasil experiment Lab. Instrumentasi dan pemrosesan material fungsional (c) Hasil simulasi menggunakan perangkat lunak gdis 0.9.



Gambar 6. Perbandingan pola XRD ZnO doped Mg dari ketiga hasil simulasi

Dalam dopan dengan konsentrasi 20% ini jumlah ion Zn^{2+} yang digantikan oleh ion Mg^{2+} sebanyak 26 ion dari jumlah 128 ion Zn^{2+} . Posisi puncak difraksi adalah hasil dari jarak rata-rata ion dalam kristal lalu Hukum Bragg menghitung sudut dimana terjadinya interferensi konstruktif dari sinar-X yang terhambur oleh bidang parallel atom yang akan menghasilkan puncak difraksi. Oleh karena ion Mg^{2+} lebih banyak pada konsentrasi 20% ini maka dalam bidang parallel yang menghasilkan puncak difraksi akan semakin kuat menghamburkan sinar datang dari sinar-X. Keberadaan puncak difraksi baru diketahui berdasarkan analisis perbandingan dengan hasil experiment seperti yang terlihat pada Table 2.

Tabel 2. Perbandingan posisi 2θ & intensitas hasil experiment vs simulasi pada pendopingan Mg 20%

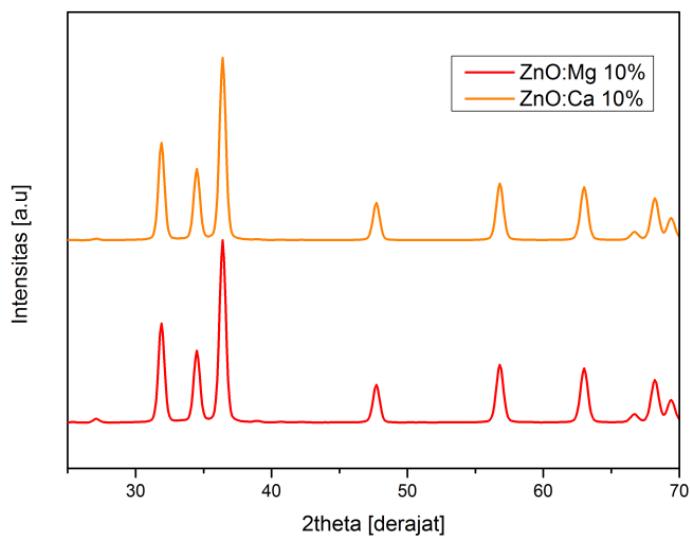
eksperiment	simulasi	% error	Intensitas		% error
			eksperiment	simulasi	
27.26	27.13	0.476889	7.65	5.3	30.71895
31.65	31.89	0.758294	75.12	57.77	23.09638
34.52	34.5	0.057937	52.79	41.15	22.04963
36.2	36.38	0.497238	100	99.99	0.01
39.03	39.03	0	8.23	2.1	74.4836
40.2	40.7	1.243781	7.7	3.47	54.93506
47.52	47.68	0.3367	22.52	21.23	5.728242
56.46	56.83	0.655331	41.77	33.58	19.60737
62.96	63.04	0.127065	28.49	31.52	10.63531

Pola peak baru yang muncul merupakan akibat adanya ion Mg^{2+} pada bidang parallel difraksi yang kemudian menghamburkan sinar datang dari sinar-X yang direkam oleh detektor. Peak intensitas tersebut menghasilkan berbagai variasi hkl yang kemudian dapat menentukan nilai d-spacing menggunakan rumus hexagonal wurtzite dalam persamaan (3).

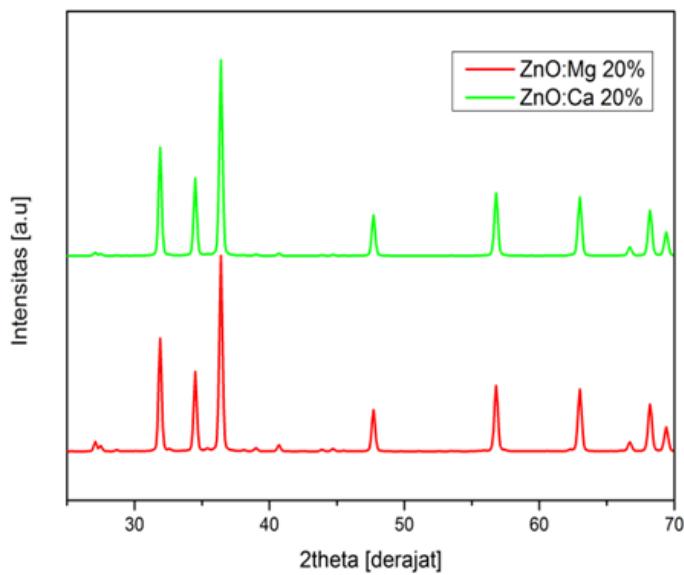
$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

dimana : $a = 12,96 \text{ \AA}$ dan $c = 20,8 \text{ \AA}$

Perbandingan pola XRD hasil pendopingan dengan ion Mg^{2+} dan Ca^{2+} untuk masing-masing konsentrasi dapat terlihat pada Gambar 7 dan 8.



Gambar 7. Perbandingan pola XRD ZnO:Mg^{2+} dan ZnO:Ca^{2+} pada konsentrasi 10%.



Gambar 8. Perbandingan pola XRD ZnO:Mg^{2+} dan ZnO:Ca^{2+} pada konsentrasi 20%.

Perbedaan ion pendoping dalam golongan yang sama tidak merubah posisi puncak 2θ namun nilai intensitasnya berubah menjadi lebih rendah ketika didoping dengan ion Ca^{2+} , seperti yang terlihat pada Tabel 3 dan 4.

Tabel 3. Perbandingan intensitas pendopingan pada konsentrasi 10%

2θ	I	
	Mg 10%	Ca 10%
27,13	2,2	0,85
38,9	1,02	0,57
40,7	0,59	0,3

Tabel 4. Perbandingan intensitas pendopingan pada konsentrasi 20%

2θ	I	
	Mg 20%	Ca 20%
27,13	5,3	1,75
38,9	2,1	0,72
40,7	3,47	1,28

Kontribusi ion Mg^{2+} dan Ca^{2+} terhadap munculnya puncak difraksi baru disebabkan oleh perubahan nilai atomic scattering factor f_o . f_o secara umum dapat diekspresikan sebagai fungsi dari $\sin \theta/\lambda$ seperti yang diperlihatkan oleh Tabel 5.

Tabel 5. f_o dalam International Tables for Crystallography

Element	Z	$\sin \theta/\lambda$									
		0	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,5	0,6	0,7
Ca^{2+}	20	18	-	16,93	-	14,4	-	11,7	8,25	7,38	6,75
Mg^{2+}	12	10	9,91	9,66	9,26	8,75	8,15	7,51	4,99	4,03	3,28
Zn^{2+}	30	28	27,7	26,96	25,77	24,27	22,6	20,86	14,54	12,18	10,37

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil simulasi dan analisis terhadap pola XRD ZnO terdoping Mg^{2+} dan Ca^{2+} diperoleh simpulan sebagai berikut :

1. Semakin besar konsentrasi atomik pendoping yang diberikan akan semakin meningkat nilai intensitas seluruh puncak difraksinya dan intensitas ketika didoping ion Mg^{2+} lebih besar dibandingkan ketika didoping ion Ca^{2+} .
2. Berdasarkan perhitungan dan visualisasi pada simulasi ini pemberian doping Mg^{2+} dan Ca^{2+} menyebabkan hadirnya puncak difraksi baru pada posisi 2θ $27,13^\circ$, $38,9^\circ$ dan $40,7^\circ$, yaitu hasil kontribusi ion doping pada index miller $3\ 1\ 1$ dan $2\ -2\ 8..$

Daftar Pustaka

1. Jai Singh, M.S.L Hudson, S.K. Pandey, R.S. Tiwari, O.N. Srivastava, *Structural and hydrogenation studies of ZnO and Mg doped ZnO nanowires*, International journal of hydrogen energy 37 (2012) 3748-3754.
2. B. Karthikeyan, T. Pandiyarajan, K. Mangaiyarkarasi, *Optical properties of sol-gel synthesized calcium doped ZnO nanostructures*, Spectrochimica Acta Part A 82 (2011) 97-101.
3. G. S. Rohrer, *Structure and bonding in crystalline materials*, Cambridge university press, Cambridge, UK, 2001.
4. Vinodkumar E., Roshith R., Vishwanathan K. Mg-Doped ZnO Nanoparticle for Efficient Sunlight-Driven Photocatalysis. ACS Appl. Mater. Interfaces 2012, 4, 2717-2725.