

## Analisis Rietveld Lapisan Tipis PIZT dengan Substrat Pt

N. Satriawan<sup>1</sup>, Zulfikar<sup>1</sup>, O. Hernowo<sup>1</sup>, Irzaman<sup>1</sup>, M. Kurniati<sup>1</sup>, M. Hikam<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Departemen Fisika FMIPA, IPB, Jl. Raya Pajajaran Bogor Indonesia-16144

<sup>2</sup>Departemen Fisika FMIPA Universitas Indonesia, Kampus UI Depok Indonesia-16424

### Abstrak

Analisis Rietveld dengan program EXPGUI-GSAS dapat digunakan untuk meneliti kekrystalan material. Pada penelitian dilakukan penghalusan parameter-parameter struktur tiga sampel film tipis PIZT diatas substrat Pt (200)/SiO<sub>2</sub>/Si(100) dengan variasi *doping* indium, didapat indikator keberhasilan R-pola (*Rp*) pada selang (5,77-10,36)%, R-pola dengan pemberat (*wRp*) pada selang antara (8,59-15,35)% dan *Goodness of Fit* (GoF) pada selang antara 1,036-5,462. Indikator yang didapat secara fisik dapat ditandai dengan miripnya kurva kalkulasi dengan kurva eksperimen. Semua sampel PIZT substrat Pt menunjukkan sistem kristal kubik dengan grup ruang Fm3m. Selain itu didapat nilai parameter kisi hasil penghalusan yang mendekati nilai pada *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

### Abstract

We have use Rietveld analysis on EXPGUI-GSAS platform to examine the crystallinity of PIZT on Pt Substrate. In this experiment, we have used 3 samples of PIZT thin film in the platinum substrate with variation on the percentage of indium doping. The value of efficacy indicator for 3 specimens included R-Pattern (*Rp*) between (5,77-10,36)%, weighted of R-Pattern (*wRp*) between ( 8,59-15,35)% and Goodness of Fit (GoF) between 1,036-5,462. The value of efficacy indicator marked physically as alike between the calculated curve and experiment curve. Most of the sample of PIZT thin films in platinum substrate show that the crystal structure are cubic with space group Fm3m and lattice parameter near the value on the Powder Diffraction Data-International Center for Diffraction Data.

**Keywords:** XRD, GSAS, Rietveld analysis, PIZT

## 1. PENDAHULUAN

Penelitian tentang struktur kristal merupakan salah satu bagian dari analisis struktur mikro suatu bahan. Metode yang sering digunakan adalah metode Hanawalt dari kurva grafik XRD. Dalam metode ini puncak-puncak yang dihasilkan dalam eksperimen dicocokkan dengan database yang ada seperti dari PDF-ICDD [1]. Analisis lain adalah dengan menggunakan metode *General Structure Analysis System* (GSAS) [2]. Analisis yang dilakukan GSAS mengacu pada penghalusan (*refinement*) dengan metode Rietveld dimana dilakukan pencocokan (*fitting*) antara kurva kalkulasi (teoritis) dengan kurva hasil eksperimen hingga terdapat kesesuaian antara keduanya secara menyeluruh.

## 2. KEKRISTALAN PIZT

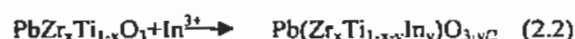
Faktor utama yang dapat mempengaruhi intensitas difraksi adalah faktor struktur ( $F_M$ ). Dari data intensitas eksperimen XRD, faktor struktur adalah faktor dibutuhkan untuk mengetahui posisi relatif dari atom. Faktor lainnya yang juga mempengaruhi intensitas adalah faktor multiplisitas ( $p$ ), faktor polarisasi Lorentz

( $L_{pol}$ ), faktor absorpsi  $A(\theta)$  dan faktor temperatur [3]. Intensitas difraksi dirumuskan berdasarkan persamaan sebagai berikut :

$$I = |F_M|^2 \cdot p \cdot (L_{Pol}) \cdot A(\theta) \cdot e^{-2U} \quad (2.1)$$

Pada penelitian digunakan bahan  $PbZr_xTi_{1-x}O_3$  *doping*  $In_2O_3$  (PIZT) dengan menggunakan metode *chemical solution deposition* (CSD) dan *spin coating* guna meningkatkan mutu dari film tipis PZT [4, 5, 6, 7].

Reaksi PZT *doping* indium oksida berdasarkan persamaan reaksi sebagai berikut [8]:



Penambahan *doping* indium akan menggantikan posisi dari unsur  $Zr^{4+}$  atau unsur  $Ti^{4+}$  secara acak yang mengakibatkan terlepasnya sebuah atom oksigen. Semakin banyak *doping* yang diberikan semakin banyak oksigen yang terlepas. Akibat ditinggalkan oleh oksigen maka tercipta *hole* (lubang), *hole* akan diisi oleh oksigen yang lain, tetapi di tempat lain akan

tercipta kembali *hole* dan seterusnya. Perpindahan ini akan mengalirkan atau menghantarkan arus sehingga disebut pembawa muatan positif.

Terlepasnya sebuah oksigen dikarenakan adanya perbedaan muatan antara unsur  $Zr^{4+}/Ti^{4+}$  (valensi empat) dan unsur  $In^{3+}$  (valensi tiga). Masuknya indium mengakibatkan kekurangan satu muatan positif, artinya unsur indium menjadi bermuatan negatif. Oksigen bermuatan negatif, maka akan ditolak oleh indium, sehingga oksigen terlepas ke luar.

### 3. METODE PENELITIAN

Metode penghalusan yang digunakan dalam penelitian ini adalah metode GSAS berdasarkan analisis Rietveld [9,10]. Analisis Rietveld merujuk pada penghalusan nilai parameter struktur kristal dengan cara pencocokan keseluruhan pola difraksi sinar-X. Pada metode GSAS-Rietveld untuk mendapatkan kurva teoritis mendekati kurva eksperimen, dilakukan penghalusan kuadrat terkecil (*least square*) secara berulang-ulang sampai didapatkan pencocokan terbaik antara semua data eksperimen dan data kalkulasi. Pencocokan dilakukan dengan mengubah-ubah model struktur kristal, faktor instrumentasi dan karakteristik spesimen lainnya.

## 4. HASIL DAN PEMBAHASAN

### 4.1 Harga Indikator Akhir Penghalusan

Setelah menjalankan program GSAS dan melakukan penghalusan (*refinement*) beberapa parameter bahan maka didapatkan hasil *refinement* berupa parameter-parameter bahan yang diperhalus. Indikator yang dipergunakan untuk menentukan tingkat keberhasilan percobaan adalah indikator  $R_p$ ,  $wR_p$ , dan  $Chi^2$  (GoF).

$R_p$  dan  $wR_p$  merupakan nilai residu kesalahan (*Error*) kumulatif dari parameter-parameter yang diperhalus, semakin kecilnya nilai  $R_p$  dan  $wR_p$  (idealnya mendekati 0) menunjukkan semakin miripnya kurva intensitas eksperimen dengan kurva intensitas teoritis, dan nilai  $Chi^2$  adalah nilai indikator penyesuaian terbaik dari percobaan, nilai  $Chi^2$  ideal berada pada selang 1,2 sampai 2. Proses penghalusan dihentikan ketika kurva kalkulasi yang dihasilkan menyerupai kurva eksperimen, dengan nilai indikator mendekati ideal dengan ketidaksesuaian kecil.

Pada penelitian ini didapatkan nilai indikator penghalusan R ( $R_p$  dan  $wR_p$ ) yang baik, hal ini dapat ditunjukkan dengan hampir seluruh nilai indikator R sampel memiliki nilai dalam selang (5,77-10,36)% dan  $wR_p$  pada selang (8,59-15,35)%. Begitu juga dengan

nilai  $Chi^2$  atau GoF diperoleh nilai pada selang 1,036-5,462. Selengkapnya data nilai  $R_p$ ,  $wR_p$ , serta GoF dapat dilihat dalam Tabel 1.

### 4.2 Hasil Parameter Yang Diperhalus

Setelah selesai melakukan proses penghalusan dengan menggunakan metode GSAS, terjadi perubahan-perubahan parameter masukan yang telah diperhalus. Dari sekian banyak parameter sampel, pada penelitian ini diambil beberapa parameter yang memungkinkan untuk diperhalus diantaranya adalah parameter kisi, titik nol, posisi atom, fraksi berat, faktor skala, latar belakang (*Background*), dan fungsi-fungsi profil.

Harga parameter kisi a, b dan c serta perbandingan c/a yang diperoleh setelah akhir penghalusan ditunjukkan pada Tabel 2. Dari Tabel 2 Pada sampel lapisan tipis PIZT pada substrat Pt, nilai a, b dan c memiliki nilai yang sama, karena pada ketiga sampel tersebut tidak terjadi penumbuhan kristal PIZT, orientasi yang muncul diakibatkan karena tertembaknya substrat Pt, sehingga nilai yang dimunculkan adalah nilai parameter kisi Pt setelah proses penghalusan dengan nilai a, b dan c sama. Dari proses penghalusan didapatkan unsur Pt termasuk dalam sistem kristal kubik dengan grup ruang  $Fm\bar{3}m$ .

### 4.3 Perbandingan Kurva Kalkulasi dan Kurva Eksperimen

Setelah melakukan proses penghalusan beberapa parameter struktur dari bahan, maka didapatkan kurva perbandingan antara kurva eksperimen dan kurva kalkulasi.

Grafik hasil penghalusan pada ketiga sampel PIZT pada substrat Pt, menunjukkan bahwa fase PIZT tidak terbentuk pada ketiga sampel ini. Satu-satunya fase yang muncul adalah fase Pt (Platina), hal ini disebabkan karena hanya substrat yang tertembak oleh sinar-X, oleh karena itu hanya terdapat satu atau dua puncak dominan yang terdapat pada ketiga sampel ini.

Gambar 1 menunjukkan perbandingan kurva kalkulasi dan kurva eksperimen untuk sampel PIZT substrat Pt *doping* 0,5%, Gambar 2 untuk sampel PIZT substrat Pt *doping* indium 1% dan Gambar 3 untuk sampel PIZT substrat Pt *doping* indium 10%.

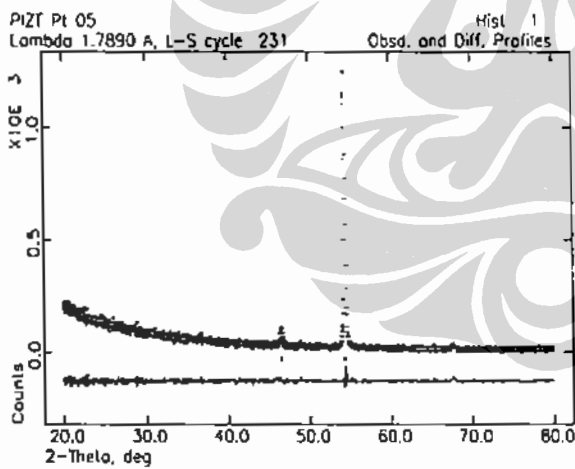
Perbandingan antara kurva kalkulasi dan kurva eksperimen pada sampel PIZT substrat Pt menunjukkan ketaksesuaian (*Error*) yang kecil, terlihat dengan miripnya kurva kalkulasi dan kurva eksperimen, dan kurva ketaksesuaian yang makin linear tanpa fluktuasi kesalahan.

Tabel 1. Indikator Hasil Penghalusan

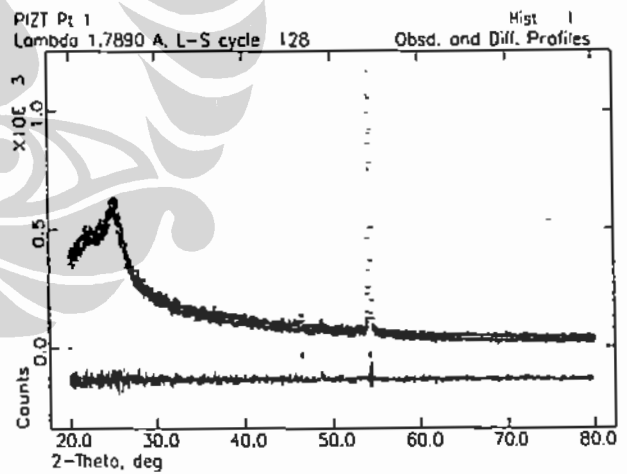
Sampel		$R_p$	$R_{wp}$	$\chi^2$ (GOF)	Jumlah Cycle
PIZT Substrat Pt	PIZT Pt 05	0.1036	0.1535	1.338	231
	PIZT Pt 1	0.0617	0.0859	1.036	128
	PIZT Pt 10	0.0577	0.1052	5.462	772

Tabel 2. Hasil Akhir Penghalusan Parameter Kisi

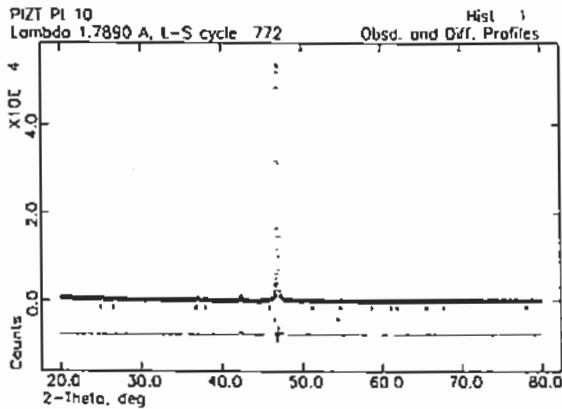
Sampel		a (Å)	b (Å)	c (Å)	Nilai c/a
Substrat Pt	PIZT Pt 05	3.923847±0.0001	3.923847±0.0001	3.923847±0.0001	1.00000
	PIZT Pt 1	3.926883±0.0001	3.926883±0.0001	3.926883±0.0001	1.00000
	PIZT Pt 10	3.92978±0.00003	3.92978±0.00003	3.92978±0.00003	1.00000
ICDD	PZT(33-0784)	4.03600	4.03600	4.14600	1.02725
	Pt (04-0802)	3.92300	3.92300	3.92300	1.00000



Gambar 1. Perbandingan kurva kalkulasi dan kurva Eksperimen sampel PIZT substrat Pt dengan doping indium 0,5%.



Gambar 2. Perbandingan kurva kalkulasi dan kurva eksperimen sampel PIZT substrat Pt dengan doping indium 1%.



Gambar 3. Perbandingan kurva kalkulasi dan kurva eksperimen sample PIZT substrat Pt dengan doping indium 10%.

## 5. KESIMPULAN

Hasil proses penghalusan (*refinement*) untuk tiga sampel PIZT dengan variasi *doping* indium dan substrat Pt, didapat indikator keberhasilan  $R_p$  pada selang (5,77-10,36)%, indikator  $wR_p$  pada selang (8,59-15,35)% dan  $GoF$  pada selang 1,036-5,462. Dari indikator yang didapatkan menunjukkan bahwa proses penghalusan yang dilakukan berhasil mendapatkan nilai parameter struktur yang lebih akurat.

Dari tiga sampel yang digunakan, didapat bahwa unsur Pt (Platina) memiliki sistem kristal kubik dengan grup ruang  $Fm\bar{3}m$ . Pada sampel film tipis PIZT diatas substrat Pt fase PIZT tidak muncul, melainkan hanya muncul fase Pt, hal ini disebabkan karena hanya fase Pt saja yang tertembak. Pembuatan sampel dalam bentuk film tipis dan penambahan *doping* indium pada sampel akan mengubah orientasi bidang kristal. Hal ini terjadi karena adanya reaksi antara substrat dan bahan itu sendiri.

## DAFTAR ACUAN

- [1] PDF-ICDD International Centre for Diffraction Data, PCPDFWIN V.2.01. 1998.
- [2] Allen C. Larson dan Robert B. Von Dreele.,1985-2000. *GSAS-General Structure Analysis System*. Lamsce, Ms- H805, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM 87545. <http://www.lansce.inl.gov/gsas>.
- [3] Cullity, B. D. dan S. R. Stock, 2001, *Element of X-Ray Diffraction*. Third Edition. Prentice Hall, New Jersey.
- [4] Sumardi, T 2004. *Penumbuhan Film Tipis Bahan  $PbZr_xTi_{1-x}O_3$  Doping  $In_2O_3$  (PIZT) dengan Metode Chemical Solution Deposition (CSD)*[Skripsi].

- Bogor : Institut Pertanian Bogor, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam.
- [5] Dmowski W, T. Egami, L. Farber and P.K. Davies, 2001. *Structure of  $Pb(Zr,Ti)O_3$  Near the Morphotropic Phase Boundary*. Unpublished.
  - [6] Hill, R. J. dan C. J. Howward. 1986. *A Computer Program for Rietveld Analysis of Fixed Wavelength X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns*. Australian Atomic Energy Commission. Research Establishment, New South Wales. Australia.
  - [7] Yogaraksa, T dan M. Hikam, *Pengujian Material Dengan Difraksi Sinar-X (XRD) Untuk Menentukan Standar Mikroskopis Material (Studi Kasus Material Ferroelektrik  $PbZr_{0,625}Ti_{0,375}O_3$* . Dipresentasikan dalam Pertemuan dan Presentasi Ilmiah (PPI) Standarisasi dan Jaminan Mutu, Badan Standardisasi Nasional (BSN), Jakarta 2-3 Oktober 2002.
  - [8] Uchino, 2000. *Ferroelectric Devices*, Marcel Dekker, New York.
  - [9] Siagian JB dan M. Hikam, 2003. *Pengaruh Besar Kecepatan Angular Spin Coating pada Parameter Kisi PZT*. Prosiding Seminar Nasional Hamburan Neutron dan Sinar X ke 5. Puslitbang Iptek Bahan-Badan Tenaga Nuklir Nasional.
  - [10] Young, R. A. 1993. *Rietveld Method*. International Union of crystallography, Oxford University Press. England.