

ANALISIS KOMPOSISI FASA DENGAN METODE RIETVELD DAN PENGARUHNYA TERHADAP KEKERASAN NANOKOMPOSIT Ti-Si-N

Keba Moto^{1,2}, Lia Setiarini^{1,2} dan Zufar Abubakar^{1,2}

1. *Materials Technology, Departemen Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia, Depok 16424, Indonesia*

2. *The Mochtar Riady Center for Nanotechnology and Bioengineering, Karawaci, Banten, Indonesia*

E-mail: kebamoto@fisika.ui.ac.id

Abstrak

Data XRD dari nanokomposit Ti-Si-N telah dianalisis menggunakan program GSAS berbasis metode Rietveld untuk mengidentifikasi fasa-fasa pembentuk serta komposisinya dan mencari pengaruhnya terhadap kekerasan material tersebut. Telah ditemukan fasa-fasa baru dalam sampel tersebut, disamping fasa-fasa nanokomposit nc-TiN/a-Si₃N₄ & a-nc-TiSi₂ yang telah banyak dikenal. Dari fasa-fasa kristal yang diperoleh, setelah dilakukan perhitungan fraksi fasa amorf Si₃N₄ dan TiSi₂ maka diperoleh bahwa kekerasan optimal terjadi pada kandungan a-Si₃N₄ 8 wt.%.

Abstract

Phase composition analysis using rietveld method and its influence to the hardness of Ti-Si-N nanocomposites. XRD data of nanocomposites Ti-Si-N have been analysed using GSAS based on Rietveld Method in order to identify phases and their composition as well as its influence on the hardness of these nanocomposites. Several new phases have been found in the sample beside the nc-TiN/a-Si₃N₄ & a-nc-TiSi₂ that have been known widely. From the obtained crystalline phase, after the calculation of amorf Si₃N₄ and TiSi₂ phase fraction, it is found that the optimum hardness can be reached when the fraction of a-Si₃N₄ phase around 8 wt.%

Keywords: Nanokomposit, Metode Rietveld, GSAS

1. Pendahuluan

Beberapa tahun belakangan ini lapisan tipis nc-TiN/a-Si₃N₄/a-nc-TiSi₂ telah dikembangkan oleh Veprek et.al. [1] yang memiliki kekerasan dan ketangguhan tinggi sekaligus stabilitas termal pada suhu tinggi [2-6]. Suatu solusi baru yang akan menggantikan teknologi *hard coatings* yang ada pada saat ini. Akan tetapi, hasil ini menyisakan pertanyaan yang perlu dikaji lebih lanjut, apakah yang sebenarnya mempengaruhi tingkat kekerasan (*hardness*) pada material tersebut.

Di samping itu, terdapat suatu masalah yang dihadapi grup peneliti [1] tersebut yaitu kemampuan reproduibilitas *ultrahard films* (HV>70 GPa) yang sangat rendah karena pemahaman terhadap asal-usul sifat kekerasan tinggi, ketangguhan yang tinggi belum tuntas. Hal ini sangat penting manakala material nanokomposit tersebut harus dihadapkan pada produksi skala industri.

Jika dilihat dari metode analisis yang dilakukan oleh grup peneliti [2-6], penentuan komposisi fasa kristalin yang berdasarkan metode *single peak profile fitting* mengandung kelemahan, karena *peak* yang tumpang tindih tidak dapat dipisahkan oleh metode ini. Atas dasar masalah tersebut, penelitian lanjutan dilakukan untuk menganalisis kembali data-data *X-Ray Diffraction* (XRD) yang sama dari grup peneliti terdahulu dengan harapan faktor pengontrol kekerasan dapat sedikit demi sedikit dimengerti dan akhirnya masalah reproduibilitas dapat diatasi.

Riset yang dilakukan ini terbatas pada permasalahan penentuan komposisi fasa serta pengaruhnya terhadap kekerasan nanokomposit Ti-Si-N. Penelitian ini akan memusatkan diri untuk menganalisis data hasil percobaan terdahulu (data yang digunakan oleh peneliti terdahulu) yang berupa data *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk melihat hubungan kekerasan tinggi terhadap komposisi fasa dengan menggunakan program *General*

Structure Analysis System (GSAS) yang berbasis pada metode Rietveld [7].

2. Metode

Metode Penelitian untuk menganalisis hasil difraksi sinar-X menggunakan program perangkat lunak GSAS/EXPGUI (General Structure Analysis System/Expanded GSAS User Interfasa) yang berbasis pada metode Rietveld. Data yang digunakan merupakan data sekunder [6], yang dibuat dengan metode plasma CVD (Chemical Vapour Deposition).

Kelebihan metode Rietveld adalah kemampuan menganalisis data keluaran XRD dengan mencocokkan lebih dari 1 fasa yang ada sekaligus dan mampu mengidentifikasi fasa yang saling bertumpukkan yang tidak dapat dilakukan menggunakan metode lainnya.

Kesesuaian antara kurva teoritis dan kurva observasi akan diperoleh bila proses pendekatan tersebut telah mencapai harga simpangan terkecil. Proses ini dilakukan secara iterasi dengan menggunakan metode kuadrat terkecil (least square). Fungsi yang harus diminimasi adalah beda antar kurva teoritis dan kurva observasi dapat diamati menggunakan persamaan:

$$S_y = \sum W_i (Y_{io} - Y_{ic})^2$$

Y_{io} = Intensitas yang diamati pada langkah ke-i

Y_{ic} = Intensitas yang dihitung pada langkah ke-i

W_i = faktor pemberat setiap pengamatan ($\frac{1}{Y_{io}}$)

Beberapa fungsi yang menunjukkan tingkat kecocokan, diantaranya adalah R-Faktor Lebar Profile (R-weighted profile) yang memiliki makna statistik yang paling penting untuk melihat kecocokan yang dihasilkan dari penghalusan Rietveld, karena melibatkan residual yang diminimasi (S_y).

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum |W(Y_{io} - Y_{ic})|^2}{\sum Y_{io}^2} \right]^2$$

Kriteria numerik lainnya adalah 'goodness of fit' (χ^2) sering ditulis:

$$\chi^2 = \left[\frac{S_y}{N - P} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Y_{io} = Intensitas kurva eksperimen yang diamati pada langkah ke-i.

Y_{ic} = Intensitas kurva teoritis yang diamati pada langkah ke-i.

W_i = Faktor pemberat

N = Jumlah puncak yang diobservasi

P = Jumlah parameter yang digunakan

Perhitungan fraksi fasa pada perangkat lunak General Structure Analysis System (GSAS) berbasis metode Rietveld adalah sebagai berikut:

$$W_p = \frac{S_{ph} m_p}{\sum_{p=1}^{N_p} S_{ph} m_p}$$

W_p = Fraksi berat fasa ke-p

S_{ph} = Skala fraksi fasa adalah refleksi dari terhadap fasa ke-p

M_p = Massa per unit sel pada fasa-p

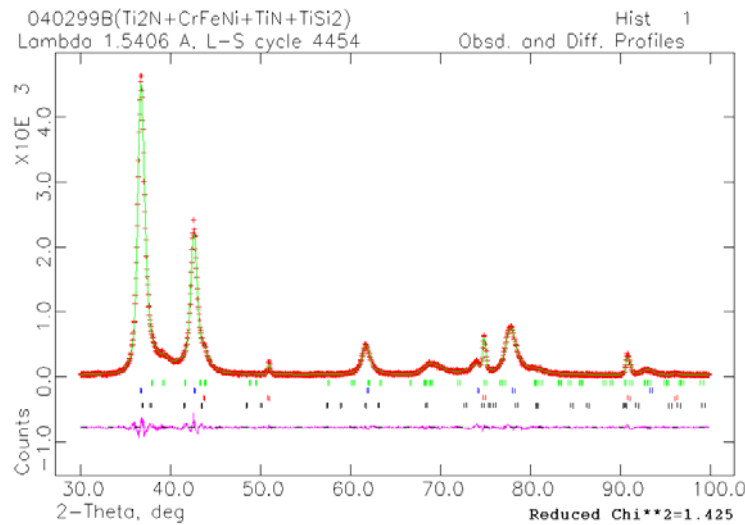
Algoritma berdasarkan kondisi normalisasi

$$\sum_{p=1}^{N_p} W_p = 1.$$

Komposisi keluaran GSAS hanya memperhitungkan fasa kristalin saja. Perhitungan amorf dilakukan berdasarkan persamaan:

$$X_{amorf} = 1 - \sum X_{kristal}$$

Persentase atomik dari fasa Si_3N_4 telah diketahui dari XPS (X-Ray Photoemission Spectroscopy) [6], sedangkan fasa-fasa yang ada dalam kristal beserta komposisinya didapat dari analisa kuantitatif GSAS-EXPGUI, menggunakan perhitungan kimia analitik



Gambar 1. Hasil keluaran GSAS. Atas: kurva teoritis dan observasi. Bawah: kurva residu yang menunjukkan keakuratan metode *least square*.

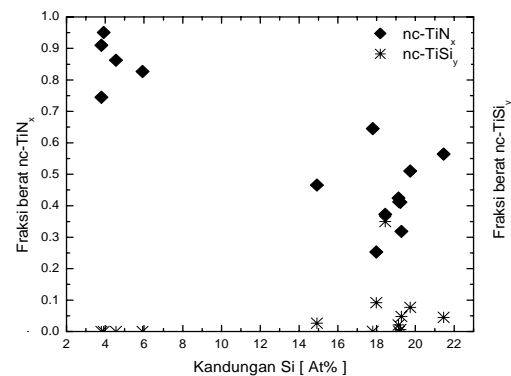
dapat direduksi komposisi amorf dari total kandungan Ti-Si-N melalui pendekatan area hasil XPS tadi. Beberapa data yang diduga memiliki defisit nitrogen tidak dapat diikuti dalam perhitungan karena prosedur yang dilakukan berawal dari asumsi seluruh reaktan bereaksi sempurna. Hal ini sesuai dengan hipotesis sebelumnya yang menyatakan beberapa sampel memiliki defisit nitrogen. Dari perhitungan amorf tersebut, dapat diketahui fraksi berat seluruh fasa kristal yang ada beserta amorfnya.

3. Hasil dan Pembahasan

Salah satu hasil penghalusan oleh GSAS ditunjukkan pada Gambar 1. Hasil keluaran GSAS menunjukkan sangat rendahnya residu atau kesalahan perhitungan untuk grafik XRD pada Gambar 1. Hal ini menunjukkan bahwa perhitungan GSAS dengan parameter yang dihitung berdasarkan model menunjukkan tingkat kesesuaian tinggi dengan data observasi.

Hasil identifikasi yang dilakukan oleh Veprek et.al. [3,4] menyatakan bahwa nanokomposit ini memiliki 3 sampai 4 fasa sehingga dituliskan dengan rumus struktur $nc-TiN/a-Si_3N_4/a-nc-TiSi_2$. Namun dari analisis yang dilakukan menggunakan GSAS, terdapat fasa lain yang sangat signifikan sehingga sulit untuk diabaikan.

Tampak pada Gambar 2 bahwa terdapat dua kelompok besar sampel dengan kandungan fasa yang berbeda. Kelompok pertama adalah sampel dengan kandungan



Gambar 2. Terbentuknya fasa-fasa TiN_x sebagai fungsi penambahan Si dalam sample yang menghasilkan dua kelompok besar sampel berdasarkan fasa-fasa pembentuknya.

$Si < 10$ at.% hanya memiliki kristal TiN serta $\delta-Ti_2N$ dan $\epsilon-Ti_2N$. Sedangkan kelompok kedua adalah sampel kandungan Si > 10 at.% memiliki selain fasa-fasa yang sudah disebutkan dalam kelompok pertama, juga memiliki fasa-fasa silisida: $TiSi_2$, $TiSi$ dan Ti_5Si_3 . Hasil analisis dengan metode GSAS ini memiliki keunggulan di mana fasa-fasa tambahan seperti δ -dan $\epsilon-Ti_2N$ serta $TiSi$ dan Ti_5Si_3 dapat diidentifikasi dengan jelas.

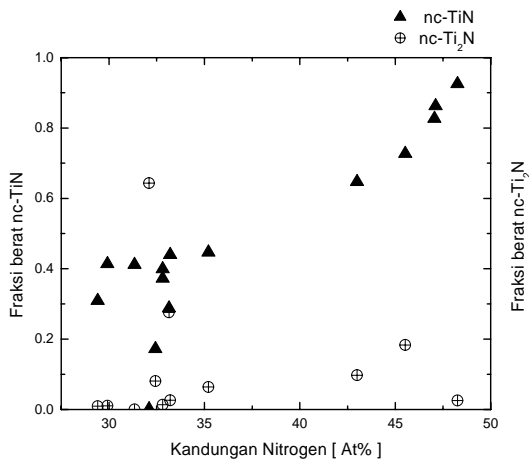
Terjadinya fasa-fasa ini dapat dijelaskan sebagai berikut: pada saat kandungan Si di atas 10 at. %

aktivitas Si begitu tinggi yang disebabkan oleh rapat arus yang rendah dalam plasma [6] sehingga terjadi pergeseran reaksi kearah terbentuknya titan silisida. Pada kandungan Si di bawah 10 at. %, aktivitas Si memang menurun, tetapi karena disertai oleh defisitnya nitrogen maka fasa δ - dan ϵ -Ti₂N juga ikut terbentuk di samping TiN.

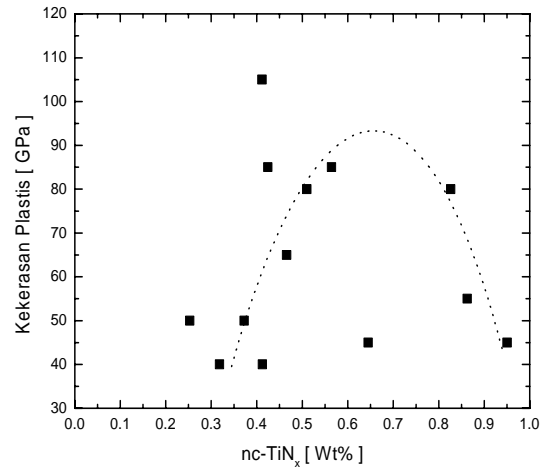
Berdasarkan diagram fasa Ti-N, banyaknya at. % nitrogen yang terkandung dalam sampel juga sangat mempengaruhi fasa-fasa yang muncul. Dari semua data GSAS yang diolah memiliki persen nitrogen < 42 at.%, sehingga hampir dapat dipastikan akan terbentuk fasa ϵ -Ti₂N dan δ' -Ti₂N selain fasa TiN. Di atas 42%, fasa Ti₂N mulai berkurang dan konsentrasi TiN bertambah. Jadi, untuk membuat TiN murni tanpa adanya fasa Ti₂N, dapat dilakukan dengan menambahkan kandungan nitrogen di atas 42 at% seperti pada Gambar 3.

Pembentukan fasa-fasa Ti-N di atas dapat dijelaskan dengan pemberian nitrogen yang cukup akan menjamin ketersediaan *supply* nitrogen untuk terbentuknya fasa TiN yang stoikiometrik sehingga untuk mengakomodasi pertambahan interstisial nitrogen, Ti harus bertransformasi dari *hcp* (*hexagonal closed packed*) α -Ti menjadi *bcc* (*body centered cubic*) ϵ -Ti₂N, dan akhirnya *fcc* δ' -Ti₂N dan fasa TiN [8].

Hasil plot data antara fasa-fasa kristalin ditunjukkan pada Gambar 4 yang menggambarkan kecenderungan pengaruh fraksi berat nc-TiN_x terhadap kekerasan plastis. Dapat dilihat suatu pola yang menegaskan pengaruh terbentuknya ikatan nanokristalin Ti-N terhadap kekerasan plastis walaupun pada kenyataannya tidak sepenuhnya ikatan tersebut membentuk TiN, tetapi



Gambar 3. Pengaruh kandungan N terhadap terbentuknya fasa-fasa Ti₂N.



Gambar 4. Hubungan kekerasan terhadap fraksi berat TiN_x.

membentuk fasa lain (ϵ -Ti₂N dan δ' -Ti₂N). Terdapat nilai optimum banyaknya fasa TiN_x untuk mendapatkan kekerasan super atau bahkan ultra, di sekitar 0.5-0.6 (fraksi berat). Keberadaan beberapa data yang menyimpang kemungkinan besar adalah pengaruh dari keberadaan fasa TiSi_y kristalin.

Setelah fraksi amorf dihitung, diperoleh bahwa kekerasan maksimum terjadi apabila fraksi amorf Si₃N₄ mencapai 8% [9]. Ini berarti, untuk mencegah terjadinya *grain boundary sliding* diperlukan tebal amorf yang optimal dan jika terlalu sedikit atau terlalu banyak akan menyebabkan penurunan kekerasan plastis dari nanokomposit nc-TiN/a-Si₃N₄/a-nc-TiSi₂ [6]. Komposisi fasa secara tidak langsung mengontrol kekerasan nanokomposit ini, tetapi ukuran butir dan tebal amorf Si₃N₄ yang sangat berperan.

4. Kesimpulan dan Saran

Analisis data XRD yang dilakukan menggunakan perangkat lunak GSAS, diidentifikasi adanya fasa-fasa selain TiN, TiSi₂ yaitu ϵ -Ti₂N, δ' -Ti₂N, TiSi, dan Ti₅Si₃. Dan bahwa tidak terdapat kaitan langsung nilai kekerasan dengan keberadaan fasa-fasa dalam nanokomposit ini. Namun banyaknya fasa amorf Si₃N₄ memiliki suatu nilai dimana kekerasan mencapai keadaan paling tinggi (nilai optimum) apabila kandungan Si₃N₄ sekitar 8% berat.

Untuk menghindari fasa kristal yang tidak diinginkan, sehingga membuat mikrostruktur menjadi sangat rumit, perlu dilakukan deposisi pada input gas N₂ dari SiH₄ sedemikian sehingga kandungan N>42 at. % dan Si<10 at.% untuk membentuk nanokomposit bifasa (nc-TiN/a-Si₃N₄).

Ucapan Terima Kasih

Riset ini dibiayai oleh Dana Menristek RI melalui proyek Riset Unggulan Terpadu (RUT) tahun 2003.

Daftar Acuan

- [1] B. North, Surf. Coat. Technol. 106 (1998) 129.
- [2] T. Cselle, A. Barimani, Surf. Coat. Technol. 76-77 (1995) 712.
- [3] S. Veprek, P. Nesladek, A. Niederhofer, H-D Manning, K. Moto, M. Jilek, TMS Annual Meeting, San Diego, USA, 1999.
- [4] S. Veprek, A. Niederhofer, K. Moto, P. Nesladek, P. Holubar, In: A. Wong (Ed.), Proceeding of Asian Industrial Technology Congress, Hongkong, 1999.
- [5] A. Niederhofer, K. Moto, P. Nesladek, S. Veprek, Proceeding of 4th International Symposium on Plasma Chemistry, Prague, Czech, 1999.
- [6] K. Moto, PhD Thesis, Technical University Munich, Germany, 2001.
- [7] R.A Young (Ed.), The Rietveld Method, Oxford University Press, 1991.
- [8] P.R. LeClair, Thesis, Massachusetts Institute of Technology, USA, 1995.
- [9] Lia Setiarini, Skripsi Sarjana, Departemen Fisika FMIPA, Universitas Indonesia, Indonesia, 2003.