

## PENGARUH *HOLDING TIME* PROSES ANNEALING TERHADAP STRUKTURMIKRO DAN MORFOLOGI LAPISAN TIPIS *BARIUM ZIRCONIUM TITANATE*

Y. Iriani<sup>1</sup>, V.I. Variani<sup>2</sup>, M. Hikam<sup>3</sup>, B. Soegijono<sup>3</sup>, M. Yuliani<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Fisika FMIPA, Universitas Sebelas Maret Surakarta

Jl. Ir. Sutami no.36 A Surakarta, Jawa Tengah

<sup>2</sup>Jurusan Fisika FMIPA, Universitas Haluoeleo

Jl. Ir. Sutami no.36 A Surakarta, Jawa Tengah

<sup>3</sup>Departemen Fisika FMIPA, Universitas Indonesia

Kampus UI, Depok 16424

e-mail: [yopen\\_2005@yahoo.com](mailto:yopen_2005@yahoo.com)

Diterima: 18 Nopember 2013

Diperbaiki: 9 Januari 2014

Disetujui: 30 Januari 2014

### ABSTRAK

**PENGARUH *HOLDING TIME* PROSES ANNEALING TERHADAP STRUKTURMIKRO DAN MORFOLOGI LAPISAN TIPIS *BARIUM ZIRCONIUM TITANATE*.** Penumbuhan lapisan tipis *Barium Zirconium Titanate* (BZT) menggunakan metode *Chemical Solution Deposition* (CSD) yang disiapkan dengan *spin coater* telah berhasil ditumbuhkan di atas substrat Si. Variasi *holding time* proses *annealing* dilakukan untuk melihat struktur mikro (tingkat kekristalan) menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) dan morfologi (ukuran butir) menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dari lapisan tipis BZT. Hasil penelitian menunjukkan bahwa variasi *holding time* mengakibatkan berubahnya tingkat kekristalan, ketebalan dan ukuran butir lapisan BZT. Tingkat kekristalan makin tinggi seiring dengan bertambahnya *holding time* yang ditandai dengan makin besarnya intensitas. Tingkat kekristalan tertinggi pada *holding time* 4 jam yaitu sebesar 80%. Ketebalan lapisan makin tipis seiring dengan bertambahnya *holding time*. Lapisan tipis BZT dengan *holding time* 4 jam adalah yang paling tipis yaitu sebesar 570 nm. Ukuran butir bertambah besar seiring dengan bertambahnya *holding time* karena adanya proses difusi antar butir.

**Kata kunci:** CSD, BZT, *Holding time*, Tingkat kekristalan, Ukuran butir

### ABSTRACT

**THE EFFECT OF HOLDING TIME OF ANNEALING PROCESS ON MICRO STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF BARIUM ZIRCONIUM TITANATE THIN FILMS.** Barium Zirconium Titanate (BZT) thin films, which was prepared with spin coater, has been deposited on Si substrate using Chemical Solution Deposition method (CSD). The variation of the holding time in annealing process was done for investigating the microstructure (crystalinity) using X Ray Diffraction (XRD) and morphology (grain size) using Scanning Electron Microscopy (SEM). It is found that the increasing of holding time influences to the crystalinity level, thickness and and the grain size of BZT. The crystalinity level improves with the increasing of holding time, which is shown by the increasing of intensity. The highest crystalinity, 80%, is obtained at holding time of 4 hours. The thickness of thin film decreases with holding time increment. The thickness of BZT thin film is found to be 570 nm at holding time of 4 hours. The grain size increase with holding time increment which is caused by diffusion process between grains.

**Keywords:** CSD, BZT, Holding time, Crystalinity, Grain size

### PENDAHULUAN

Lapisan tipis ferroelektrik merupakan salah satu kandidat yang sangat baik untuk digunakan

pada aplikasi bidang elektronika. Ferroelektrik merupakan material elektronik khususnya material

dielektrik yang terpolarisasi spontan dan memiliki kemampuan untuk mengubah arah listrik internalnya. Polarisasi yang terjadi merupakan hasil dari penerapan medan yang mengakibatkan adanya ketidaksimetrisan struktur kristal pada material ferroelektrik [1].

*Barium zirconium titanate* atau  $BaZrTiO_3$  (BZT) merupakan salah satu komposisi penting untuk bahan dielektrik dalam *multi layer capacitor* (MLC). Peningkatan perbandingan Zr sampai 25% dalam BZT akan memunculkan sifat relaxor yang kuat dan suhu Curie ( $T_c$ ) menjadi lebih rendah [2]. Barium zirkonium titanat biasanya diperoleh dengan menggantikan ion di posisi B dari struktur perovskite  $ABO_3$  atau Ti dalam senyawa  $BaTiO_3$  dengan Zr. Hal ini dimungkinkan karena ion  $Zr^{4+}$  memiliki ukuran ion yang lebih besar (0,087 nm) dari  $Ti^{4+}$  (0,068 nm). Barium zirkonium titanat adalah alternatif pengganti yang mungkin untuk BST dalam fabrikasi kapasitor keramik karena  $Zr^{4+}$  secara kimiawi lebih stabil dari  $Ti^{4+}$  [3].

Penumbuhan lapisan tipis BZT ada berbagai macam diantaranya *Metalorganic Chemical Vapor Deposition* (MOCVD) [4], *Pulsed Laser Deposition* atau (PLD) [5], *Magnetron Sputtering* [6], serta *Chemical Solution Deposition*, atau metode sol gel dan disiapkan dengan *spin coating* [7,8]. Pada makalah ini penumbuhan lapisan tipis BZT menggunakan metode *Chemical Solution Deposition* yang disiapkan dengan *spin coater*.

Ada tiga hal yang mendasar pada metode CSD yaitu pembuatan larutan (proses kimia), proses penumbuhan lapisan tipis dengan *spin coater* serta termal proses (*annealing*). Proses *annealing* dilakukan menggunakan *furnace* dengan suhu pemanasan tertentu.

Faktor suhu sangat berpengaruh terhadap pertumbuhan butir suatu material. Faktor suhu ini ada berbagai macam diantaranya *holding time*. *Holding time* disini dimaksudkan waktu saat sampel dimasukkan dalam *furnace* setelah mencapai suhu tertentu kemudian ditahan. Hal ini dimaksudkan untuk mendapatkan ukuran butir yang besar, karena pada saat penahanan ini butiran-butiran berinteraksi satu sama lain sehingga terjadi proses difusi membentuk butiran dengan ukuran yang lebih besar. Besar kecilnya butiran berpengaruh terhadap sifat ferroelektrik dari material ferroelektrik. Diharapkan dengan butiran yang besar makin susah rigid suatu material, sehingga polarisasi bertambah.

## METODE PERCOBAAN

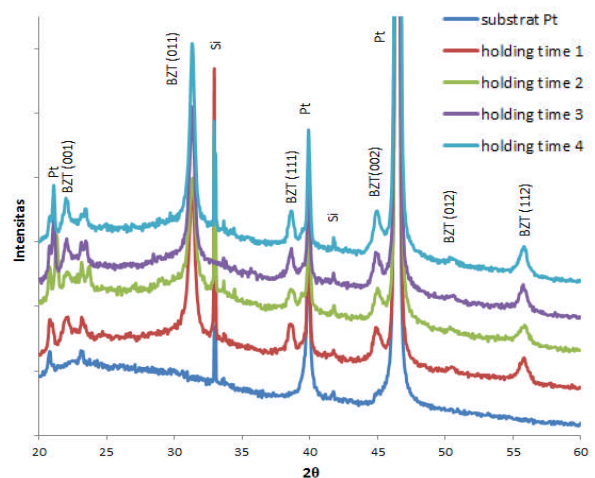
Metode yang digunakan pada penelitian ini adalah metode *Chemical Solution Deposition*. Bahan *precursor* yang digunakan adalah Barium Asetat (Merck, 99%), zirconium isopropanol, titanium isopropoxide (Merck, 99%). Bahan pelarut yang digunakan adalah asam asetat dan *ethylene glycol*. Platinum (Pt/Si) digunakan sebagai substrat pada penelitian ini.

Pada proses kimia yaitu pembuatan larutan dengan mencampurkan bahan-bahan terlarut dan pelarut menggunakan *hotplate magnetic stirrer* selama 1,5 jam. Larutan BZT dibuat dengan 0,5 M. Pemanasan larutan yang dilakukan selama 1 jam untuk mempercepat reaksi antara bahan-bahan yang digunakan. Proses deposisi larutan BZT di atas substrat Pt/Si menggunakan *spin coater* dengan kecepatan putar 4000 rpm selama 30 detik [7]. Tetapan pertama akan menjadi lapisan pertama, setelah diputar dengan *spin coater* lalu dipanaskan di atas *hotplate* dengan suhu 300°C Pada proses *annealing* akan divariasi waktu tahan yaitu 1 jam, 2 jam, 3 jam, dan 4 jam pada suhu pemanasan 800 °C. Lapisan tipis BZT yang terbentuk di atas substrat Si kemudian dikarakterisasi menggunakan peralatan *X-Ray diffraction* (XRD) Bruker D8 Advance untuk mengetahui struktur kristal dan peralatan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) untuk melihat ketebalan dan morfologinya.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Karakterisasi XRD

Struktur kristal pada sampel diperoleh melalui uji menggunakan peralatan XRD yang ditunjukkan oleh hasil pengukuran yang berkaitan antara intensitas puncak difraksi (mewakili sumbu y) dengan sudut  $2\theta$  (mewakili sumbu x). Gambar 1 adalah pola difraksi lapisan tipis BZT untuk variasi *holding time* 1, 2, 3, dan 4 jam. Puncak-puncak difraksi yang muncul menunjukkan bahwa sampel BZT yang ditumbuhkan merupakan kristal. Puncak-puncak yang muncul dicocokkan dengan ICDD PDF #360019 untuk mengidentifikasi lapisan tipis BZT dan ICDD PDF #870642 untuk mengidentifikasi substrat Pt. Puncak-puncak yang muncul yang teridentifikasi milik BZT dengan orientasi bidang (001) (011), (111), (012), dan (112). Terlihat bahwa seiring dengan bertambahnya *holding time*, intensitas sinar X



Gambar 1. Pola difraksi lapisan tipis BZT untuk variasi *holding time*

**Tabel 1.** Intensitas pola difraksi pada variasi *holding time*

Bidang	Intensitas ( <i>count</i> )			
	1 Jam	2 Jam	3 Jam	4 Jam
(001)	3005	3193	3193	3192
(011)	7136	7500	7502	8268
(111)	2737	2905	2907	2908
(002)	2756	2968	2969	3051
(012)	1490	1588	1588	1641
(112)	1729	1833	1833	1894

terdifraksi cenderung makin besar, seperti ditunjukkan pada Tabel 1. Hal ini disebabkan makin lama waktu tahanan makin lama atom-atom menata dirinya untuk membentuk kristal pada orientasi bidang tertentu.

Kristalinitas menyatakan tingkat kekristalan suatu material yang dihitung dengan membandingkan selisih intensitas puncak tertinggi dan terendah dengan intensitas puncak tertinggi. Tabel 2 adalah kristalinitas BZT untuk variasi *holding time*. Kristalinitas tertinggi pada *holding time* 4 jam. Namun secara keseluruhan tidak ditemukan perubahan yang signifikan.

**Tabel 2.** Kristalinitas BZT pada variasi *holding time*

<i>Holding time</i> (jam)	Kekristalan (%)
1	79
2	79
3	79
4	80

**Tabel 3.** Ketebalan lapisan tipis BZT variasi *holding time*

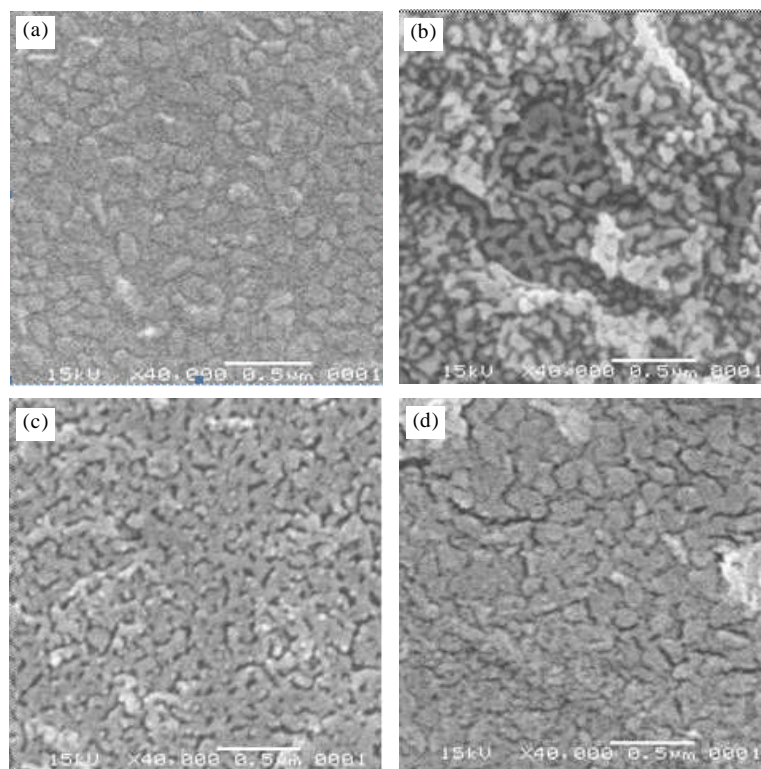
<i>Holding Time</i> (jam)	Ketebalan (nm)
1	1030
2	890
3	700
4	570

Gambar 2 adalah foto SEM lapisan tipis BZT untuk variasi *holding time*. Hasil karakterisasi menggunakan SEM terlihat bahwa bertambahnya *holding time* mengakibatkan butiran-butiran saling berdifusi membentuk butiran yang lebih besar. Ukuran butir tidak dapat dihitung karena batas butir dan ukuran yang tidak teratur. Namun secara visual hal ini terlihat jelas.

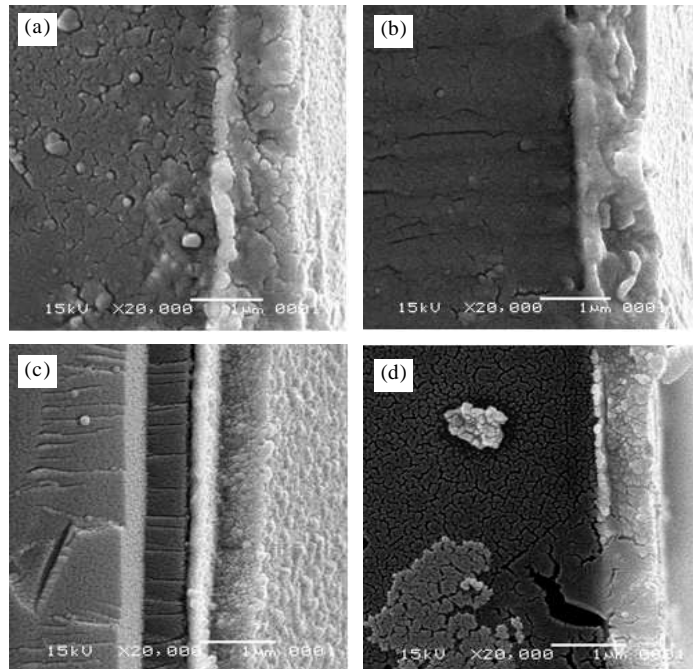
Gambar 3 menunjukkan ketebalan lapisan tipis BZT untuk variasi *holding time*. Seiring bertambahnya *holding time* ketebalan lapisan tipis BZT makin tipis. Hal ini disebabkan makin lama waktu pemanasan mengakibatkan unsur-unsur BZT makin mampat dan pelarut yang masih terjerambab makin berkurang.

## KESIMPULAN

Variasi *holding time* memberikan dampak perubahan yang signifikan, terutama pada ketebalan dan ukuran butir lapisan BZT. Tingkat kekristalan tertinggi diperoleh pada *holding time* 4 jam yaitu sebesar 80%. Ketebalan lapisan tipis makin tipis seiring dengan



**Gambar 2.** Foto SEM Lapisan Tipis BZT untuk Variasi *Holding time* (a) 1 jam (b) 2 jam (c) 3 jam (d) 4 jam.



Gambar 3. Foto Tampang Lintang Lapisan Tipis BZT Variasi Holding time (a) 1 jam (b) 2 jam (c) 3 jam (d) 4 jam

bertambahnya *holding time*. Lapisan tipis BZT dengan *holding time* 4 jam adalah yang paling tipis yaitu sebesar 570 nm. Ukuran butir bertambah besar seiring dengan bertambahnya *holding time* karena adanya proses difusi antar butir.

### UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kementerian Riset dan Teknologi, atas pendanaan sebagian penelitian ini yang berasal dari Proyek Hibah Insentif Riset Terapan 2011- 2012 dan Hibah pasca Sarjana 2012-2013.

### DAFTAR ACUAN

- [1]. Y. Iriani, V.I. Variani, M. Hikam, B. Soegijono, A. Mustaqin, W. Prasetya. "Analisis Struktur Kristal Lapisan Tipis  $BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$  yang Ditumbuhkan dengan Metode Sol Gel." *Jurnal Sains Materi Indonesia*, vol.13, no. 1, Mei 2011.
- [2]. L. Daocheng, D. Shihua, C. Tao, and S. Tianxiu. "Ferroelectric Relaxor Behavior of  $Ba(Ti_{0.9}Zr_{0.09})O_3$  Ceramics." *Ferroelectric*, vol. 385, pp.169-176, 2009.
- [3]. J. Zhai, X. Yao, L. Zhang, and B. Shen. "Dielectric nonlinear characteristics of  $BaZr_{0.35}Ti_{0.65}O_3$  thin films grown by a sol-gel process." *Applied Physics Letters*, vol. 84, pp. 31-36, 2004.
- [4]. T. Schneller, S. Halder, R. Waser, C. Pithan, J. Dornseiffer, Y. Shiratori, L. Houben, N. Vyshnavi and B. Majumder. "Nano Composite Thin Films for Miniaturized Multi Layer Ceramic Capacitors Prepared from Barium Titanate Nano Particle Based Hybrid Solution." *J. Mater. Chem.*, vol. 21, 7953, 2011.
- [5]. D. Pergolesi, E. Fabbri, A. D'Epifanio, E. Di Bartolomeo, A. Tebana, S. Sanna, S. Licocchia, G. Balestrino, E. Travorsa. "High Proton Conduction in Grain Boundary Free Yttrium Doped Barium Zirconia Films Growth by Pulsed Laser Deposition." *Nature Materials*, vol. 9, pp. 846-852, 2010.
- [6]. T. Ohno, Y. Kamai, Y. Oda, N. Sukamoto, T. Matsuda. "Strain Engineering Effects on Electrical Properties of Lead Free Piezoelectric Thin Films on Si Wafers." *Acta Chim. Slov.*, vol. 61, pp. 453-456, 2014.
- [7]. X. Deng, J. Huang, W. Cai, C. Fu, and D. Guo. "Effect of Annealing Temperature on Properties of Barium Zirconium Titanate Thin Films Deposited by Sol- Gel Method." *Integrated Ferroelectric*, vol. 140, pp. 42-48, 2012.
- [8]. Y. Iriani, V.I. Variani, M. Hikam, B. Soegijono, A. Mustaqin, W. Prasetya. "Optimization of Rotational Speed in the growing of the thin film using Sol Gel method which is prepared with Spin Coating." *J. Material Sci. Eng.*, Vol. 1, No. 4, 2012.