



Investigasi Pola XRD dan Ukuran Kristal pada TiO_2 Terdoping Vanadium Menggunakan Aplikasi VESTA

Elfrida Dwi Saputri¹, Rahmawati Munir¹, Adrianus Inu Natalisanto¹

¹⁾Laboratorium Fisika Teori dan Material Program Studi Fisika Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Mulawarman
Jl. Barong Tongkok No.4 Kampus Gunung Kelua, Samarinda, Kalimantan Timur 75123 Indonesia

*E-mail korespondensi: rahma.fisikaunmul06@gmail.com

Abstract

Visualization of crystal structure and simulation of X-ray diffraction patterns of TiO_2 (Titanium dioxide) was successfully performed by VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis) application. The purpose of this research is to obtain the relation of lattice parameters and composition to the diffraction pattern. The program on VESTA needs several input parameters that can be found on Crystallography Open Database (COD). The obtained output of the VESTA application are in the form of crystal structure and diffraction pattern graph. The data obtained by VESTA can be used to estimate the size of the crystal. The result showed that TiO_2 has a tetragonal shape crystal structure. The addition of dopants such as Vanadium does not change the crystal structure and the peak position of diffraction pattern graph.

Keywords: Visualization, x-ray diffraction, VESTA

PENDAHULUAN

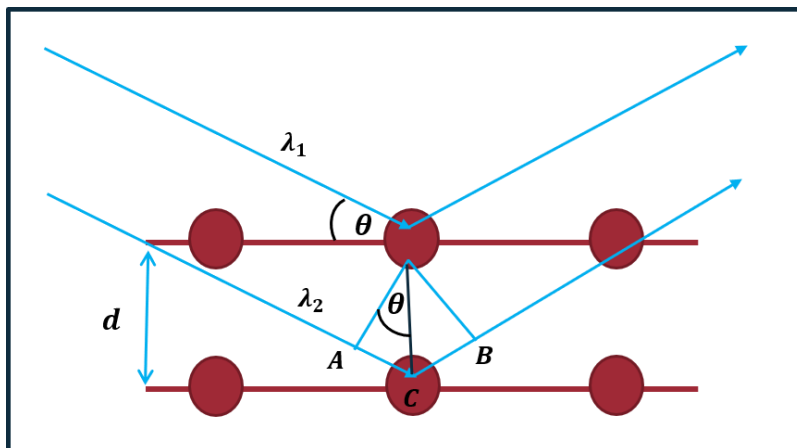
Kajian sifat-sifat suatu material melalui visualisasi struktur kristal menjadi hal penting yang dapat memberikan informasi mengenai sifat-sifat material. Salah satu metode karakteristik material yang banyak digunakan untuk menganalisis struktur kristal zat padat, yaitu difraksi sinar-X. Difraksi sinar-X dapat digunakan untuk mengidentifikasi komposisi fasa, struktur kristal, mikrostruktur fasa di dalamnya serta untuk mengidentifikasi fasa kristalin dalam material [1]. TiO_2 (Titanium Dioksida) merupakan material yang dapat berperan sebagai fotokatalis serta bahan pembuatan sel surya. Sebagai bahan semikonduktor, material TiO_2 dapat diberikan dopan untuk mempersempit celah pita (*band gap*) sehingga dapat meningkatkan efektivitas dari penggunaan material tersebut [2]. TiO_2 sebelum dan sesudah diberi dopan memiliki bentuk struktur kristal yang dapat dikaji secara struktural melalui VESTA.

Visualisasi struktur kristal serta simulasi pola difraksi sinar-X menggunakan VESTA telah dilakukan oleh Restiana dan Rini pada tahun 2013 dengan menggunakan kristal keramik Perovskite $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ dalam penelitiannya [3]. Metode karakteristik material menggunakan difraksi sinar-X secara eksperimen telah dilakukan oleh Khusnan Mustofa dalam penelitiannya pada tahun 2014 [4]. Dalam penelitian ini dilakukan visualisasi struktur kristal dan pola difraksi sinar-X dari TiO_2 menggunakan aplikasi VESTA.

TINJAUAN PUSTAKA

Difraksi Sinar-X

Difraksi sinar-X terjadi ketika sinar-X monokromatik mengenai sebuah kristal dan menyebabkan atom-atom kristal terhambur ke segala arah. Berkas difraksi didefinisikan sebagai berkas yang tersusun dari berkas-berkas yang dihamburkan yang dapat saling menguatkan satu sama lain [5]. Ilustrasi terjadinya proses difraksi sinar-X ditunjukkan oleh Gambar 1.



Gambar 1. Difraksi Sinar-X

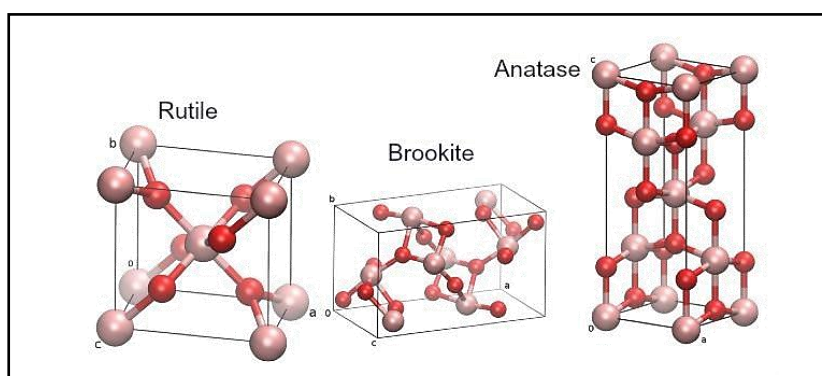
Interferensi konstruktif akan terjadi ketika panjang lintasan yang ditempuh sinar hamburan sejajar atau merupakan kelipatan bilangan bulat dari panjang gelombang. Hal ini nyatakan ke dalam persamaan (1) yang dikenal sebagai Hukum Bragg [6].

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

Dengan d_{hkl} merupakan jarak antar bidang dalam kristal, λ adalah panjang gelombang dan θ sebagai sudut deviasinya serta n adalah ordenya (1,2,3 ...).

Titanium Dioksida

Titanium (Ti) merupakan material yang memiliki bentuk umum berupa padatan berwarna putih kelabu. Titanium dioksida adalah bentuk oksida dari Titanium yang memiliki tiga bentuk kristalin, yaitu rutil, anatase dan brookite yang memiliki perbedaan struktur kisi sebagaimana yang ditunjukkan pada Gambar 2 [7]. TiO_2 dapat diaplikasikan dalam industri farmasi, sebagai pigmen putih pada cat serta sebagai fotokatalis [2].



Gambar 2. Struktur Kristal TiO_2

TiO_2 juga dapat digunakan sebagai bahan pembuatan sel surya karena memiliki sifat optik yang baik dengan band gap sebesar 3,1 eV untuk rutil dan 3,2 eV untuk anatase. Salah satu cara untuk meningkatkan efektivitas material semikonduktor adalah dengan melakukan proses doping ion logam. Salah satu logam yang digunakan yaitu logam Vanadium (V) [4].

Crystallography Open Database dan VESTA

Crystallography Open Database (COD) merupakan platform database yang berisikan kumpulan data struktur kristal. Data-data tersebut menggunakan format data .cif dan dapat diakses secara gratis [8]. Dari file .cif yang diperoleh dari COD, dapat diketahui parameter kisi ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) nomor *group space* dan nama *group space* dari sebuah kristal beserta jurnal rujukan [9].

Visualization for Electronic and Structural Analysis (VESTA) telah dikembangkan oleh Koichi Momma dan Fujio Izumi pada tahun 2001 sampai dengan 2004. VESTA merupakan sistem visualisasi tiga dimensi yang menggunakan Bahasa pemrograman C++ untuk analisis elektronik dan struktural. Melalui VESTA, objek seperti atom, ikatan, koordinasi polyhedral dan lain-lain dapat diputar, diskalakan dan divisualisasikan dalam bentuk tiga dimensi [10].

METODE PENELITIAN

Penelitian ini dilakukan dengan tujuan untuk mensimulasikan struktur kristal serta pola difraksi sinar-X dari struktur kristal TiO₂ dengan penambahan dopan Vanadium dan menganalisis pola puncak difraksinya. Langkah-langkah yang dilakukan yaitu melakukan instalasi software serta mengumpulkan data struktur kristal dari COD. Data yang telah diperoleh seperti *space group number*, *space group name*, parameter kisi diinput pada aplikasi VESTA. Hasilnya berupa visualisasi struktur kristal yang berbentuk tetragonal. Setelah dilakukan visualisasi struktur kristal, dilanjutkan dengan simulasi difraksi sinar-X menggunakan fitur *powder diffraction pattern* yang terdapat dalam menu *utilities*. Melalui fitur tersebut, digunakan panjang gelombang sebesar 1,54059 Å. Output yang dihasilkan berupa difraktogram yang menunjukkan nilai intensitas sinar-X serta sudut difraksi 2θ . Selain itu juga terdapat data indeks Miller, nilai FWHM (*Full Widht at Half Maximum*) serta nilai d_{hkl} .

Data hasil simulasi pola difraksi dapat digunakan untuk mengestimasi ukuran kristal menggunakan persamaan Debye Scherrer sebagaimana yang dirumuskan oleh persamaan (2) [11].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

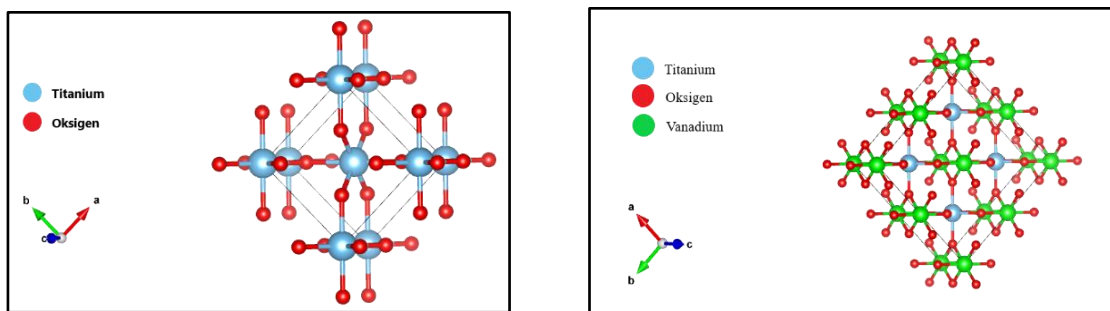
$$\ln \beta = \ln \frac{K\lambda}{D} + \ln \frac{1}{\cos \theta} \quad (3)$$

$$D = \frac{K\lambda}{e_{\text{nilai intersep}}} \quad (4)$$

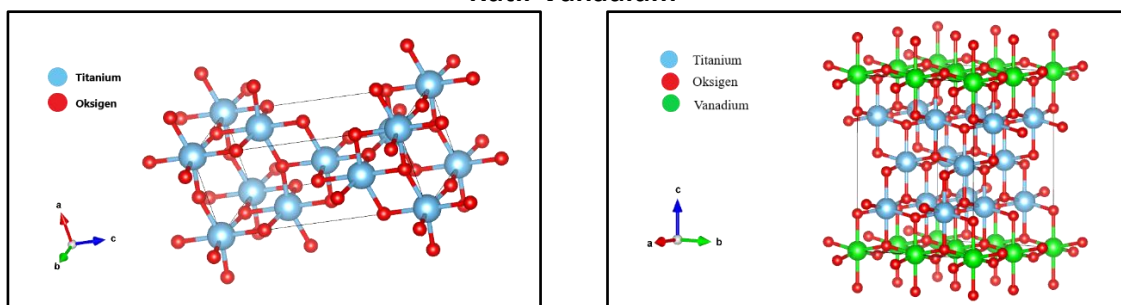
Berdasarkan pada persamaan modifikasi Debye Scherrer seperti yang dirumuskan oleh persamaan (3) dapat dibuat grafik hubungan antara $\ln \frac{1}{\cos \theta}$ sebagai sumbu x dan $\ln \beta$ sebagai sumbu y untuk memperoleh nilai intersep yang digunakan dalam menentukan ukuran kristal berdasarkan persamaan (4) [12].

HASIL DAN PEMBAHASAN

Berdasarkan visualisasi struktur kristal menggunakan VESTA diperoleh hasil visualisasi struktur dari TiO₂ rutil dan TiO₂ rutil terdoping Vanadium seperti ditunjukkan pada Gambar 3. Visualisasi struktur dari TiO₂ anatase dan TiO₂ anatase terdoping Vanadium sebagaimana yang ditunjukkan pada Gambar 4.

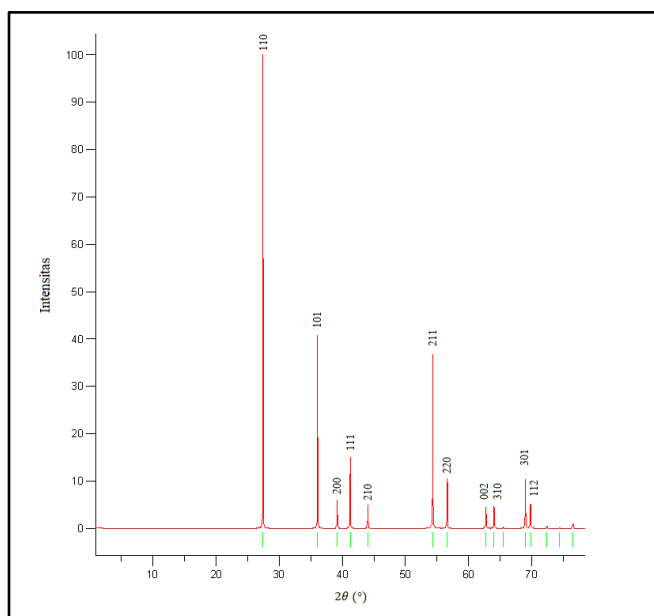


Gambar 3. Hasil visualisasi: (a) Struktur Kristal TiO₂ Rutil dan (b) Struktur Kristal TiO₂ Rutil-Vanadium

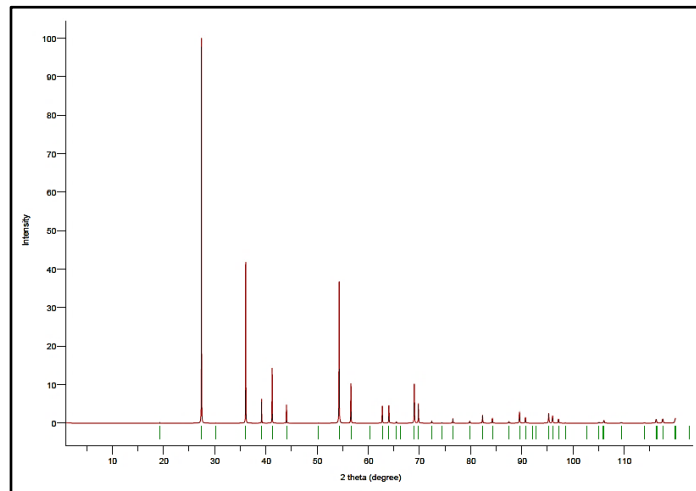


Gambar 4. Hasil visualisasi: (a) Struktur Kristal TiO₂ Anatase dan (b) Struktur Kristal TiO₂ Anatase-Vanadium

Pada penelitian ini digunakan panjang gelombang sinar-X sebesar 1,54059 Å. *Output* dari metode ini berupa nilai intensitas sinar-X yang didifraksikan sebagai fungsi dari sudut 2θ . Hasil analisis dengan difraksi sinar-X yaitu berupa difraktogram yang berupa susunan garis atau puncak dengan intensitas serta posisi yang berbeda. Pola difraksi dari TiO₂ Rutil ditunjukkan pada Gambar 5. Pola difraksi dari TiO₂ rutil terdoping Vanadium ditunjukkan pada Gambar 6.

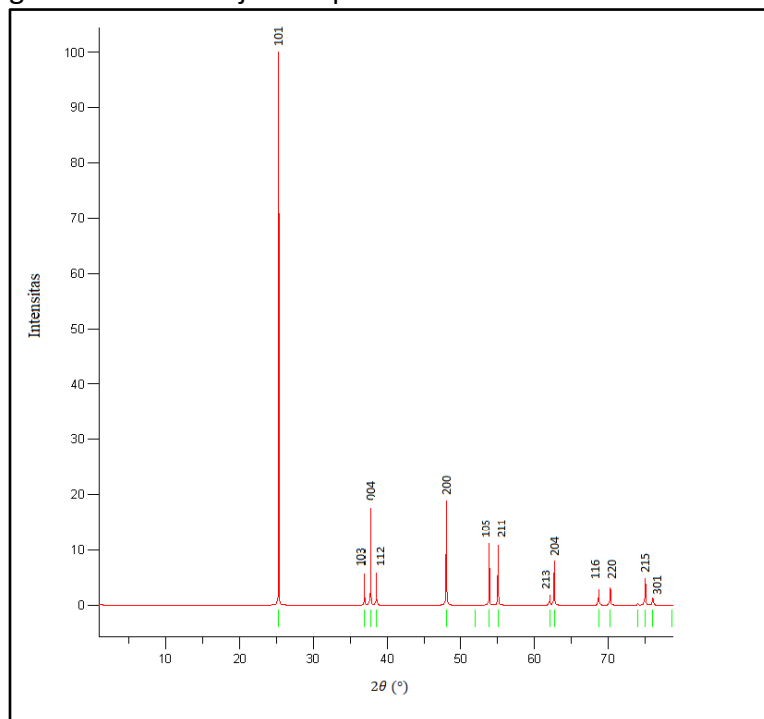


Gambar 5. Pola Difraksi TiO₂ Rutil

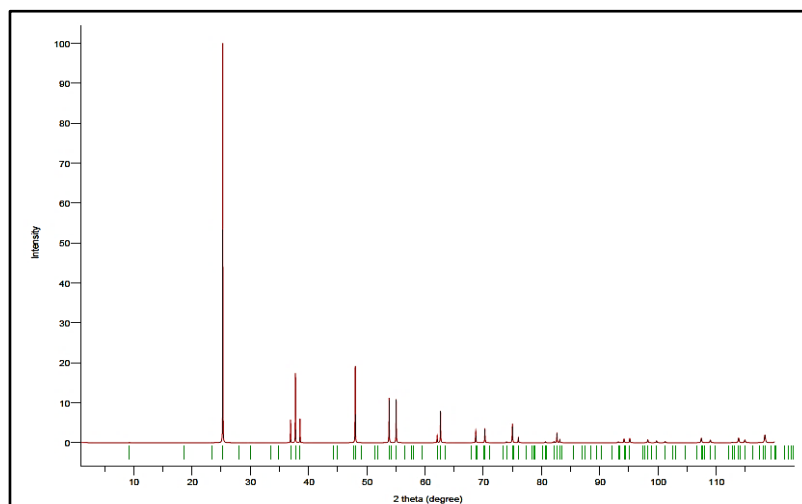


Gambar 6. Pola Difraksi TiO₂ Rutil-Vanadium

Pola difraksi dari TiO₂ Anatase ditunjukkan pada Gambar 7. Pola difraksi dari TiO₂ Anatase terdoping Vanadium ditunjukkan pada Gambar 8.



Gambar 7. Pola Difraksi TiO₂ Anatase



Gambar 8. Pola Difraksi TiO₂ Anatase-Vanadium

Berdasarkan hasil visualisasi struktur kristal dapat terlihat bahwa penambahan dopan tidak mengakibatkan adanya perubahan struktur kristal, TiO₂ tetap memiliki struktur tetragonal ($a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma$). Namun, penambahan dopan menyebabkan adanya perubahan pada panjang kisi kristal sebagaimana yang ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Perbedaan Parameter Kisi TiO₂ sebelum dan sesudah didoping Vanadium

TiO ₂ Rutil	TiO ₂ Rutil doping V	TiO ₂ Anatase	TiO ₂ Anatase doping V
$a = 4,59370$	$a = 9,18740$	$a = 3,78500$	$a = 7,57000$
$b = 4,59370$	$b = 9,18740$	$b = 3,78500$	$b = 7,57000$
$c = 2,95870$	$c = 2,95870$	$c = 9,51960$	$c = 9,51960$
$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$
$\beta = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$
$\gamma = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$

Berdasarkan hasil perhitungan ukuran kristal menggunakan persamaan modifikasi Debye Scherrer, diperoleh hasil sebagaimana yang ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Perbedaan Parameter Kisi TiO₂ sebelum dan sesudah didoping Vanadium

TiO ₂ Rutil	TiO ₂ Rutil doping V	TiO ₂ Anatase	TiO ₂ Anatase doping V
146,88 nm	170,96 nm	145,26 nm	165,076 nm

Berdasarkan Tabel 2 dapat diketahui bahwa penambahan dopan pada suatu material dapat mengakibatkan adanya perubahan pada ukuran kristal. Selain itu, berdasarkan hasil simulasi difraksi sinar-X pada Gambar 3 dan Gambar 4 diketahui bahwa penambahan dopan Vanadium terhadap material TiO₂ tidak mengakibatkan adanya penurunan intensitas maupun pergeseran posisi puncak difraksi baik pada kristal TiO₂ rutil maupun kristal TiO₂ anatase. Sehingga dapat diambil kesimpulan bahwa Vanadium dapat masuk ke dalam kristal TiO₂ (tanpa doping) menggantikan Ti. Penggunaan dopan vanadium dapat memberikan pengaruh pada pergeseran serapan cahaya dari TiO₂ [4]. Penggunaan Vanadium ke dalam suatu material semikonduktor dapat mempengaruhi salah satu sifat elektronik material, yaitu *band gap*. Penambahan Vanadium juga berpotensi menurunkan besar *band gap* sehingga dapat meningkatkan efektivitas material sebagai bahan semikonduktor.

KESIMPULAN

TiO₂ divisualisasikan menggunakan aplikasi VESTA memiliki bentuk struktur tetragonal. Penambahan dopan tidak mengakibatkan adanya perubahan bentuk struktur kristal, namun mengakibatkan perubahan pada nilai parameter kisi kristal menjadi lebih besar. Penambahan dopan Vanadium terhadap material TiO₂ tidak mengakibatkan adanya penurunan intensitas maupun pergeseran posisi puncak difraksi pada kristal TiO₂ namun dapat mengakibatkan perubahan pada ukuran kristal.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terimakasih saya ucapkan kepada Universitas Mulawarman, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, kepada penemu *software* VESTA dan COD atas penggunaan *software* dan data yang dapat diakses secara *open source*, serta kepada seluruh pihak yang terlibat dan telah membantu terlaksananya penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] E. J. Mittemeijer and P. Scardi, *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials*. New York: Springer Science and Business Media, 2004.
- [2] A. D. Rizkita, *8-hydroxy-2'-deoxyguanosine (8-OHdG) Sebagai Deteksi Dini Kerusakan DNA*. Bandung: Media Sains Indonesia, 2021.
- [3] S. Restiana and A. S. Rini, "Visualisasi Struktur Kristal Keramik Perovskite menggunakan VESTA," *Komun. Fis. Indones.*, vol. 15, no. 01, pp. 46–50, 2018.
- [4] K. Mustofa, N. Aini, and S. N. Khalifah, "Synthesis and Characterization Titanium Dioxide (TiO₂) Doped Vanadium(V) Using Solid State Method," *Alchemy*, vol. 4, no. 1, 2015, doi: 10.18860/al.v4i1.3143.
- [5] E. Handoko, B. Soegijono, and F. R. Tama, *Tehnik Difraksi Sinar-X Dalam Analisis Struktur Kristal*. Jakarta: LPPM Universitas Negeri Jakarta, 2008.
- [6] A. Beiser, *Concept of Modern Physics*, Sixth. New York: McGraw-Hill Companies, 2003.
- [7] Y. Janzeer, "SURFACE MODIFICATION OF TITANIUM AND TITANIUM ALLOYS TO ENHANCE BONE HEALING," 2013.
- [8] A. Vaitkus, A. Merkys, and S. Grazulis, "Validation of the Crystallography Open Database using the Crystallographic Information Framework," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 54, pp. 661–672, 2021, doi: 10.1107/S1600576720016532.
- [9] S. Grazulis *et al.*, "Crystallography Open Database - An open-access collection of crystal structures," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 42, no. 4, pp. 726–729, 2009, doi: 10.1107/S0021889809016690.
- [10] K. Momma and F. Izumi, "VESTA : A Three-Dimensional Visualization System for Electronic and Structural Analysis," *Appl. Crystallogr.*, 2008, doi: 10.1107/S0021889808012016.
- [11] M. Sumadiyasa and I. B. S. Manuaba, "Penentuan Ukuran Kristal Menggunakan Formula Scherrer, Williamson-Hull Plot dan Ukuran Partikel dengan SEM," *Bul. Fis. FMIPA UNUD, Buletin (No. 1)*, vol. 19, pp. 28–35, 2018.
- [12] Masrurroh, A. B. Manggara, T. Lapailaka, and R. Triandi, "Penentuan Ukuran Kristal (Crystallite Size) Lapisan Tipis Pzt Dengan Metode Xrd Melalui Pendekatan Persamaan Debye Scherrer," *Erud. J. Educ. Innov.*, vol. 1, no. 2, pp. 24–29, 2013, doi: 10.18551/erudio.1-2.4.