

Analisa pengaruh laju annealing terhadap film tipis BaZr_{0.4}Ti_{0.6}O₃ pada suhu 800°C selama 2 jam

Analysis of the effect of annealing rate on the thinness film of BaZr_{0.4}Ti_{0.6}O₃ at 800°C for 2 hours

Received 26 August 2020

Accepted 24 September 2020

Published January 2021

Tengku Said Luqman Hussain Shahab, Yanuar Hamzah, Zulkarnain, Krisman, Ari Sulisty Rini, Rahmi Dewi*

Jurusan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Riau Pekanbaru, 28293, Indonesia

Abstrak. Ferroelektrik merupakan bahan yang mempunyai polarisasi spontan serta mempunyai kemampuan mengubah polarisasi internalnya dengan menggunakan medan listrik yang sesuai. Material ferroelektrik dibuat dalam bentuk film tipis. Barium Zirconium Titanate (BZT) dengan komposisi BaZr_{0.4}Ti_{0.6}O₃ dibuat menggunakan metode sol-gel. Substrat yang digunakan yaitu FTO yang telah di-etching dan dilapisi BZT serta di-annealing pada suhu 800°C selama 2 jam dengan kenaikan laju suhu annealing yaitu 5 dan 10°C. Sampel di karakterisasi menggunakan XRD. Hasil karakterisasi menunjukkan adanya puncak-puncak yang menandakan terdapat struktur kristal yang berada pada bidang 100 pada sudut $2\theta = 22.78^\circ$, bidang 110 pada sudut $2\theta = 32.17^\circ$, bidang 111 pada sudut $2\theta = 38.42^\circ$, bidang 200 pada sudut $2\theta = 47.73^\circ$. Struktur yang dihasilkan pada penelitian ini yaitu tetragonal dimana $a = b = 3.91$ nm dan $c = 4.05$ nm. Laju kenaikan suhu berpengaruh pada puncak Difraksi Sinar-X. Nilai FWHM untuk 5°C lebih kecil dari 10°C, ini menunjukkan adanya kerapatan yang lebih besar saat di-annealing dengan laju 5°C. Nilai ukuran kristal yang didapat dengan kenaikan suhu 5°C dan 10°C pada bidang 100 yaitu 3.94 dan 3.22 nm. Ukuran kristal berbanding terbalik dengan nilai FWHM dimana laju kenaikan suhu annealing yang kecil menyebabkan ukuran kristal membesar.

Abstract. Barium Zirconium Titanate (BZT) with the composition BaZr_{0.4}Ti_{0.6}O₃ is prepared using the sol-gel method. The substrate used is FTO which has been etched and coated with BZT and annealed at a temperature of 800°C for 2 h with an increase in the annealing temperature rate of 5 and 10°C. The XRD results show peaks indicating a crystal structure. The crystal structure is in a plane of 100 at an angle of $2\theta = 22.78^\circ$, 110 at an angle of $2\theta = 32.17^\circ$, 111 at an angle of $2\theta = 38.42^\circ$, 200 at an angle of $2\theta = 47.73^\circ$. The structure is a tetragonal where $a = b = 3.91$ nm and $c = 4.05$ nm. The rate at which temperature rises has an effect the peak of the X-Ray Diffraction. The FWHM value for 5°C is less than 10°C which indicates a greater density when annealed at a speed of 5 °C. The crystal size obtained with an increase in temperature of 5°C and 10°C in the plane 100 is 3.94 nm and 3.22 nm, respectively. The crystal size is inversely proportional to the FWHM value where the small speed of the annealing temperature increase causes the crystal size to enlarge.

Keywords: BaZr_{0.4}Ti_{0.6}O₃ thin film, rate of annealing temperature increase, sol-gel method, x-ray diffraction (XRD).

Pendahuluan

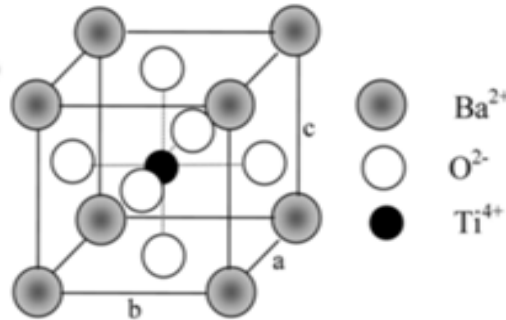
Bidang elektronik memiliki peranan penting dalam perkembangan ilmu pengetahuan dan teknologi. Peneliti banyak melakukan penelitian dan pembuatan alat-alat serta komponen-komponen elektronika yang diharapkan akan memiliki sifat dan karakteristik tertentu (Garbarz-Glos, 2015). Penelitian yang menarik untuk dikembangkan adalah penelitian tentang material ferroelektrik. Material ini merupakan material elektronik khususnya dielektrik yang terpolarisasi spontan dan memiliki kemampuan untuk mengubah arah listrik internal. Material ferroelektrik yang sering digunakan diantaranya adalah Barium Strontium Titanate (BST), Lead Zirconium Titanate (PZT), Strontium Titanate (STO) dan Barium Zirconium Titanate (BZT). BZT merupakan bahan ferroelektrik yang menarik perhatian pada saat ini dikarenakan memiliki sifat permitivitas yang tinggi, tunability tinggi, stabilitas kimia, dan kehilangan dielektrik yang rendah menyebabkan film tipis BZT

sangat sesuai sebagai bahan pembuat kapasitor (Mahajan et al., 2014). Aplikasi dari film tipis BST yaitu sebagai *Ferroelectric Random Access Memory* (FRAM) selain itu sifat histeresis dan konstanta dielektrik yang tinggi dapat diterapkan pada sel memori *Dynamic Random Access Memory* (DRAM) dengan kapasitas penyimpanan melampaui 1 Gbit dan kapasitor. (Liang et al., 2018).

Kapasitor merupakan komponen elektronika yang mampu menyimpan muatan dan energi. Kapasitor memiliki kapasitas yang dapat ditingkatkan dengan memberi bahan dielektrik pada kapasitor (Badapanda et al., 2014). Banyak eksperimen yang telah dilakukan oleh para peneliti untuk membuat bahan dielektrik untuk meningkatkan nilai konstanta dielektrik dengan meningkatkan ukuran kristal. Material ferroelektrik adalah material yang mempertahankan polarisasinya ketika medan listriknya dihilangkan sehingga ada penyelarasan sisa dipol permanen. Tidak semua bahan memiliki dipol permanen menunjukkan perilaku ferroelektrik karena dipol

menjadi acak dan diselaraskan dengan medan, apabila dihilangkan tidak ada polarisasi yang tetap bersih (Julphunthong & Bongkarn, 2011).

Struktur *perovskite* adalah salah satu struktur yang menjadi ciri dari material ferroelektrik. Struktur *perovskite* dengan rumus ABO_3 ditunjukkan pada Gambar 1 dengan A adalah logam *monovalent* dan *divalent*, B adalah logam tetra atau pentavalent dan O adalah unsur oksigen.



Gambar 1. Struktur perovskite (Yoon D.H, 2006).

Film tipis sekarang banyak digunakan menjadi pusat penelitian untuk dikembangkan menjadi divais generasi baru. Salah satu materi yang dapat digunakan dalam memproduksi film tipis ini adalah BZT. Barium titanat merupakan suatu bahan ferroelektrik dari golongan *perovskite* dan telah dipelajari secara ekstensif, dan pada temperatur tinggi barium titanat memiliki struktur kubik dari *perovskite* (Jwala et al., 2019). BZT merupakan bahan *perovskite* turunan dari $BaTiO_3$ yang diperoleh dengan mendoping Zr pada barium titanat yang akan memiliki sifat konstanta dielektrik yang tinggi dan kerapatan butiran yang mengakibatkan ukuran kristal meningkat (Petzelt et al., 2014). Kelebihan-kelebihan BZT ini menyebabkan BZT menjadi pusat penelitian pada zaman sekarang. BZT adalah material ferroelektrik yang unggul karena memiliki sifat dielektrik yang tinggi, *non-volatile* memori yang memanfaatkan sifat polarisasi yang tinggi, kapasitas penyimpanan muatan yang tinggi, sifat histeresis dari sifat ferroelektrik dapat dimanfaatkan sebagai sensor, aktuator dan memori (Lu et al., 2018).

Para peneliti melakukan penelitian menggunakan bahan Pb sebagai bahan dielektrik untuk meningkatkan konstanta dielektrik seperti yang telah dilaporkan oleh Gao (2020) yang menerangkan bahwa pendopongan Zr pada $PbTiO_3$ menyebabkan ukuran kristal meningkat dengan variasi suhu. Pendopongan Zr akan berada pada site-B pada struktur *perovskite*. Site-B yang dimaksud yaitu Ti pada bahan $PbTiO_3$. Ukuran atom Zr yang lebih besar dari atom Ti menyebabkan nilai ukuran kristal meningkat (Ulcinas et al., 2005). Tetapi Pb mampu menyebabkan pencemaran lingkungan. PZT mampu membuat nilai konstanta dielektrik yang tinggi akibat dari variasi suhu (Dumitru-Grivei et al., 2019). Laju kenaikan suhu berdampak pada penyusunan butiran pada bahan PZT. Kenaikan suhu kalsinasi yang cepat menyebabkan butiran

cepat berubah ke fasa kristal sebelum butiran bergerak menutupi tempat yang kosong, sehingga akan menyisakan porositas (Damodaran et al., 2017). Berdasarkan penelitian diatas maka penelitian ini menggunakan bahan Barium agar lebih ramah lingkungan. Pendoping Zr pada $BaTiO_3$ dengan memvariasikan laju suhu yaitu 5 dan $10^\circ\text{C}/\text{min}$ dengan suhu *annealing* 800°C selama 2 jam, selanjutnya dikarakterisasi menggunakan XRD. Tujuan penelitian ini untuk membuat kapasitor film tipis. Memvariasikan laju suhu *annealing* bertujuan untuk mendapatkan nilai ukuran kristal yang besar. Nilai konstanta dielektrik bisa ditingkatkan dengan meningkatkan ukuran kristal (Das et al., 2018).

XRD merupakan alat yang digunakan untuk mengkarakterisasi struktur kristal, ukuran kristal dari suatu bahan padat. Semua bahan yang mengandung kristal tertentu ketika dianalisa menggunakan XRD akan memunculkan puncak-puncak yang spesifik. Metode difraksi umumnya digunakan untuk mengidentifikasi senyawa yang belum diketahui yang terkandung dalam suatu padatan dengan cara membandingkan dengan data difraksi dengan database yang dikeluarkan oleh *International Centre for Diffraction Data* berupa *Powder Diffraction File* (PDF). Metode difraksi sinar-X juga dapat menerangkan parameter kisi, jenis struktur, susunan atom yang berbeda-beda pada kristal, ketidaksempurnaan pada kristal, butir dan ukuran butir. Jarak interplanar dari semua bidang paralel mempunyai notasi (hkl) yang sama. Rumus umum untuk jarak interplanar atau jarak-d dalam kristal kubik dapat dilihat pada persamaan (1) (Setiabudi et al., 2012) dan kristal tetragonal pada persamaan (2) (Setiabudi et al., 2012).

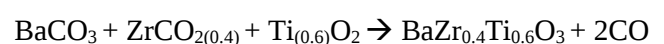
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1)$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2}} + \frac{c}{l} \quad (2)$$

Dimana d_{hkl} adalah jarak antar bidang, a dan c merupakan parameter kisi dan hkl merupakan indeks miller.

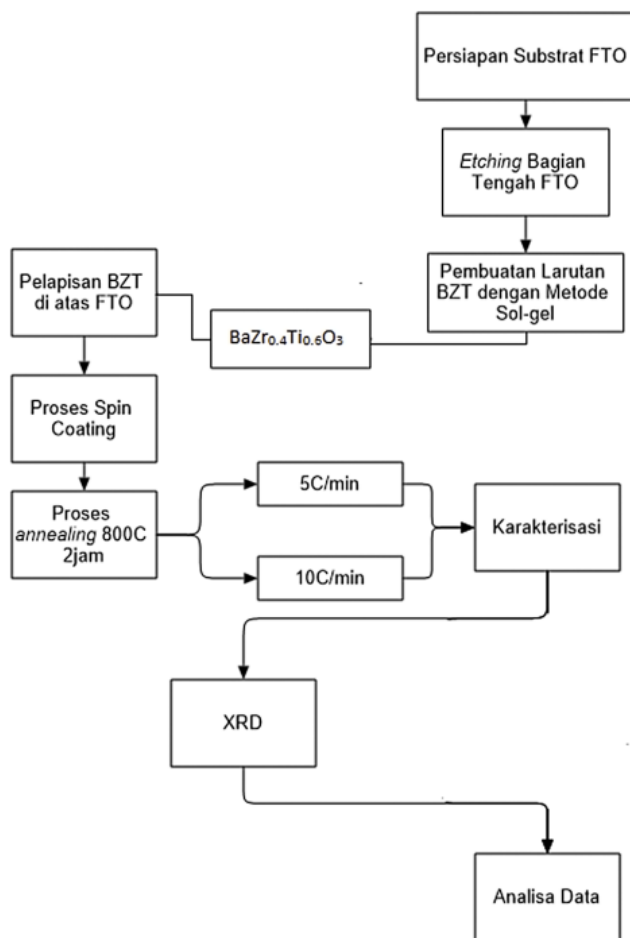
Metodologi

Metode yang dilakukan dalam pembuatan $BaZr_{0.4}Ti_{0.6}O_3$ ini adalah metode sol-gel. Diagram alir penelitian dapat dilihat pada Gambar 2. Langkah pertama adalah pencucian substrat FTO kemudian di-*etching* bagian tengah FTO agar sifat konduktifnya hilang. Pembuatan larutan $BaZr_{0.4}Ti_{0.6}O_3$ dengan metode sol-gel dengan persamaan kimia sebagai berikut :



$BaZr_{0.4}Ti_{0.6}O_3$ yang sudah jadi kemudian dilapis diatas substrat FTO yang sudah di-*etching* dan di-*spin coating* dengan laju 3600 rpm sebanyak 3 kali. Tahap selanjutnya yaitu proses *annealing*. Sampel di-*annealing* dengan suhu 800°C selama 2 jam dengan variasi laju kenaikan suhu

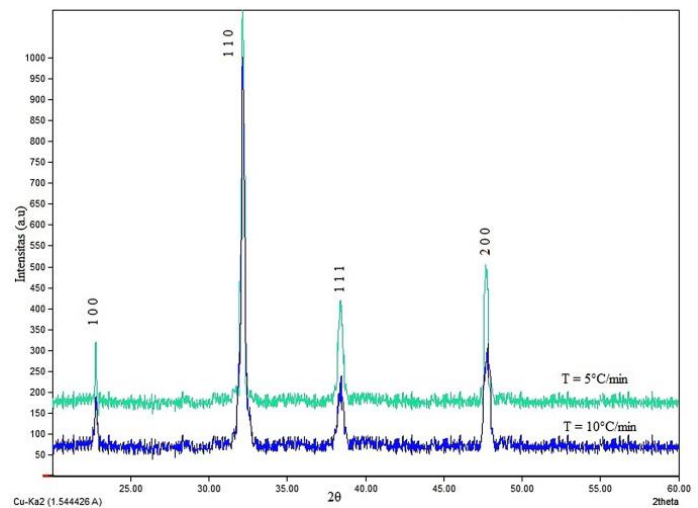
yaitu 5 dan 10°C dan kemudian sampel dikarakterisasi menggunakan Difraksi Sinar-X.



Gambar 2 Diagram alir BaZr_{0.4}Ti_{0.6}O₃

Hasil Penelitian

Hasil analisa XRD diperoleh pola diffraksi dari BZT dengan sudut pencacah (2θ) antara 20° hingga 60° dari interval tiap pencacah 0.025, serta panjang gelombang (λ) 1.544 Å. Dari data yang diperoleh dihasilkan pola XRD pada Gambar 3. Gambar tersebut menunjukkan pola Diffraksi Sinar-X dari sampel film tipis BaZr_{0.4}Ti_{0.6}O₃ setelah di-*annealing* pada suhu 800°C selama 2 jam dengan variasi laju kenaikan suhu yaitu 5 dan 10°C/min. Pada gambar, sumbu x merupakan sudut 2θ dengan satuan (°) dan sumbu y merupakan intensitas relatif dengan satuan (a.u). Puncak Diffraksi Sinar-X pada bidang 100, 110, 111 dan 200 dengan sudut yang berturut-turut yaitu $2\theta = 22,78^\circ; 32,17^\circ; 38,42^\circ$ dan $47,73^\circ$. Puncak ini menunjukkan sampel BaZr_{0.4}Ti_{0.6}O₃ yang telah di-*annealing* mempunyai struktur kristalin yang berarti memiliki susunan partikel yang beraturan (Dewi, 2018). Hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Tarasov et al (2020) dan Sun et al (2015) mendapati kecocokan 4 puncak yang terdapat pada Gambar 3, dimana puncak tersebut menunjukkan bahwa sampel BZT ini memiliki struktur tetragonal. Parameter kisi struktur tetragonal adalah $a = b = 3,91$ nm dan $c = 4,05$ nm.



Gambar 3. Puncak-Puncak XRD Film Tipis BaZr_{0.4}Ti_{0.6}O₃

Laju kenaikan suhu juga berpengaruh pada puncak Diffraksi Sinar-X. Pada Tabel 1 terlihat nilai FWHM untuk 5°C/min lebih kecil dari 10°C/min, ini berarti bahwa adanya kerapatan yang lebih besar saat di-*annealing* dengan laju 5°C/min dari pada 10°C/min. Hasil penelitian ini juga sama seperti yang dilakukan oleh Damodaran et al pada tahun 2017. Laju kenaikan suhu *annealing* berdampak pada penyusunan butiran pada bahan PZT. Kenaikan suhu kalsinasi yang cepat menyebabkan butiran cepat berubah ke fasa kristal sebelum butiran bergerak menutupi tempat yang kosong, sehingga akan menyisakan porositas (Damodaran et al., 2017). Ketika terjadi kenaikan suhu *annealing* terdapat 2 sifat yang berlaku yaitu penguapan dan pengerasan. Kelajuan suhu yang besar mengakibatkan cepatnya penguapan dan cepat terjadinya pengerasan. Kelajuan suhu yang lambat menyebabkan lambatnya penguapan dan lambatnya pengerasan, oleh sebab itu butiran akan waktu untuk memuai dan menempati tempat yang kosong sehingga meminimalisir adanya porositas pada sampel. Sampel yang mempunyai ukuran kristal yang besar memiliki nilai FWHM yang kecil. Hasil penelitian ini juga dilaporkan oleh Luo et al (2019) yang menyatakan bahwa nilai FWHM yang paling rendah yaitu sekitar 0,28 dengan sampel BaZrO₃ modifikasi (K, Na)NbO₃ yang di-*annealing* pada suhu 850°C dengan laju kenaikan suhu 3°C/min.

Tabel 1. Hasil Data XRD pada Bahan BaZr_{0.4}Ti_{0.6}O₃

2θ	FWHM (°)		D (nm)	
	5°C/ min	10°C/ min	5°C/ min	10°C/ min
22,78	0,360	0,400	3,94	3,22
32,17	0,360	0,400	4,01	3,61
38,42	0,440	0,480	3,34	3,06
47,73	0,360	0,480	4,21	3,17

Tabel 1 menunjukkan ukuran kristal berbanding terbalik dengan nilai FWHM dimana laju kenaikan suhu yang kecil menyebabkan ukuran kristal membesar. Pada sudut $2\theta = 22.78^\circ$ nilai FWHM untuk $5^\circ\text{C}/\text{min}$ sebesar 0.360° dan nilai ukuran kristal sebesar 3,94 nm, sedangkan untuk $10^\circ\text{C}/\text{min}$ nilai FWHM sebesar 0.360° dan ukuran kristal 3,22 nm. Ketika kenaikan suhu *annealing* kecil diperlakukan maka partikel-partikel akan menyesuaikan untuk menempati ruang yang kosong, sehingga akan menyebabkan tingkat kekeristalan lebih besar. Hal ini yang menyebabkan kenapa ukuran kristal meningkat dengan kecilnya laju kenaikan suhu. Meningkatnya suhu *annealing* akan menyebabkan peningkatan nilai puncak difraksi sinar X (Dewi et al., 2019). Hasil penelitian ini juga dilaporkan oleh Anokhin et.al dan Qi et al. dimana ukuran partikel meningkat ketika suhu *annealing* dinaikkan (Anokhin et al., 2019) dan (Qi et al., 2014).

Kesimpulan

Analisa film tipis $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ yang di-*annealing* pada suhu 800°C selama 2 jam dengan kenaikan laju $5^\circ\text{C}/\text{min}$ dan $10^\circ\text{C}/\text{min}$ telah berhasil dilakukan. Karakterisasi menggunakan XRD didapatkan bahwa puncak dengan bidang 100 berada pada sudut $2\theta = 22.78^\circ$, 110 pada sudut $2\theta = 32.17^\circ$, 111 pada sudut $2\theta = 38.42^\circ$, 200 pada sudut $2\theta = 47.64^\circ$ dan memiliki struktur kristal tetragonal dengan parameter kisi $a = b = 3.91$ nm dan $c = 4.05$ nm. Pada sudut $2\theta = 22.78^\circ$ nilai FWHM untuk $5^\circ\text{C}/\text{min}$ sebesar 0.360° dan nilai ukuran kristal sebesar 3,94 nm, sedangkan untuk $10^\circ\text{C}/\text{min}$ nilai FWHM sebesar 0.400° dan ukuran kristal 3,22 nm. Ukuran kristal berbanding terbalik dengan nilai FWHM dimana laju kenaikan suhu yang kecil menyebabkan ukuran kristal membesar.

Referensi

- Anokhin, A. S., Golovko, Y. I., Mukhortov, V. M., & Stryukov, D. V. (2019). Lattice Structure and Dynamics of Two-Layer Heterostructures of Barium–Strontium Titanate and Layered Bismuth Titanate of Various Thicknesses on a Magnesium Oxide Substrate. *Physics of the Solid State*, 61(11), 2155–2159.
- Badapanda, T., Sarangi, S., Behera, B., Sahoo, P. K., Anwar, S., Sinha, T. P., Luz, G. E., Longo, E., & Cavalcante, L. S. (2014). Structural refinement, optical and ferroelectric properties of microcrystalline $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ perovskite. *Current Applied Physics*, 14(5), 708–715.
- Damodaran, A. R., Pandya, S., Agar, J. C., Cao, Y., Vasudevan, R. K., Xu, R., Saremi, S., Li, Q., Kim, J., McCarter, M. R., Dedon, L. R., Angsten, T., Balke, N., Jesse, S., Asta, M., Kalinin, S. V., & Martin, L. W. (2017). Three-State Ferroelastic Switching and Large Electromechanical Responses in PbTiO_3 Thin Films. *Advanced Materials*, 29(37), 1–9.
- Dewi, R. (2018). Formation and characterization of typical films $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$ using XRD, FESEM and Spectroscopy impedance. *Journal of Physics: Conference Series*, 1120(1), 0–7.
- Dewi, R., Krisman, Zulkarnain, Rahmawati, & Husain, T. S. L. S. (2019). Characterization of optical properties of thin film $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0.70$; $x = 0.75$; And $x = 0.80$) using ultraviolet visible spectroscopy. *AIP Conference Proceedings*, 2169.
- Dumitru-Grivei, M., Ion, V., Birjega, R., Moldovan, A., Craciun, F., Cernea, M., Galassi, C., & Dinescu, M. (2019). Multiferroic (Nd,Fe)-doped PbTiO_3 thin films obtained by pulsed laser deposition. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 125(2), 0. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2403-5>
- Gao, S. J. (2020). Dielectric properties and synthesis of magnesium doped strontium titanate with annona squamosa-like. *Results in Physics*, 16 (December 2019), 102884. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102884>
- Garbarz-Glos, B. (2015). AC Impedance Spectroscopy Study of $\text{BaZr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_3$ Ceramics. *Ferroelectrics*, 486(1), 1–7.
- Julphunthong, P., & Bongkarn, T. (2011). Phase formation, microstructure and dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ ceramics prepared via the combustion technique. *Current Applied Physics*, 11(3), 60–65.
- Jwala, J. P., Subohi, O., & Malik, M. M. (2019). Influence of B-site modification by hetrovalent (Nb^{5+}) and isovalent (Zr^{4+}) dopants in BaTiO_3 on its dielectric and electrical properties synthesized by novel sol gel route. *Materials Research Express*, 6(9).
- Liang, Z., Liu, M., Ma, C., Shen, L., Lu, L., & Jia, C. L. (2018). High-performance $\text{BaZr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65}\text{O}_3$ thin film capacitors with ultrahigh energy storage density and excellent thermal stability. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(26), 12291–12297.
- Luo, J., Zhang, S., Zhou, Z., Zhang, Y., Lee, H. Y., Yue, Z., & Li, J. F. (2019). Phase transition and piezoelectricity of BaZrO_3 -modified (K,Na)NbO₃ lead-free piezoelectric thin films. *Journal of the American Ceramic Society*, 102(5), 2770–2780.
- Mahajan, S., Haridas, D., Ali, S. T., Munirathnam, N. R., Sreenivas, K., Thakur, O. P., & Prakash, C. (2014). Investigation of conduction and relaxation phenomena in $\text{BaZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x=0.05$) by impedance spectroscopy. *Physica B: Condensed Matter*, 451, 114–119.
- Petzelt, J., Nuzhnyy, D., Savinov, M., Bovtun, V., Kempa, M., Ostapchuk, T., Hlinka, J., Canu, G., & Buscaglia, V. (2014). Broadband dielectric spectroscopy of $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$: Dynamics of relaxors and diffuse ferroelectrics. *Ferroelectrics*, 469(1), 14–25.
- Qi, J. Q., Wang, X. H., Zhang, H., Zou, H., Wang, Z. B., Qi, X. W., Wang, Y., Li, L. T., & Chan, H. L. W. (2014). Direct synthesis of barium zirconate titanate

- (BZT) nanoparticles at room temperature and sintering of their ceramics at low temperature. *Ceramics International*, 40(2), 2747–2750.
- Setiabudi, A., Hardian, R., & Muzakir, A. (2012). *Karakterisasi Material*; Rifan Hardian. In UPI Press.
- Sun, Z., Li, L., Zheng, H., Yu, S., & Xu, D. (2015). Effects of sintering temperature on the microstructure and dielectric properties of BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ ceramics. *Ceramics International*, 41(9), 12158–12163.
- Ulcinas, A., Es-Souni, M., & Snitka, V. (2005). Investigation of microstructure and piezoelectric properties of Zr- and Sm-doped PbTiO₃ nanostructured thin films derived by sol-gel technology. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 109(1), 97–101.
- Yoon, D.H. 2006. Tetragonality of Barium Titanate Powder for a Ceramic Capacitor Application. *Journal of Ceramic Processing Research*, 7, 343-354.