

PENGUJIAN SIFAT FEROELEKTRIK FILM $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ DOPING Nb_2O_5 (BNST)

Pratitis Wahyu Kusuma Anggraini dan Muhammad Hikam

Program Pascasarjana, FMIPA - UI
Jl. Salemba Raya No.4, Jakarta 10430

ABSTRAK

PENGUJIAN SIFAT FEROELEKTRIK FILM $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ DOPING Nb_2O_5 (BNST). Film BST 1M dan BST 1M doping Nb_2O_5 dengan variasi % doping (1%, 2%, 4%) dideposisi pada substrat Si (111) dan gelas *corning* dengan metode penumbuhan CSD (*Chemical Solution Deposition*) dengan teknik *spin-coating* pada kecepatan putar 3000 rpm selama 30 detik. Film yang terbentuk dilanjutkan dengan proses *sintering* pada temperatur 450°C untuk substrat *corning* dan 850°C untuk substrat Si (111) selama 3 jam. Sistem kristal dan orientasi film BST dan BNST diuji dengan difraksi sinar-X dan dilakukan penghalusan (*refinement*) dengan analisis *Rietveld* yaitu menggunakan GSAS. Hasil penghalusan dengan GSAS diperoleh fasa BST yang terkandung pada film BST 1M, BNST 1M 1%, 2% dan 4% (substrat silikon) bersesuaian dengan $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ (ICDD) dengan sistem kristal kubik dan parameter kisi (a) berturut-turut 3,944Å, 3,949Å, 3,950Å, 3,904Å. Sedangkan untuk film BNST 1M 1%, 2% dan 4% (substrat *corning*) bersesuaian dengan $BaTiO_3$ (ICDD) dengan sistem kristal tetragonal dan parameter kisi (a=b) berturut-turut 3,997Å, 3,987Å, 3,996Å, parameter kisi (c) 4,051Å, 4,041Å, 4,058Å. Harga polarisasi spontan film pada substrat Si (111) untuk BNST 1M 1% adalah 72,100µC.cm⁻², BNST 1M 2% adalah 71,680µC.cm⁻² dan BNST 1M 4% adalah 51,440µC.cm⁻². Sedangkan harga polarisasi spontan film pada substrat *corning* untuk BNST 1M 1% adalah 121,440µC.cm⁻², BNST 1M 2% adalah 121,450µC.cm⁻² dan BNST 1M 4% adalah 119,690µC.cm⁻².

Kata kunci : BST, XRD, metode CSD, ferroelektrik, polarisasi

ABSTRACT

FERROELECTRIC CHARACTERIZATION OF $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ FILMS DOPED BY Nb_2O_5 (BNST). BST 1M and BST 1M films doped by Nb_2O_5 in percentage variation of 1%, 2%, 4% deposited onto Si (111) substrate and *corning* glass with CSD (chemical solution deposition) method and spin-coating at angular velocity of 3000 rpm for 30 seconds. The film was sintered at 450 °C for *corning* and at 850 °C for Si (111) substrate in 3 hours. The crystal system and the orientation of BST and BNST films were examined by X-ray diffraction and refined using *Rietveld* analysis by GSAS program. The refinement shows that the content in the film of BST 1M, BNST 1M 1%, 2% and 4% (silicon substrate) is in accordance with $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ (ICDD). The crystal system is cubic with their lattice parameters (a) are respectively 3.944Å, 3.949Å, 3.950Å, and 3.904Å. While for the film of BNST 1M 1%, 2% and 4% on *corning* substrate, the phase is $BaTiO_3$ (ICDD), its crystal system is tetragonal with lattice parameters (a=b) is 3.997Å, 3.987Å, 3.996Å and parameter kisi (c) is 4,051Å, 4,041Å, 4,058Å, respectively. The value of the spontaneous polarisation of the film on Si(111) substrat for BNST 1M 1% is 72,100µC.cm⁻², BNST 1M 2% is 71,680µC.cm⁻² and BNST 1M 4% is 51,440µC.cm⁻². While the similar case for the film on *corning* substrate for BNST 1M 1% is 121,440µC.cm⁻², BNST 1M 2% is 121,450µC.cm⁻² and BNST 1M 4% is 119,690µC.cm⁻².

Key words : BST, XRD, CSD method, ferroelectric, polarisation

PENDAHULUAN

Feroelektrik merupakan material elektronik khususnya 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 suatu material ferroelektrik [1]. Belakangan ini penelitian terhadap material ferroelektrik banyak menarik perhatian karena

material ini sangat menjanjikan terhadap perkembangan devais generasi baru sehubungan dengan sifat-sifat unik yang dimilikinya.

Penggunaan untuk fabrikasi dalam bentuk film tipis sangat luas, karena sifat-sifat bahan ferroelektrik dapat difabrikasi sesuai kebutuhan serta mudah diintegrasikan dalam bentuk devais [2]. Sebagian dari aplikasi elektronik yang paling utama dari film tipis

feroelektrik diantaranya: *non-volatile memory* yang menggunakan kemampuan polarisasi yang tinggi; kapasitor film tipis yang menggunakan sifat dielektrik; dan sensor piroelektrik yang menggunakan perubahan konstanta dielektrik karena suhu ; aktuator piezoelektrik yang menggunakan efek piezoelektrik.[3].

BaSrTiO₃ merupakan material feroelektrik yaitu material yang memiliki polarisasi listrik spontan tanpa gangguan dari luar, yang dibuat dengan mencampurkan barium asetat, stronsium asetat dan titanium isopropoksida dengan perbandingan x : 1-x, atau dapat dituliskan Ba_xSr_{1-x}TiO₃. *BST doping Nb₂O₅ (BNST)*, dimana ion Nb⁵⁺ merupakan ion *soft doping* yang memberikan pengaruh pada sifat feroelektrik material *BST*.

Metode penumbuhan film tipis *Chemical Solution Deposition (CSD)* memberikan beberapa keuntungan diantaranya kontrol terhadap stoikiometri, homogenitas, temperatur *sintering* yang rendah dan murah, sehingga proses ini banyak digunakan dalam penelitian ilmiah [4].

TEORI

Feroelektrik merupakan kelompok material dielektrik dengan polarisasi listrik internal yang lebar P (C/m²), serta mempunyai kemampuan merubah polarisasi internalnya dengan menggunakan medan listrik yang sesuai. Material feroelektrik dicirikan oleh kemampuan untuk membentuk kurva histeresis yaitu kurva yang menghubungkan antara medan listrik dengan polarisasi, seperti ditunjukkan oleh Gambar 1 [5].

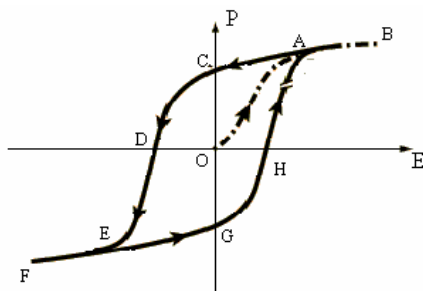


Figure 1. Kurva histeresis.

Secara umum material feroelektrik memiliki struktur *perovskite* yang formula dasarnya adalah ABO₃. Struktur *perovskite* ideal berbentuk kisi kubik sederhana, seperti ditunjukkan Gambar 2.

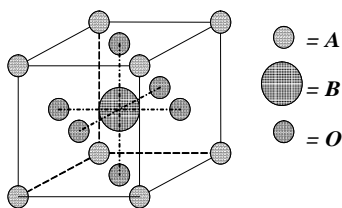
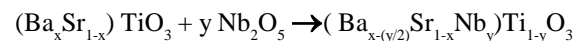


Figure 2. Struktur *perovskite* material feroelektrik [6]

Pemberian *doping* berarti proses penambahan atom baru pada kristal yg sudah tersusun oleh atom-atom penyusun struktur kristal sebelumnya. Pemberian *doping* bertujuan untuk menghasilkan material baru yang memiliki sifat ungu [7]. Bahan pendadah pada material dibedakan menjadi dua jenis, yaitu *soft doping* dan *hard doping*. Ion *soft doping* dapat menghasilkan material feroelektrik menjadi *soften*, seperti koefisien elastis lebih tinggi, sifat medan koersif yang lebih rendah, faktor kualitas mekanik yang lebih rendah dan kualitas listrik yang lebih rendah. *Soft doping* disebut juga dengan istilah *donor doping* karena menyumbang valensi yang berlebih pada struktur kristal *BST*. Ion *hard doping* dapat menghasilkan material feroelektrik menjadi lebih *hardness*, seperti *loss dielectric* yang rendah, *bulk resistivity* lebih rendah, sifat medan koersif lebih tinggi, faktor kualitas mekanik lebih tinggi dan faktor kualitas listrik lebih tinggi. *Hard doping* disebut juga dengan istilah *acceptor doping* karena menerima valensi yang berlebih di dalam struktur kristal *BST* [3,8].

Penambahan pendadah ion niobium (Nb⁵⁺) akan menggantikan posisi dari ion Ti⁴⁺ secara acak. Karena muatan Nb⁵⁺ lebih besar daripada Ti⁴⁺ sebesar satu muatan positif dan terjadi fenomena elektrostatis antara Nb⁵⁺ dengan Ba²⁺/Sr²⁺, maka mengakibatkan terlepasnya ion barium (Ba²⁺) atau ion stronsium (Sr²⁺). Semakin banyak pendadahan yang diberikan maka akan semakin banyak ion Ba atau Sr yang terlepas. Pemberian pendadah ion donor Nb⁵⁺ ke dalam *BST* berfungsi untuk membuat cacat kristal dalam ion Ba atau Sr sesuai rumus kimia Persamaan berikut ini.



Ketika suatu material dielektrikum dipengaruhi oleh medan listrik luar, maka akan terjadi pergeseran muatan di dalam dielektrikum (terpolarisasi). Akibat dari pergeseran ini akan timbul dipol-dipol listrik. Besarnya momen dipol dirumuskan sebagai berikut:

$$p = q r$$

di mana:

p = momen dipol listrik (coulomb meter)

q = muatan listrik (coulomb)

r = jarak antar pusat muatan (meter)

Besar polarisasi listrik spontan (P_s) didefinisikan sebagai jumlah momen dipol persatuan volume (V), dan dirumuskan sebagai berikut:

$$P_s = \frac{\sum_i^N q_i r_i}{V}$$

Volume satuan sel *BST* dengan parameter kisi kristal a, b, c dirumuskan dengan persamaan berikut:

$$V = a b c$$

Sedangkan hubungan antara polarisasi listrik (P) dengan kuat medan listrik (E) dirumuskan sebagai berikut:

$$P = (K - 1)\epsilon_0 E$$

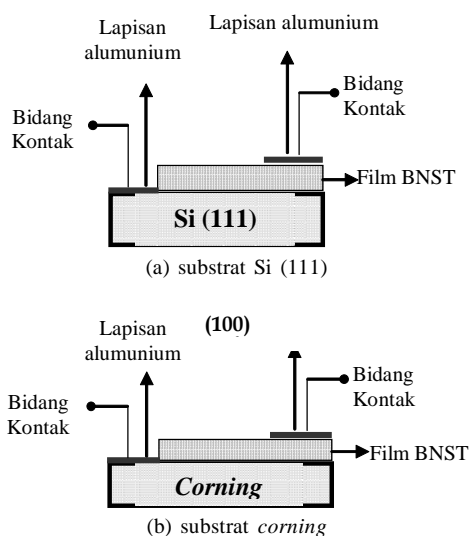
Suatu kristal dikatakan terpolarisasi jika memiliki dipol listrik yang permanen karena pusat muatan positif dan muatan negatifnya bukan di pusat sel-satuan [8].

METODE PERCOBAAN

Pembuatan Larutan 1,0422 gram *BST* murni 1M dengan mencampurkan 0,6386 gram bubuk barium asetat [$Ba(CH_3COO)_2$, 99%]; 0,5142 gram bubuk stronsium asetat [$Sr(CH_3COO)_2$, 99%]; 1,4212 gram titanium isopropoksida [$Ti(C_{12}O_4H_{28})$, 99,999%] dan 5 mL pelarut 2-methoksietanol [$(H_3COCH_2CH_2OH)$ 99,9%]. Sedangkan pembuatan larutan 1,0422 gram *BST* didadah niobium 1M yaitu dengan cara yang sama dengan *BST* 1M dan *doping* niobium yang diberikan adalah 1%, 2%, dan 4% dari massa *BST* murni 1M [2]. Larutan yang telah terbentuk kemudian dideposisi pada substrat silikon dan *corning* dengan teknik *spin-coating* dan dibuat sampai dengan terbentuk 5 lapisan. Setelah itu *disintering* dengan suhu tahanan 850°C untuk substrat silikon dan 450°C untuk substrat *corning*.

Analisis struktur kristal film *BST* dan *BNST* diamati menggunakan *XRD* dengan spesifikasi eksperimen sebagai berikut: target sumber sinar-X yang digunakan adalah Co (cobalt) dengan panjang gelombang 1,78896 Å, generator *voltage* 40 kVolt dan *tube current* 30 mA. Metode yang telah digunakan adalah *Bragg-Bentano* yang standar sudut awal 20° sampai dengan 80° dan kenaikan setiap 0,02° masing-masing 1 detik untuk setiap kenaikan sudut.

Karakterisasi sifat ferroelektrik lapisan *BST* 1M dan *BNST* 1M dilakukan dengan menggunakan alat Radiant Technology 66A (*Charge Version 2.2*) dengan tujuan untuk mendapatkan nilai polarisasi saturasi (P_s), polarisasi remanen (P_r) dan medan koersif (E_c) dari film.



Gambar 3. Struktur uji feroelektrik

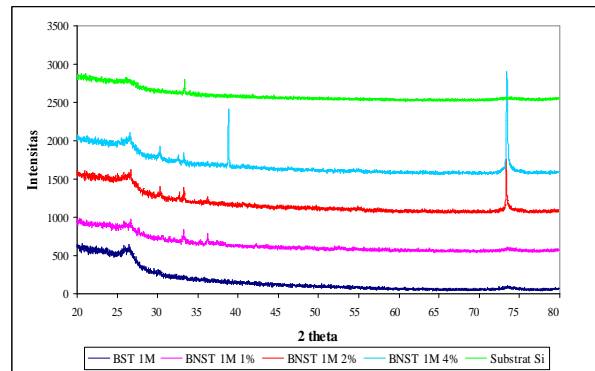
Gambar 3 menunjukkan struktur uji feroelektrik lapisan *BST* 1M dan *BNST* 1M.

Tahapan pengolahan data yang dilakukan adalah pengolahan data *XRD* dan perangkat lunak yang digunakan adalah *EXCEL* untuk pengolahan data awal dan *data base ICDD (International Centre for Diffraction Data)* untuk komparasi hasil *XRD* serta program *EXPGUI-GSAS (General Structure Analysis System)*.

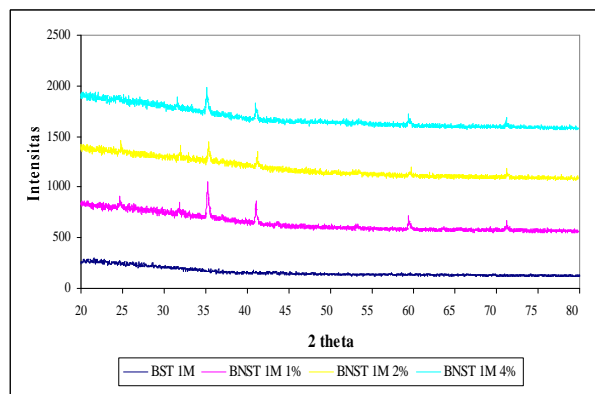
HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil pengukuran difraksi sinar-X sampel film *BST* dan *BNST* dengan instrumen difraksi sinar-X (*XRD*) merk Phillips Analytical PW3710 *based* sebelum dilakukan penghalusan (*refinement*) dengan *GSAS* ditunjukkan oleh Gambar 4. Identifikasi kristallografi sampel film *BST* dan *BNST* dilakukan dengan uji *XRD*, dilanjutkan penghalusan dengan *GSAS*, untuk meyakinkan kebenaran dari fasa-fasa yang diasumsikan di awal dan setelah dicocokkan dengan *ICDD*, juga menentukan struktur kristal dari fasa-fasa yang terbentuk. Fasa-fasa tersebut memberikan beberapa informasi mengenai struktur kristal, grup ruang (*space group*), parameter kisi, bidang kristal, posisi atom dan fraksi berat dari fasa-fasa yang terkandung dalam film *BST* dan *BNST*.

Untuk pola difraksi sinar-X untuk sampel film *BST* dan *BNST* setelah diperhalus dengan *GSAS-EXPGUI*. Hasil penghalusan dengan *GSAS* diperoleh fasa *BST*



(a) substrat silikon



(b) substrat gelas *corning*

Gambar 4. Kurva pola *XRD* film *BST* dan *BNST*

yang terkandung pada film *BST* 1M, *BNST* 1M 1%, 2% dan 4% (substrat silikon) bersesuaian dengan $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ (*ICDD*) dengan sistem kristal kubik dan parameter kisi (a) berturut-turut 3,944Å, 3,949Å, 3,950Å, 3,904Å. Sedangkan untuk film *BNST* 1M 1%, 2% dan 4% (substrat *corning*) bersesuaian dengan $BaTiO_3$ (*ICDD*) dengan sistem kristal tetragonal dan parameter kisi (a=b) berturut-turut 3,997Å, 3,987Å, 3,996Å, parameter kisi (c) 4,051Å, 4,041Å, 4,058Å.

Uji feroelektrik dilakukan dengan memberikan variasi tegangan dari 5 volt sampai dengan 19 volt. Gambar 5 memperlihatkan dengan jelas bahwa semakin besar tegangan yang diberikan maka bentuk kurva histeresisnya pun semakin melebar. Hal ini disebabkan kenaikan tegangan menyebabkan lebih banyak orientasi domain yang sejajar sehingga kuat medan listriknya pun semakin bertambah besar. Setelah tercapai kondisi

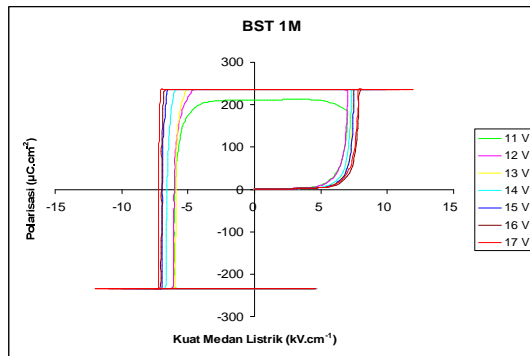
Tabel 1. Nilai polarisasi spontan dan polarisasi remanen film *BNST* (substrat Si).

Sampel	Polarisasi Spontan (P_s) ($\mu C.cm^{-2}$)	Polarisasi Remanen (P_r) ($\mu C.cm^{-2}$)	Vmax (volt)
<i>BNST</i> 1M 1%	72,100	0,172	10
<i>BNST</i> 1M 2%	71,680	2,524	7
<i>BNST</i> 1M 4%	51,440	-	-

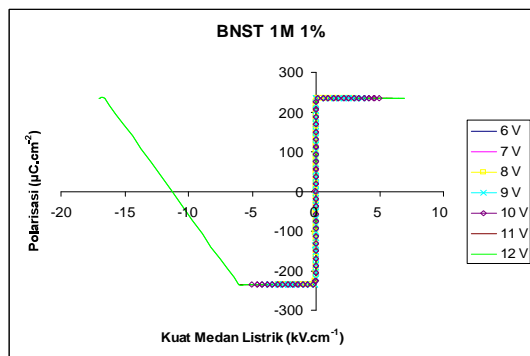
saturasi, penambahan tegangan eksternal tidak akan menambah nilai polarisasi saturasi karena pada kondisi ini semua domain telah terorientasi pada arah yang sama.

Berdasarkan hasil penghalusan dengan *GSAS* jelas dinyatakan bahwa salah satu fasa yang terbentuk pada film *BST* dan *BNST* (substrat silikon) adalah $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ dengan sistem kristal kubik. Film *BST* dengan sistem kristal kubik bersifat paraelektrik [4]. Hasil eksperimen semua film *BST* dan *BNST* menunjukkan pola kurva histeresis, artinya film bersifat feroelektrik meskipun memiliki sistem kristal kubik. Hal ini dapat disebabkan karena ion Ti^{4+} pada struktur *BST* tergantikan oleh ion Nb^{5+} (*doping*) sesuai dengan % *doping* yang diberikan. Dengan masuknya ion Nb^{5+} menggantikan ion Ti^{4+} , maka terjadi kelebihan muatan sebesar +1 dan kelebihan muatan ini akan mengusir ion Ba^{2+}/Sr^{2+} yang terdapat pada struktur *BST*, sehingga parameter kisi dari film berubah.

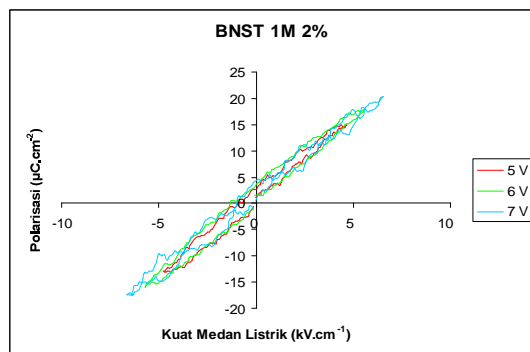
Pada sampel *BST* 1M, *BNST* 1M 2% dan 4% (substrat *corning*) yang diberi tegangan



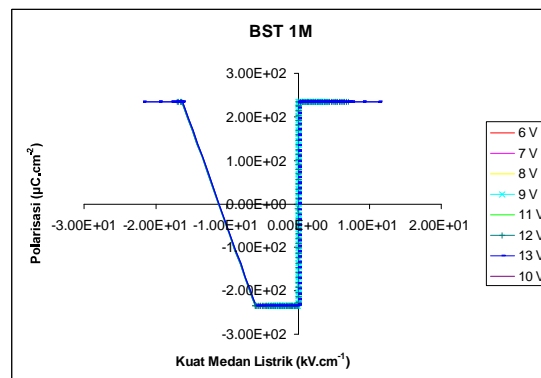
(a) *BST* 1M



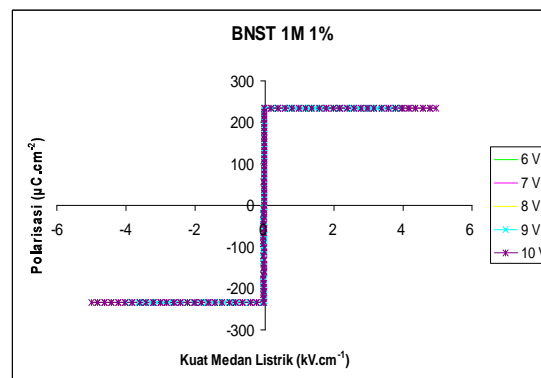
(b) *BNST* 1M 1%



(c) *BNST* 1M 2%

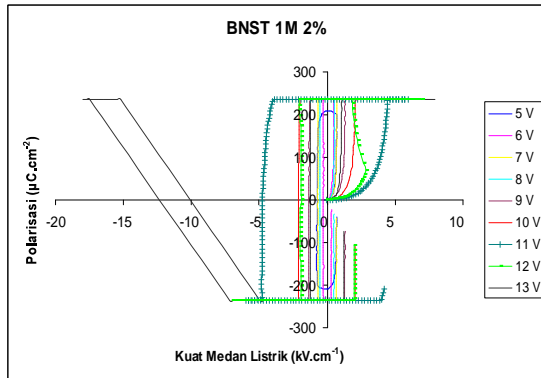


(a) *BST* 1M

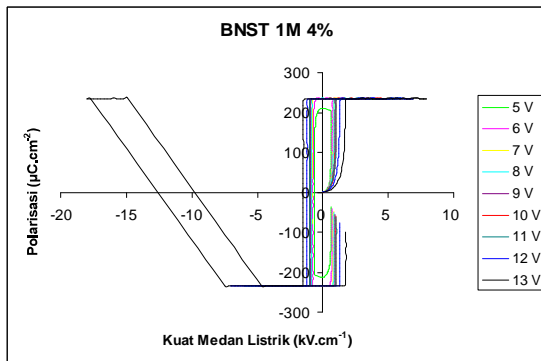


(b) *BNST* 1M 1%

Gambar 5. Kurva histeresis *BST* dan *BNST* (substrat Si)



(c) BNST 1M 2%



(d) BNST 1M 4%

Gambar 6. Kurva histeresis BST dan BNST (substrat gelas *corning*).

eksternal 13 volt, kurva yang terbentuk tidak lagi sempurna. Hal ini menunjukkan bahwa tegangan yang diberikan pada sampel sudah melewati tegangan jatuh (*breakdown voltage*) yang menyebabkan sampel tidak lagi bersifat ferroelektrik.

Tabel 2. Nilai polarisasi spontan dan polarisasi remanen film BNST (substrat *corning*).

Sampel	Polarisasi Spontan (P_s) ($\mu C.cm^{-2}$)	Polarisasi Remanen (P_r) ($\mu C.cm^{-2}$)	Vmax (volt)
BNST 1M 1%	121,440	0,057	10
BNST 1M 2%	121,450	98,165	10
BNST 1M 4%	119,690	46,300	10

Berdasarkan hasil penghalusan dengan GSAS diketahui bahwa sampel BST dan BNST (substrat *corning*) mengandung fasa $BaTiO_3$ yang memiliki sistem kristal tetragonal dan tidak terdapat fasa BST sehingga kurva histeresis (Gambar 6) merupakan kurva histeresis dari fasa $BaTiO_3$. Terlihat pada Tabel 2 bahwa pada pemberian tegangan eksternal 10 volt, film BNST 1M 2% memberikan nilai polarisasi spontan dan remanen yang paling tinggi dibanding film BNST 1M 1% dan BNST 1M 4%.

KESIMPULAN

Dari hasil dan pembahasan dapat disimpulkan beberapa hal sebagai berikut:

1. Hasil analisis *Rietveld* dengan *GSAS*, diperoleh fasa BST yang terkandung pada film BST 1M, BNST 1M 1%, 2% dan 4% (substrat silikon) bersesuaian dengan $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ (*ICDD*) dengan sistem kristal kubik dan parameter kisi (a) berturut-turut 3,944Å, 3,949Å, 3,950Å, 3,903Å.
2. Hasil analisis *Rietveld* dengan *GSAS*, diperoleh fasa BST yang terkandung pada film BNST 1M 1%, 2% dan 4% (substrat gelas *corning*) bersesuaian dengan $BaTiO_3$ (*ICDD*) dengan sistem kristal tetragonal dan parameter kisi (a=b) berturut-turut 3,997Å, 3,987Å, 3,996Å, parameter kisi (c) 4,0512Å, 4,041Å, 4,058Å.
3. Penambahan nilai parameter kisi akan menurunkan polarisasi spontan film.
4. Nilai polarisasi spontan film pada substrat Si(111) untuk BNST 1M 1% adalah 72,100 $\mu C.cm^{-2}$, BNST 1M 2% adalah 71,680 $\mu C.cm^{-2}$ dan BNST 1M 4% adalah 51,440 $\mu C.cm^{-2}$.
5. Nilai polarisasi spontan film pada substrat *corning* untuk BNST 1M 1% adalah 121,440 $\mu C.cm^{-2}$, BNST 1M 2% adalah 121,450 $\mu C.cm^{-2}$ dan BNST 1M 4% adalah 119,690 $\mu C.cm^{-2}$.
6. Seluruh film BST 1M dan BNST 1M 1%, 2%, 4% pada substrat Si (111) dan gelas *corning* bersifat ferroelektrik, sehingga bahan tersebut baik untuk diaplikasikan sebagai memori ferroelektrik.

SARAN

Diharapkan dapat dilakukan penelitian lanjutan dengan memperhatikan beberapa hal berikut ini.

1. Untuk mendapatkan kualitas film BST dan BNST yang lebih optimal dengan metode *CSD* dengan teknik *spin-coating*, perlu dilakukan variasi parameter-parameter deposisi seperti kecepatan putar *spin-coater*, lama (waktu) *spinning*, jumlah lapisan yang dideposisi pada substrat.
2. Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk mengukur C-V (kapasitansi dari film) untuk mengetahui kapasitas penyimpanan muatan dan konstanta dielektrik dari film agar dapat diaplikasikan sebagai *FRAM* (*Ferroelectric Random Access Memories*).

UCAPAN TERIMAKASIH

Para penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada Dr. Azwar Manaf, Ketua Departemen Fisika FMIPA UI yang telah menyediakan fasilitas penelitian. Sebagian dana riset ini berasal dari Proyek Hibah PascaSarjana Dikti Departemen Pendidikan Nasional tahun anggaran 2006.

DAFTAR ACUAN

- [1]. SAYER, M. and CHIVUKULAS, V. *Handbook of Thin Film Process Technology. Dalam: Azizahwati.* (2002). Studi Morfologi Permukaan Film Tipis $\text{PbZr}_{0.525}\text{Ti}_{0.475}\text{O}_3$ yang Ditumbuhkan dengan Metode DC Unbalanced Magnetron Sputtering. *Jurnal Natur Indonesia*, **5** (1) (1995) 50-56
- [2]. HIKAM, M., B. SOEGIJONO, P. W. K. ANGGRAINI, T. SUMARDI, C. SUNANDAR, T. YOGARAKSA., *Development of Barium Strontium Titanate (BST) Thin Film Doped by Fe.* One Day Workshop on Materials & Metalurgy [Jurusan Fisika, FMIPA, Universitas Indonesia (UI) & Universiti Kebangsaan Malaysia (UKM)]
- [3]. Uchino, K., *Ferroelectric Devices.* Marcel Dekker, Inc., New York, (2000)
- [4]. ADEM, U., Preparation of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ Thin Films by Chemical Solution Deposition and Their Electrical Characterization, *Thesis.* Departement of Metallurgical and Materials Engineering, Middle East Technical University, (2003)
[<http://etd.lib.metu.edu.tr/upload/1127679/index.pdf> akses 21-03-2006/19.21 WIB]
- [5]. IRZAMAN, Studi Lapisan Tipis Pyroelektrik $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ (PZT) yang Didadah Tantalum dan Penerapannya Sebagai Detektor Infra Merah, *Disertasi.* ITB, Bandung: (2005)
- [6]. JONA, F. and G. SHIRANE, *Disertasi.* ITB, Bandung, (1993)
- [7]. SUPRIYATMAN. Uji Sifat Listrik Struktur Kapasitor Film Tipis Bahan $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ Doping In_2O_3 , *Skripsi.* IPB, Bogor, (2004)
- [8]. SARWONO, E., Perhitungan Polarisasi Spontan dan Momen Quadrupol Potensial Listrik Bahan PIZT ($\text{PbIn}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-x-y}\text{O}_{3-x/2}$), *Tesis.* UI, Jakarta, (2004)