

KAJIAN VARIASI SUHU ANNEALING DAN HOLDING TIME PADA PENUMBUHAN LAPISAN TIPIS $\text{BaZr}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_3$ DENGAN METODE SOL GEL

S Hadiati^{1,2}, AH Ramelan¹, VI Variani⁴, M Hikam³, B Soegijono³, DF Saputri^{1,2}, Y Iriani¹✉

¹Pascasarjana Ilmu Fisika, Universitas Sebelas Maret, Surakarta

²Pendidikan Fisika, STKIP PGRI, Pontianak

³Departemen Fisika, Universitas Indonesia

⁴Jurusan Fisika FMIPA, Universitas Haluoleo

Info Artikel

Sejarah Artikel:

Diterima Februari 2013

Disetujui Maret 2013

Dipublikasikan April 2013

Keywords:

Barium Zirconium Titanate; sol gel; XRD; SEM; crystal structure; grain size; annealing

Abstrak

Penumbuhan lapisan tipis $\text{BaZr}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_3$ telah dilakukan menggunakan metode *sol gel* di atas substrat Pt/Si yang disiapkan dengan *spin coater*. Penumbuhan lapisan tipis menggunakan variasi suhu *annealing* 800°C dan 900°C, dan variasi waktu tahan (*holding time*) 3 jam dan 4 jam dengan kecepatan putar 4000 rpm. Hasil karakterisasi XRD menunjukkan, seiring dengan bertambahnya waktu tahan menunjukkan bertambahnya intensitas yang semakin tinggi. Hal ini menandakan tingkat kekristalan makin tinggi. Namun, dengan penambahan suhu *annealing* maka intensitas semakin kecil. Setelah dilakukan penghalusan menggunakan metode *Rietveld* dengan program GSAS, parameter kisi lapisan tipis $\text{BaZr}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_3$ semakin besar dengan bertambahnya suhu *annealing* dan waktu tahan serta memiliki struktur kristal tetragonal. *Partikel size* yang didapat dengan formula Scherer semakin besar seiring dengan bertambahnya suhu *annealing* dan waktu tahan. Hal ini juga ditunjukkan dari SEM, ukuran butir semakin besar seiring dengan bertambahnya suhu *annealing*, akan tetapi pada variasi suhu *annealing* ukuran butir tidak dapat ditentukan.

Abstract

Thin Films $\text{BaZr}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_3$ have deposited on Pt/Si substrate by using sol gel method that was prepared by using spin coater. Deposition of thin films applies by using annealing temperatures in 800°C and 900°C, while the holding time was 3 and 4 hours and the rotation speed was 4000 rpm. The XRD characterization results show that the x-ray intensity increases along with the increasing of its holding time therefore it indicates that the crystallinity level is higher. Meanwhile the x-ray intensity decreases along with the increasing of annealing temperature. The refinement results using the Rietveld method with the GSAS program show that the thin films $\text{BaZr}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_3$ have tetragonal crystal structure and its lattice parameter value increases along with the increasing of its annealing temperature and holding time. Particle size obtained by Scherer formula was increasing along with the increasing of the annealing temperature and holding time. It was also shown from the SEM characterization results that the particle size increased along with the increasing of the annealing temperature but the grain size variation cannot determined.

© 2013 Universitas Negeri Semarang

✉ Alamat korespondensi:

E-mail: yopen_2005@yahoo.com

Pendahuluan

Material ferroelektrik berdasarkan sifat histeresis dan tetapan dielektrik yang tinggi dapat diterapkan pada sel memori *Dynamic Random Access Memory* (DRAM). Sifat-sifat piezoelektrik dapat digunakan sebagai mikroaktuator dan sensor, sifat polaryzability dapat diterapkan sebagai *Non Volatile Ferroelectric Random Access Memory* (NVFRAM), sifat pyroelektrik dapat diterapkan pada sensor infra merah dan sifat elektro optik dapat diterapkan pada *switch* termal infra merah (Uchino 2000). Bahan ferroelektrik memiliki keunggulan yaitu mampu menyimpan hingga 10^8 bit/cm², sedangkan ferromagnetik yang hanya mampu menyimpan 10^5 bit/cm² (Azizahwati 2002). BaTiO₃ secara umum digunakan sebagai kapasitor karena memiliki konstanta dielektrik tinggi. Untuk mengurangi *loss* dielektrik pada frekuensi rendah, Sr atau Zr digunakan sebagai tambahan (Gao *et al.* 2005). BaZr_xTi_{1-x}O₃ telah dipilih sebagai alternatif pengganti untuk BST dalam fabrikasi kapasitor karena Zr⁴⁺ secara kimiawi lebih stabil dibandingkan Ti⁴⁺ dan memiliki ukuran ion yang lebih besar sehingga memperluas kisi perovskit (Zhai *et al.* 2004).

Penumbuhan lapisan tipis BZT dapat dilakukan dengan berbagai cara diantaranya: *sputtering* (Wang *et al.* 2003), *metal organic chemical vapour deposition* atau MOCVD (Gao *et al.* 2008) dan metode *Sol Gel* (Chen *et al.* 2010). Metode *Sol gel* atau *Chemical Solution Deposition* (CSD) merupakan cara pembuatan film tipis dengan pendeposisian larutan bahan kimia di atas substrat, kemudian dipreparasi dengan *spin coating* pada kecepatan putar tertentu. Pada makalah ini akan dibahas penumbuhan lapisan tipis BaZr_{0,15}Ti_{0,85}O₃ (BZT) dengan variasi suhu *annealing* dan waktu tahan (*holding time*) menggunakan metode *sol gel* yang disiapkan dengan *spin coater*. Lapisan tipis BZT yang terbentuk di atas substrat akan dikarakterisasi dengan *X Ray Diffraction* (XRD) dan *Scanning Electron Microcopy* (SEM) serta dilakukan penghalusan menggunakan analisis Rietveld dengan software *General Structure Analysis System* (GSAS).

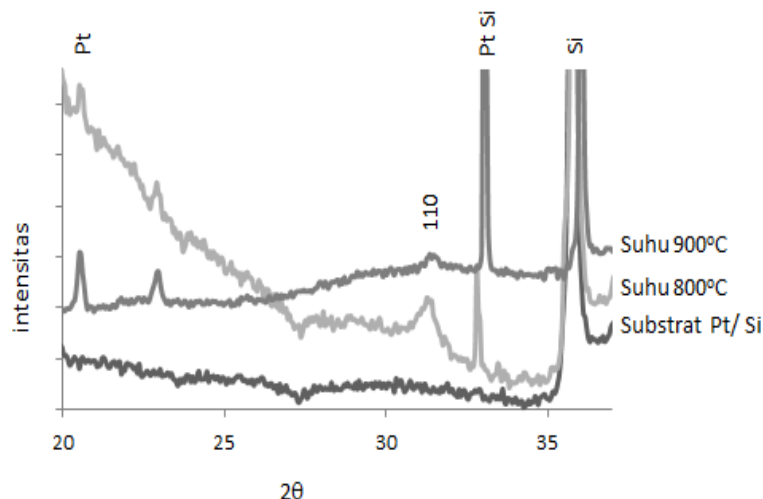
Metode Penelitian

Lapisan tipis BZT ditumbuhkan dengan metode *sol gel*. Ada tiga tahapan utama pada metode *sol gel* yaitu pembuatan larutan, proses deposisi lapisan tipis yang pada penelitian disiapkan dengan metode *spin coating*, dan proses *annealing*. Pada tahap pembuatan larutan, bahan yang digunakan terdiri dari bubuk Barium Asetat [Ba(CH₃COO)₂], kemudian ditambahkan asam asetat (CH₃COOH), selanjutnya ditambahkan Titanium Isopropoksida [Ti(C₁₂O₄H₂₈)] dan Zirkonium Butoxide [Zr (O(CH₂)₃CH₃)₄] sehingga menjadi larutan BZT. Setelah itu, *Etylene Glycol* ditambahkan pada larutan tersebut. Pt/Si digunakan sebagai substrat untuk proses pendeposisian lapisan tipis BZT. Langkah kedua, substrat tersebut ditetesi larutan BZT dan dilakukan proses *spin coating* dengan kecepatan putar 4000 rpm, dan jumlah lapis yaitu 5. Tahap terakhir yaitu proses *annealing* yang pada penelitian akan divariasikan suhu dan waktu tahan pada saat proses *annealing*. Suhu *annealing* divariasikan yaitu 800°C dan 900°C, serta variasi waktu tahan 3 jam dan 4 jam. Lapisan tipis BZT yang telah dibuat selanjutnya dikarakterisasi dengan XRD dan SEM serta dilakukan penghalusan menggunakan analisis Rietveld dengan software GSAS. Alat XRD yang digunakan untuk karakterisasi pada lapisan tipis BZT ini menggunakan XRD merk Bruker model D8 ADVANCE dengan sumber radiasi (target) Cu dengan panjang gelombang 1,5406 Å dengan rentang *scanning* 20^o-40^o.

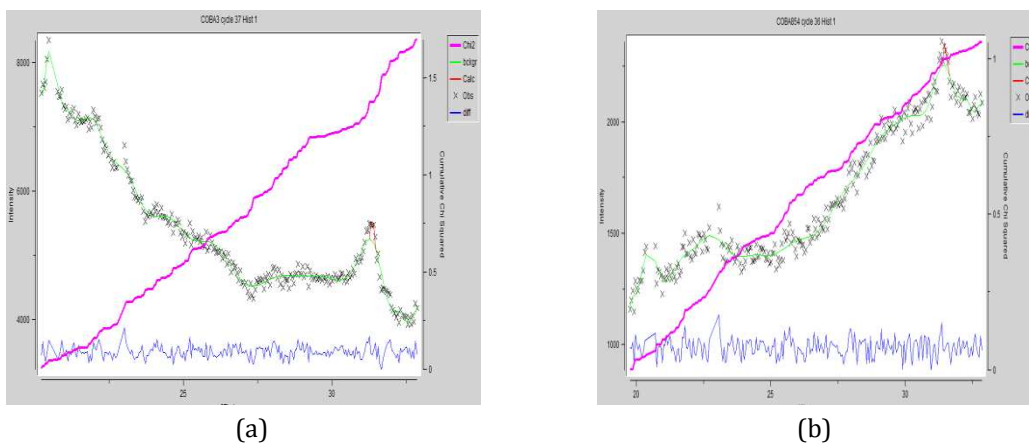
Hasil dan Pembahasan

Pada penelitian ini telah berhasil ditumbuhkan lapisan tipis BaZr_{0,15}Ti_{0,85}O₃ (BZT) di atas substrat Pt/Si dengan metode *sol gel* yang disiapkan dengan *spin coater*. Lapisan tipis BaZr_{0,15}Ti_{0,85}O₃ dikarakterisasi menggunakan peralatan XRD untuk mengetahui struktur kristal serta penghalusan dengan software GSAS. Untuk mengetahui morfologi dan ukuran butirnya Lapisan tipis BaZr_{0,15}Ti_{0,85}O₃ dikarakterisasi menggunakan peralatan SEM.

Variasi Suhu Annealing



Gambar 1. Pola difraksi lapisan tipis BaZr_{0,15}Ti_{0,85}O₃ variasi suhu *annealing*



Gambar 2. Penghalusan pola difraksi dengan *software* GSAS lapisan tipis BaZr_{0,15}Ti_{0,85}O₃ (a) suhu *annealing* 800°C (b) suhu *annealing* 900°C

Karakterisasi menggunakan peralatan XRD untuk mengidentifikasi tingkat kekrystalan dari lapisan tipis BaZr_{0,15}Ti_{0,85}O₃. Hasil data XRD berupa grafik hubungan antara intensitas dan sudut difraksi (2θ) seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1. Puncak-puncak difraksi menunjukkan sampel BaZr_{0,15}Ti_{0,85}O₃ yang dibuat adalah kristal. Puncak yang muncul menunjukkan satu bidang kristal yang memiliki orientasi tertentu. Puncak-puncak yang muncul dicocokkan dengan data base ICDD (*International Center for Diffraction Data*) PDF # 360019 untuk mengidentifikasi lapisan tipis BZT, PDF# 870642 untuk mengidentifikasi Pt, PDF# 800005 untuk mengidentifikasi Si, dan PDF# 830152 untuk mengidentifikasi Pt Si.

Gambar 1 menunjukkan pola difraksi untuk variasi suhu *annealing*. Puncak-puncak yang muncul menunjukkan orientasi bidang tertentu. Puncak-puncak yang telah dicocokkan dengan data base ICDD PDF# 360019 adalah milik BZT yaitu pada $2\theta = 31^\circ$. Orientasi bidang milik BZT yang muncul yaitu (011).

Dari data hasil XRD dilakukan penghalusan menggunakan program GSAS dengan analisis Rietveld untuk memastikan puncak-puncak yang dicocokkan dengan data ICDD data base adalah benar milik BZT. Hasil penghalusan dengan program GSAS dapat dilihat pada Gambar 2.

Grafik warna hitam pada Gambar 2 menunjukkan data observasi (data hasil XRD), sedangkan grafik warna merah menunjukkan data

Tabel 1. Parameter kisi hasil penghalusan program GSAS pada variasi suhu *annealing*

Suhu <i>Annealing</i>	Lattice parameter(Å)	
	a = b	c
800	3,957	4,098
900	4,008	4,030

Tabel 2. Intensitas lapisan tipis BZT variasi suhu *Annealing*

Bidang	Intensitas BZT	
	Suhu 900°	Suhu 800°
011	2137	4794

Tabel 3. Ukuran partikel menggunakan formula Scherer pada variasi suhu *annealing*

Suhu <i>annealing</i>	Ukuran Partikel (nm)
800	15
900	21

kalkulasi (data yang terbaca oleh GSAS). Grafik warna biru merupakan selisih antara data observasi dan kalkulasi. Semakin kecil selisih antara data observasi dan kalkulasi menunjukkan data yang baik. Grafik warna merah muda menunjukkan nilai *least square*, semakin kecil nilai *least square* maka grafik akan semakin mendekati garis lurus (linear).

Dari input parameter kisi awal $a=b= 3,988$; $c= 4,052$ didapatkan parameter kisi baru seperti pada Tabel 1. Pada Tabel 1 diketahui bahwa parameter kisi $a=b \neq c$ sehingga struktur kristal dari BZT adalah tetragonal. Seiring dengan penambahan suhu *annealing* maka parameter kisi a dan b semakin besar.

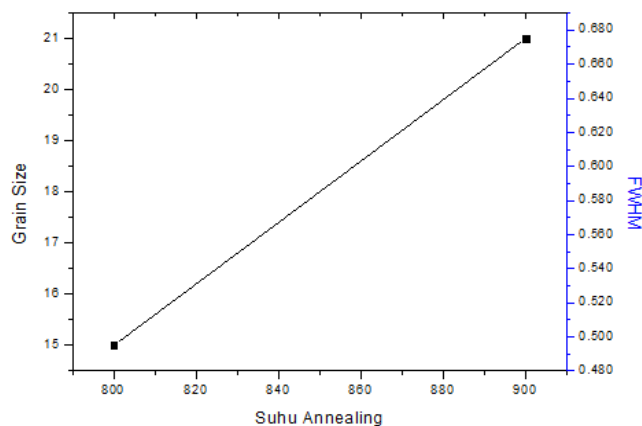
Penambahan suhu *annealing* tidak mempengaruhi perubahan sudut tetapi mempengaruhi intensitas. Pada Tabel 2 diketahui bahwa intensitas semakin berkurang seiring dengan penambahan suhu *annealing*.

Berdasarkan hasil data XRD ukuran partikel didapat dengan menghitung FWHM (*Full width Half Maximum*) dapat ditentukan ukuran partikel menggunakan formula Scherer (Djamas 2010) sebagai berikut :

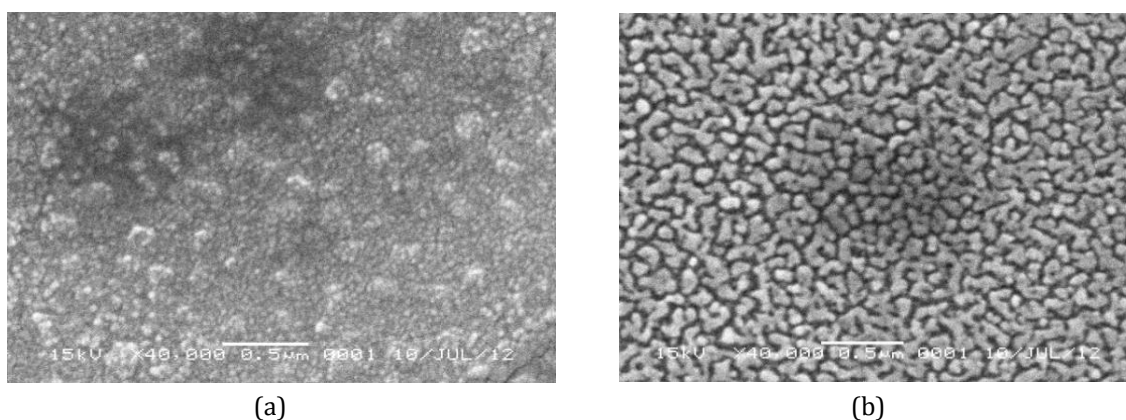
$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos\theta}$$

Dengan D adalah ukuran partikel, B lebar setengan puncak maksimum (*Full Width Half Maximum*), λ adalah panjang gelombang sinar-X dan θ adalah sudut Bragg pada puncak difraksi.

Tabel 3. Menunjukkan semakin tinggi suhu *annealing* maka ukuran partikel semakin besar pula. Hubungan antara penambahan suhu *annealing* terhadap FWHM dan ukuran partikel (*particle size*) dapat dilihat pada Gambar 3. Berdasarkan Gambar 3 dapat diketahui bahwa seiring suhu *annealing* maka nilai FWHM semakin kecil. Hal ini berpengaruh terhadap ukuran partikel kristal. Semakin kecil FWHM maka ukuran partikel kristal semakin besar.



Gambar 3. Hubungan antara variasi suhu *annealing* terhadap FWHM dan ukuran partikel



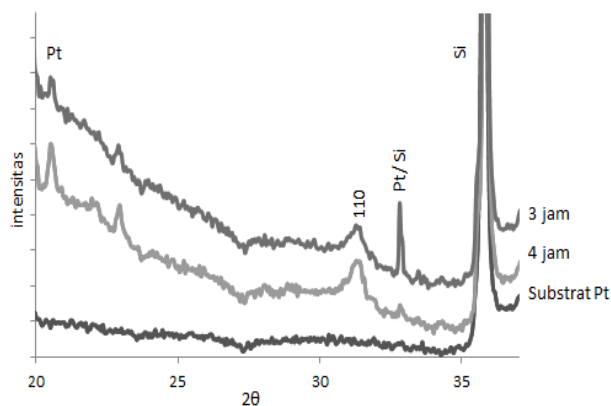
Gambar 4. Foto SEM lapisan tipis $\text{BaZr}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_3$ (a) suhu *annealing* 800°C (b) suhu *annealing* 900°C

Selain menggunakan formula Scherrer, ukuran butir juga dapat ditentukan berdasarkan foto SEM. Foto SEM untuk menentukan morfologi permukaan lapisan tipis BZT dengan suhu *annealing* seperti ditunjukkan pada Gambar 4. Perbesaran yang digunakan adalah 40.000 kali. Gambar 4 menunjukkan Foto SEM lapisan tipis $\text{BaZr}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}$ dengan variasi suhu *annealing*. Pada gambar 4(a) dapat dilihat bahwa pada $\text{BaZr}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_3$ dengan suhu *annealing* 800°C ukuran butir tampak kecil. Batas butir tidak terlihat dengan jelas dan butiran yang terbentuk berukuran sekitar 50 nm. Pada gambar 3(b) dapat dilihat bahwa pada $\text{BaZr}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_3$ dengan suhu *annealing* 900°C batas butir kristal BZT tidak dapat ditentukan.

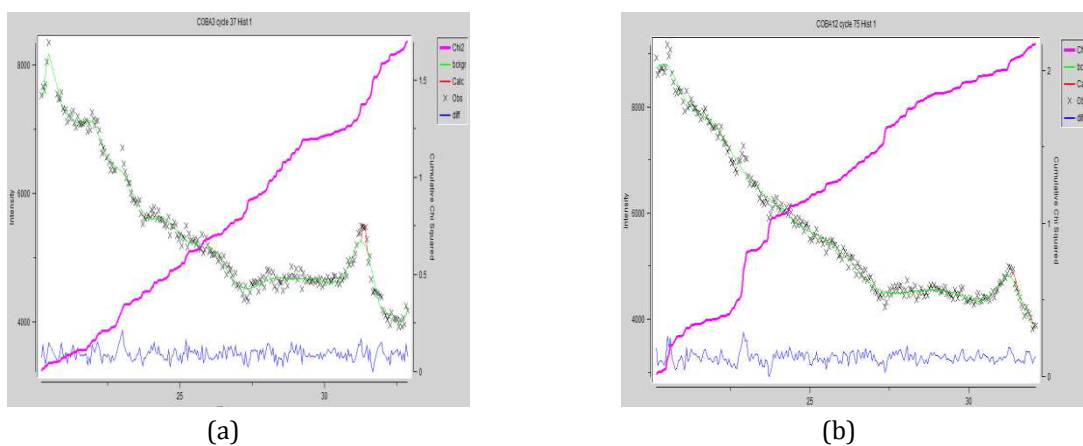
Butiran sudah menyatu karena proses difusi antara butiran. Ukuran butir $\text{BaZr}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_3$ dengan suhu *annealing* 900° tampak tidak terlihat jelas dibanding dengan suhu *annealing* 800°C yang memiliki ukuran butir sekitar 50 nm.

Variasi *Holding Time*

Hasil data XRD untuk variasi *holding time* berupa grafik hubungan antara intensitas dan sudut difraksi (2θ) seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5. Puncak-puncak difraksi yang telah dicocokkan dengan data base ICDD (*International Center for Diffraction Data*) PDF # 360019 menunjukkan sampel $\text{BaZr}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_3$ yang dibuat adalah kristal.



Gambar 5. Pola difraksi lapisan tipis BaZr_{0,15}Ti_{0,85}O₃ variasi *holding time*



Gambar 6. Penghalusan pola difraksi dengan *Software* GSAS lapisan tipis BaZr_{0,15}Ti_{0,85}O₃ (a) *holding time* 3 jam (b) *holding time* 4 jam

Tabel 5. Parameter kisi hasil penghalusan program GSAS pada variasi *Holding Time*

<i>Holding time</i>	<i>Lattice parameter</i> (Å)	
	a = b	C
3jam	3,957	4,098
4 jam	3,936	4,138

Gambar 5 menunjukkan pola difraksi untuk variasi suhu *annealing*. Puncak-puncak yang muncul menunjukkan orientasi bidang tertentu. Puncak-puncak yang telah dicocokkan dengan data base ICDD PDF# 360019 adalah milik BZT yaitu pada $2\theta = 31^\circ$. Orientasi bidang milik BZT yang muncul yaitu (011).

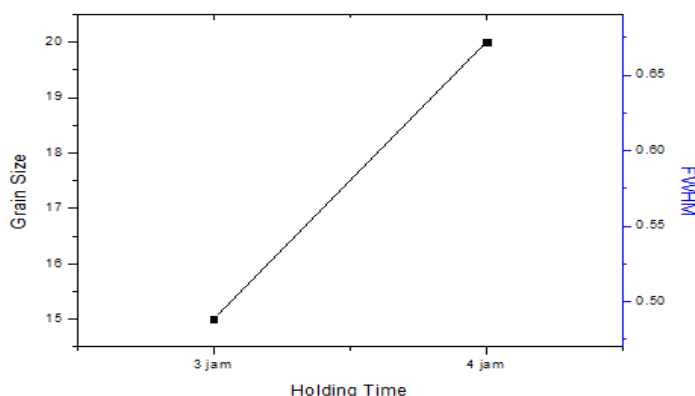
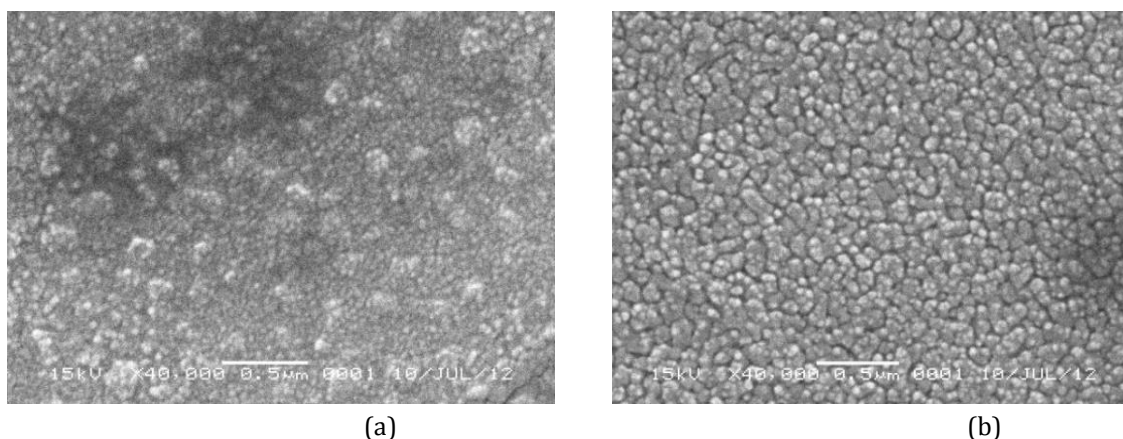
Penghalusan menggunakan program GSAS dengan analisis Rietveld menunjukkan pada orientasi bidang (011) adalah benar kristal milik BZT. Hasil penghalusan dengan program GSAS dapat dilihat pada Gambar 6.

Dari input parameter kisi awal $a=b= 3,988$; $c= 4,052$ didapatkan parameter kisi baru seperti pada Tabel 5. Pada Tabel 5 diketahui bahwa parameter kisi $a=b \neq c$ sehingga struktur kristal dari BZT adalah tetragonal. Seiring dengan penambahan *holding time* maka parameter kisi c semakin besar.

Ukuran partikel dapat ditentukan berdasarkan hasil data XRD. Nilai FWHM yang telah didapat ditentukan ukuran partikel dengan menggunakan formula Scherer.

Tabel 7. Ukuran partikel menggunakan formula Scherer pada variasi *holding time*

<i>holding time</i>	Ukuran Partikel (nm)
3 jam	15
4 jam	22

**Gambar 7.** Hubungan antara variasi *holding time* terhadap FWHM dan ukuran partikel**Gambar 8.** Foto SEM lapisan tipis $\text{BaZr}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_3$. (a) *holding time* 3 jam (b) *holding time* 4 jam

Berdasarkan Tabel 7 dapat diketahui bahwa semakin lama *holding time* maka ukuran partikel semakin besar. Selanjutnya, hubungan antara variasi *holding time* terhadap FWHM dan ukuran partikel (*particle size*) dapat dilihat pada Gambar 7. Gambar 7 menunjukkan seiring penambahan *holding time* maka nilai FWHM semakin kecil. Hal ini berpengaruh terhadap ukuran partikel. Semakin kecil FWHM maka ukuran partikel kristal semakin besar.

Berdasarkan foto SEM, morfologi permukaan lapisan tipis BZT. Gambar 8 menunjukkan morfologi dari lapisan tipis BZT variasi *holding time* dengan perbesaran 40.000 kali. Pada gambar 8 (a) dapat dilihat bahwa pada $\text{BaZr}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_3$ dengan *holding time* 3 jam ukuran butir tampak

kecil. Batas butir tidak terlihat dengan jelas dan butiran yang terbentuk berukuran sekitar 50 nm. Pada gambar 3(c) dapat dilihat bahwa pada $\text{BaZr}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_3$ dengan *holding time* 4 jam ukuran butir tampak besar. Batas butir terlihat dengan jelas dan butiran yang terbentuk berukuran sekitar 172 nm. Ukuran butir $\text{BaZr}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_3$ dengan *holding time* 4 jam lebih besar dibandingkan $\text{BaZr}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_3$ dengan *holding time* 3 jam.

Penutup

Lapisan tipis telah berhasil ditumbuhkan diatas substrat Pt/ Si dengan metode *sol gel* yang disiapkan dengan *spin coater*. Variasi suhu *annealing* dan *holding time* mempengaruhi

struktur kristal lapisan tipis BZT. Dengan bertambahnya suhu *annealing* dan *holding time* maka parameter kisi semakin besar. Lapisan tipis BZT yang berhasil ditumbuhkan memiliki struktur kristal tertragonal. Hasil karakterisasi XRD menunjukkan, seiring dengan bertambahnya waktu tahan menunjukkan bertambahnya intensitas yang semakin tinggi. Namun, dengan penambahan suhu *annealing* maka intensitas semakin menurun. *Particle size* yang didapat dengan formula Scherer semakin besar seiring dengan bertambahnya suhu *annealing* dan waktu tahan. Hal ini juga ditunjukkan dari SEM, ukuran butir semakin besar seiring dengan bertambahnya waktu tahan, akan tetapi pada variasi suhu *annealing* ukuran butir tidak dapat ditentukan.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kementerian Riset dan Teknologi atas pendanaan melalui Insentif Riset Sinas 2012 dan Hibah DIPA BLU UNS dalam Hibah Penelitian Tim Pascasarjana dengan nomer kontrak No: 2341/ UN27. 10/ PG/ 2012.

Daftar Pustaka

- Azizahwati. 2002. Studi morfologi permukaan film tipis $PbZr_{0,525}Ti_{0,475}O_3$ yang ditumbuhkan dengan metode DC Unblanced Magnetron Sputtering. *Jurnal Natur Indonesia* 5 (1): 50-56.
- Chen X. 2010. Synthesis and morphology of $Ba_{0,2}(Zr_{0,2}Ti_{0,80})O_3$ power obtained by sol-gel method. *Paper*. College of Materials Science and Engineering, Chengqing, China.
- Djamas D. 2010. Penentuan microstructure lapisan tipis Cds menggunakan X-Ray Diffractometer. *J EKSAKTA* 11 (1): 9-19
- Gao C, Jiwei Z & Yao X. 2008. Effect of seed layers on dielectric properties of $Ba(Zr_{0,3}Ti_{0,7})O_3$ thin films. *J Electroceram*. 21(1-4): 653-656
- _____. 2005. *Preparation and dielectric properties of $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ thin films rowth by sol gel process*. Tongji Univesity. China. 74: 147-153.
- Wang MC, Chen CY, His CS & Wu NC. 2003. Influence of deposition parameters on the dielectric properties of Rf Magnetron Sputtered $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ Thin Films. *J Eur Ceram Soc*. 23: 2307-2314.
- Uchino K. 2000. *Ferroelectric Device*. New York: Marcel Dekker.
- Zhai, Yao JX & Chen H. 2004. Structural and Dielectric Properties of $Ba_{0,85}Sr_{0,15}(Zr_{0,18}Ti_{0,85})O_3$ Thin Films Grown by A Sol-gel Process. *Appl Physics Lett*. 30 (7): 1237-1240.