

Difraktogram Sinar-x dan Mikrostruktur Timah Dioksida dengan Penambahan Fe

X-Ray Diffraction and Microstructure of Tin Dioxide with Addition of Fe

Posman Manurung

Jurusan Fisika FMIPA Universitas Lampung

ABSTRACT

Preparation and characterization of tin dioxide, SnO_2 had been carried out by precipitation process of $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in ammonia and aqua solutions with comparison of 1 : 7. FeCl_3 was added to solution with variation of 0, 0,1, 0,2, 0,5 and 1.0 gram respectively and then sintered at 900°C . The X-ray diffraction (XRD) analysis shows that the intensity of diffraction increases with the addition of Fe. The addition of Fe does not cause the new phase. Generally, the Bragg angle is relative same for all samples that means Fe does not change significantly the cell parameters. Scanning electron microscopy (SEM) image shows the microstructure changed with the addition of Fe. On the small addition, the microstructure tends to oval and on the larger addition to plateau.

Keywords: Tin dioxide, diffraction, microstructure

PENDAHULUAN

Keramik merupakan bahan anorganik yang terdiri dari unsur logam dan bukan logam yang berikatan bersama-sama dengan cara ikatan ion atau kovalen. Secara umum bahan keramik adalah bersifat isolator sempurna sehingga baik digunakan sebagai isolasi listrik tegangan tinggi. Akan tetapi dengan proses tertentu keramik ini dapat dibuat menghantar sehingga memungkinkan digunakan sebagai sensor misalnya SnO_2 (Wicaksono *et al.* 2002).

Selama ini pemakaian bahan keramik sebagai bahan refraktori sudah sangat luas akan tetapi sebagai sensor gas beracun masih kurang. SnO_2 telah banyak diteliti sebagai bahan untuk pendeteksian gas sejak sensor-sensor gas muncul di pasaran pada tahun 1968 (Nakahara & Koda 1992). Namun sifat pendeteksiannya terhadap gas masih relatif kurang dinamis sebagai akibat kurangnya luas permukaan.

Oksida logam bersemi-penghantaran umumnya dapat digunakan sebagai sensor berbasis material karena sifat-sifat unggulnya. Timah dioksida (SnO_2) yang stabil dan bahan semikonduktor berpita-terlarang yang besar, telah luas dipakai sebagai bahan katalis untuk oksidasi campuran-campuran bahan organik, sebagai sensor gas, baterai Li yang dapat diisi ulang dan piranti-piranti elektronik optik (Lu *et al.* 2000).

Timah dioksida dapat dipakai sebagai sensor gas karena jumlah elektron-elektron dalam pita konduksi sangat ditentukan oleh penyerapan spesies-spesies gas di atas permukaannya. Dengan pengurangan molekul-molekul gas seperti CO akan bereaksi dengan spesies-spesies ion oksigen yang terabsorpsi (O_2^- , O^-) di atas permukaan semikonduktor yang akan mengurangi ketinggian barrier Schottky dan selanjutnya akan meningkatkan konduktansi (Santos *et al.* 2001).

SnO_2 telah banyak dibuat dengan berbagai teknik seperti sputtering (Leja *et al.* 1979), deposisi uap cara kimia (Demarne & Grisel, 1988), evaporasi reaktif (Uen *et al.* 1988), metode pencetakan (Oyabu *et al.* 1982) dan lain-lain. Dalam penelitian ini SnO_2 akan dibuat dari bahan dasar $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dan pencampuran dilakukan dengan cara mekanik kimia dan dilanjutkan dengan pengendapan. Bahan dasar ini akan diproses lanjut dengan alat rolling mill (proses pemutaran) untuk mencampur bahan tambahan dan memperkecil butiran sehingga diharapkan akan dapat memperluas permukaan sampel sehingga meningkatkan respon bahan terhadap gas. Penelitian ini akan dilakukan penambahan bahan Fe pada sampel yang diharapkan dapat memperkecil ukuran kristal SnO_2 dan meningkatkan tingkat kekristalan bahan yang pada gilirannya diharapkan akan meningkatkan respon SnO_2 terhadap gas yang hadir di

permukaannya. Mikrostruktur suatu campuran bahan dapat berubah dengan penambahan sejumlah kecil bahan lain atau sering disebut sebagai doping.

terjadi pertumbuhan kristal SnO₂.Selanjutnya dilakukan pengukuran difraksi sinar-X (XRD) untuk pengujian struktur bahan. Pengujian struktur mikro (SEM) dan XRD dengan alat PAN Analytical di Pusat Penelitian Pengembangan Geologi dan Laut (P3GL) Bandung. Tegangan operasi mesin XRD adalah 40kV dan 30mA dengan target Cu berpanjang gelombang 1,54060Å.

METODE

Bahan dasar yang digunakan dalam penelitian ini adalah SnCl₂. 2H₂O, pelarut aquades, ammonia dan etanol. Perbandingan pelarut ammonia dan aquades dibuat 1:7 (Fiyastuti 2005). Bahan Fe ditambahkan ke dalam larutan dengan variasi 0 sampai dengan 1 gram seperti Tabel 1.

Semua bahan dicampur dalam gelas ukur lalu diputar pada *magnetik stirrer* selama 3 jam hingga larutan berwarna kehitaman. Larutan diendapkan dan selanjutnya disaring dengan kertas millipore dari Millipore Corporation USA dengan ukuran pori 0,22 μ m. Untuk proses pencampuran yang lebih homogen dilakukan proses milling selama 20 jam pakai bola-bola keramik kecil. Selanjutnya bahan campuran disintering 900°C selama 4 jam agar

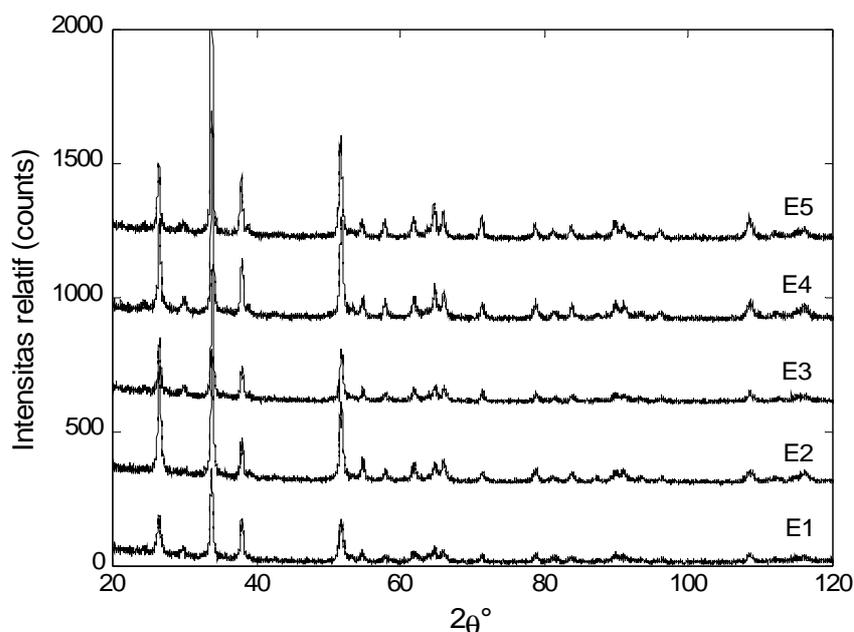
HASIL DAN PEMBAHASAN

**Difraksi sinar-X
Difraktogram sinar-X**

Analisis XRD merupakan analisis secara kualitatif yang berdasarkan pada pola difraksi sinar-X pada sampel. Untuk mempermudah penganalisan, difraktogram seluruh sampel digabungkan menjadi satu dengan menggunakan program Matlab. Hasil penggabungan tersebut dapat dilihat pada Gambar 1.

Tabel 1. Perbandingan komposisi sampel.

Nama	SnCl ₂ .2H ₂ O (gr)	Aquades (ml)	Amonia (ml)	FeCl ₃ (gr)
E1	13,13	306,27	43,73	0,00
E2	13,13	306,27	43,73	0,10
E3	13,13	306,27	43,73	0,20
E4	13,13	306,27	43,73	0,50
E5	13,13	306,27	43,73	1,00



Gambar 1. Pola difraksi sinar-X bahan SnO₂ yang ditambah dengan bahan Fe. Sampel E₁ (0 wt Fe), E₂ (0,1 wt Fe), E₃ (0,2 wt Fe), E₄ (0,5 wt Fe) dan E₅ (1,0 wt Fe). Panjang gelombang sinar-X yang digunakan adalah 1,54060 Å.

Hal pertama yang dilakukan pada hasil XRD adalah analisis kehadiran fasa dalam bahan. Metode yang umum digunakan untuk ini adalah metode pencocokan (*search match analysis*) dengan menggunakan program PCPDFWIN 1997. Sesuai dengan prosedur pencocokan yang baku diperoleh lembar data yang paling cocok dengan sampel yaitu PDF (*powder diffraction files*) nomor 41-1445 (Winchell & Winchell 1964). Dalam lembar tersebut jarak Δd atau selisih jarak antar bidang, d , antara data XRD sampel dengan data XRD rujukan adalah kurang dari 0,03 Å.

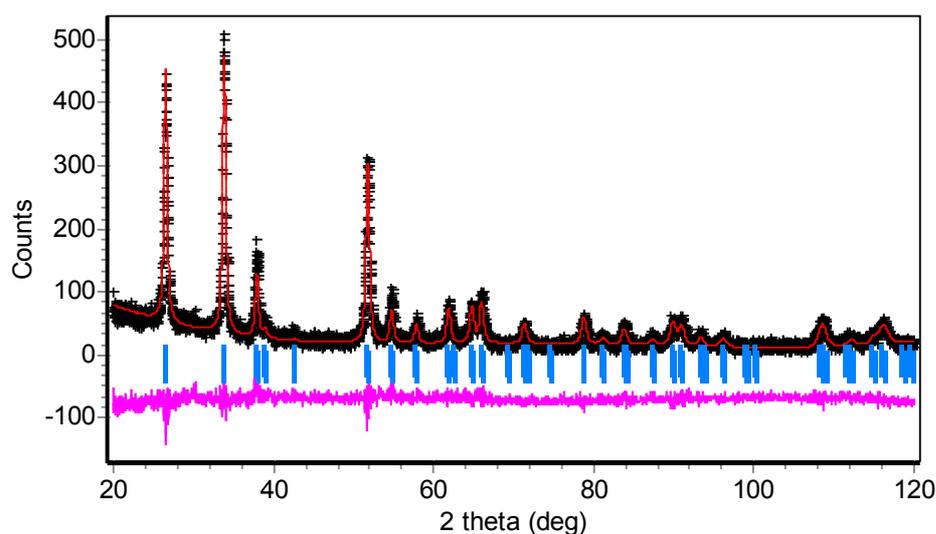
Pada Gambar 1 dapat dilihat pola difraksi sinar-X masing-masing sampel dengan penambahan Fe (0,1; 0,2; 0,5 dan 1 gram). Tidak kelihatan penambahan fasa baru, yang terjadi adalah intensitas puncak-puncak difraksi cenderung menaik seiring dengan penambahan Fe. Hal ini berarti bahwa penambahan Fe dapat membantu pertumbuhan kristal SnO₂. Telah umum diketahui bahwa intensitas difraktogram sinar-X tergantung pada posisi atom dalam suatu kristal dan tingkat kekristalan suatu bahan (Cullity 1978). Pada satu sisi hal ini cocok dengan penelitian Yang *et al.* (2006), yaitu tidak ada penambahan fasa baru akibat doping Cd pada SnO₂. Hal yang berbeda adalah intensitas pada puncak-puncak difraksi

cenderung berkurang seiring dengan bertambahnya persentase berat Cd. Pengaruh kehadiran Cd hanya pada ukuran kristalnya. Mekanisme ini dapat diterangkan dengan perbedaan sintering bahan dimana Cd-SnO₂ pada 700°C dan Fe-SnO₂ pada 900°C.

Kelima grafik pola XRD yang ditunjukkan pada Gambar 1, terlihat bahwa terjadi sedikit pergeseran sudut 2θ dari tiga sampel. Namun secara umum sudut Bragg 2θ relatif sama pada semua sampel. Pergeseran 2θ dapat disebabkan oleh perubahan panjang parameter sel sebagai akibat kehadiran Fe pada sampel.

Analisis struktur kristal

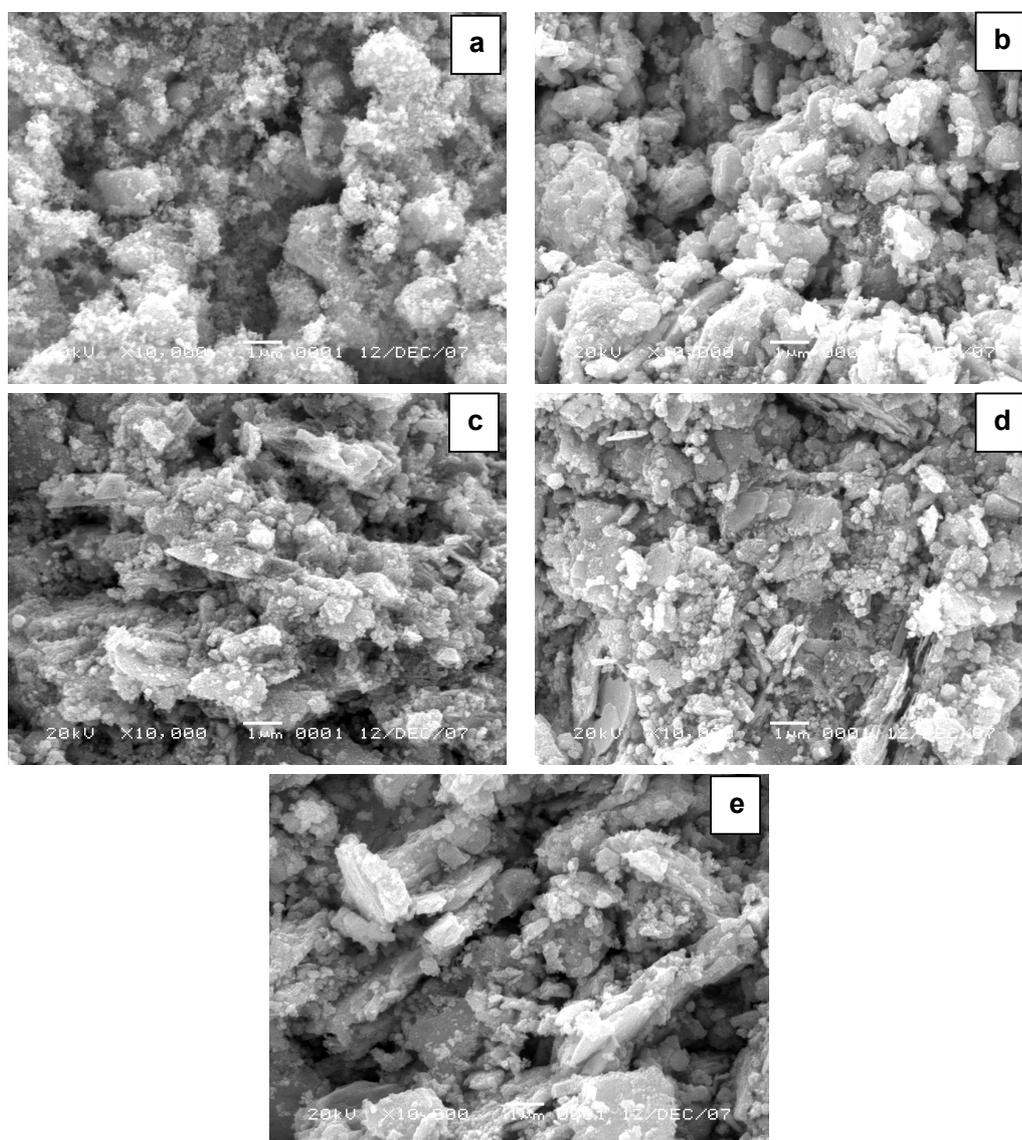
Perangkat lunak Rietica (Hunter & Howard 2000) merupakan salah satu program penghalusan struktur Rietveld. Pada penelitian ini, analisis Rietveld digunakan sebagai analisis data kualitatif sampel. Analisis ini dilakukan dengan metode penghalusan kuadrat terkecil yang bertujuan untuk meminimalkan selisih kuadrat terkecil (χ^2) antara data penelitian dengan data model melalui langkah-langkah yang baku. Data awal kristalografi dan posisi atom SnO₂ yang digunakan sebagai lembar masukan pada proses penghalusan dipakai Villar & Calvert (1997).



Gambar 2. Pola difraksi sampel E₁ hasil penghalusan dengan metode Rietveld. Data pengamatan dan pola perhitungan ditunjukkan oleh tanda silang hitam (+) dan garis solid (merah). Perbedaan plot ditunjukkan warna violet. Garis vertikal (biru) menunjukkan posisi puncak-puncak Bragg. Panjang gelombang sinar-X yang digunakan sebesar 1,54060 Å.

Tabel 2. Parameter sel masing-masing sampel setelah proses penghalusan.

Sampel	$a = b$ (Å)	c (Å)
SnO ₂ standar	4,7380	3,1865
E ₁	4,7412	3,1865
E ₂	4,7380	3,1865
E ₃	4,7380	3,1805
E ₄	4,7408	3,1895
E ₅	4,7408	3,1895



Gambar 3. SEM SnO₂ (a) sampel E₁, (b) E₂, (c) E₃, (d) E₄ dan (e) E₅ pada bagian posisi penampang lintang.

Data-data yang dimasukkan sebagai lembaran masukan meliputi beberapa parameter seperti latar belakang, faktor skala, parameter kisi, nol alpha, bentuk puncak U, V, W dan arah kecenderungan orientasi (PO) serta beberapa parameter lain yang mendukung, sehingga diperoleh kesesuaian antara data pengamatan dan model. Parameter-parameter yang telah dimasukkan sebagai file input tidak semuanya dapat dihaluskan, sebab tidak semua parameter yang dihaluskan dapat menghasilkan nilai kuadrat (χ^2) terkecil yang lebih baik. Gambar 2 menyajikan salah satu contoh hasil penghalusan sampel E₁.

Berdasarkan Gambar 2, sebetulnya banyak informasi yang dapat diperoleh seperti cacah latar belakang, besar gamma, PO, UVW, alpha nol, parameter kisi dan sebagainya. Salah satu yang dikemukakan pada tulisan ini adalah besar parameter sel pada masing-masing bahan seperti ditunjukkan pada Tabel 2. Dari Tabel 2 dapat dilihat bahwa nilai parameter sel semua sampel yang disintering pada suhu 900°C adalah relatif sama terutama parameter sel ke arah *c*. Hal ini sesuai dengan pola XRD sampel seperti pada Gambar 1 dimana tidak terjadi pergeseran sudut Bragg yang signifikan antara sampel. Karena tidak terjadi pergeseran sudut Bragg sementara ada kenaikan intensitas seiring semakin bertambahnya Fe maka yang terjadi adalah kenaikan tingkat kekristalan atau menurunnya ukuran kristal seiring bertambahnya Fe. Hal ini sesuai dengan penelitian Rani *et al.* (2006) dimana pada film tipis SnO₂ yang didoping dengan Fe menunjukkan ukuran kristal mengecil dengan naiknya Fe.

Analisis struktur mikro menggunakan SEM

Gambar SEM atau struktur mikro sampel dapat dilihat pada Gambar 3. Semua gambar SEM diambil pada bagian posisi penampang sampel dengan perbesaran 10000 kali. Secara keseluruhan struktur mikro sampel menunjukkan semacam adanya pecahan-pecahan kecil yang menempel pada permukaan. Hal ini wajar karena foto SEM diambil setelah sampel dipotong melintang baru dikoteng. Namun dibalik pecahan-pecahan kecil itu dapat dilihat adanya pori-pori yang ditunjukkan oleh bayangan atau gambar gelap. Pertama pada Gambar 3(a), pertumbuhan sampel kelihatannya masih belum teratur

namun sudah ada mengindikasikan bentuk bulat lonjong. Setelah penambahan Fe 0,1 gr, bentuk bulat lonjong semakin banyak. Penambahan Fe 0,2 gr seperti pada Gambar 3(c), bentuk bulat lonjong menjadi hilang ke bentuk yang kurang teratur namun masih banyak mengandung pori-pori. Selanjutnya dengan semakin bertambahnya Fe, tekstur sampel berubah menjadi bentuk lempengan. Perubahan struktur mikro ini diduga karena kehadiran Fe dalam sampel SnO₂, dimana pada persentase kecil cenderung membentuk benjo dan pada persentase besar cenderung membentuk plateau atau lempengan. Bentuk lempengan itu diduga karena melelehnya Fe menutupi batas butiran SnO₂. Ion Fe pada sampel mengikat oksigen bersama-sama dengan ion Sn, sehingga ukuran butiran partikel kelihatan semakin membesar (Dibb *et al.* 2006). Bentuk benjo pada Gambar 3(c) juga teramati pada mikrostruktur SnO₂-Fe yang diendapkan dengan cara pirolisis semprotan pada substrat Si yang teroksidasi (Korotcenkov *et al.* 2008).

KESIMPULAN

Dari serangkaian penelitian yang telah dilakukan diperoleh bahwa kehadiran unsur Fe dalam jumlah kecil pada SnO₂ tidak merubah fasa dan hanya berpengaruh terhadap pertumbuhan kristalnya. Hal ini terlihat dari semakin tingginya puncak difraksi pada sudut difraksinya. Secara umum ukuran parameter sel SnO₂ tidak berubah secara signifikan akibat penambahan Fe. Ini terlihat jelas dari hasil penghalusan data XRD di mana salah satunya dapat menghitung parameter sel. Struktur mikro SnO₂ cenderung membentuk butiran bentuk benjo pada penambahan Fe yang sedikit dan berubah menjadi bentuk plateau pada Fe yang lebih besar. Hal ini bisa karena semakin banyak unsur Fe menyebar dalam sampel.

Ucapan terimakasih

Penelitian ini terlaksana berkat Proyek Hibah Bersaing dari Dikti dengan nomor kontrak 028/SP2H/PP/DP2M/III/2008.

DAFTAR PUSTAKA

Cullity BD. 1977. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Co. Inc. p 108.

- Demarne V & Grisel A. 1988. An Integrated Low-Powder Thin Film CO Gas Sensor on Silicon. *Sens Actuat.* **13**:301-302.
- Dibb A, Cilense M, Bueno PR, Maniette Y, Varela JA & Longo E. 2006. Evaluation of Rare Earth Oxides Doping SnO₂.(Co_{1/4},Mn_{3/4})O-based Varistor System. *Materials Research.* **9**(3):339-343.
- Fiyastuti U. 2005. *Pengaruh Variasi Pelarut pada Pengendapan SnO₂*. Skripsi Universitas Lampung.
- Hunter BA & Howard CJ. 2000. *A Computer Program Rietveld Analysis of X-rays and Neutron Powder Diffraction Patterns*. Australian Nuclear Science and Technology Organization. Australia.
- Korotcenkov G, Brinzani V & Boris I. 2008. (Cu, Fe, Co, or Ni)-Doped Tin Dioxide Film Deposited by Spray Pyrolysis: Doping Influence on Film Morphology. *J. Mater Sci.* **43**:2761-2770.
- Leja L, Korecki J, Krop K & Toll K. 1979. Phase Composition of SnOx Thin Films Obtained by Reactive DC Sputtering. *Thin Solid Films.* **59** p 147-150.
- Lu F, Liu Y, Dong M & Wang X. 2000. Nanosized Tin Oxide as the Novel Material with Simultaneous Detection towards CO, H₂ and CH₄. *Sensors and Actuators B: Chemical.* **66** (1-3):225-227.
- Nakahara T & Koda H. 1992. *Chemical Sensor Technology*. Vol 3 Elsevier, Kodansha p 19-31.
- Oyabu T, Osaula T & Kurobe T. 1982. Sensing Characteristics of Tin Oxide Thick Film Gas Sensor. *J. Appl. Phys.* **53**(11):7125-7128.
- PCPDFWIN Version 1.30. 1997. *JCPDS-International Centre for Diffraction Data*.
- Rani S, Roy SC & Bhatnagar MC. 2007. Effect of Fe Doping on the Gas Sensing Properties of Nano-Crystalline SnO₂ Thin Films. *Sensors and Actuators B: Chemical.* **122**(1):204-210.
- Santos DO, Weiller ML, Junior DQ & Medina AN. 2001. CO Gas-Sensing Characteristics of SnO₂ Ceramics Obtained by Chemical Precipitation and Freeze-Drying. *Sensors and Actuators B* **75**:83-87.
- Uen TM, Huang KF, Chen MS & Gou YS. 1988. Preparation and Characterization of Some Tin Oxide Films. *Thin Solid Films* **158**:69-71.
- Villar P & Calvert LD. 1997. *Pearson's Handbook of Crystallographics for Intermetallic Phases*. United State, America, p 4296.
- Wicaksono B.D & Nuh M. 2002. *Devais Elektronik dan Masa Depan*. Portal. PENS ITS. Indonesia.
- Winchell A & Winchell H. 1964. Microscopic Character of Artificial Inorganic. *Solid Sub.* 69.
- Yang H, Su X & Tang A. (2006). Mechanochemical Synthesis of Cadmium-Doped Tin Oxide Nanoparticle. *International Journal of Nanoscience.* **5**(1):91-98.