

**PENGARUH KONSENTRASI PEG-600, KECEPATAN PUTAR DAN  
SUHU ANIL TERHADAP LAPISAN TIPIS TIMBAL ZIRKONAT  
TITANAT**

**TESIS**



**Oleh:**

**AKHMAD AL-BARI**

**NIM: 156090200011004**

**PROGRAM STUDI ILMU KIMIA  
BIDANG KEKHUSUSAN ANORGANIK**

**PROGRAM PASCASARJANA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS BRAWIJAYA  
MALANG**

**2018**

**PENGARUH KONSENTRASI PEG-600, KECEPATAN PUTAR DAN  
SUHU ANIL TERHADAP LAPISAN TIPIS TIMBAL ZIRKONAT  
TITANAT**

**TESIS**

**Untuk Memenuhi Persyaratan  
Memperoleh Gelar Magister Sains dalam Bidang Kimia**



Oleh:

**AKHMAD AL-BARI**

**156090200011004**

**PROGRAM STUDI ILMU KIMIA  
BIDANG MINAT KIMIA ANORGANIK**

**PROGRAM MAGISTER KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS BRAWIJAYA  
MALANG**

**2018**

**LEMBAR PENGESAHAN TESIS****PENGARUH KONSENTRASI PEG-600, KECEPATAN PUTAR DAN  
SUHU ANIL TERHADAP LAPISAN TIPIS TIMBAL ZIRKONAT  
TITANAT****Oleh:****AKHMAD AL-BARI****156090200011004**

Telah dipertahankan di depan penguji

Pada tanggal 24 Juli 2018

Dan dinyatakan telah memenuhi syarat untuk memperoleh gelar

**Magister Sains** dalam bidang **Ilmu Kimia****Menyetujui****Komisi Pembimbing****Ketua****Anggota****Dr. rer. nat. Rachmat Triandi T., M.Si.**  
**NIP. 19720717 200003 1 002****Masruroh, S.Si., M.Si., D. Eng.**  
**NIP. 19751231 200212 2 002****Mengetahui,****Ketua Program Studi S2 Kimia  
Fakultas MIPA Universitas Brawijaya****Siti Mariyah Ulfa, S.Si, M.Sc., Dr.Sc**  
**NIP. 19810406 200502 2 009**

**PERNYATAAN  
ORISINALITAS TESIS**

Saya menyatakan dengan sebenar-benarnya bahwa sepanjang pengetahuan saya di dalam Naskah Tesis ini tidak terdapat karya ilmiah yang pernah diajukan oleh orang lain untuk memperoleh gelar akademik di suatu Perguruan Tinggi dan tidak terdapat karya atau pendapat yang pernah ditulis atau diterbitkan oleh orang lain, kecuali yang secara tertulis dikutip dalam naskah ini dan disebutkan dalam sumber kutipan dan daftar pustaka.

Apabila pernyataan di dalam Naskah Tesis ini dapat dibuktikan terdapat unsur-unsur plagiasi, saya bersedia Tesis ini digugurkan dan gelar akademik saya telah saya peroleh (MAGISTER) dibatalkan, serta diproses sesuai dengan peraturan perundang-undangan yang berlaku. (UU.No 20 Tahun 2003, Pasal 25 ayat 2 dan Pasal 70).

Malang, 24 Juli 2018  
Yang Membuat Pernyataan,

Akhmad Al-Bari  
NIM. 156090200011004

**PENGARUH KONSENTRASI PEG-600, KECEPATAN PUTAR DAN SUHU  
ANIL TERHADAP LAPISAN TIPIS TIMBAL ZIRKONAT TITANAT**

Nama Mahasiswa : Akhmad Al-bari  
NIM : 156090200011004  
Program Studi : Kimia  
Bidang Minat : Anorganik

**KOMISI PEMBIMBING**

Ketua : Dr. rer. nat. Rachmat Triandi T., S.Si., M.Si.  
Anggota : Masruroh, S.Si., M.Si., D. Eng.

**TIM DOSEN PENGUJI**

Dosen Penguji 1 : Akhmad Sabarudin, S.Si., M.Sc., Dr.Sc.  
Dosen Penguji 2 : Lukman Hakim, S.Si., M.Sc., Dr.Sc.

Tanggal Ujian : 24 Juli 2018

SK. Penguji :

## DAFTAR RIWAYAT HIDUP

### DATA PRIBADI

Nama Lengkap : Akhmad Al-bari  
NIM : 156090200011004  
Tempat dan Tanggal Lahir : Bojonegoro, 23 Oktober 1990  
Alamat Asal : Jl. Raya Talun 202 RT/RW. 07/02, Desa Talun,  
Kec. Sumberrejo Kab. Bojonegoro  
Alamat di Malang : Perum New Villa Bukit Sengkaling C4-23,  
Landungsari, Dau, Mulyoagung, Malang  
Email : akhmad.albari90@gmail.com

### RIWAYAT PENDIDIKAN

- MI Attanwir Talun, Bojonegoro (1996-2002)
- MTs Attanwir Talun, Bojonegoro (2002-2005)
- MA Attanwir Talun, Bojonegoro (2005-2008)
- S1 Jurusan Kimia, Fakultas SAINTEK Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim, Malang (2008-2013)
- S2 Program Studi Ilmu Kimia, Kekhususan Anorganik, Fakultas MIPA, Universitas Brawijaya Malang (2016-2018)

## RINGKASAN

Akhmad Al-bari, 156090200011004, Program Pascasarjana Universitas Brawijaya, 2018. **Pengaruh Konsentrasi PEG-600, Kecepatan Putar Dan Suhu Anil Terhadap Lapisan Tipis Timbal Zirkonat Titanat.** Ketua Komisi Pembimbing: Dr. rer. nat. Rahmat Triandi Tjahjanto, S. Si., M. Si. dan Anggota Komisi Pembimbing: Masruroh, S. Si., M. Si., D. Eng.

Keramik  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  atau disebut PZT telah luas pemanfaatannya dalam dunia elektronika yang dibuat sebagai lapisan tipis. Metode sintesis sol-gel telah banyak digunakan untuk pembuatan lapis tipis PZT. Sol hasil sintesis harus tahan terhadap hidrolisis oleh keberadaan molekul air agar tidak terjadi presipitasi dalam hasil solnya yang menyebabkan mol menjadi tidak stoikiometri. PEG-600 adalah salah satu senyawa penstabil sol terhadap reaksi hidrolisis. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui efek penambahan PEG-600 terhadap sol PZT yang dihasilkan dan pengaruhnya terhadap lapisan. Perlakuan penambahan kecepatan putar dan suhu anil dilakukan untuk mengetahui efek teknik terhadap ukuran kristal dan homogenitas lapisan tipis. Penelitian ini menggunakan variasi penambahan PEG-600 dalam perbandingan asam asetat:PEG-600 = 1:5, 2:4, 3:3, 4:2, 5:5 yang dilapiskan pada substrat silikon dengan variasi kecepatan putar 1500 dan 2500 rpm serta variasi suhu anil 650 dan 700°C. Hasil sintesis menunjukkan sol terbaik terdapat pada rasio 1:5, 2:4, 3:3 dan 4:2 yang tanpa ditemukan presipitasi. Hasil pelapisan pada substrat ditemukan lapisan yang homogen pada variasi 2:4 dan 3:3 yang teramati dengan hkl (101), (201), (210) dan (002). Penambahan kecepatan putar dan suhu anil pada lapisan tipis PZT menyebabkan ukuran kristal meningkat dengan hasil lapisan yang merata dan terlihat semakin membentuk penggabungan butiran kristal (*coalescence*) pada rasio 2:4 dan 3:3.

Kata Kunci: *PZT, lapisan tipis, PEG-600, kecepatan putar, suhu anil*

## SUMMARY

Akhmad Al-bari, 156090200011004, Postgraduate Progam, Brawijaya University, 2018. **Effect of PEG-600 Concentration, Spin Speed and Annealing Temperature on Lead Zirconate Titanate Thin Film.** Supervisor: Dr. rer. nat. Rahmat Triandi Tjahjanto, M.Si. Co-supervisor: Dr.Eng. Masruroh, M.Si.

$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  ceramic or called PZT has used broadly application in electronics as thin layers. Sol-gel synthesis method has been usually used to manufacture PZT thin layers. The synthesized sols must be resistant to hydrolysis by the presence of water molecules to prevent precipitation in sol that causes being not stoichiometric in molarity. PEG-600 is compound being a stabilizing agent for hydrolysis reactions. The purpose of this study was to determine the effect of increasing PEG-600 to the PZT sol and their effect on the film coating. The treatment of additional spin speed and the annealing temperature was carried out to determine the effect of the technique on the crystallinity size and homogeneity of the thin layer. This study used PEG-600 in the ratio sol of acetic acid:PEG-600 = 1:5, 2:4, 3:3, 4:2, 5:5 coated on a silicon substrate with a rotational speed of 1500 and 2500 rpm and Annealing temperature variations 650 and 700°C. The synthesis results show that the best soles are found at a ratio of 1:5, 2:4, 3:3 and 4:2 without any precipitation. The coating results on the substrate were found to be homogeneous in variations 2:4 and 3:3 which were observed with hkl (101), (201), (210) and (002). The addition of spin speed and annealing temperature to the PZT thin layer causes increasing the crystal size with a uniform layer that visible layer results in the formation of more neck crystalline grain (coalescence) at a ratio of 2:4 and 3:3.

Kata Kunci: *PZT, thin layer, PEG-600, spin speed, anealing temperature*

## KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadiran Allah SWT yang mengatur segala urusan manusia dan atas segala limpahan rahmat, taufik, serta hidayahNya sehingga penulis dapat menyelesaikan tesis “pengaruh konsentrasi PEG-600, kecepatan putar dan suhu anil terhadap lapisan tipis timbal zirkonat titanat”.

Sholawat serta salam semoga tetap tercurah kepada baginda Nabi Muhammad SAW. Selama penyusunan tesis ini, penulis selalu menghadapi halangan dan rintangan karena keterbatasan pengetahuan penulis, sehingga dalam penulisannya penulis banyak melibatkan banyak pihak. Terutama dosen pembimbing yang sangat banyak memberikan masukan dan koreksi terhadap penulisan tesis. Oleh karena itu, penulis juga menyampaikan terima kasih kepada:

1. Dr. rer. nat. Rachmat Triandi T., S.Si., M.Si. selaku pembimbing pertama yang telah banyak memberikan bimbingan, arahan, nasehat, dan semangat kepada penulis.
2. Masruroh, S.Si., M.Si., D.Eng. selaku pembimbing kedua yang selalu memberikan saran dan dukungan untuk perbaikan naskah menjadi lebih sempurna.
3. Akhmad Sabarudin, S.Si., M.Sc., Dr.Sc. dan Lukman Hakim, S.Si., M.Sc., Dr.Sc. selaku dosen penguji tesis. Atas masukan, kritik dan saran telah memberi banyak pengetahuan baru untuk meningkatkan kualitas dan kredibilitas peneliti.
4. Keluarga tercinta Wuryaningsih (Ibu), M. Jamil (Ayah), Choirur Rosyidin (Kakak), atas doa dan motivasinya kepada peneliti.

5. PT. Multi Karya Citra Mandiri serta staf-staf terkait yang telah memberikan ijin kerja kepada peneliti selama perkuliahan berlangsung.
6. CRC-ASMAT (Collaboration Research Center Advanced System and Materials Technology) yang telah memberikan kesempatan untuk bergabung dalam kelompok penelitian. Serta bantuan dana untuk menunjang penelitian.
7. Teman seangkatan kimia UB 2015-2016, dan teman Lab. Anorganik, terima kasih atas bantuanya dan kerja sama selama penelitan berlangsung.

Keberhasilan atas penelitian tidak lepas dari jasa dari nama maupun instansi yang disebutkan diatas sehingga masalah maupun kekurangan dapat diatasi dengan maksimal. Namun tidak ada gading yang tak retak, masih banyak kekurangan dalam penelitian dan pentusunan naskah sehingga peneliti mengharapkan masukan dan saran pembaca untuk meningkatkan kualitas penelitian kami.

Malang, 06 Agustus 2018

Penulis

## DAFTAR ISI

<b>HALAMAN JUDUL .....</b>	<b>i</b>
<b>LEMBAR PENGESAHAN TESIS .....</b>	<b>ii</b>
<b>PERNYATAAN ORISINALITAS TESIS .....</b>	<b>iii</b>
<b>DAFTAR RIWAYAT HIDUP.....</b>	<b>v</b>
<b>RINGKASAN.....</b>	<b>vi</b>
<b>SUMMARY .....</b>	<b>vii</b>
<b>KATA PENGANTAR.....</b>	<b>viii</b>
<b>DAFTAR GAMBAR.....</b>	<b>xii</b>
<b>DAFTAR TABEL.....</b>	<b>xiv</b>
<b>DAFTAR LAMPIRAN.....</b>	<b>xv</b>
<b>DAFTAR ISTILAH DAN LAMBANG.....</b>	<b>xvi</b>
<b>BAB I PENDAHULUAN .....</b>	<b>1</b>
1.1 Latar Belakang .....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	7
1.3 Tujuan Penelitian .....	8
1.4 Manfaat Penelitian .....	8
1.5 Batasan Masalah .....	9
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....</b>	<b>10</b>
2.1 Timbal Zirkonat Titanat .....	10
2.2 Pelapisan Film Tipis PZT .....	13
2.2.1 Sintesis Prekursor Metode <i>Sol-Gel</i> .....	13
2.2.2 Deposisi <i>Spin Coating</i> .....	18
2.2.3 Sintering .....	22
2.2.4 Penganilan Lapisan Tipis .....	27
2.3 Preparasi Permukaan .....	29
2.3.1 Pencucian Silikon RCA01 dan RCA 02 .....	30
2.3.2 Perlakuan Plasma.....	31
2.4 Karakterisasi Kristal Dengan XRD .....	32
<b>BAB III KONSEP PENELITIAN.....</b>	<b>38</b>
3.1. Kerangka Konsep.....	38
3.2. Kerangka Operasional .....	40
3.3. Hipotesis.....	40
<b>BAB IV METODOLOGI PENELITIAN .....</b>	<b>41</b>
4.1. Waktu Dan Tempat Penelitian .....	41
4.2. Alat Dan Bahan.....	41
4.2.1. Alat.....	41
4.2.2. Bahan .....	41
4.3. Tahapan Penelitian.....	42
4.4. Prosedur penelitian .....	42
4.4.1. Sintesis Larutan Zirkonat Titanat (PZT) .....	42
4.4.2. Preparasi dan Perlakuan Plasma pada Silikon .....	44



4.4.3.	Pembuatan Lapis Tipis PZT dengan Deposisi <i>Spin Coating</i>	45
4.4.4.	Pengambilan Lapisan Tipis	46
4.4.5.	Analisis Gugus Fungsi Dengan FTIR	46
4.4.6.	Karakterisasi Struktur Kristal dengan Instrumen XRD	46
4.4.7.	Pengamatan Morfologi Lapisan dengan Mikroskop Optik	47
4.5.	Analisis Data	47
4.5.1.	Analisis Data XRD	47
4.5.2.	Penghitungan Ukuran Kristal	47
<b>BAB V</b>	<b>PEMBAHASAN</b>	<b>48</b>
5.1	Hasil Sintesis dari Metode Sol-Gel	48
5.2	Hasil Karakterisasi Sol PZT dengan FTIR	53
5.3	Hasil Analisis Termogravimetri TGA-DSC dan Pengamatan Visual	57
5.4	Hasil Preparasi dan Perlakuan Plasma pada Substrat	60
5.5	Pelapisan PZT pada Substrat dengan Teknik <i>Spin Coating</i>	64
5.6	Aniling Lapisan PZT	65
5.7	Pengamatan Morfologi Lapisan Tipis	67
5.7.1	Pengamatan Morfologi Lapisan Pada Variasi Penstabil	67
5.7.2	Pengamatan Morfologi Lapisan pada Variasi Kecepatan Putar	70
5.7.3	Pengamatan Morfologi Lapisan pada Variasi Suhu Pemanasan	71
5.8	Hasil Karakterisasi Lapis Tipis PZT dengan XRD	73
5.8.1	Pengaruh Variasi Konsentrasi Pelarut-PEG Terhadap Stuktur Lapisan Tipis	74
5.8.2	Pengaruh Variasi Kecepatan Putar Terhadap Stuktur Lapisan Tipis	76
5.8.3	Pengaruh Variasi Suhu Anil Terhadap Stuktur Lapisan Tipis	77
5.9	Pengaruh Variasi PEG, Kecepatan Putar dan Suhu Anil Terhadap Kritisitas PZT	79
<b>BAB VI</b>	<b>PENUTUP</b>	<b>83</b>
6.1	Kesimpulan	83
6.2	Saran	83
	<b>DAFTAR PUSTAKA</b>	<b>84</b>
	<b>LAMPIRAN</b>	<b>92</b>

## DAFTAR GAMBAR

<b>Gambar 2.1</b>	Rumus empiris perovskit $ABO_3$ .....	11
<b>Gambar 2.2</b>	Diagram fasa larutan padat $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ .....	12
<b>Gambar 2.3</b>	Berbagai proses pembuatan keramik material oksida metode sol-gel. ....	14
<b>Gambar 2.4</b>	Ikatan Koordinasi Antara Ligan Asetat dan Logam Prekursor.....	16
<b>Gambar 2.5</b>	Tahapan pada spin coating .....	21
<b>Gambar 2.6</b>	Penyimpangan lapisan dari hasil ideal spin coating .....	22
<b>Gambar 2.7</b>	Tahap awal sintering pembentukan ikatan antar partikel.....	24
<b>Gambar 2.8</b>	Tahap pembentukan leher pada partikel sintering .....	24
<b>Gambar 2.9</b>	Tahap penyumbatan pori pada partikel sintering.....	25
<b>Gambar 2.10</b>	Tahap pengisolasian pori pada partikel sintering .....	25
<b>Gambar 2.11</b>	Kemungkinan sekelompok partikel yang berenergi lebih rendah ...	27
<b>Gambar 2.12</b>	(a) Ion Plasma, (b). Pembangkitan Plasma .....	31
<b>Gambar 2.13</b>	Susunan pada tabung sinar-X dalam instrument XRD.....	32
<b>Gambar 2.14</b>	Emisi sinar-X pada logam Cu. ....	33
<b>Gambar 2.15</b>	Proses kromatisasi pada sinar putih sinar-X. ....	34
<b>Gambar 2.16</b>	Lintasan sinar-X pada bidang kristal. ....	36
<b>Gambar 5.1</b>	Reaksi titanium(IV) propoksida dengan polietilen glikol .....	50
<b>Gambar 5.2</b>	Reaksi zirkonium(IV) nitrat - asetat dengan polietilen glikol .....	51
<b>Gambar 5.3</b>	Sintesis PZT variasi 3:3 dengan percobaan suhu refluks akhir. ....	52
<b>Gambar 5.4</b>	Hasil Reaksi Polikondensasi Prekursor Pb, Zr, Ti dengan PEG....	52
<b>Gambar 5.5</b>	Hasil Reaksi PZT dengan Variasi (Asam asetat:PEG600). ....	53
<b>Gambar 5.6</b>	Spektrum FTIR pada Sol PZT dengan Perbandingan Variasi .....	54
<b>Gambar 5.7</b>	Spektrum FTIR pada PZT 3:3 pada fasa yang berbeda.....	55
<b>Gambar 5.8</b>	Kurva Termogram TGA-DSC pada sol PZT 3:3.....	58
<b>Gambar 5.9</b>	Proses pemadatan sol PZT 3:3 pada beberapa suhu DSC-TGA....	60
<b>Gambar 5.10</b>	Proses Pencucian Silikon. ....	62
<b>Gambar 5.11</b>	Hasil pengamatan sudut kontak dengan contact angle measurement. .....	64
<b>Gambar 5.12</b>	Hasil pelapisan coating pada perlakuan variasi pelarut.....	67
<b>Gambar 5.13</b>	Hasil Pengamatan morfologi PZT dengan Mikroskop Optik dengan Perbesaran 500x.....	69
<b>Gambar 5.14</b>	Hasil pelapisan pada kecepatan 2500 rpm dan suhu anil 650°C. ..	70
<b>Gambar 5.15</b>	Hasil pengamatan menggunakan mikroskop optik perbesaran 1000x dengan kecepatan pelapisan 2500 rpm. ....	70
<b>Gambar 5.16</b>	Hasil penganilan lapisan tipis PZT pelapisan kecepatan putar 2500 rpm pada suhu 700°C. ....	71
<b>Gambar 5.17</b>	Hasil pengamatan menggunakan mikroskop optik perbesaran 1000x pada suhu penganilan 700°C dan kecepatan pelapisan 2500 rpm.....	72
<b>Gambar 5.18</b>	Hasil karakterisasi pelapisan PZT 3:3 pada substrat silikon tanpa perlakuan plasma oksigen. ....	74



**Gambar 5.19** Difraktogram PZT pada Variasi Pelarut-Penstabil. .... 75

**Gambar 5.20** Difraktogram PZT pada Variasi Kecepatan Putar. .... 77

**Gambar 5.21** Difraktogram PZT pada variasi suhu anil. .... 78

**Gambar 5.22** Kurva pengaruh variasi pelarut terhadap ukuran kristal yang terbentuk pada lapisan tipis. .... 80

**Gambar 5.23** Kurva pengaruh variasi kecepatan putar terhadap ukuran kristal yang terbentuk pada lapisan tipis. .... 81

**Gambar 5.24** Kurva pengaruh variasi suhu anil terhadap ukuran kristal yang terbentuk pada lapisan tipis. .... 82



## DAFTAR TABEL

<b>Tabel 4.1</b> Variasi komposisi PEG-600 dan sistem penamaan sampel PZT .....	43
<b>Tabel 4.2</b> Perlakuan variasi kecepatan putar spin coating .....	45
<b>Tabel 5.1</b> Nilai hasil pengukuran sudut kontak pada substrat silikon .....	64



## DAFTAR LAMPIRAN

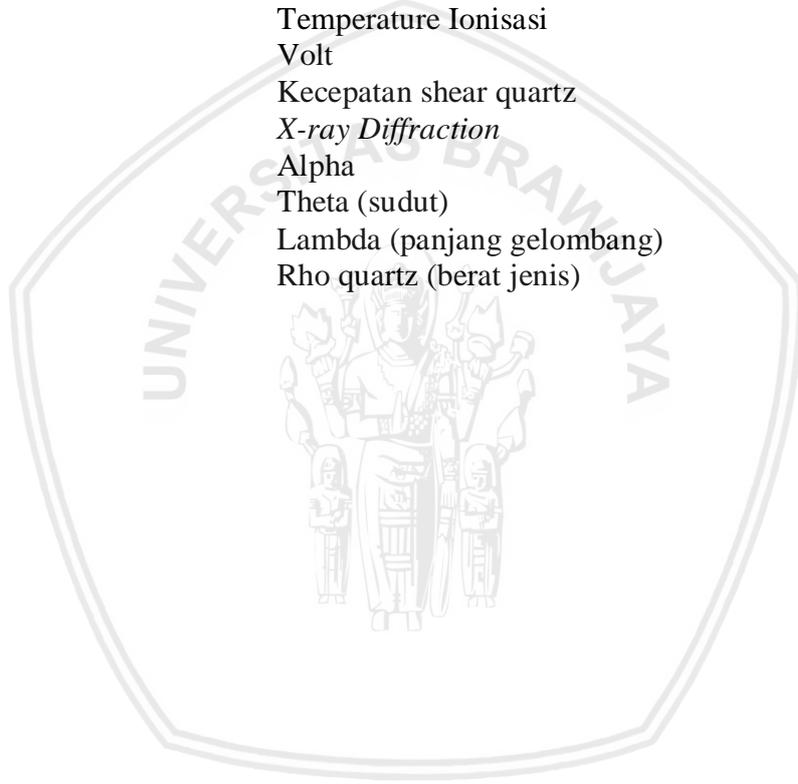
<b>Lampiran A. Skema Kerja .....</b>	<b>92</b>
A.1 Tahap Penelitian .....	92
A.2 Sintesis sol PZT .....	93
A.3 Pembuatan Larutan Pencuci Silikon .....	94
A.4 Pencucian Silikon .....	94
A.5 Perlakuan Plasma Oksigen pada Silikon .....	95
A.6 Pelapisan Lapis Tipis PZT pada Substrat Silikon dan Variasinya .....	95
<b>Lampiran B. Perhitungan Prekursor untuk Sintesis .....</b>	<b>96</b>
B.1 Masa Timbal(II) Asetat Trihidrat .....	96
B.2 Masa Zirkonium(IV) Nitrat Pentahidrat .....	96
B.3 Larutan Titanium(IV) propoksida .....	97
<b>Lampiran C. Tabel Joint Committee on Powder Diffraction Standart (JCPDS) .....</b>	<b>99</b>
C.1 JCPDS XRD PZT .....	99
C.2 JCPDS XRD SILIKON .....	100
C.3 JCPDS XRD ZrO <sub>2</sub> .....	100
C.4 JCPDS XRD ZrO .....	100
C.5 JCPDS XRD TiO <sub>2</sub> .....	101
C.6 JCPDS XRD TiO .....	101
<b>Lampiran D. Perhitungan Ukuran Kristal dengan Scherrer Termodifikasi .....</b>	<b>102</b>
D.1 Variasi Pelarut:PEG600 .....	102
D.2 Variasi Kecepatan Putar 2500 rpm .....	105
D.3 Variasi Suhu Anil 700°C .....	106
<b>Lampiran E. Gambar Hasil Penelitian .....</b>	<b>109</b>
E.1 Proses Sintesis PZT .....	109
E.2 Preparasi dan Proses Perlakuan Plasma .....	110
E.3 Proses Pelapisan Spin Coating .....	111
E.4 Pengamatan Mikroskop Optik pada Variasi yang Lain .....	112
E.5 Hasil Analisis XRD pada Variasi Lain .....	114
<b>Lampiran F. Lembar Bebas Plagiasi Naskah Tesis .....</b>	<b>116</b>



## DAFTAR ISTILAH DAN LAMBANG

<b>Simbol/Singkatan</b>	<b>Keterangan</b>
$\mu\text{L}$	mikroliter
$\mu\text{m}$	mikrometer
$\text{\AA}$	Amstrong
a.u	<i>Arbitrary Unit</i>
Ac.	<i>Acetate</i>
$^{\circ}\text{C}$	Derajat selsius
C	Coloumb
cm	centimeter
CSD	<i>Chemical Solution Deposition</i>
$d$	$d$ -spacing (jarak bidang)
$d_{33}$	<i>piezoelectric charge constant</i>
DEA	diethanolamine
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
$e^-$	elektron
$e$	Bilangan alam (2,718)
EHZ	Eksa Hertz
$\epsilon'$	<i>dielectric permittivity</i>
FRAM	<i>Ferroelectric Random Access Memory</i>
FTIR	<i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i>
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i>
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standart</i>
K	Konstanta Scherrer (0,89)
$k_{33}$	<i>electromechanical coupling factor</i>
kV	kiloVolt
L	Ukuran rata-rata kristal
ln	Logaritam natural
MBE	<i>Molecular Beam Epitaxy</i>
MEMS	<i>Micro Electro Mechanical Systems</i>
MHz	Mega Hertz
mL	mililiter
MOCVD	<i>Metal-Organic Chemical Vapor Deposition</i>
MOR	Metal alkoksida
MPB	<i>Morphotropic Phase Boundary</i>
N	Newton
n	Mol
ne	Mol elektron
ni	Mol ion
nm	nanometer
Pa	Paskal
PEG	Polietilen Glikol
PHz	Peta Hertz
PLD	<i>Pulsed Laser ablation Deposition</i>
$P_r$	<i>remnant polarization</i>
PT	Timbal Titanat

PVA	PoliVinil Alkohol
PVP	PoliVinil Piroolidon
PZ	Timbal Zirkonat
PZT	Timbal Zirkonat Titanat
RCA	<i>Radio Corporation of America</i>
RF	Radio Frekuensi
rpm	rotasi permenit
SC	<i>Standart Cleaning</i>
$\beta$	Beta
T	Temperatur
$T_c$	Temperatur Curie
$T_e$	Temperatur elektron
TGA	<i>Termogravimetry Analysis</i>
$T_i$	Temperature Ionisasi
V	Volt
$v_q$	Kecepatan shear quartz
XRD	<i>X-ray Diffraction</i>
$\alpha$	Alpha
$\theta$	Theta (sudut)
$\lambda$	Lambda (panjang gelombang)
$\rho_q$	Rho quartz (berat jenis)



# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Penggunaan material piezoelektrik banyak memberikan manfaat dalam teknologi yang maju. Di antara manfaat yang dapat diperoleh dari material ini yakni sebagai aplikasi sensor, transduser, aktuator (Uchino, 2003) dan juga sebagai sumber energi listrik (Kang et al., 2016). Piezoelektrik merupakan suatu fenomena yang terjadi pada materi dalam merubah energi listrik menjadi energi mekanik atau memiliki perilaku sebaliknya (*vice-versa*). Material piezoelektrik akan menghasilkan respons muatan listrik apabila diberikan tekanan mekanis dari luar atau akan menghasilkan respons mekanik jika ditambahkan listrik dari luar (Hui Duan, Wang dan Tong Quek, 2010).

Muatan listrik yang dihasilkan material piezoelektrik umumnya dimanfaatkan sebagai aplikasi sensor, sedangkan rangsangan mekanis seperti sentuhan, vibrasi, atau kejutan pada material piezo menyebabkan terbentuknya getaran listrik pada kristal. Sebagai sensor, material piezo umumnya digunakan untuk mengukur tolakan, tegangan, tekanan, akselerasi dan emisi akustik. Selain itu, material ini juga dapat digunakan untuk mengukur respons suhu, kelembapan, radiasi, *displacement*, dan laju alir (H. Gautschi, 2001).

Respons listrik pada material piezoelektrik dapat diaplikasikan sebagai pembangkit energi listrik di mana jumlah muatan listrik yang dihasilkan adalah berbanding lurus dengan energi mekanik yang diberikan (Xu et al., 1999). Kuarsa  $\text{SiO}_2$  dan Timbal zirkonat titanat (PZT) merupakan contoh material berpiezoelektrik kuat yang mampu menghasilkan muatan listrik yang cukup tinggi. Masing-masing

kekuatan piezoelektriknya mencapai  $d_{11} = \sim 2,31 \times 10^{-12}$  C/N dan  $d_{33} = 223 \times 10^{-12}$  C/N. Kekuatan piezoelektriknya disebabkan oleh polarisasi medan listrik yang terbentuk di sepanjang kristal yang searah dengan tekanan yang diberikan (Ledoux, 2011).

Respons mekanik material piezoelektrik diaplikasikan untuk keperluan transduser ultrasonik (Jaffe and D. A. Berlincourt, 1947). Selain itu, efek vibrasi ultrasonik ini dapat ditingkatkan untuk keperluan aktuator motor dimensi mili/mikro. Material piezoelektrik dengan cepat akan merubah medan listrik harmonik menjadi cyclic strain sehingga terbentuk suatu pergerakan yang linear (Watson et al., 2009). Pergerakan ini dibagi menjadi dua strain (gerak) yaitu horizontal dan vertikal. Strain horizontal biasanya dimanfaatkan untuk aplikasi aktuator *Micro Electro Mechanical Systems* (MEMS) robot berskala milimeter (Schroth et al., 1999).

Efisiensi material ini dalam mengkonversi mekanik menjadi muatan listrik atau sebaliknya yaitu mendekati 100%. Jika terdapat kerugian konversi energi, hanya bernilai kecil. Kerugian konversi energi pada material PZT hanya berkisar 1-3% yang disebabkan oleh kerugian dielektrik (Uchino, 2003). Oleh karenanya material piezoelektrik merupakan perangkat yang sangat efektif.

Lebih dari penggunaan diatas, material piezoelektrik dapat mengalami vibrasi alami sehingga dapat dimanfaatkan untuk resonator rangkaian elektronika. Getaran alami ini bergantung pada sudut potong kristal dan ketebalan kristal. Kuarsa dengan sudut *AT-cut* mampu menghasilkan frekuensi mencapai 5 MHz (masa jenis  $\rho_q = 2650$  kg/m<sup>3</sup>, dan kecepatan *shear* ( $v_q$ ) = 3340 m/s). Lebih dari itu, kuarsa juga merupakan material sensitif masa sehingga dapat digunakan sebagai sensor *quartz*

*crystal microbalances* (Czanderna and Lu, 1984). Material PZT juga mampu menghasilkan frekuensi alami mencapai 2 GHz dengan susunan resonatornya yang cukup sederhana yakni terdiri atas lapisan tipis PZT yang diapit oleh dua elektrode (Schreiter et al., 2004).

Selain sifat mekanik-elektrik, material PZT juga memiliki sifat piroelektrik, feroelektrik dan elektrostriktif. Sifat piroelektrik PZT diaplikasikan dalam pembuatan detektor infra merah (IR) atau untuk aplikasi imager. Sifat feroelektrik pada PZT dapat dimanfaatkan sebagai *ferroelectric random access memory* (FRAM) dalam keperluan memori non-volatil. (Pulskamp et al., 2012).

Timbal zirkonat titanat (PZT) adalah material keramik feroelektrik yang terdiri atas paduan larutan padat  $\text{PbTiO}_3$  dan  $\text{PbZrO}_3$ . Perilaku feroelektrik  $\text{PbTiO}_3$  muncul jika suhu material dibawah temperatur curie  $490^\circ\text{C}$  sedangkan  $\text{PbZrO}_3$  memiliki perilaku antiferoelektrik jika dibawah temperatur curie  $230^\circ\text{C}$ , namun kedua sifat ini juga tergantung pada rasio komposisi Zr/Ti. Perilaku feroelektrik PZT akan maksimal apabila persen komposisi  $\text{PbZrO}_3$  dan  $\text{PbTiO}_3$  terletak di daerah *Morphotropic Phase Boundary* (MPB) dengan komposisi x pada  $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$  adalah  $0,47 < x < 0,48$  pada  $T > 227^\circ\text{C}$  (Nogas-Ćwikiel, 2011). Dalam fasa batas morpotropik PZT, terdapat sifat yang menguntungkan. Dalam fasa batas morpotropik PZT, terdapat sifat yang menguntungkan. Di antara sifat tersebut yakni terdapat nilai dielektrik dan koefisien piezoelektrik yang tinggi, serta polarisasi kristal bersifat switchable non-volatil sehingga dapat digunakan untuk memori (Setter, 2002).

Pembuatan keramik PZT feroelektrik dengan dimensi *bulk* kurang diminati karena terdapat beberapa keterbatasan dalam aplikasinya. Di antaranya adalah

keramik yang dihasilkan mudah retak, perilaku inersia keramik yang tinggi, dan dimensi ukuran yang relatif besar untuk diaplikasikan dalam instrument mikro. Hal ini menyebabkan rentangan frekuensi kerja PZT menjadi pendek, daya rekat pada permukaan lemah, memiliki permukaan yang tidak seragam, serta jika terjadi keretakan pada permukaannya akan membatasi kinerjanya. Oleh karena itu, pembuatan PZT dengan dimensi lapisan yang lebih tipis lebih diutamakan.

Lapis tipis PZT dalam aplikasi elemen aktif elektromekanik memiliki keuntungan di antaranya yaitu energi listrik yang digunakan material untuk kerja relatif rendah, dan inersia material relatif kecil, sehingga mampu digunakan dalam aplikasi frekuensi yang lebih tinggi. Selain itu, kekuatan dielektrik secara signifikan meningkat sehingga densitas energi akan terpakai efektif secara terus-menerus (Lian and Sottos, 2000).

Teknik pembuatan lapis tipis PZT terbaik pada permukaan substrat yang paling umum terbagi menjadi dua metode yakni metode fisika dan kimia. Metode fisika di antaranya *pulsed laser ablation deposition* (PLD), *molecular beam epitaxy* (MBE), *magnetron sputtering radio frequency* (RF), dan *metal-organic chemical vapor deposition* (MOCVD). Sedangkan metode kimia melalui sintesis hidrotermal dan *chemical solution deposition* (CSD) termasuk didalamnya deposisi sol-gel (Izyumskaya et al., 2007).

Metode sol-gel dianggap lebih menguntungkan dibandingkan dengan metode pelapisan yang lain karena stoikiometri prekursor lebih mudah diatur, homogenitas lapisan yang tinggi, dapat diaplikasikan pada permukaan yang lebar serta waktu pelapisannya yang lebih cepat (Yi et al., 1988). Sebaliknya, terdapat faktor yang menentukan keberhasilan lapisan tipis dengan minimum retak dan memiliki daya

rekat yang kuat pada substrat. Salah satu di antaranya adalah kestabilan prekursor terhadap hidrolisis dini dan polaritas larutan. Hal ini terjadi akibat logam transisi alkoksida yang memiliki sifat yang reaktif terhadap air dan perbedaan polaritas antara larutan dan substrat. Oleh karena itu kontrol hidrolisis dengan menggunakan penstabil merupakan faktor yang penting dalam keberhasilan sintesis PZT disamping menentukan jenis penstabil yang berpolaritas yang sesuai.

PEG merupakan penstabil logam oksida yang merupakan oligomer berantai pendek dan mudah berikatan pada logam oksida. Penambahan PEG pada logam oksida mampu menurunkan kereaktifan gel dan menurunkan laju pembentukan koloid sehingga pembentukan kristal meningkat dan morfologi kristal menjadi seragam. Sintesis PZT dengan metode sol-gel serta penambahan penstabil PEG-600 dilakukan untuk mencegah agregasi pada substrat sehingga keretakan dapat dikurangi (Thirugnanam, 2013; Danks et al., 2016; Wu et al., 2000).

Shakeri *et al.*, 2014 berhasil melapiskan PZT pada permukaan stainless steel (lapis tebal > 40 $\mu$ m) dengan prekursor  $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$ , pelarut etanol dan penstabil dietanolamin (DEA) dengan metode sintesis *sol-gel* dan metode pelapisan *dip coating* dengan hasil lapisan tanpa retak (Shakeri et al., 2014). Lebih jauh, Shakeri bersama Shoghi *et al.*, 2015 melakukan pelapisan tipis PZT pada substrat kaca dengan hasil lapisan tipis 55 – 190 nm yang bebas retak melalui metode pelapisan *dip coating* (Shoghi et al., 2015). Metode lapis tipis sol-gel simpel diperkenalkan oleh Tang *et al.*, (2003) bahan yang digunakan untuk sintesisnya yakni  $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$ , pelarut 2-metoksietanol tanpa proses reflux dan pH 2 – 4 dari asam asetat yang dilapiskan pada Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (0,3 – 0,56  $\mu$ m). Larutan PZT yang dihasilkan stabil dan dapat tahan hingga satu tahun (Tang et al., 2003).

Teknik deposisi PZT pada permukaan kemudian dikembangkan dari bahan yang lebih ramah lingkungan dan dari anion anorganik yang tanpa mengurangi kualitas PZT yang terbentuk pada substrat sebagai film lapis tipis. Modifikasi bahan tersebut di antaranya mengganti bahan  $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$  dengan  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  dan pelarut metoksietanol dengan pelarut asam asetat. Andintya dan Umamy (2015) berhasil menyintesis prekursor PZT dari  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$  sebagai pengganti  $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$  dengan tingkat kristalinitas terbaik pada komposisi 1:0,6:0,4 (Pb:Zr:Ti) dengan metode sol-gel (Andintya, 2015; Umamy, 2015). Lebih lanjut, sintesis PZT yang dilakukan oleh Mustaqimah (2016) tentang pembuatan lapis PZT dari prekursor  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  yang menunjukkan hasil sol-gel tanpa endapan (Mustaqimah, 2016). Tingkat kristalinitas PZT yang dihasilkan terbaik pada perlakuan zirkonium(IV) nitrat dalam asetil asetat yang direaksikan terlebih dahulu dengan titanium(IV) butoksida kemudian  $\text{Pb}(\text{OOCH}_3)_2$ . Penggunaan pelarut yang sederhana seperti asam asetat telah dilakukan oleh Prasetyaningsih (2017) dalam sintesisnya dengan hasil gel PZT tanpa endapan dan larutan bersifat hidrofilik pada kaca (Prasetyaningsih, 2017). Ini terbentuk pada sintesis zirkonium(IV) nitrat yang dilarutkan dalam asam asetat dalam suhu ruang ( $25^\circ\text{C}$ ).

Faktor lain yang memengaruhi keberhasilan pembuatan lapisan PZT di antaranya adalah suhu sintering, volume gel deposisi dan kecepatan putar. Muhlis (2013) telah melakukan pengamatan efek volume deposisi prekursor PZT dengan penambahan PEG-400 terhadap kristalinitas lapisan pada substrat dengan hasil terbaik terdapat pada volume 300  $\mu\text{L}$  (Muhlis, 2013). Efek suhu dalam pembuatan lapisan tipis PZT dari prekursor dengan penstabil PEG-400 telah diamati oleh Fathoni (2013) bahwa hasil pemadatan lapisan tipis PZT terbaik terdapat di suhu

600°C yang ditunjukkan oleh puncak bidang (111) difraktogram memiliki intensitas yang lebih tinggi dibandingkan variasi suhu lain (Fathoni, 2013). Pengaruh komposisi Zr/Ti telah diamati oleh Manggara (2013), rasio perbandingan komposisi 50:50 menunjukkan difraktogram terbaik tanpa terdapat puncak bidang ZrO<sub>2</sub>, serta ukuran kristal terkecil dan ketebalan yang tertipis dalam sintesisnya dengan menambahkan PEG-400 (Manggara, 2013). Kecepatan putar deposisi pelapisan PZT pada substrat telah diamati oleh Naat (2014), film yang dihasilkan dari prekursor dengan penambahan PEG-400 menunjukkan lapisan tipis yang homogen dengan ketebalan 10,84 µm terdapat pada kecepatan putar 4000 rpm (Naat, 2014).

Berdasarkan pada uraian diatas, terdapat berbagai hasil pengamatan lapisan tipis PZT yang masing-masingnya menggunakan penambahan penstabil PEG-400 namun belum ditemukan penelitian dengan masa molar PEG 600. Selain itu belum ditemukan variasinya sebagai penstabil dan hasil lapisan yang terbentuk secara spesifik. Sintesis PZT dengan perlakuan variasi konsentrasi penstabil PEG-600 dan pelarut asam asetat dilakukan untuk menghasilkan film yang lebih rata dan terbebas dari keretakan (*cracking*). Selain itu, pengamatan suhu penganilan dan kecepatan deposisi juga merupakan pembahasan utama yang akan ditekankan dalam tesis ini.

## 1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan uraian pada latar belakang diatas, dapat diintikan permasalahan yang akan diangkat sebagai berikut:

1. Bagaimana efek penambahan penstabil PEG-600 terhadap sol PZT yang dihasilkan?
2. Bagaimana efek konsentrasi penstabil PEG-600:asam asetat terhadap kristal dan morfologi lapisan tipis PZT?

3. Bagaimana efek kecepatan putar terhadap struktur kristal dan morfologi lapisan tipis PZT?
4. Bagaimana pengaruh suhu anil terhadap struktur kristal dan morfologi lapisan tipis PZT?

### 1.3 Tujuan Penelitian

Berdasarkan uraian pada latar belakang dan rumusan masalah, maka penelitian ini bertujuan untuk:

1. Mengetahui efek penambahan penstabil PEG-600 terhadap sol PZT yang dihasilkan.
2. Mengetahui efek konsentrasi penstabil PEG-600 terhadap struktur kristal dan morfologi lapisan tipis PZT.
3. Mengetahui efek kecepatan putar terhadap struktur kristal dan morfologi lapisan tipis PZT.
4. Mengetahui pengaruh suhu anil terhadap struktur kristal dan morfologi lapisan tipis PZT.

### 1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini bermanfaat untuk memberikan informasi kepada pembaca tentang pengaruh penambahan PEG-600, pengaruh kecepatan putar deposisi, serta pengaruh suhu penganilan terhadap hasil fisik lapisan hasil sintesis sol-gel. Informasi ini kemudian dapat digunakan sebagai acuan untuk memperoleh hasil sintesis dan pelapisan yang optimum mendapatkan manfaat sifat piezoelektrik maupun sifat-sifat lain dalam aplikasi selanjutnya.

### 1.5 Batasan Masalah

Berdasarkan rumusan masalah di atas, maka yang menjadi batasan masalah dalam penelitian ini adalah:

1. Substrat yang digunakan dari bahan silikon (*wafer silicon*).
2. Penstabil prekursor yang digunakan adalah polietilen glikol 600 (PEG-600).
3. Pelarut yang digunakan adalah asam asetat.
4. Substrat dimodifikasi dengan perlakuan plasma oksigen selama 10 menit, dengan variabel tetap voltase 70Volt, laju alir gas = 40 mL/menit dan tekanan 40pa dengan sumber RF 2 MHz.
5. Waktu kecepatan putar  $t_1 =$  Lima detik dan  $t_2 = 60$  detik.
6. Sintesis PZT menggunakan rasio perbandingan mol Zr/Ti (55/45).
7. Pemanasan sol antar pelapisan dari suhu ruang ke 300°C dengan laju 1°C/menit.
8. Laju kenaikan suhu penganilan 10°C/menit.

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Timbal Zirkonat Titanat

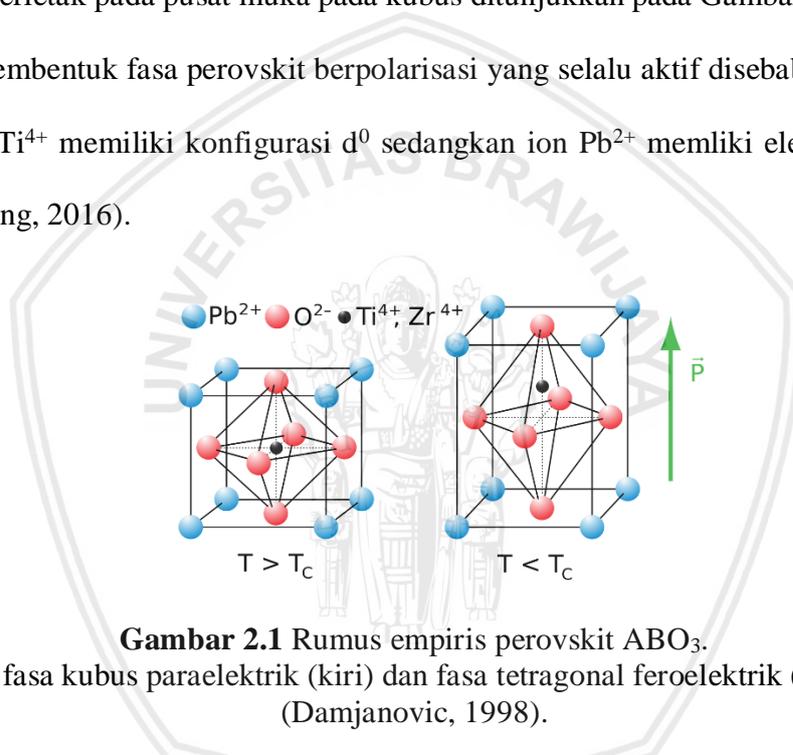
Timbal zirkonat titanat adalah larutan padat yang terdiri dari  $\text{PbZrO}_3$  dan  $\text{PbTiO}_3$  yang tergantung juga pada komposisi dan suhu kalsinasi yang dapat terdiri dari fasa rombohedral, tetragonal dan kubus. Timbal zirkonat titanat  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  atau disingkat dengan PZT dengan rumus komposisi  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  memiliki beberapa sifat yang menguntungkan. Di antara sifat tersebut adalah ferroelektrik, piezoelektrik, piroelektrik. Sifat-sifat ini telah luas dimanfaatkan dalam berbagai keperluan seperti dalam pembuatan sensor, transduser, aktuator, pembangkit energi (Ganguli and Chatterjee, 1997).

Aplikasi sensor PZT di antaranya aplikasi deteksi *displacement*, laju alir, radiasi dan getaran ultrasonik, sedangkan PZT sebagai transduser akan menghasilkan getaran berfrekuensi tinggi. Sebagai aplikasi aktuator, PZT menghasilkan pergerakan linear mili/mikro pada aplikasi *micro electro-mechanical system* (MEMS) dalam pergerakan milimeter pada robot. Sebagai material ferroelektrik yang dapat mempertahankan polarisasi muatan, PZT dapat digunakan untuk memori non-volatil dalam komputer (H. Gautschi, 2001; Schroth et al., 1999; Pulskamp et al., 2012).

Pencampuran  $\text{PbZrO}_3$  (timbal zirkonat – PZ) dengan  $\text{PbTiO}_3$  (timbal titanat – PT) menghasilkan material dengan polarisasi yang spontan berlawanan (anti paralel) dengan persamaan 2.1 (Satriawan, 2004).



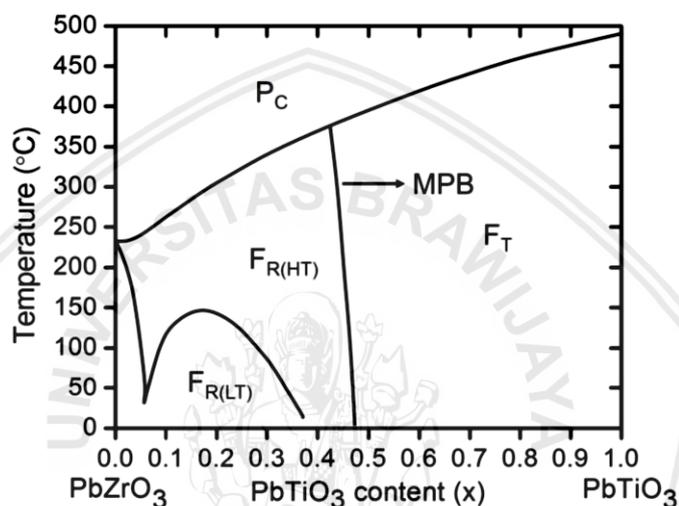
Material PZT memiliki struktur perovskit yang berbentuk kubus sederhana dan memiliki formula  $ABO_3$  di mana O adalah spesi atom oksigen. Atom A memiliki radius ion yang besar diisi oleh ion  $Pb^{2+}$ , sedangkan atom B adalah kation yang memiliki ion yang berukuran lebih kecil dan hal ini diisi oleh  $Zr^{4+}/Ti^{4+}$ . Dalam unit sel perovskit  $ABO_3$ , kation berukuran besar A selalu berada disudut kubus (sisi A), kation berukuran kecil B menempati dipertengahan kubus (sisi B), dan atom oksigen terletak pada pusat muka pada kubus ditunjukkan pada Gambar 2.1. Sisi A dan B membentuk fasa perovskit berpolarisasi yang selalu aktif disebabkan karena ion  $Zr^{4+}/Ti^{4+}$  memiliki konfigurasi  $d^0$  sedangkan ion  $Pb^{2+}$  memiliki elektron *lone-pair* (Wang, 2016).



**Gambar 2.1** Rumus empiris perovskit  $ABO_3$ .  
Ket. fasa kubus paraelektrik (kiri) dan fasa tetragonal feroelektrik (kanan)  
(Damjanovic, 1998).

Temperatur memengaruhi sifat material PZT, pada suatu suhu  $T > T_c$  fasa PZT akan membentuk kubus paraelektrik dengan simetri kristal yang tinggi, sedangkan sebaliknya suatu temperatur  $T < T_c$  akan menyebabkan simetri kristal menjadi rendah yakni tetragonal atau rhombohedral. Temperatur *curie* pada PZT adalah berbeda-beda, biasanya terdapat pada antara  $220\text{ }^\circ\text{C}$  hingga  $490\text{ }^\circ\text{C}$  bergantung pada komposisi penyusunnya (Damjanovic, 1998).

Sifat tetragonal dan rhombohedral ditunjukkan pada Gambar 2.2 dalam diagram fasa PZT. Salah satu karakteristik menarik yang dimiliki oleh diagram PZT adalah diagram fasa bersuhu rendah yang terbagi menjadi dua daerah simetri kristal yang berbeda yakni rhombohedral dengan komposisi ion  $Zr^{4+}$  yang lebih banyak dan daerah tetragonal dengan komposisi  $Ti^{4+}$  yang lebih banyak (Noheda et al., 2000).



**Gambar 2.2** Diagram fasa larutan padat  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ .

Ket.  $P_C$  fasa kubus paraelektrik;  $F_R$  fasa rhombohedral ferroelektrik;  $F_T$  fasa ferroelektrik tetragonal;  $H_T$  High temperature;  $L_T$  low temperature; MPB *morphotropic phase boundary*. (Kasap and Capper, 2007).

*Morphotropic phase boundary* (MPB) merupakan fasa batas antara fasa rhombohedral dan tetragonal yang saat ini menjadi perhatian peneliti, karena pada fasa ini PZT memiliki sifat yang bermanfaat seperti koefisien piezoelektrik ( $d_{33}$ ), *electromechanical coupling factor* ( $k_{33}$ ), *dielectric permittivity* ( $\epsilon'$ ) dan *remnant polarization* ( $P_r$ ) dengan semuanya bernilai maksimal. Respons piezoelektrik tertinggi ( $\sim 350$  pC/N) ditemukan didekat batas antara dua fasa dengan komposisi  $x = 0,47$  (Guo et al., 2000).

## 2.2 Pelapisan Film Tipis PZT

Pelapisan film tipis PZT pada suatu substrat dengan menggunakan metode sol-gel, umumnya terdiri dari tahapan sebagai berikut (Fruth et al., 2010):

1. Tahap sintesis prekursor (metode *sol-gel*).
2. Tahap deposisi (*spin coating*)
3. Tahap *sintering* yang terdiri dari
  - Pirolisis senyawa organik dan pembentukan film amorf pada suhu rendah.
  - Pemadatan dan pembentukan PZT fase oksida pada suhu tinggi.

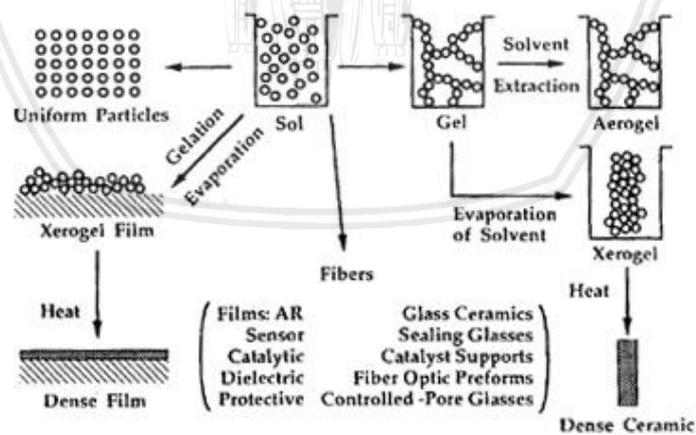
### 2.2.1 Sintesis Prekursor Metode Sol-Gel

Sintesis sol-gel merupakan metode sintesis basah untuk membentuk oksida anorganik, dengan bahan yang dapat berasal dari dispersi koloid atau metal alkoksida. Lebih luas, tidak hanya khusus untuk hasil oksida, namun juga termasuk pembentukan senyawa lain seperti nitrida dan sulfida dalam sintesis gabungan material organik-anorganik. Teknik sol-gel didasarkan pada penguapan larutan yang terjadi selama pemanasan. Polimer oksida kemudian terbentuk dalam larutan selama proses reaksi polimerisasi. Metode sol-gel hanya membutuhkan suhu ruang dan memberikan banyak kelebihan pada pengolahan keramik tanpa serbuk (Livage et al., 1998).

*Sol* adalah suspensi stabil yang terdiri atas partikel koloid padat dalam cairan. Untuk membentuk sol, partikel padat harus memiliki gaya dispersi lebih kecil dan gaya tahan gravitasi yang tinggi. Partikel sol terdiri dari sejumlah atom-atom makroskopik, akan tetapi dalam kenyataannya partikel-partikel ini sangat kecil dan lebih tepat dikatakan sebagai molekul-molekul dalam larutan. Partikel-partikel makroskopik ini dapat juga dikatakan sebagai koloid yang tidak mampu menembus

membran dialisis. Ukuran koloid sol memiliki ukuran di antara 2 nm dan 0,2  $\mu\text{m}$  atau terdiri dari  $10^3$  hingga  $10^9$  atom-atom perpartikel.

*Gel* adalah sebuah padatan tiga dimensi berpori yang saling terhubung secara stabil dalam media cair dan hanya dibatasi oleh ukuran volume gel. Jika jejaring padat terbuat dari partikel koloid sol, gel disebut dengan koloid. Jika jejaring padat terbuat dari unit subkoloid yang membentuk gel, disebut dengan polimer. Polimer diartikan sebagai kumpulan dari molekul-molekul yang strukturnya dihasilkan melalui pengulangan satu atau beberapa unit dasar (monomer). Tahap gelasi adalah tahap pembentukan gel ketika dispersi terdapat pada awal dari pengerasan sol. Titik awal pembentukan koloid (atau polimer) gel dari sol atau larutan disebut dengan gel-poin. Intermediet di antara gel dan endapannya yang kemudian membentuk agregat disebut dengan *gel-precipitate*. Agregat dalam intermediet ini memiliki tekstur yang sangat padat dengan berat jenis tinggi. Proses pembentukan sol-gel ditunjukkan pada Gambar 2.3. (Pierre, 1998).



**Gambar 2.3** Berbagai proses pembuatan keramik material oksida metode sol-gel. (C. Jeffrey and George W., 1990).

Reaksi pembentukan gel dari sol pada sintesis prekursor PZT dikatalisis oleh air yang berasal dari dehidrasi prekursor timbal yang tidak terhidrolisis sempurna.

Hidrolisis dan proses polikondensasi dapat digambarkan pada persamaan reaksi yang berikut ini (Mina and Trolier-mckinstry, 2007):

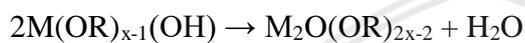
1) Reaksi Hidrolisis



2) Reaksi kondensasi I (eleminasi alkohol)



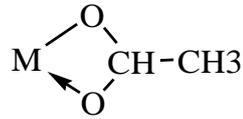
3) Reaksi kondensasi II (eleminasi air)



Keuntungan menggunakan sol-gel terutama dalam sintesis material disebabkan karena metode ini memiliki sifat fleksibilitas, homogenitas yang baik, dan modifikasi paramaternya cukup mudah. Disamping itu, keuntungan lain yang didapatkan dari metode ini yaitu pengerjaan sintesis yang mudah, biaya operasional murah dan tingkat ketidakmurnian prekursor menjadi rendah. Disisi lain, menggunakan teknik sol-gel memiliki kekurangan di antaranya yaitu harga dalam pembuatan prekursor seperti penggunaan pelarut relatif mahal dan waktu sintesis yang lama (Zawrah et al., 2009; Yi et al., 1988). Diluar dari semua kekurangan tersebut, metode ini lebih diutamakan karena keuntungannya lebih unggul dibandingkan dengan kekurangannya dan lebih-lebih jika dibanding dengan metode-metode lain.

Sistem pelarut dalam prekursor memengaruhi pembentukan sol-gel. Asam asetat atau bentuk lain dari asetat dalam sintesis PZT akan mengalami reaksi esterifikasi yang pada akhirnya menghasilkan air. Keberadaan asetat dan air dalam sintesis sol-gel PZT membantu menstabilkan pembentukan rantai polimer dalam larutan (Losego, 2005). Terdapatnya asam asetat juga dapat menyebabkan terjadi

reaksi pengompleksan dengan atom logam seperti titanium yang ditunjukkan pada Gambar sebagai berikut :



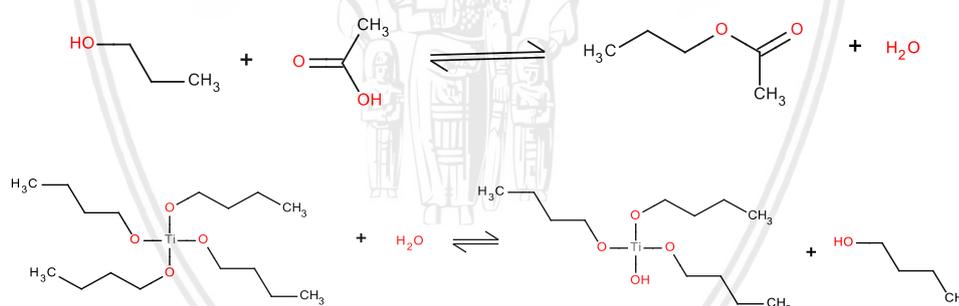
**Gambar 2.4** Ikatan Koordinasi Antara Ligan Asetat dan Logam Prekursor.  
Sumber: (Doeuff et al., 1987).

Selain sistem pelarut yang dipertimbangkan, penambahan bahan polimer organik merupakan hal terpenting dalam pembuatan prekursor sol-gel. Bahan polimer organik berperan sebagai penstabil prekursor di antaranya polivinil alkohol (PVA), polivinil pirolidon (PVP) dan polietilen glikol (PEG). PEG merupakan oligomer berantai pendek yang mudah terserap oleh permukaan koloid metal oksida. Penambahan polimer organik membantu dalam mencegah terjadinya aglomerasi dan agregasi pada nanopartikel yang terbentuk (C. Caro, P. M. Castillo, R. Klippstein, D. Pozo, 2010; Prasitnok and Wilson, 2013).

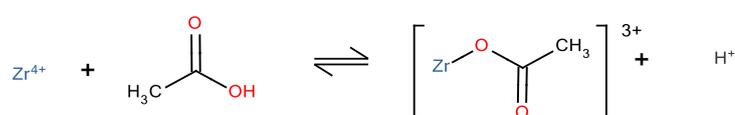
Polimer organik akan terhidrolisis bersama polimer dari metalorganik yang kemudian berperan sebagai penekan reaksi kondensasi sehingga menghasilkan struktur yang lebih lunak. Polietilen glikol sebagai *template* dalam pembentukan sol-gel juga berfungsi sebagai *capping agent* sehingga mengurangi pembentukan agregat. Hal ini disebabkan karena polietilen glikol berperilaku sebagai surfaktan non ionik berstruktur  $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$  yang memiliki gugus hidrofobik  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  dan gugus hidrofilik  $-\text{OH}$ . Keberadaan PEG dalam sol-gel menyebabkan koloid memiliki ruang gerak partikel terbatas pada saat penganilan sehingga film yang dihasilkan dapat merata pada substrat (Febie Angelia et al., 2011; Kozuka and Takenaka, 2002).

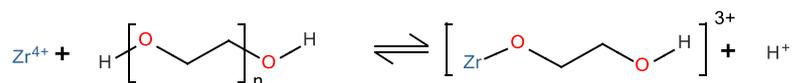
Penggunaan polimer organik tanpa penambahan agen pengompleks lain telah dilaporkan oleh muhlis, (2013) untuk sintesis PZT dengan prekursor zirkonium dari zirkonium(IV) propoksida. Polietilen glikol 400 digunakan sebagai agen penstabil pada sintesis sol-gel pada awalnya, namun setelah dilakukan pelapisan PZT pada silikon hidrolisis PZT nampak jelas pada pengamatan menggunakan mikroskop yang berbentuk butiran putih. Pengamatan lama hidrolisis pada penggunaan PEG 400 juga menampilkan kecepatan hidrolisis PZT hanya mencapai lima jam.

Pada reaksi pada sol-gel diawali dengan terbentuknya esterifikasi pelarut karena yang digunakan adalah pelarut n-propanol dan asam asetat. Reaksi ini menghasilkan molekul air sehingga cukup untuk hidrolisis titanium(IV) butoksida dengan reaksi yang berjalan dalam keadaan intermediet. Reaksi tersebut ditunjukkan sebagai berikut:

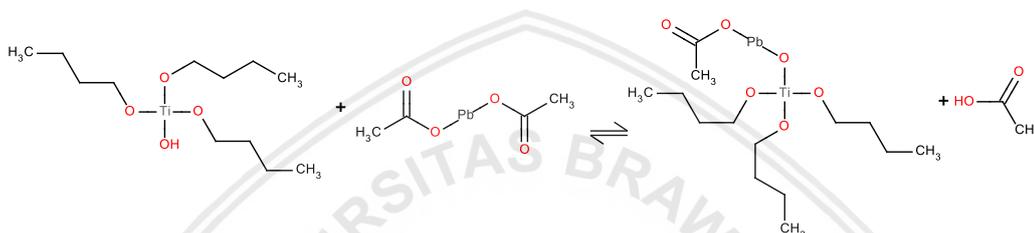


Zirkonium(IV) nitrat akan bereaksi dengan asam asetat kemudian mengalami perubahan bilangan oksidasi dan sebagian bereaksi dengan gugus OH pada PEG, namun reaksi ini adalah intermediet (De-Qing et al., 2007). Reaksi tersebut ditunjukkan sebagai berikut:

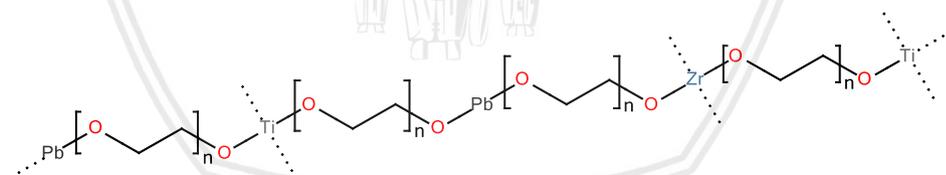




Penambahan penstabil PEG pada timbal(II) asetat menyebabkan terbentuk reaksi esterifikasi dan menyebabkan pembentukan polimer. Penambahan larutan timbal(II) asetat dalam PEG kedalam larutan zirkonium(IV) nitrat dan titanium(IV) butoksida menyebabkan pula pembentukan polimer dengan reaksi sebagai berikut (De-Qing et al., 2007):



Reaksi esterifikasi terbentuk berulang-ulang selama refluks sehingga menghasilkan polimer dalam sol-gel. Penambahan penstabil PEG pada reaksi sol-gel terhadap timbal(II) dan titanium(IV) dapat menyebabkan hidrolisis dapat terkontrol. Polimer PZT ditunjukkan dengan sebagai berikut (De-Qing et al., 2007).



### 2.2.2 Deposisi Spin Coating

Spin coating adalah salah satu metode yang digunakan untuk mendapatkan lapisan tipis film yang seragam pada substrat yang berpermukaan rata. Dalam proses ini termasuk deposisi gel dari fluida yang ditempatkan pada tengah substrat ketika berputar pada kecepatan tinggi (umumnya antara 3000 rpm). Gaya sentrifugal akan menyebabkan gel menyebar yang kemudian meninggalkan beberapa lapisan pada permukaan substrat. Ketebalan film akhir tergantung pada

sifat gel yakni viskositas, kecepatan pengeringan, komposisi padatan, akselerasi dan tegangan permukaan. Selain itu ketebalan film juga bergantung pada variabel yang diterapkan, seperti kecepatan putar, akselerasi, dan pemberian panas (Tyona, 2013).

Pelarut yang digunakan dalam teknik spin coating dapat berupa pelarut yang bersifat volatil seketika atau pelarut volatil bertahap. Semakin tinggi kecepatan angular pada *spin* maka akan menghasilkan film yang tipis. Selain itu, ketebalan film yang dihasilkan juga bergantung pada konsentrasi dan jenis larutan. Secara umum teknik ini digunakan untuk melapisi substrat hingga berukuran mikro.

Proses spin coating secara umum dilakukan melalui empat tahap seperti yang di antaranya adalah sebagai berikut (Tyona, 2013):

1. Tahap penetesan (*dispense*)

Tahap awal dari deposisi ini terbagi menjadi dua macam proses penetesan cairan sol ke substrat yakni penetesan statik dan penetesan dinamik. Penetesan statik adalah deposisi sederhana yang dilakukan dengan sedikit cairan sol diatas atau didekat pertengahan substrat yang akan dilapisi. Dalam pelapisan ini, faktor viskositas cairan dan luas permukaan substrat menyebabkan cairan harus lebih banyak digunakan untuk menjangkau seluruh permukaan substrat selama perputaran. Sedangkan, penetesan dinamik adalah proses penetesan larutan sol pada substrat dengan kecepatan yang rendah. Kecepatan putaran pada deposisi ini hanya berkisar 500 rpm. Keuntungan menggunakan penetesan dinamik membantu cairan sol tidak banyak terlontar keluar selama putaran dan membantu penyebaran sol dengan pelarut yang tidak mudah mengering. Metode dinamik berguna ketika fluida atau substrat memiliki karakteristik kecepatan pengeringan yang buruk serta dapat meminimalisasi kekosongan lapisan deposisi.

## 2. Tahap Akselerasi (*spin up*).

Fase akselerasi substrat selalu dikarakterisasi sebagai penyebaran fluida pada permukaan wafer oleh adanya pergerakan rotasi. Sebab permulaan ke dalam fluida pada permukaan wafer, gerakan sentrifugal terbentuk pada awalnya. Hal ini membutuhkan pergerakan memutar yang dihasilkan oleh inersia *spinner* naik. Fluida pada permukaan larutan akan terdesak keluar selama wafer yang berada di bawahnya berotasi cepat. Selanjutnya, cairan terbentuk tipis berputar bersama dengan wafer yang kemudian menyebabkan perbedaan ketebalan fluida pada substrat berangsur sama. Terakhir, sebaran fluida pada menyebabkannya menjadi berketebalan tipis dan berviskositas setara dengan kecepatan rotasi.

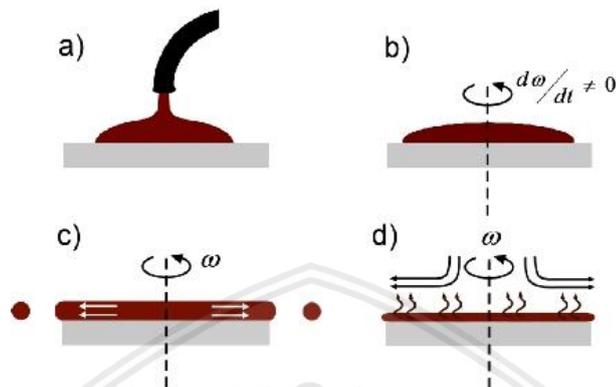
## 3. Tahap dominasi fluida

Tahap ini ditunjukkan terdapatnya kontrol ketebalan lapisan pada substrat oleh karakteristik dari fluida. Ketebalan fluida diatas substrat umumnya sudah merata, meskipun saling bersaing antara gaya sentrifugal dan penguapan pelarut. Tahap ini juga sering disebut dengan *spin off*. Pada tahap ini ketebalan hanya akan menipis secara perlahan. Efek putar ini hanya terlihat sebagai aliran fluida di tepi substrat yang terpecah kearah luar. Tahapan ini bergantung pada tegangan permukaan, viskositas dan laju putar yang memengaruhi ketebalan dalam hasil akhir.

## 4. Tahap penguapan pelarut dengan putaran konstan.

Pada tahap akhir ini, ketebalan fluida menjadi poin penting yang disebabkan keberadaan efek viskositas yang hanya dapat teramati sebagai pelepasan aliran yang kecil. Pada tahap ini evaporasi pelarut volatil akan menjadi proses dominan. Pada kenyataannya dalam tahap ini fluida yang berputar bersama substrat akan

membentuk gel yang disebabkan oleh penghilangan pelarut. Setelah perputaran dihentikan perlakuan pemanasan atau pembakaran pada substrat dilakukan. Proses *spin coating* ditunjukkan pada Gambar 2.5.



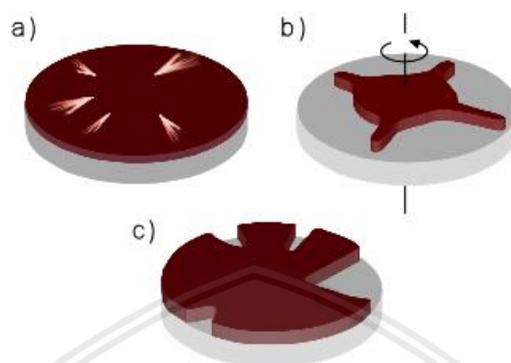
**Gambar 2.5** Tahapan pada *spin coating*.

Ket: a). *Dispensation*. b). Akselerasi. c). Dominasi aliran. d). Dominasi penguapan (Hellstrom, 2007).

*Spin coating* bukanlah metode yang selalu berhasil baik dalam mendeposisi sol pada permukaan substrat. Ketidak-berhasilan dalam teknik ini pada umumnya disebabkan oleh aliran fluida. Idealnya, tetesan cairan pada substrat berbentuk sempurna *axisymmetric* dan dimulai tepat ditengah pusat putar rotasi yang kemudian akan tersebar keluar oleh gaya sentrifugal. Aliran cairan kemudian akan terus terlontar keluar hingga mencapai batas terluar dari substrat seiring waktu. Persebaran cairan dalam tahap ini mungkin mengalami hambatan yang kemudian membentuk kecacatan yang termati (Schwartz and Roy, 2004).

Cacat yang mungkin dihasilkan dalam hasil *spin coating* di antaranya terdapat guratan bergaris-garis yang disebabkan terbentuknya partikulat pada substrat atau terdapat aglomerasi dini. Ekspansi larutan yang tidak merata akibat penambahan pelarut yang kurang banyak. Lapisan yang tidak merata yang

disebabkan oleh daya adhesi substrat dengan larutan yang kurang. Morfologi kemungkinan cacat hasil deposisi ditunjukkan dalam Gambar 2.6 (Hellstrom, 2007).



**Gambar 2.6** Penyimpangan lapisan dari hasil ideal *spin coating*.  
Ket: a). Guratan bergaris pada film. b). Ekspansi cairan tidak merata selama putaran. c). Area substrat tidak terlapsi sempurna (Hellstrom, 2007).

Kecepatan putar pada sintesis PZT di substrat silikon memengaruhi morfologi kristal yang dihasilkan, semakin cepat putaran akan menyebabkan lapisan PZT pada substrat menjadi rata pada permukaan. Efek putar yang cepat dengan berbanding kekentalan sol-gel yang tepat menyebabkan permukaan bentuk morfologi berbentuk *layer* sedangkan jika kecepatan putar rendah dan tidak sebanding dengan kekentalan cairan pelapis maka akan menyebabkan bentuk morfologi *grain* tidak merata dan cenderung terbentuk keretakan (Naat, 2014).

### 2.2.3 Sintering

*Sintering* adalah proses pemadatan/densifikasi material menggunakan pemanasan suhu tinggi tanpa melalui titik leleh material (tidak melebur). Selama proses ini struktur mikro akan mengalami perubahan dalam pengurangan jumlah pori, pertumbuhan butir, densitas kristal meningkat dan penyusutan morfologi. Faktor yang memengaruhi sintering diantaranya adalah ukuran partikel, densitas partikel, kecepatan, dan waktu pemanasan. Sintering akan menyebabkan

agglomerasi partikel menjadi massa yang koheren, yang disebabkan oleh masa partikel yang terikat satu dengan lain oleh keberadaan atraksi molekul atau atom selama pemanasan (German, 1996).

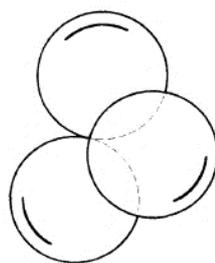
Jenis bahan, komposisi penyusun, pengotor dan ukuran partikel pada suatu bahan merupakan faktor penentu hasil sintering. Proses sintering akan berpengaruh selama:

- a. Terdapat proses difusi yang disebabkan oleh transfer materi di antara butiran-butiran kristal.
- b. Terdapat energi yang memengaruhi aktivasi transfer materi sehingga menyebabkan pergerakan butiran kristal bersinggungan dengan butiran lain untuk membentuk ikatan yang sempurna.

Perlakuan pemanasan sintering pada suatu bahan prekursor akan mengakibatkan bahan mengalami proses kinetik sebagai berikut (Barsoum, 2003):

1. Ikatan awal terbentuk antar partikel serbuk.

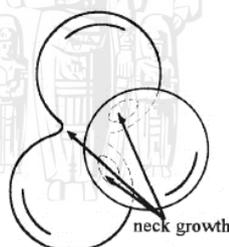
Prekursor serbuk akan mengalami proses pengikatan diri melalui difusi atom-atom yang bergerak mengarah pada batas butir. Proses ini akan terjadi pada partikel yang berdekatan. Bahan sampel semakin berdensitas tinggi, akan meluas dan berinteraksi antar partikel serta ikatan yang terbentuk akan semakin banyak terjadi. Senyawa pengotor yang terdapat pada serbuk dapat menghalangi ikatan awal berkumpul pada batas permukaannya. Tahap ikatan awal ditunjukkan pada Gambar 2.7.



**Gambar 2.7** Tahap awal sintering pembentukan ikatan antar partikel.  
(Barsoum, 2003)

2. Tahap pembentukan leher

Pengikatan awal yang terus – menerus pada permukaan butiran akan menyebabkan terbentuknya daerah ikat antar partikel dengan membentuk leher (*neck*). Pembentukan ini disebabkan oleh perpindahan masa butiran namun tidak memengaruhi porositas maupun tidak terjadi penyusutan. Tahapan ini ditunjukkan pada Gambar 2.8 sebagai berikut.

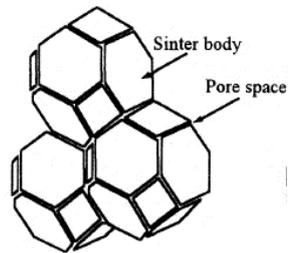


**Gambar 2.8** Tahap pembentukan leher pada partikel sintering  
(Barsoum, 2003).

3. Tahap penyumbatan pori

Tahap penyumbatan pori merupakan tahap yang penting dalam perlakuan sintering. Penutupan pori terjadi selama pembentukan leher terus terjadi yang berakibat bulir akan mengalami penumbuhan pada batas permukaan. Pori-pori mulai tersumbat oleh pertumbuhan leher dan mekanisme difusi terbesar terjadi pada perbatasan volume bulir. Proses penutupan saluran bulir juga dapat terjadi

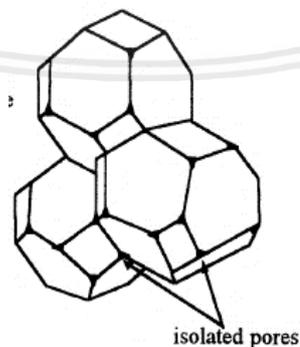
akibat penyusutan pori yang disebabkan oleh kontak baru terbentuk pada permukaan pori. Proses penyumbatan pori ditunjukkan pada Gambar 2.9.



**Gambar 2.9** Tahap penyumbatan pori pada partikel sintering (Barsoum, 2003).

4. Tahap penutupan pori.

Setelah tahap pembentukan leher, massa akan berpindah merata pada permukaan pori yang menyebabkan permukaan dinding menjadi halus tertutup rapat. Jika perpindahan ini terjadi terus-menerus pada leher bulir, akan menyebabkan dinding bulir menjadi semakin halus dengan permukaan leher mengalami pembulatan. Pembulatan pori menjadi sempurna jika terletak pada waktu dan temperatur yang optimum. Tahap ini ditunjukkan pada Gambar 2.10 berikut.

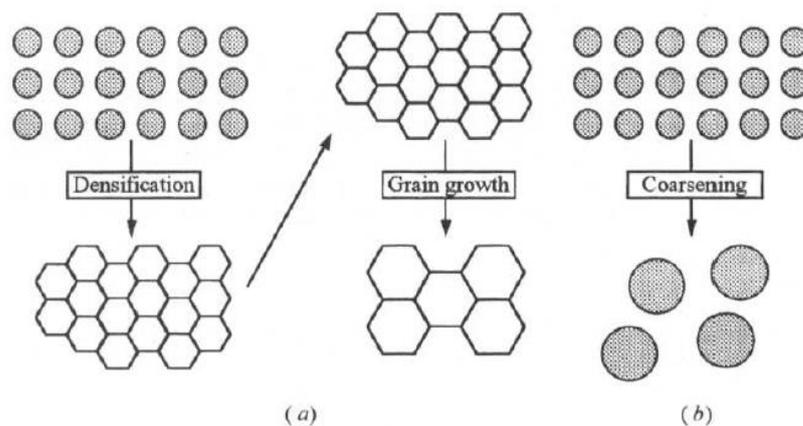


**Gambar 2.10** Tahap pengisolasian pori pada partikel sintering (Barsoum, 2003).

5. Tahap kompetisi makroskopik.

Tahap ini merupakan tahap yang dikendalikan oleh tolakan makroskopik dalam mengurangi energi yang berlebih yang dikaitkan dengan interaksinya dengan permukaan. Terdapat dua perilaku pembentukan pertumbuhan kristal yang keduanya saling berkompetisi dalam proses sintering yakni pengkasaran (*coarsening*) dan densifikasi. Perilaku densifikasi menyebabkan volume partikel menjadi menyusut. Penyusutan padatan atau penguapan pada permukaan dan pembentukan batas pertumbuhan akan diikuti dengan pertumbuhan butir yang kemudian menyebabkan sifat mekanis suatu bahan meningkat dan begitu pula kekuatannya. Penyusutan pori terjadi akibat terdapat gas yang berada dalam pori mengalami pergerakan keluar permukaan seiring dengan meningkatnya densitas. Perilaku pertumbuhan densifikasi ditunjukkan pada Gambar 2.11a.

Perilaku pengkasaran (*coarsening*) pada pori akan menyebabkan butiran menjadi semakin kasar oleh keberadaan lubang-lubang kecil pori sisa menjadi besar. Perilaku ini terjadi apabila terdapat pengurangan total area permukaan dengan meningkatnya ukuran rata-rata partikel. Jumlah pori pada tahap ini tetap namun volumenya menjadi berkurang. Perilaku pengkasaran ditunjukkan pada Gambar 2.11b.



**Gambar 2.11** Kemungkinan sekelompok partikel yang berenergi lebih rendah  
Ket: a). densifikasi, b). *coarsening* (pengkasaran) (Barsoum, 2003).

#### 2.2.4 Penganilan Lapisan Tipis

Penganilan adalah perlakuan pemanasan untuk mengubah sifat fisika atau kimia pada suatu material yang bertujuan untuk meningkatkan kelenturan dan mengurangi kekerasan guna memperoleh sifat material yang lebih baik. Penganilan termasuk pemanasan material di atas suhu rekristalisasi, mempertahankan suhunya dan kemudian mendinginkan dengan udara bebas secara perlahan.

Suhu anil berperan penting dalam memengaruhi sifat fisik mikrostruktur keramik, kepadatan, homogenitas dan bentuk butiran kristal serta sifat listrik. Bentuk kristal fasa perovskit pada keramik PZT merupakan peristiwa penting yang terbentuk pada saat anil. Ukuran butiran dan sifat optimum kelistrikan juga ditentukan oleh suhu anil. Peningkatan suhu anil, menyebabkan ukuran butir keramik menjadi besar dan lebih padat. Akan tetapi, temperatur yang terlalu tinggi dapat menyebabkan keretakan pada sampel yang disebabkan oleh ekspansi termal. Terdapatnya keretakan pada keramik dapat mengurangi kepadatan dan meningkatkan porositas keramik yang menyebabkan pengurangan kekuatan mekanik dan sifat listrik keramik (Ghasemifard et al., 2013).

Terdapat tiga proses yang terjadi pada saat perlakuan pemanilan yaitu (D. Juul, 2001):

1. Tahap *recovery*

Selama proses ini terdapat perubahan distribusi dan densitas keramik yang dikaitkan dengan perubahan sifat fisik maupun mekanik kristal sebelum mengalami rekristalisasi dan perubahan orientasi pertumbuhan. Pada tahap ini, mulanya butir keramik mengalami penghancuran (annihilasi) dan penataan ulang dislokalisasi dalam menekan energi kisi dan belum termasuk migrasi butiran pada batas kisi kristal. Salah satu proses terpenting pada tahap ini adalah penekanan energi kisi dalam menata ulang dislokalisasi kristal.

2. Tahap rekristalisasi.

Selama proses ini terdapat perubahan sifat struktur yang signifikan selama permulaan rekristalisasi. Pada Tahap ini, deformasi kisi kristal menjadi sempurna yang diawali oleh nukleasi dan pertumbuhan kristal yang tak terbatas. Orientasi kristal pada tahap mula pertumbuhan sangat berbeda dengan sebelumnya, sehingga tahap ini disebut juga dengan pertumbuhan yang tidak koheren. Rekristalisasi dapat terjadi secara statik maupun dinamik. Rekristalisasi statik terjadi pada saat dilakukan pemanilan ulang pada saat sampel mengalami deformasi, sedangkan rekristalisasi dinamik mengacu pada saat kejadian rekristalisasi selama deformasi.

3. Tahap pertumbuhan.

Setelah tahap rekristalisasi, akan terjadi pertumbuhan butiran yang dapat diamati sebagai mikrostruktur yang seragam dan merata atau mungkin juga terdapat pertumbuhan yang tidak merata. Butiran yang tidak seragam

disebabkan oleh kejadian abnormal matriks rekristalisasi yang tumbuh membesar sehingga menimpa kristal satu dengan yang lain. Efek yang memengaruhi tahap ini disebabkan oleh jenis zat terlarut, jenis partikel penyusun, tekstur partikel dan suhu anil. Selain faktor tersebut, keadaan atmosfer juga berpengaruh penting terhadap hasil pertumbuhan.

Suhu sintering pada lapisan tipis PZT berpengaruh terhadap kekristalan yang dihasilkan, semakin tinggi suhu sintering menyebabkan kristal menjadi seragam namun terlalu tinggi akan menyebabkan masalah lain. Rentang suhu sintering PZT diatas 400 hingga dibawah 800 °C merupakan suhu pembentukan kristal PZT terbaik. Suhu 400 °C merupakan suhu senyawa organik sebagai fasilitator sol-gel mengalami penguapan dan terdekomposisi, sedangkan suhu dibawah 800 °C merupakan suhu dekomposisi Pb membentuk PbO<sub>2</sub> sehingga penggunaan di bawahnya adalah lebih diutamakan (Manggara, 2013). Telah dilaporkan oleh fathoni (2013) penggunaan suhu sintering PZT terbaik terdapat pada 600 kemudian 700 °C jika dibandingkan pada suhu 500 °C yang kurang menunjukkan pertumbuhan kristal (Fathoni, 2013).

### **2.3 Preparasi Permukaan**

Preparasi pada permukaan silikon berguna untuk mempersiapkan silikon dengan keadaan maksimal, sehingga pada permukaannya dapat digunakan secara penuh. Permukaan silikon yang tidak dilakukan preparasi seperti pencucian, akan menyebabkan permukaannya cenderung sulit untuk dilapisi. Dengan pencucian dan treatment maka silikon lebih mudah diperlakukan pada tahap selanjutnya.

### 2.3.1 Pencucian Silikon RCA01 dan RCA 02

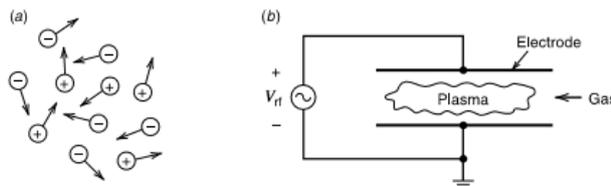
Pengotor pada permukaan silikon terjadi akibat dari tiga bentuk yakni : 1). film terkontaminasi, 2). Partikel diskrit, 3). Gas yang teradsorb secara praktis akan berkontribusi terhadap daya adhesi silikon. Kontaminasi partikel pada film diklasifikasikan sebagai molekul, ion dan spesies atom. Molekul senyawa dapat berasal dari uap organik seperti pelarut, penghalusan, fotoregraf endapan pelarut, bahan plastik pembawa silikon dan logam oksida atau hidroksida. Sedangkan ion berasal dari senyawa anorganik yang secara fisik atau kimia dapat teradsorb. Contoh dari senyawa ini adalah ion natrium, ion florida dan ion klorida. Untuk spesies atom yang menjadi pengotor silikon seperti emas atau tembaga yang mungkin dilapiskan pada silikon dari cairan mengandung HF atau dapat berasal dari serpihan logam peralatan.

Komposisi larutan pencuci untuk menghilangkan pengotor seperti diatas yakni larutan RCA01 atau juga disebut SC-1 yang terdiri dari  $\text{NH}_4\text{OH}$  yang berasal dari 29%  $\text{NH}_3$  dan air ultrafilter dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$  yang tidak distabilisasi dengan zat aditif (natrium pospat, natrium stannat, atau turunan amino) untuk mencegah kontaminasi ulang. Rasio perbandingan yang dipakai adalah 5:1:1. Sedangkan untuk larutan RCA02 atau SC2 didapatkan dari air suling: $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2$  dengan perbandingan 6:1:1. Setiap perlakuan treatment dilakukan perendaman selama 10 menit pada suhu 75-80°C untuk meminimalisasi dekomposisi hidrogen peroksida. Pada tahap antara SC1 dan SC2 atau pada setelah pencucian berakhir, silikon dibilas dengan air deionisasi. Metode pencucian dalam SC1 ini dapat menghilangkan pengotor organik sedangkan pada SC2 dapat menghilangkan senyawa anorganik seperti Na, K, Al, Cr, Fe, Ni, Cu dan sebagainya (Kern and Soc, 1990).

### 2.3.2 Perlakuan Plasma

Keadaan fisik suatu materi dapat berupa fasa pada, cair atau gas, namun juga ditemui keadaan keempat yaitu plasma. Contoh plasma yaitu matahari dan sinar tabung. Materi umum terdiri atas elektron dan inti atom dalam keadaan stabil, keadaan plasma suatu materi ialah keadaan suatu gas yang mengalami pembentukan ion dengan sekumpulan elektron yang dipaparkan. Hal itulah yang membedakan plasma dengan gas. Plasma biasanya dihasilkan dengan aliran gas pada reaktor vakum kemudian diberikan medan elektromagnetik sehingga menghasilkan ion-ion, elektron bebas, radikal, maupun spesi yang tereksitasi atau terdapat bagian netral. Radikal berinteraksi dengan molekul pada permukaan substrat sehingga perlu karakteristik tertentu untuk dapat berinteraksi baik dengannya. Umumnya digunakan gas oksigen sebagai plasma, reaksi yang terbentuk salah satunya adalah oksidasi pada bahan target sehingga meningkatkan permukaan menjadi lebih hidrofilik (Plasmatech, 2007).

Dalam pembuatan plasma di tabung reaktor, dua elektrode yang berupa plat yang saling sejajar dan masing-masingnya dihubungkan dengan tegangan sumber. Tegangan ini akan menyebabkan loncatan awan elektron dari anode ke katode selama perjalanannya, elektron akan menumbuk gas yang dilaluinya sehingga menyebabkan pembentukan spesies ion-ion plasma (Nur, 2011).

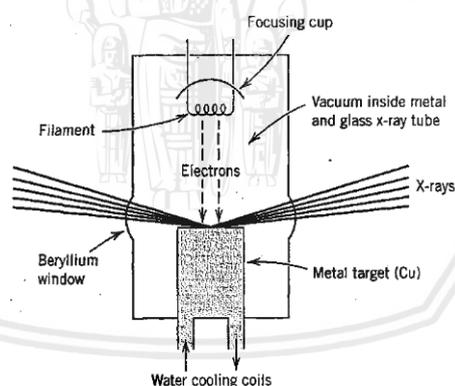


**Gambar 2.12** (a) Ion Plasma, (b). Pembangkitan Plasma  
Sumber: (Lieberman and Lichtenberg, 2005).

Karakter suatu plasma yang merupakan densitas partikel bermuatan yang hampir sama dengan  $n_e \approx n_i \approx n$  partikel/m<sup>3</sup> (elektron dan ion positif) atau disebut juga dengan quasinetral, dan terbentuk pada suhu yang setara  $T_e = T_i = T$  (Lieberman and Lichtenberg, 2005).

## 2.4 Karakterisasi Kristal Dengan XRD

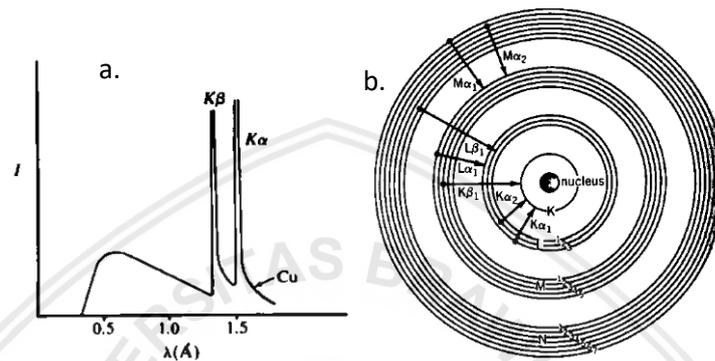
Sinar-X merupakan gelombang elektromagnetik yang memiliki panjang gelombang 10 pm hingga 10 nm (30 PHz hingga 30 EHz). Radiasi sinar-X umumnya dihasilkan dari lucutan elektron berenergi tinggi dari kawat wolfram (katode) yang bertumbukan pada logam (anode). Radiasi tersebut akan terbentuk pada saat beda potensial listrik 20 – 50 kV diberikan dalam tabung vakum berlapis logam. Radiasi sinar-X kemudian dilewatkan melalui celah kaca berilium yang berfungsi untuk meneruskan sinar-X seperti ditunjukkan pada Gambar 2.13.



**Gambar 2.13** Susunan pada tabung sinar-X dalam instrument XRD (Klein, 2002).

Logam sasaran elektron pada tabung sinar-X akan memancarkan beberapa panjang gelombang sinar-X seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.13.a. Pada logam Cu terdapat tiga puncak intensitas tertinggi, yakni disebut  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$ ,  $K\beta$  yang masing-masing memberikan emisi pada  $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ,  $1,544426 \text{ \AA}$ , dan  $1,392250 \text{ \AA}$ . Berbeda logam yang digunakan sebagai anode, berbeda pula panjang

gelombang emisi sinar-X yang dihasilkan. Sebagai perbandingan panjang gelombang pada  $K\alpha_1$  Cu, panjang gelombang  $K\alpha_1$  pada logam molibdenum lebih pendek yakni 0,709319 Å, begitu pula dengan  $\lambda$   $K\alpha_2$  dan  $K\beta$  Mo yang lebih pendek (0,713609 Å, 0,632305 Å). Jenis lain pada logam yang dapat digunakan sebagai anode yakni logam dengan transisi 3d seperti Mo, Cr, Co (Hölzer et al., 1997).



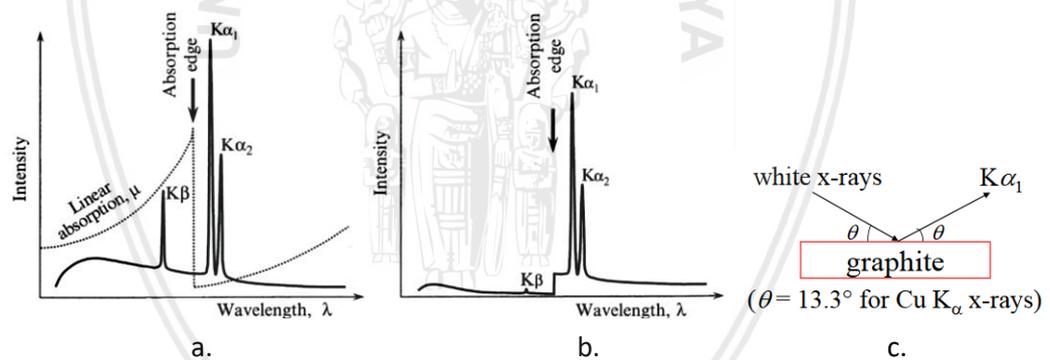
**Gambar 2.14** Emisi sinar-X pada logam Cu.

Ket. a). Puncak intensitas spektrum sinar-X (kiri), b). Transisi elektronik logam anode (kanan) (Klein, 2002).

Puncak emisi sinar-X berkaitan dengan transisi elektronik atom logam. Transisi elektronik dari kulit berenergi tinggi ke kulit berenergi lebih rendah akan menyebabkan emisi sinar-X terbentuk. Spektrum sinar-X yang terbentuk merupakan hasil dari tumbukan elektron terluar dan berenergi tinggi pada logam sehingga elektron pada kulit K ( $n=1$ ) terisi elektron yang berasal dari kulit lebih tinggi. Elektron akan jatuh dari kulit L ( $n=2$ ) menimbulkan garis  $K\alpha$ , sedangkan elektron dari kulit M ( $n=3$ ) ke kulit K ( $n=2$ ) akan menimbulkan garis spektrum  $K\beta$  seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.14.b (Klein, 2002).

Sumber sinar-X menghasilkan spektrum putih (spektrum sinar-X campuran), sedangkan untuk difraksi suatu sampel kristal dibutuhkan sinar  $K\alpha$  karena memiliki intensitas tertinggi dan untuk mengurangi noise. Monokromator untuk seleksi panjang gelombang sumber anode Cu adalah menggunakan filter Ni (Gambar.

2.15.a) dan hasil filtrasi sinar-X oleh Ni ditunjukkan pada Gambar 2.15.b hanya akan meneruskan spektrum sinar  $K\alpha$  dan  $K\beta$ . Selain itu, jika menggunakan sumber sinar-X dari anode Co maka menggunakan filter Fe. Sebagai monokromator juga dapat berasal dari single kristal, seperti grafit atau germanium. Monokromator single kristal ini berfungsi seperti sistem grating pada spektrofotometer. Sebagai contoh, sinar monokromatis  $K\alpha_1$  didapatkan dari single kristal grafit dengan sudut hambur  $\theta = 13,3^\circ$  dengan sinar-X hasil emisi anode Cu (Gambar 2.15.c). Terkadang monokromator digunakan kembali setelah sinar difraksi yang diperoleh dari sampel. Penggunaan monokromator kedua untuk memperoleh sinar kromatis  $K\alpha$  kembali dari hasil sisa absorpsi oleh sampel yang kemungkinan tercampur oleh hamburan sampel.



**Gambar 2.15** Proses kromatisasi pada sinar putih sinar-X.

Ket. a). Spektra hasil Sinar-X, b). Intensitas sisa hasil filter monokromator, c). Sudut  $\theta$  dipertahankan untuk memperoleh sinar kromatis  $K\alpha_1$  pada grafit (Pecharsky and Zavalij, 2005).

Difraksi sinar-X padatan sering disebut dengan difraksi polikristalin karena dapat diterapkan pada semua jenis sampel padat yang tidak bergantung pada jenis kristal. Difraksi ini merupakan perkembangan difraksi laue dengan perbedaan pemberian sudut  $2\theta$  yakni sudut detektor yang bergeser sebanyak dua kali sudut

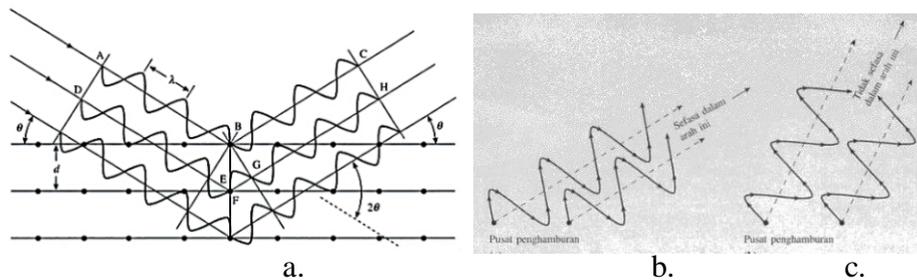
sumber sinar-X. Dengan pemutaran sudut detektor-sumber sinar-X maka berbagai bidang kristal dapat diamati (Fultz and Howe, 2008)

Sinar-X yang mengenai bidang kristal akan mengalami difraksi dan interferensi antara gelombangnya. Interferensi gelombang tersebut dibagi menjadi dua jenis yakni interferensi konstruktif dan destruktif. Interferensi destruktif akan menyebabkan hilangnya intensitas sinar-X karena antar gelombang hasil difraksi masing-masing bidang bertemu berlawanan (fasa gelombang berlawanan). Sedangkan interferensi konstruktif akan saling menguatkan karena fasa gelombang sinar-X yang datang dari hasil difraksi masing-masing bidang saling bertemu pada fasa yang sama. Jarak antar bidang kemudian dimasukkan dalam persamaan matematis yang dikenal sebagai hukum bragg's sebagai berikut (Oxtoby et al., 2001).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \dots\dots\dots (2.1)$$

- Keterangan  
n = bilangan orde difraksi (0,1,2,3, ..)  
 $\lambda$  = panjang gelombang sinar-X (Å)  
 $d_{hkl}$  = jarak antara bidang kistal (Å)  
 $\theta$  = sudut hamburan (°)

Dasar hukum bragg's adalah bidang pada suatu kristal yang merupakan representasi dari atom-atom yang membentuk bidang sejajar yang dipisahkan oleh jarak  $d$  antar bidang. Jika sinar-X mengenai masing-masing bidang, sinar akan terhamburkan oleh atom dengan sudut  $\theta$  seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.16a. Hamburan sinar pada masing-masing bidang akan diterima oleh detektor sebagai puncak. Puncak yang terdeteksi berintensitas tinggi merupakan hasil interferensi konstruktif dari hamburan material sedangkan puncak yang lemah adalah akibat interferensi destruktif akibat orde difraksi bukan bilangan bulat (Oxtoby et al., 2001).



**Gambar 2.16** Lintasan sinar-X pada bidang kristal.  
 Ket. a). Hamburan sinar-X hukum bragg's. b). Interferensi konstruktif. c).  
 Interferensi destruktif (Oxtoby et al., 2001).

Data yang didapatkan dari analisa XRD pada lapis tipis PZT berupa puncak intensitas sinar-X yang diterima detektor terhadap sudut radian  $2\theta$ . Data difraktogram standar JCPDS no. 33-784 yang digunakan untuk membandingkannya dengan hasil difraktogram lapis tipis PZT. Hasil analisa puncak difraktogram PZT merupakan representasi dari difraktogram standar. posisi puncak difraktogram hasil pengukuran yang sesuai dengan standar dalam sudut 2 adalah menunjukkan bidang yang sama dengan standar. puncak yang terbentuk lebih runcing merupakan representasi bahwa kristal yang terbentuk memiliki derajat keteraturan yang tinggi, sedangkan puncak yang lebih landai kristal yang terbentuk adalah amorf.

Analisa menggunakan XRD selain digunakan untuk mengetahui jarak antara bidang kristal yang kemudian digambarkan sebagai jenis kristal, juga digunakan untuk menghitung ukuran kristal yang terbentuk. Scherrer pertama kali mencoba menurunkan secara matematis persamaan dalam menghitung ukuran kristal sebagai berikut (Fultz and Howe, 2008).

$$L = \frac{K \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \dots \dots \dots (2.2)$$

- $L$  = Ukuran rata-rata kristalinitas (nm).
- $K$  = konstanta scherrer
- $\lambda$  = panjang gelombang x-ray (nm)

$\beta$  = lebar profil puncak difraksi (FWHM)  
 $\theta$  = sudut radian ( $^{\circ}$ )

Nilai K merupakan nilai konstanta scherrer untuk sistem kristal kubik adalah 0,94 pada FWHM. Terkadang untuk nilai tersebut dibulatkan menjadi 1, yang diperoleh dari  $K = 0,94$  dan  $0,89$  yang mendekati nilai 1, sedangkan untuk sistem kristal tetragonal berkisar nilai  $K = 1,28$ . Nilai K masing-masing bidang lebih lanjut dapat diperoleh dari tabel konstanta scherrer (Langford and Wilson, 1978).

Terdapat penyimpangan hasil perhitungan dalam persamaan klasik scherrer ketika digunakan untuk menghitung ukuran kristal hasil difraksi sinar-X. Hasil ukuran kristal akan berbeda pada setiap puncak bidang jika masing-masing nilai dimasukkan ke dalam persamaan scherrer 2.2 padahal kristal yang dianalisis adalah berukuran sama. Penyimpangan hasil hitung persamaan scherrer diperbaiki dengan memodifikasi seluruh puncak FWHM ke dalam regresi linear sebagai *error correction* yang ditunjukkan dalam persamaan 2.3 sebagai berikut (Monshi et al., 2012).

$$\ln \beta = \ln \frac{K \lambda}{L \cdot \cos \theta} = \ln \frac{K \lambda}{L} + \ln \frac{1}{\cos \theta} \dots\dots\dots (2.3)$$

## BAB III

### KONSEP PENELITIAN

#### 3.1. Kerangka Konsep

Material piezoelektrik adalah material yang mampu mengubah energi listrik membentuk energi mekanik atau sebaliknya dapat mengubah energi mekanik membentuk energi listrik secara spontan. Material feroelektrik adalah material piezoelektrik yang mampu mempertahankan polarisasi meskipun medan listrik ditiadakan. PZT adalah material piezoelektrik dan feroelektrik. Material PZT dengan bentuk sebagai lapis tipis pada substrat memiliki banyak keunggulan dibandingkan dengan struktur bulk dalam penggunaannya sebagai device mikro. PZT bulk memerlukan energi yang besar dalam bekerja, inersia menjadi tinggi sehingga menyebabkan material mudah retak dan daya adhesi pada permukaan yang berkurang sehingga dapat membatasi aplikasi dalam device mikro dan frekuensi yang dihasilkan menjadi terbatas.

Struktur mikro yang minimal retak dan persebaran yang merata merupakan tujuan utama dari pelapisan PZT untuk mendapatkan manfaat yang lebih banyak. Film PZT dengan mikrostruktur minimal retak dan persebaran yang rata pada permukaan substrat akan meningkatkan aliran energi listrik ke film menjadi merata dan seragam yang disebabkan oleh struktur kristalin yang lebih mampat dan lebih padat. Film lapis tipis minimal retak dan persebaran merata mulanya dikontrol oleh proses sintesis kemudian pelapisan dan pemanasan. Metode sintesis yang digunakan dalam pembuatan gel PZT adalah menggunakan *solution-gelation* (sol-gel). Metode sintesis ini dianggap sebagai metode yang unggul dibandingkan

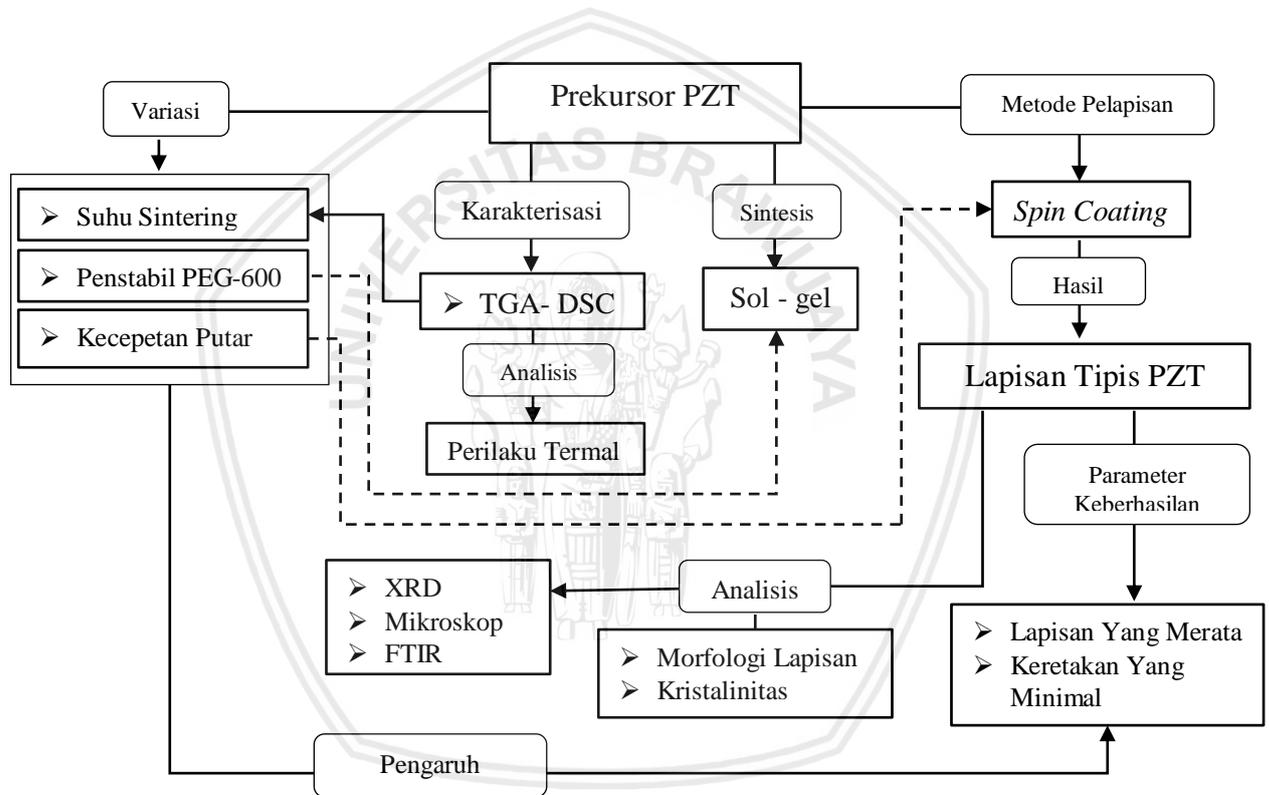
dengan metode-metode lain karena komposisi stoikiometri prekursor mudah diatur, suhu yang diperlukan rendah dan homogenitas prekursor yang dihasilkan tinggi.

Pengaturan komposisi sol-gel yang optimum seperti pengaturan konsentrasi pelarut atau penambahan penstabil akan meningkatkan kualitas film lapisan tipis. Dengan variasi penstabil diharapkan reaksi hidrolisis gel PZT tidak akan terjadi dini pada saat sintesis sol-gel PZT yang menyebabkan terbentuknya endapan. Agglomerasi penambahan penstabil yang optimum diharapkan juga meningkatkan daya adhesi antara sol PZT dengan substrat menjadi lebih baik yang disebabkan oleh kepolaran larutan yang sebanding dengan kepolaran substrat. Teknik pelapisan sol-gel PZT pada substrat menggunakan deposisi spin coating karena menghasilkan lapisan tipis yang lebih seragam pada substrat dan pengoprasiaannya cenderung lebih mudah. Kecepatan putar dalam pelapisan PZT merupakan variabel fisik terpenting dalam deposisi karena semakin cepat putar deposisi menyebabkan gel terpecah keluar dari putaran lebih besar oleh adanya gaya sentrifugal dan film menjadi tipis yang berarti bahwa banyak larutan meninggalkan permukaan substrat. Selain faktor kecepatan, agglomerasi ini juga merupakan faktor penentu kualitas lapisan tipis yang terbentuk. Agglomerasi ini pada saat pendeposisian meningkatkan keretakan struktur dan hidrolisis PZT ini menyebabkan lapisan tipis menjadi kurang merata.

Fasa perovskit dalam lapisan tipis PZT pada substrat yang memiliki struktur mikro relatif sedikit retak lebih lanjut dilakukan pemanasan untuk mengetahui efek lama pemanasan terhadap pepadatan kristalin. Fungsi variasi pemanasan adalah untuk memperoleh pepadatan PZT dan menghilangkan senyawa organik sehingga didapatkan lapisan tipis lebih lentur (*ductil*) dan kekerasan menjadi rendah sehingga

diharapkan film lapis tipis menjadi halus dengan pori keretakan menghilang. Oleh karena uraian variabel diatas, masalah yang menjadi fokus dalam penelitian ini adalah pengaruh variasi penambahan penstabil yang terbentuk terhadap mikrostruktur, morfologi dan ketebalan pada film lapisan tipis PZT dan pengaruh lama penganilan terhadap keretakan mikrostruktur.

### 3.2. Kerangka Operasional



Ket.: - - - modifikasi pada

### 3.3. Hipotesis

Berdasarkan uraian diatas, hipotesis yang dapat diberikan untuk penelitian ini adalah penambahan penstabil PEG-600, kecepatan pelapisan dan perlakuan penganilan yang optimum dapat menghasilkan kristalinitas PZT yang baik sehingga dihasilkan lapisan tipis merata dan bebas retak.

## BAB IV

### METODOLOGI PENELITIAN

#### 4.1. Waktu Dan Tempat Penelitian

Penelitian akan dilaksanakan pada bulan september 2017 hingga juni 2018. Tempat penelitian dan sintesis akan dilaksanakan pada laboratorium Anorganik Jurusan Kimia Universitas Brawijaya. Pelapisan PZT pada substrat sebagai lapisan tipis dilaksanakan pada laboratorium Material Jurusan Fisika Universitas Brawijaya. Karakterisasi XRD dilaksanakan di laboratorium teknik Institut teknologi surabaya. Karakterisasi morfologi lapisan tipis dilaksanakan di laboratorium material jurusan fisika univeristas Brawijaya.

#### 4.2. Alat Dan Bahan

##### 4.2.1. Alat

Alat utama yang digunakan dalam refluks adalah labu leher tiga 100 mL, termometer 200 °C, pompa air, statif, dan klem. Sedangkan untuk preparasi diperlukan pipet ukur 5 mL, pipet tetes, mikro pipet socorex 100-1000 µL, gelas ukur 10 mL, beker gelas 100 mL, spatula, kaca arloji, cawan porselen, stirer berpemanas digital cimarec. Instrumen preparasi sampel yang digunakan adalah neraca analitik, spin coater VTZ-100, oven memmert UL 30, tanur furnace 6000, bak ultrasonik branson 2210. Instrumen analisa yang digunakan adalah XRD PANalytical X'pert Pro, mikroskop optik BX 51, FTIR Shimadzu FTIR-8400S, *Contact Angle Measurement*.

##### 4.2.2. Bahan

Bahan utama yang digunakan untuk sintesis PZT adalah titanium(IV) butoksida  $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$  (*aldrich chemistry*), serbuk timbal(II) asetat

trihidrat  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (KgaA Darmstadt, Germany) dan zirkonium(IV) nitrat pentahidrat  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  dengan kemurnian 33% (aldrich *chemistry*). Pelarut yang digunakan adalah asam asetat anhidrat dan PEG-600 sebagai penstabil larutan. Bahan untuk pembuatan larutan pembersih RCA-01 dan RCA-02 adalah ammonium hidroksida 35% (sigma-Aldrich), asam klorida 37% (sigma-aldrich) dan hidrogen peroksida 25% (PIP).

### 4.3. Tahapan Penelitian

Tahapan penelitian yang dilakukan yakni:

- a) Sintesis sol prekursor PZT metode sol-gel.
- b) Pencucian dan perlakuan plasma pada silikon.
- c) Pembuatan lapis tipis PZT dengan teknik deposisi *spin coating*.
- d) Penganilan menggunakan tanur.
- e) Analisis gugus fungsi dengan FTIR pada prekursor dan keramik PZT.
- f) Analisis termogravimetri TGA-DSC.
- g) Karakterisasi struktur kristal menggunakan instrumen XRD.
- h) Karakterisasi morfologi film menggunakan mikroskop optik.

### 4.4. Prosedur penelitian

#### 4.4.1. Sintesis Larutan Zirkonat Titanat (PZT)

Larutan PZT dibuat dengan perbandingan mol  $\text{Pb}:\text{Zr}:\text{Ti}$  (1:0,54,:0,45) dibuat dengan cara serbuk zirkonium(IV) nitrat sebanyak 0,645 gram dilarutkan dalam asam asetat sebanyak 1,5 mL (separuh pertama dari total asam asetat) pada labu refluks dan kemudian dilakukan refluks pada suhu 120 °C selama dua jam. Suhu kemudian diturunkan hingga suhu ruang dan ditambahkan 0,111 mL titanium(IV)

propoksida menggunakan pipet mikro. Larutan diaduk kembali selama 15 menit kemudian ditambahkan PEG-600 sebanyak 3 mL untuk variasi 3:3 dan direfluks kembali pada suhu 70 °C selama 30 menit. Sol-gel kemudian didinginkan hingga suhu ruang.

Secara terpisah, timbal(II) asetat trihidrat sebanyak 0,358 gr dengan kompensasi penambahan 5% untuk mencegah dari penguapan timbal(II) asetat pada saat perlakuan sintering dilarutkan dengan asam asetat glasial sebanyak 1,5 mL (bagian separuh yang kedua dari total asam asetat). Larutan kemudian direfluks pada suhu 80 °C selama satu jam setelah selesai kemudian didinginkan hingga suhu ruang. Larutan ini kemudian dimasukkan kedalam larutan utama Ti-Zr dengan cara meneteskan perlahan-lahan sambil diaduk selama setengah jam. Sol ini kemudian dilakukan refluks pada suhu 60 °C selama dua jam. Untuk menguji pengaruh suhu refluks, prosedur yang sama seperti diatas dilakukan kembali namun pada refluks akhir menggunakan pemanasan 70 dan 110°C dengan lama refluks mencapai dua jam.

Sol dibiarkan dingin dalam keadaan tertutup pada labu leher tiga setelah itu dimasukkan pada botol vial 10 mL dan dibiarkan selama 48 jam. Untuk variasi lain pelarut dibandingkan dengan PEG-600, urutan dan banyak pelarut:PEG 600 dipaparkan dalam tabel 4.1 sebagai berikut.

**Tabel 4.1** Variasi komposisi PEG-600 dan sistem penamaan sampel PZT

Variasi dasar	Vol. Asam Asetat (mL) untuk		Volume PEG-600 (mL)	Total volume sol-gel (mL)
	Zr(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Pb(II) Ac		
1:5	1	0	5	6
2:4	1	1	4	6
3:3	1,5	1,5	3	6
4:2	2	2	2	6
5:1	2,5	2,5	1	6

#### 4.4.2. Preparasi dan Perlakuan Plasma pada Silikon

Substrat silikon (*silicon wafer*) dipotong dengan dimensi segi empat (1x1 cm) yang kemudian dibersihkan dengan cara direndam pada cairan pembersih RCA-01 dan RCA-02 selama setengah jam. Prosedur pembuatan RCA01 yang pertama memanaskan air pada hingga suhu 70°C sebanyak 20 mL kemudian amonium hidroksida 29% ditambahkan sebanyak 4 mL kedalam beaker gelas dengan diaduk. Hidrogen peroksida 30% menyusul untuk ditambahkan kedalamnya. Cairan akan membentuk gelembung beberapa saat, setelah gelembung habis maka larutan pencuci siap digunakan. Cairan pencuci RCA01 ini memiliki perbandingan volume 5:1:1 (air:NH<sub>4</sub>OH:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Silikon dimasukkan kedalam larutan pencuci RCA01 yang berada dalam beaker gelas, dengan mempertahankan suhu 70°C, silikon direndam menghadap ke atas selama tiga puluh menit. Silikon diangkat dari larutan kemudian dilakukan pengeringan dengan menggunakan tiupan udara bebas. Setelah itu silikon dicuci kembali dengan menggunakan larutan RCA02.

Pembuatan RCA02 6:1:1 yakni sebanyak 20 mL air dipanaskan hingga suhu 70°C kemudian sambil diaduk asam klorida pekat 37% ditambahkan kedalamnya sebanyak 3,4 mL setelah itu dilakukan pengadukan. Sebanyak 3,4 mL hidrogen peroksida 30% ditambahkan hingga membentuk gelembung. Larutan ditunggu hingga gelembung habis sambil tetap diaduk. Silikon dimasukkan kedalam RCA02 selama 30 menit kemudian diangkat dan dikeringkan dengan tiupan udara.

Substrat silikon kemudian diberi perlakuan plasma oksigen dengan cara meletakkan silikon pada tabung plasma dengan menghadapkan bagian aktif ke atas. Reaktor plasma mula-mula divakum hingga mencapai tekanan 3 Pa yang dapat

terlihat pada *pressure* meter. Setelah mencapai tekanan tersebut, gas oksigen mulai dialirkan 10 mL/menit dengan memperhatikan pompa vakum dijaga tetap maksimal. Penyedotan pompa vakum diturunkan hingga tekanan terdeteksi mencapai 40 Pa. Setelah itu, gas oksigen dialirkan hingga mencapai laju 40 mL/menit dengan mempertahankan tekanan 40 Pa. Pembangkit RF dinyalakan dan arus maksimal diatur dengan potensial tegangan 70Volt. Perlakuan ini dimulai pada saat plasma terbentuk pada tabung reaktor selama 10 menit. Setelah selesai pembangkit RF dimatikan, pompa vakum dimatikan dan lubang udara dibuka hingga mencapai tekanan ruang. Silikon diangkat dari tabung reaktor dan siap digunakan.

#### 4.4.3. Pembuatan Lapis Tipis PZT dengan Deposisi *Spin Coating*

Sisi bawah substrat yang terlihat tidak mengkilat ditempatkan pada holder yang sesuai pada reaktor *spin*. Sebanyak 50 $\mu$ L larutan prekursor PZT diteteskan diatas permukaan substrat menggunakan mikropipet. Reaktor *spin coater* mulai dijalankan dengan kecepatan awal 500 rpm selama lima detik, kemudian kecepatan putar dinaikkan ke lebih tinggi seperti yang terdapat pada tabel 4.2 dengan durasi 60 detik. Silikon kemudian diangkat dan dilakukan pemanasan menggunakan tanur hingga suhu 300°C dengan laju pemanasan 1°C/menit. Pelapisan dan pemanasan ini kemudian diulangi kembali sebanyak enam kali hingga menghabiskan volume total volume sol sebanyak 300 $\mu$ L.

**Tabel 4.2** Perlakuan variasi kecepatan putar *spin coating*

Kecepatan putar	Nama Sampel			
	1:5	2:4	3:3	4:2
<b>1500 rpm</b>	√	√	√	√
<b>2500 rpm</b>	√	√	√	√

#### 4.4.4. Penganilan Lapisan Tipis

Lapisan tipis PZT hasil pelapisan *spin coating* kemudian dianil dengan suhu 650 °C selama dua jam. Sintering dilakukan dengan pemanasan bertahap, tahap pertama suhu dinaikkan secara berkala hingga 650°C. Tahap selanjutnya suhu distabilkan pada suhu tersebut selama dua jam kemudian tanur dimatikan hingga mencapai suhu ruang. Laju kenaikan suhu yang digunakan yakni 10°C/menit. Variasi kedua yakni dengan menggunakan suhu 700°C dengan prosedur yang sama dengan perlakuan pada suhu 650°C. Sintering lapisan tipis PZT dilakukan terhadap semua perlakuan variasi sebelumnya yakni variasi PEG-600 dan kecepatan putar.

#### 4.4.5. Analisis Gugus Fungsi Dengan FTIR

Analisis gugus fungsi dilakukan terhadap sampel PZT pada fasa sol, gel dan padatan PZT. Fasa sol PZT didapat dari sampel cair, fasa gel didapatkan dengan memanaskan sol pada suhu 100, 200, 300°C sedangkan untuk padatan PZT didapat dari hasil penganilan pada suhu 430 dan 650°C. Sampel tersebut diambil dari hasil sintesis PZT dengan variasi 1:5, 2:4, 3:3 dan 4:2. Sampel untuk analisis ini merupakan sampel yang PZT langsung yang tidak dilapiskan pada substrat.

#### 4.4.6. Karakterisasi Struktur Kristal dengan Instrumen XRD

Karakterisasi struktur kristal PZT yang dihasilkan oleh proses anil menggunakan instrumen XRD dengan sudut putar  $2\theta$  sebesar 5° hingga 80° dan waktu radiasi sinar-X setiap  $2\theta = 0,017^\circ$  adalah selama 10,15 detik. Sumber radiasi didapatkan dari logam Cu dengan panjang gelombang  $\lambda_{K\alpha 1}$  sebesar 1,54056 Å. Difraktogram standar JCPDS digunakan untuk membandingkannya terhadap hasil

difraktogram XRD sehingga dapat diperoleh representasi kristal yang terbentuk oleh hasil sintesis.

#### **4.4.7. Pengamatan Morfologi Lapisan dengan Mikroskop Optik**

Morfologi lapisan tipis PZT diamati dengan menggunakan mikroskop optik dengan perbesaran hingga 1000x. Pencahayaan mikroskop diatur dari atas. Pengamatan dilakukan terhadap hasil lapisan yang menutupi silikon yang lebih merata dan terlihat lapisan tipis yang lebih tebal.

### **4.5. Analisis Data**

#### **4.5.1. Analisis Data XRD**

Puncak difraksi kristal yang didapatkan dari difraktogram hasil pengukuran digunakan sebagai pembanding dengan data JCPDS No. 33-784 (lampiran 4a) yang mewakili orientasi bidang kristal untuk PZT. Data JCPDS No. 41-1111 digunakan untuk pembanding difraktogram silikon (lampiran 4b) sedangkan JCPDS 14-0534 pada lampiran 4c untuk zirkonium oksida. Data hasil analisis difraktogram adalah data kualitatif berupa puncak bidang kristal berdasarkan referensi dari JCPDS.

#### **4.5.2. Penghitungan Ukuran Kristal**

Penentuan ukuran kristal pada puncak utama dengan menggunakan persamaan Scherrer Dbye termodifikasi. Persamaan tersebut ditunjukkan pada persamaan 2.2 dan 2.3. Langkah pertama dengan membuat grafik hubungan  $\ln(1/\cos \theta)$  sebagai sumbu  $x$  dan  $\ln\beta$  sebagai sumbu  $y$  sehingga nilai intersep adalah  $\ln(K\lambda/L)$  dan nilai ukuran kristal  $L = (K\lambda/e^{(\text{nilai intersep})})$ .

## BAB V

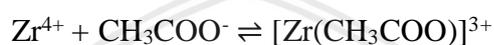
### PEMBAHASAN

#### 5.1 Hasil Sintesis dari Metode Sol-Gel

Sintesis pembuatan PZT dalam penelitian ini menggunakan metode sol-gel (solution-gelation) dikarenakan lebih mudah untuk melakukan kontrol stoikiometri prekursor dan hasil sintesisnya lebih mudah untuk diterapkan pada permukaan. Sintesis PZT dengan menggunakan perbandingan 55:45 ini mempertimbangkan letak komposisi mol Zr dengan Ti pada daerah *morphotropic phase boundary* (MPB). Tahap awal sintesis adalah merefluks zirkonium(IV) nitrat trihidrat dalam pelarut asam asetat glasial dengan diaduk secara konstan. Pengadukan bertujuan untuk menaikkan turbulensi pelarut dengan prekursor sehingga reaksi terjadi secara homogen. Pemilihan zirkonium(IV) nitrat trihidrat karena senyawa ini lebih stabil dan sulit mengalami reaksi dengan air pada fasa padatnya sehingga tidak mengalami pergeseran molaritas untuk digunakan sebagai prekursor. Faktor lain pemilihan prekursor ini karena senyawa ini lebih ramah lingkungan dan mudah dalam penyimpanannya. Asam asetat merupakan asam organik yang dapat melarutkan garam logam prekursor serta sebagai agen pengomplek yang membentuk logam-asetato dengan fungsinya sebagai perlindungan logam dari hidrolisis oleh air. Asam asetat juga berfungsi untuk menukar sebagian ligan alkoksida pada saat terjadinya hidrolisis sehingga reaksi kondensasi metalo-organik terbentuk. Pembentukan ini menyebabkan kereaktifan logam terhadap kelembapan udara ruang menjadi berkurang yang berakibat hidrolisis menjadi terkontrol.

Proses pemanasan pada refluks zirkonium(IV) nitrat dengan asam asetat glasial yang pada awalnya berupa serbuk terlarut sempurna dan tidak memiliki

warna (bening) kemudian berangsur berubah menjadi warna kuning. Setelah beberapa saat sebagian cairan asam asetat berubah menjadi fasa uap dalam labu bulat refluks yang ditandai dengan semakin berkurangnya volume cairan. Warna larutan ini menjadi semakin pekat dan mengarah ke kuning pucat selama proses refluks berlangsung. Hal ini mengindikasikan terbentuknya reaksi kompleks dengan ligan asetat oleh keberadaan asam asetat dalam larutan (De-Qing et al., 2007). Reaksi tersebut ditunjukkan sebagai berikut:

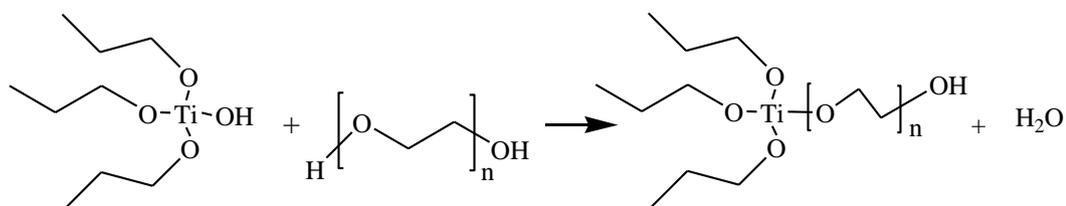


Setelah proses refluks, secara jelas terlihat uap asam asetat mengalami perubahan menjadi fasa cair yang berangsur kembali dari kondensor ke labu alas bulat akibat penurunan suhu. Setelah volume asam asetat glasial kembali, warna larutan zirkonium(IV) nitrat terlihat kembali kuning. Titanium(IV) propoksida kemudian ditambahkan kedalam larutan yang dilakukan pengadukan selama 30 menit untuk menghomogenkan larutan. Anion propoksida pada prekursor ini dipilih karena alkoksida ini kurang reaktif dibandingkan dengan alkosida yang berantai lebih panjang seperti butoksida, sehingga atom Ti kurang terlindungi dapat berikatan dengan ligan asetat dengan mudah. Fungsi asam asetat yang sebelumnya telah ditambahkan juga untuk mengurangi dampak hidrolisis yang tidak terkontrol oleh molekul air berupa hidrat yang berasal dari zirkonium(IV) propoksida atau molekul air yang berasal dari reaksi esterifikasi akibat 2% alkohol yang sengaja ditambahkan dalam prekursor titanium(IV) propoksida sebagai penstabil. Pengadukan pada suhu ruang ini untuk meningkatkan homogenitas titanium(IV) propoksida dengan larutan zirkonium(IV) nitrat.

Polietilen glikol 600 ditambahkan ke dalam larutan dengan mengaduk secara konstan kemudian direfluks selama 30 menit pada suhu 70°C. Pemilihan polietilen glikol 600 digunakan untuk memperoleh cairan yang lebih kental dalam tahap *coating* sehingga dalam prosesnya cairan tidak banyak terpercari keluar. Polietilen glikol juga berfungsi sebagai senyawa penstabil larutan ion logam sehingga ukuran partikel pada serbuk yang terbentuk selama proses aniling dapat menyatu. Senyawa polietilen glikol memiliki gugus hidroksil -OH pada ujung dari kedua sisi molekulnya yang memungkinkan dapat bereaksi dengan asam asetat sehingga membentuk ester berantai panjang. Keberadaan ester akan menghasilkan produk molekul air yang dapat menghidrolisis titanium(IV) propoksida yang ditunjukkan pada persamaan reaksi sebagai berikut:

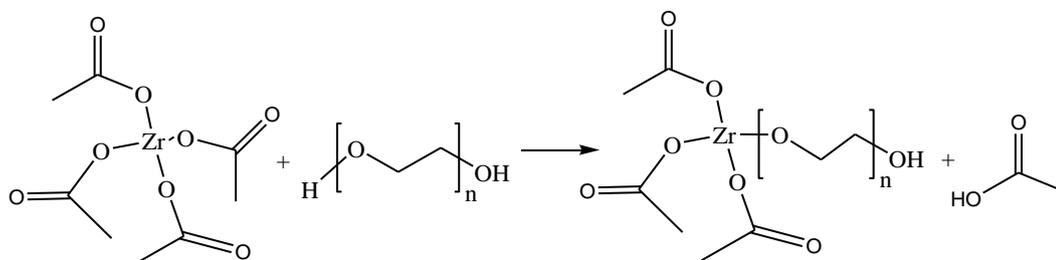


Titanium propoksida diketahui sebagai prekursor yang sangat mudah terhidrolisis dengan keberadaan sedikit molekul air sehingga dengan penambahan penstabil maka reaksi hidrolisis dapat ditekan menjadi parsial. Keberadaan penstabil ini dapat mencegah sol dari hidrolisis air yang tak terkontrol yang berakibat pembentukan  $\text{TiO}_2$ . Hal ini disebabkan oleh PEG-600 yang menstabilkan titanium(IV) propoksida dengan membentuk polimer atau jaringan molekul dalam reaksi pengompleks (De-Qing et al., 2007).



**Gambar 5.1** Reaksi titanium(IV) propoksida dengan polietilen glikol

Sisi lain dalam proses refluks, reaksi ion logam zirkonium(IV) dengan ligan asetat akan membentuk reaksi lanjutan dengan PEG-600 membentuk polimer dengan reaksi kondensasi seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5.2 berikut.



**Gambar 5.2** Reaksi zirkonium(IV) nitrat - asetat dengan polietilen glikol

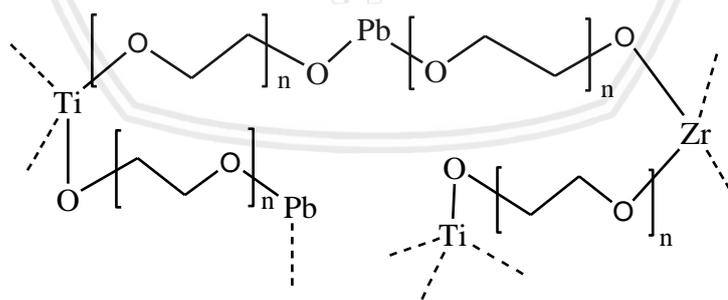
Tahap akhir dalam sintesis PZT metode sol-gel yakni merefluks timbal(II) asetat dalam asam asetat glasial pada bagian akhir dari total asam asetat glasial. Proses ini dilakukan dalam suhu 80°C selama satu jam dan dilakukan pengadukan dengan kecepatan yang konstan. Pemilihan suhu dan lama refluks untuk pelarutan timbal(II) asetat ini agar padatan serbuk larut sempurna dalam asam asetat glasial.

Setelah mencapai suhu ruang, larutan ini kemudian dimasukkan kedalam larutan utama (Zr, Ti) yang dilakukan dengan meneteskannya sambil dilakukan pengadukan konstan. Pengadukan ini bertujuan untuk menghomogenkan larutan timbal asetat dalam larutan utama sehingga mempermudah reaksi polikondensasi. Setelah selesai dicampurkan larutan tetap diaduk selama satu jam yang dilanjutkan dengan refluks pada suhu 60°C selama 1,5 jam. Suhu refluks tersebut dipilih karena penggunaan suhu di atasnya (70°C) pada percobaan sintesis lain ditemukan perubahan larutan menjadi keruh sedangkan dalam percobaan suhu refluks akhir 110°C terjadi perubahan larutan yang berpresipitasi masif. Hal ini terjadi akibat pemberian energi kinetik yang berlebih pada larutan sehingga dapat memicu terjadinya reaksi hidrolisis yang tidak terkontrol. Larutan dengan kekeruhan akibat hidrolisis tidak terkontrol ini ditunjukkan pada Gambar 5.3 sebagai berikut.



**Gambar 5.3** Sintesis PZT variasi 3:3 dengan percobaan suhu refluks akhir. Ket. 70°C (kiri) dan 110°C (kanan). Terdapat suspensi pada hasil sintesis, semakin tinggi suhu refluks semakin banyak terbentuk.

Pemeraman larutan hasil sintesis dari refluks akhir pada suhu 60°C dilakukan dalam botol tertutup dengan lama waktu tiga hari. Proses ini bertujuan untuk menstabilkan struktur polimer oleh reaksi polikondensasi pada produk sehingga terpolimerisasi keseluruhan. Reaksi polikondensasi ini terjadi antar tiga prekursor yang sebelumnya telah mengalami kondensasi dengan PEG, sehingga dengan keberadaan polikondensasi maka larutan resistan terhadap penambahan beberapa molekul air. Hasil reaksi polikondensasi tersebut ditunjukkan pada Gambar 5.4 sebagai berikut.



**Gambar 5.4** Hasil Reaksi Polikondensasi Prekursor Pb, Zr, Ti dengan PEG.

Hasil sintesis sol PZT dengan variasi pelarut asam asetat terhadap PEG-600 dilakukan dengan membandingkan jumlah volume larutan sehingga memiliki total akhir 6 mL. Penggunaan volume yang sama bertujuan untuk mengetahui pengaruh penstabil terhadap sol yang dihasilkan dan proses hasil pelapisan dengan kondisi

konsentrasi molar sol yang sama. Hasil sintesis di variasi 5 mL asam asetat berbanding PEG-600 1 mL (rasio 5:1) menunjukkan hasil sintesis sol yang cenderung keruh. Hal ini disebabkan karena terdapat sedikit penstabil PEG-600 dalam sol, yang menyebabkan hidrolisis prekursor membentuk logam oksida tidak dapat ditekan. Karena terdapat kekeruhan pada variasi ini, maka sol tidak digunakan untuk proses selanjutnya. Keberadaan hidrolisis yang tidak terkontrol ini menyebabkan prekursor bereaksi membentuk  $ZrO_2$  atau  $TiO_2$  dengan berat jenis yang lebih tinggi sehingga menyebabkan terbentuk suspensi dan presipitasi pada sol. Hasil sintesis dengan variasi pelarut:penstabil ditunjukkan pada Gambar 5.5 berikut.



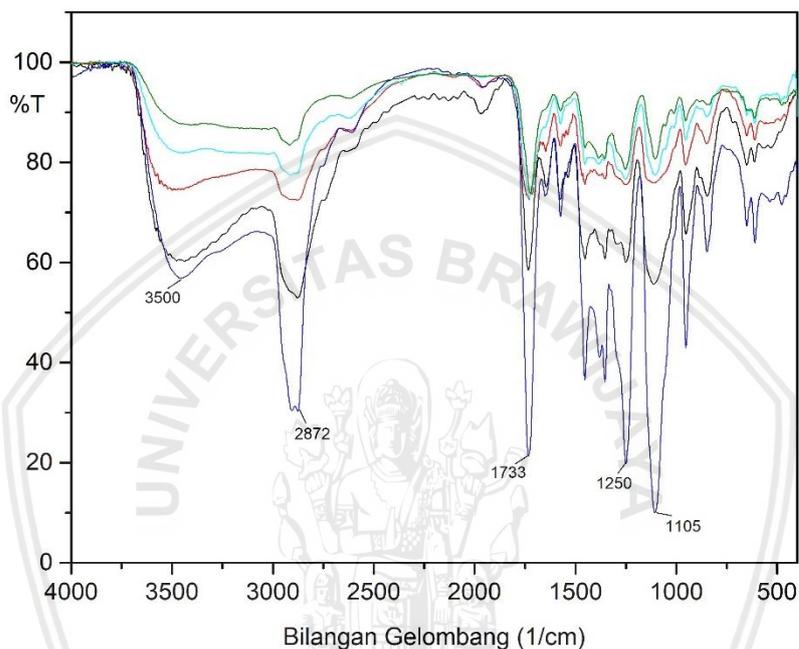
**Gambar 5.5** Hasil Reaksi PZT dengan Variasi (Asam asetat:PEG600).

Ket. Rasio PEG: 1:5, 2:4, 3:3, 4:2 dan 5:1 (kiri ke kanan). Hasil sintesis 5:1 tidak digunakan untuk proses lebih lanjut karena terjadi kekeruhan pada sol.

## 5.2 Hasil Karakterisasi Sol PZT dengan FTIR

Karakterisasi hasil sintesis PZT dengan menggunakan FTIR dilakukan untuk mengamati proses pembentukan PZT padatan dari mulai fasa sol. Pengamatan dilakukan pada tiga tahap pembentukan PZT yakni sol, gel, dan pada fasa solid. Pengamatan pada sampel gel dimulai dengan memanaskan sol dalam oven pada suhu  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  selama 15 menit. Fasa gel dibuat dari sol PZT yang dipanaskan pada suhu  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  dan  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  dengan preparasi menggunakan tanur. Untuk pengamatan fasa padatan, gel dianil terlebih dahulu pada suhu  $340$  dan  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  setelah dilakukan

pemanasan selama setengah jam. Suhu 200 dan 340 °C ini diperoleh dari hasil pengamatan termogravimetri pada analisis DSC-TGA (pembahasan selanjutnya). Karakterisasi FTIR pertama dilakukan dengan membandingkan PZT pada fasa sol terhadap variasi volume polietilen glikol. Hasil dari pengukuran instrument FTIR ditunjukkan dalam spektra pada Gambar 5.6 sebagai berikut.



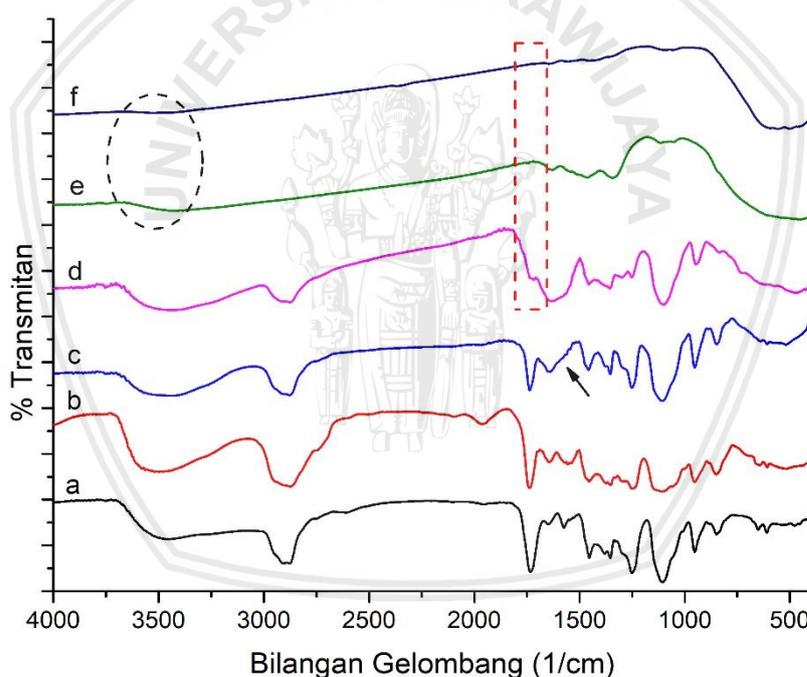
Keterangan:

- = spektrum FTIR variasi pelarut 1:5
- = spektrum FTIR variasi pelarut 2:4
- = spektrum FTIR variasi pelarut 3:3
- = spektrum FTIR variasi pelarut 4:2
- = spektrum FTIR variasi pelarut 5:1

**Gambar 5.6** Spektrum FTIR pada Sol PZT dengan Perbandingan Variasi Pelarut Asam asetat:PEG600.

Hasil pengamatan menggunakan FTIR menunjukkan terdapat beberapa puncak transmittan yang khas dalam sol hasil sintesis, di antaranya terdapat puncak 3500  $\text{cm}^{-1}$  yang merupakan khas vibrasi ulur -OH yang berasal dari PEG atau -OH dari asam asetat. Vibrasi disekitar daerah 1700  $\text{cm}^{-1}$  atau disekelilingnya umum diketahui sebagai vibrasi khas puntiran -CO karbonil. Vibrasi ini ditemukan pada puncak transmittan 1733  $\text{cm}^{-1}$  yang merupakan vibrasi gugus ester jenuh. Keberadaan vibrasi ini membuktikan bahwa sol hasil sintesis mengalami reaksi

esterifikasi antara PEG dengan asam asetat. Reaksi esterifikasi ini memicu terbentuknya molekul air. Peningkatan molekul air ini memicu terjadinya reaksi hidrolisis pada prekursor. Pembentukan ester ini diperkuat dengan munculnya dua puncak transmittan disekitar bilangan gelombang 1000-1300  $\text{cm}^{-1}$ . Hasil pengamatan tersebut menunjukkan vibrasi uluran C-O ester pada bilangan gelombang 1105 dan 1250  $\text{cm}^{-1}$ . Keberadaan puncak pada daerah bilangan gelombang tersebut memperkuat terbentuknya esterifikasi. Pengamatan selanjutnya dilakukan pada berbagai fasa PZT yakni keadaan cair, gel dan padat. Hasil pengamatan tersebut ditunjukkan pada Gambar 5.7 sebagai berikut.



**Gambar 5.7** Spektrum FTIR pada PZT 3:3 pada fasa yang berbeda. Ket. a dan b. Fasa Sol (suhu ruang dan pemanasan 100°C), c dan d. Fasa Gel (pemanasan 200 dan 300°C), e dan f. Fasa Padat (pemanasan 430 dan 650°C).

Gambar diatas menunjukkan serapan vibrasional gugus fungsi yang terdapat dalam PZT pada beberapa fase perubahan dari kondisi sol hingga padat. Vibrasi khas gugus fungsi -OH teramati pada bilangan gelombang 3500  $\text{cm}^{-1}$  yang terdapat pada PZT keadaan sol hingga mencapai pemanasan pada suhu 300°C (Gambar

5.7a). Serapan ini memiliki intensitas tinggi yang kemudian menurun hingga terdeteksi sangat lemah pada pemanasan suhu 430°C. Serapan juga terdapat pada bilangan gelombang 2907 cm<sup>-1</sup> yang merupakan vibrasi regangan C-H *sp*<sup>3</sup> yang terdeteksi dari awal perlakuan hingga suhu 300°C akan tetapi vibrasi ini sudah tidak terdeteksi pada suhu 430°C. Hal ini menunjukkan bahwa hasil sintesis PZT tidak mengalami perubahan reaksi yang dapat diamati pada spektra hingga suhu tersebut.

Vibrasi mengalami perubahan intensitas pada bilangan gelombang 1736 cm<sup>-1</sup> yang merupakan puncak khas dari -CO karbonil yang berasal dari ester. Teramati intensitasnya yang masih tampak pada pemanasan 200°C, namun kemudian menjadi rendah pada suhu 300°C. Hal ini diduga kuat akibat dekomposisi senyawa ester pada suhu tersebut sehingga menyisakan senyawa yang berikatan koordinasi dengan logam PZT yang masih tertahan pada suhu tersebut. Teramati puncak transmitan IR yang hilang pada bilangan gelombang 1550 cm<sup>-1</sup> yang ditunjukkan dengan tanda panah pada Gambar 5.7. Puncak tersebut merupakan vibrasi ulur simetris gugus asetat -COO yang mengikat logam pusat untuk membentuk ikatan koordinasi. Bersamaan dengan vibrasi asimetrisnya yang terdeteksi pada 1470 cm<sup>-1</sup>, gugus ini berikatan koordinasi dengan mode khelat bidentat pada logam (Doeuff et al., 1987). Ikatan koordinasi ini seperti yang ditunjukkan sebagai struktur kimia pada Gambar 2.4.

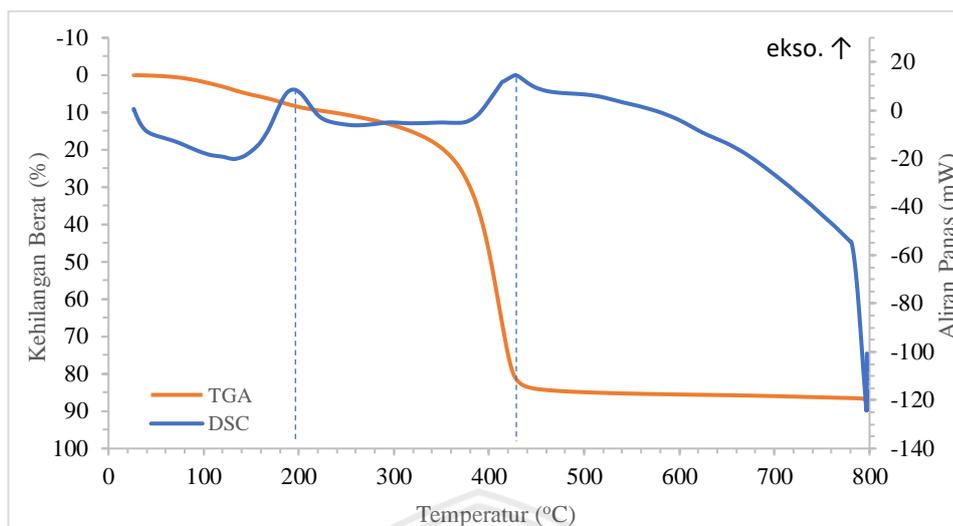
Peningkatan suhu hingga 650°C pada sampel PZT menyebabkan intensitas pada vibrasi ulur -C=O dan C-H *sp*<sup>3</sup> mengalami penurunan. Ini disebabkan oleh penguapan senyawa organik yang ditandai dengan intensitas gugus ester menjadi hilang akibat dekomposisi senyawa organik (lingkaran garis merah pada Gambar 5.7). Seiring dengan meningkatnya suhu menjadi 430°, puncak M-O-M mulai

terdeteksi dengan intensitas yang rendah pada bilangan gelombang  $543\text{ cm}^{-1}$ . Peristiwa ini juga diikuti dengan keseluruhan puncak IR yang hampir tidak terdeteksi kembali akibat terjadi proses dekomposisi senyawa organik pada gel. Begitu juga pada puncak FTIR vibrasi gugus -OH yang berangsur menghilang akibat proses ini (lingkaran hitam pada Gambar 5.7). Hal ini menyebabkan vibrasi hanya terpantau ikatan oksigen-logam dari Ti, Pb, dan Zr serta oksigen yang saling berikatan sehingga kristal PZT terbentuk.

### 5.3 Hasil Analisis Termogravimetri TGA-DSC dan Pengamatan Visual

Analisis termogravimetri digunakan untuk mengetahui proses perubahan fisika yang terjadi pada sampel selama mengalami pemanasan. Analisis berat fisik pada sampel diamati terhadap suhu pemanasan yang diberikan dengan menggunakan penimbangan secara digital tiap kenaikan suhu dengan prinsip gravimetri. Sedangkan aliran energi yang dibutuhkan pada saat sampel mengalami proses pemanasan yang diamati dengan prinsip kolorimetri. Kurva yang terdapat pada termogram TGA menunjukkan proses perubahan berat sampel akibat perlakuan terhadap pemanasan, sedangkan termogram DSC merupakan profil energi yang diserap atau yang diterima oleh sampel terhadap perlakuan termal.

Sampel yang digunakan untuk analisis TGA-DSC berupa sampel gel PZT yang disiapkan dengan memanaskan pada suhu  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  selama 30 menit. Pembuatan gel untuk proses analisis merupakan sebuah metode preparasi agar senyawa organik sampel tidak mengalami penguapan yang terlalu banyak sehingga menyebabkan proses perubahan fisik terlewat. Sampel dengan variasi 3:3 dipilih karena memiliki rasio asam asetat dan PEG-600 yang sama. Hasil analisis termal menggunakan TGA-DSC ditunjukkan pada Gambar 5.8 berikut.



**Gambar 5.8** Kurva Termogram TGA-DSC pada sol PZT 3:3.

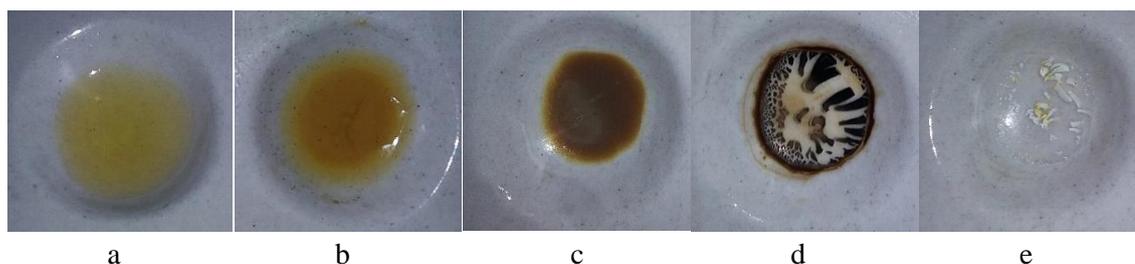
Kurva TGA pada analisis berat sampel terhadap pemanasan dihitung sebagai persentase kehilangan berat dengan membandingkan berat awal dan berat proses. Ini dimaksudkan untuk mempermudah pembacaan TGA termogram. Berat awal sampel pada gel PZT terdeteksi oleh instrumen TGA adalah 13,672 mg. Berat tersebut dianggap sebagai persentase dengan kehilangan berat 0% (belum terjadi kehilangan berat).

Kurva TGA menunjukkan kehilangan berat sampel yang terjadi berangsur lama pada setiap kenaikan suhu hingga mencapai 350°C. Setelah itu sampel PZT mengalami kehilangan berat yang banyak hingga mendekati suhu 430 °C. Kehilangan berat ini mencapai 85% yang mengindikasikan bahwa mulai terjadi pembentukan kristal PZT. Kehilangan berat ini disebabkan oleh dekomposisi ligan organik menjadi gas CO<sub>2</sub> (pirolisis) yang terjadi secara besar. Kehilangan berat juga terdeteksi sebesar 5% yang terjadi pada suhu 200 °C, penguapan senyawa organik ini diduga kuat berkaitan dengan pemutusan ikatan koordinasi ligan asetat dengan atom logam (berdasarkan analisis FTIR).

Pengamatan kurva DSC pada sampel dimulai dari rentang suhu ruang hingga suhu 800 °C. Rentang pertama terjadi pada suhu 25 °C hingga 180 °C. Daerah ini merupakan area penguapan molekul air maupun senyawa asam asetat yang tidak bereaksi. Selanjutnya teramati puncak eksotermis DSC pertama pada suhu 194 °C dengan nilai aliran panas (*heat flow*) 8,65 mW. Puncak ini muncul diduga kuat akibat pelepasan ligan asetat terhadap atom logam seperti yang teramati pada spektra FTIR. Akibat dari pelepasan ligan asetat ini, gel semakin banyak membentuk jaring polimer dalam rentang 220 – 380 °C sehingga gel menjadi semakin padat. Puncak eksotermis kedua terdeteksi pada suhu 428 °C yang memiliki nilai *heat flow* positif 14,51 mW. Pada daerah ini mulai terbentuknya proses pirolisis total senyawa organik yang berasal dari ligan yang berikatan dengan logam. Proses ini kemudian hanya menyisakan struktur kristal amorf  $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$ .

Kurva TGA pada area pemanasan 460 hingga 800 °C menampilkan kurva yang relatif linear. Hal ini berarti sudah tidak ditemukan perubahan masa yang dapat terdeteksi oleh perlakuan pemanasan, oleh karena itu tidak terjadi kembali penguapan senyawa pada sampel. Pengamatan terhadap kurva DSC pada area ini menunjukkan penurunan kurva ke arah endotermis yang disebabkan oleh kebutuhan energi dalam penataan kristal amorf ke struktur perovskite (Brooks et al., 1994).

Perubahan-perubahan fasa sol menjadi solid tersebut dapat diamati secara visual dengan cara memanaskan sampel pada suhu yang didapatkan dari puncak DSC-TGA. Pengamatan juga dilakukan pada suhu 100 dan 300 °C untuk memperkaya pengamatan dalam transisi sol-gel PZT. Perubahan-perubahan tersebut seperti yang disajikan pada Gambar 5.9 sebagai berikut.



**Gambar 5.9** Proses pematatan sol PZT 3:3 pada beberapa suhu DSC-TGA. Ket. suhu: a). 100°C, b). 200°C, c). 300°C, d). 430°C, e). 650°C.

Hasil pengamatan visual terhadap PZT dalam beberapa pemanasan di atas menunjukkan PZT mengalami proses perkembangan gel pada suhu 200 dan 300 °C (Gambar 5.9 b dan c). Fasa ini teramati berwarna lebih coklat dibandingkan dengan PZT pada pemanasan 100 °C (Gambar 5.9a) yang terlihat lebih encer dan transparan. Fasa padat teramati pada suhu 430 °C (Gambar 5.9d) yang mana terjadi dekomposisi senyawa organik yang ditunjukkan dengan warna hitam. Warna ini muncul akibat terjadi dekomposisi senyawa organik membentuk karbon. Padatan tersebut terbentuk oleh suhu anil 650 °C dengan warna padatan putih yang menunjukkan jenis kristal perovskite PZT (Gambar 5.9e). Hasil pada padatan PZT ini terlihat memiliki volume yang jauh sedikit dibandingkan dengan volume pada fase gel sebelumnya. Hal ini selaras dengan pengamatan TGA yang mengalami penyusutan berat hingga 85% seperti yang telah diuraikan di atas.

#### 5.4 Hasil Preparasi dan Perlakuan Plasma pada Substrat

Pembuatan lapisan tipis PZT dimulai dengan preparasi substrat silikon yang dipotong dengan dimensi 1x1 cm. Jenis silikon yang digunakan memiliki ketebalan 0,4mm dan memiliki orientasi bidang kristal (100). Silikon pada mulanya dibersihkan dengan menggunakan cairan pembersih RCA01. Fungsi dari pencucian menggunakan cairan ini adalah untuk membersihkan dari senyawa organik yang mungkin ada pada permukaan silikon. Larutan yang digunakan untuk pencucian

silikon adalah larutan yang baru dibuat dari pencampuran  $H_2O:NH_4H:H_2O_2$  dengan rasio 5:1:1. Ini bertujuan untuk mendapatkan reaktivitas larutan yang tinggi dalam proses pembersihan. Alasan dilakukan penggunaan larutan segera karena larutan RCA01 mudah terdekomposisi setelah beberapa waktu pada suhu ruang. Indikasi larutan pencuci RCA01 sudah siap digunakan adalah ketika larutan sudah tidak ditemukan lagi gelembung. Pencucian dilakukan pada permukaan aktif silikon dengan menghadapkannya ke atas kemudian mempertahankan suhu optimum larutan pada  $75\text{ }^\circ\text{C}$  agar senyawa organik terdekomposisi dalam larutan pencuci dengan baik. Suhu larutan harus di sekitar ini karena jika melebihi  $80\text{ }^\circ\text{C}$   $H_2O_2$  dapat mengalami dekomposisi sehingga larutan tidak lagi efektif digunakan. Gelembung terbentuk pada permukaan silikon yang menandakan proses reaksi penghilangan senyawa organik terjadi.

Silikon diangkat dari larutan pencuci RCA01 untuk dibasuh dengan air yang mengalir guna menghilangkan sisa larutan RCA01. Silikon yang basah dikeringkan terlebih dahulu dengan menggunakan semprotan udara bebas pada permukaan silikon. Silikon yang telah kering kemudian dicuci kembali dengan RCA02 guna membersihkan pengotor anorganik seperti ion logam atau debu yang mungkin terdapat pada permukaan silikon. Pencucian silikon dilakukan setelah gelembung yang terbentuk akibat reaksi pencampuran selesai. Pembuatan larutan ini dengan rasio perbandingan 6:1:1 dari air:HCl: $H_2O_2$ . Silikon dimasukkan ke dalam larutan dengan sisi aktif menghadap ke atas. Ini bertujuan agar kontak larutan dengan silikon lebih merata, karena pada saat dimasukkan silikon akan tenggelam ke dasar wadah. Gelembung terbentuk pada permukaan silikon yang menandakan larutan bereaksi pada pengotor pada permukaan. Setelah pencucian selesai silikon diangkat

dari wadah kemudian dibasuh dengan air mengalir untuk membersihkan sisa larutan RCA02. Silikon dikeringkan kembali dengan menggunakan tiupan udara pada permukaan aktifnya. Proses pembersihan dengan larutan RCA ini ditunjukkan pada Gambar 5.10 sebagai berikut.

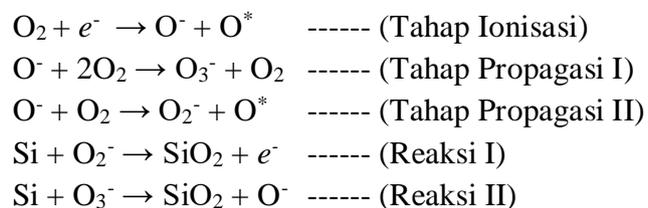


**Gambar 5.10** Proses Pencucian Silikon.

Ket. a). pada larutan RCA01 dan b). Pada larutan RCA02

Tahap berikutnya adalah memodifikasi silikon dengan menggunakan perlakuan plasma. Perlakuan ini dengan menggunakan plasma yang bertujuan untuk meningkatkan hidrofilisitas permukaan silikon terhadap PZT sehingga dapat menempel lebih baik pada permukaan silikon. Perlakuan ini dilakukan dengan menggunakan gas oksigen yang bertujuan untuk mereaksikan gugus oksigen dengan silikon agar terbentuk lapisan  $\text{SiO}_2$  yang lebih banyak. Reaksi yang terbentuk pada proses perlakuan plasma dijelaskan pada reaksi sebagai berikut :

(Moruzzi et al., 1982):

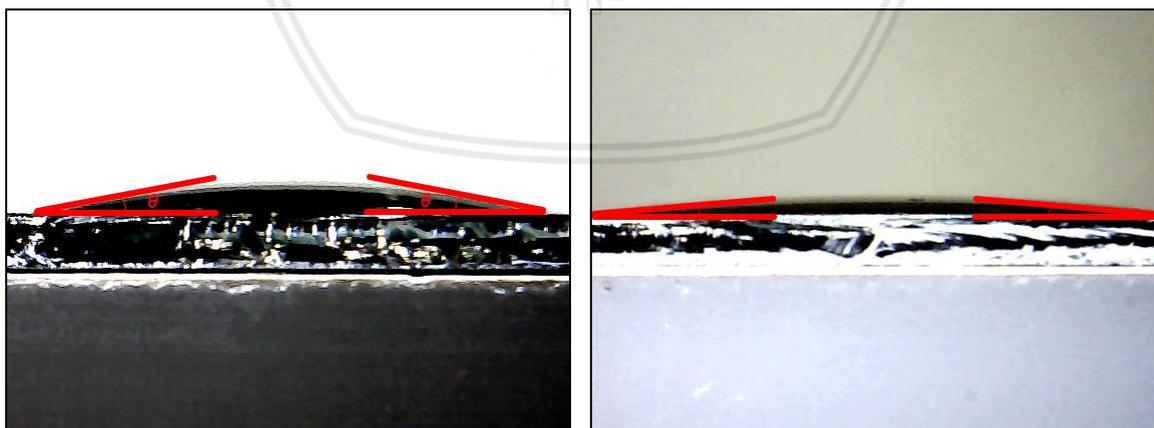


Pada tahap ionisasi, gas oksigen mengalami eksitasi karena pemberian energi elektron oleh RF (radio frekuensi) sehingga terjadi pembentukan dua spesi atom

oksigen yakni  $O^-$  dan  $O$  radikal. Spesi atom  $O^-$  bereaksi dengan dua molekul oksigen lain pada tahap propagasi, sehingga menyebabkan pembentukan spesi yang kedua  $O_3^-$  atau spesi  $O^-$  ini akan bereaksi dengan molekul oksigen sehingga membentuk  $O_2^-$ . Pembentukan  $O_2^-$  dan  $O_3^-$  akan menyebabkan terjadinya reaksi dengan silikon sehingga membentuk silikon oksida.

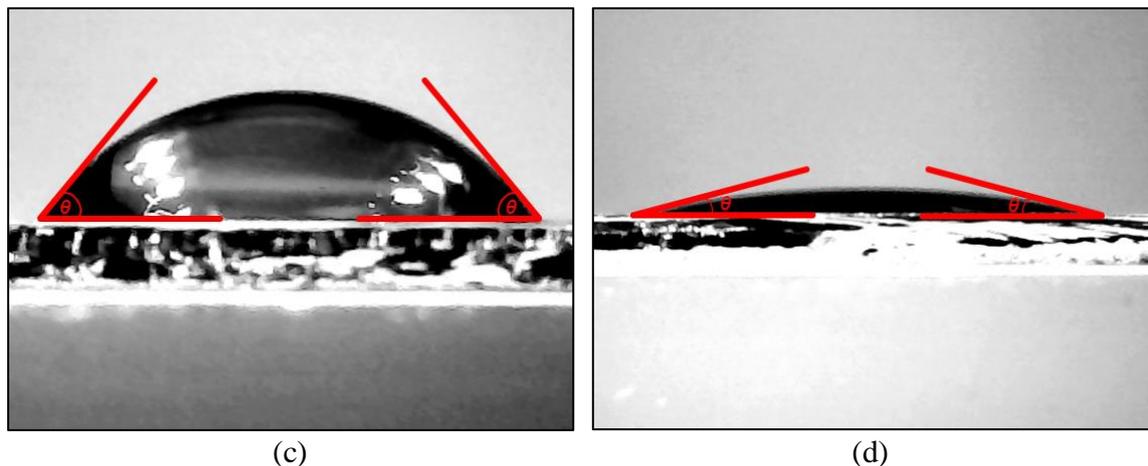
Pengamatan fisik terhadap peningkatan hidrofilitas pada substrat ini dapat diamati dengan pengujian sampel PZT terhadap silikon pasca perlakuan dan pra perlakuan plasma. Pengujian hidrofilisitas dilakukan dengan menggunakan alat *contact angle measurement*, untuk mengukur sudut cairan PZT yang berada pada permukaan silikon. Hasil pengamatan sudut kontak ditunjukkan pada Gambar 5.11.

Hasil pengamatan sudut kontak menunjukkan peningkatan hidrofilisitas secara signifikan yang ditandai dengan berkurangnya nilai sudut kontak cairan terhadap substrat. Nilai sudut kontak menjadi berkurang juga teramati pada pengujian menggunakan tetesan air. Nilai pengurangan sudut tersebut ditunjukkan pada tabel 5.2.



(a)

(b)



**Gambar 5.11** Hasil pengamatan sudut kontak dengan contact angle measurement. Ket. – Tetesan sol PZT pada silikon: a) praperlakuan plasma, b) pascaperlakuan plasma. – Tetesan air pada silikon: c) Praperlakuan, d) Pascaperlakuan.

**Tabel 5.1** Nilai hasil pengukuran sudut kontak pada substrat silikon

Nama Cairan	Nilai Sudut Kontak (°)						Penurunan (%)
	Praperlakuan			Pascaperlakuan			
	Sisi Kiri	Sisi Kanan	Rata - rata	Sisi Kiri	Sisi Kanan	Rata - rata	
Sol PZT 3:3	13,433	13,890	13,662	5,859	5,484	5,672	41,52
Air (aquades)	57,719	56,780	57,250	13,802	13,431	13,616	23,78

Data pada Tabel 5.2 diatas menunjukkan hasil penurunan sudut kontak pada silikon sebesar 41,52% untuk sol PZT 3:3 setelah silikon dilakukan perlakuan plasma oksigen. Hal ini menunjukkan terjadi hidrofilitas antara cairan terhadap permukaan silikon meningkat sehingga diharapkan sol PZT dapat terlapisi secara merata pada permukaan silikon. Pengamatan sudut kontak juga dilakukan terhadap sampel air, terdapat penurunan 23,78% terhadap silikon pasca perlakuan plasma oksigen yang juga mengindikasikan terjadi perubahan hidrofilitas permukaan silikon akibat perlakuan tersebut.

### 5.5 Pelapisan PZT pada Substrat dengan Teknik *Spin Coating*

Silikon ditempatkan pada posisi tengah dari holder yang bertujuan untuk membatu sol merata pada sisi terluar dari silikon akibat gerakan sentrifugal. Larutan

diteteskan diatas substrat tepat pada posisi tengah yang bertujuan agar sol berfluida diatas permukaan silikon sehingga diperoleh lapisan PZT yang merata. *Spin* pada mulanya dengan kecepatan rendah 500 rpm selama 10 detik. Prosedur ini bertujuan untuk mendapatkan penetesan secara dinamik (*dynamic dispense*). Penggunaan metode ini bertujuan agar cairan dapat menyebar merata pada substrat dan meminimalisasi cairan terbuang.

Kecepatan putar kemudian ditinggikan hingga mencapai 1500 rpm selama 60 detik. Proses ini bertujuan untuk menipiskan cairan pada substrat sehingga dapat menjangkau substrat secara merata. Setelah itu silikon yang terlapis dipanaskan pada suhu 300 °C dengan kecepatan pemanasan 1 °C/menit yang dimulai dari suhu ruang. Proses pemanasan ini bertujuan agar sol PZT yang terbentuk pada permukaan substrat cepat membentuk fasa gel. Apabila proses ini tidak dilakukan maka pelapisan selanjutnya kurang memberikan pengaruh terhadap ketebalan lapisan PZT. Hal ini disebabkan karena fasa sol yang telah melapisi permukaan silikon kembali terlarut oleh sol pada pelapisan berikutnya. Pelapisan serta pemanasan ini dilakukan sebanyak enam kali hingga menghabiskan volume total 300µL. Variasi kecepatan putar 2500 rpm kemudian dilakukan dengan metode yang sama. Variasi tersebut bertujuan untuk mengamati perbedaan persebaran PZT pada silikon di kecepatan yang lebih tinggi.

### **5.6 Aniling Lapisan PZT**

Proses aniling bertujuan untuk memadatkan gel yang telah terbentuk selama proses spin coating untuk menjadi fasa kristal. Aniling dilakukan dengan kecepatan laju pemanasan 10 °C/menit yang bertujuan untuk meminimalisasi keretakan pada fasa PZT akibat dari *thermal shock*. Laju pemanasan secara otomatis terkontrol oleh

pengaturan suhu pada tanur carbolite 5000. Penggunaan kecepatan suhu anil terlalu lambat dapat menyebabkan terbentuknya penguapan PbO pada fase kristalisasi. Oleh karenanya, terdapat dua faktor yang saling bersaing antara penguapan PbO dan pemadatan kristal.

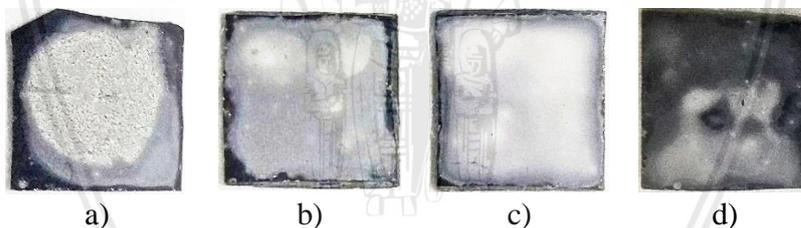
Pemilihan suhu dalam proses aniling ini didapatkan dari pengamatan TGA-DSC (pembahasan sebelumnya) yang menunjukkan area yang stabil terbentuk terhadap perubahan masa. Suhu anil yang digunakan yakni 650 dan 700 °C yang bertujuan untuk mengamati pembentukan kristal terhadap pengaruh suhu anil. Fase awal pembentukan PZT telah diawali dengan pemanasan hasil *coating* pada suhu 300 °C yang merupakan pembentukan polimer padat dengan logam (Pb, Zr, Ti). Tahap ini terjadi pelepasan senyawa organik non kompleks pada gel sehingga terjadi interaksi dengan permukaan silikon. Peningkatan suhu kemudian menyebabkan residu senyawa kompleks organometal mengalami tekanan kinetik termodinamika sehingga memaksa pembentukan halus klaster kristal mulai terbentuk yang mengikuti bentuk permukaan dasar pada substrat. Kehilangan ligan organo-metal akibat termodinamika memicu terjadi pergantian senyawanya sehingga atom oksigen masuk kedalam bakal kristal. Proses pemasukan atom O dari dalam proses ini menyebabkan atom logam mengalami pengorganisasian diri untuk membentuk orientasi kristal perovskite (110). Orientasi ini merupakan fasa kristal dengan struktur dasar kubus  $ABO_3$ . Kelebihan insersi atom O menyebabkan penyimpangan kristal tumbuh menjadi orientasi struktur piroklor (222). Fungsi penahanan suhu anil selama dua jam, antar klaster kristal yang halus mengalami penggabungan sehingga menyebabkan kristal mengalami peningkatan pertumbuhan.

## 5.7 Pengamatan Morfologi Lapisan Tipis

Pengamatan morfologi dilakukan dengan menggunakan foto secara langsung pada hasil pelapisan PZT di substrat yang kemudian dilakukan pengamatan menggunakan mikroskop optik. Awal pengamatan dilakukan pada PZT dengan variasi suhu pelarut kemudian untuk hasil lapisan yang bagus dilanjutkan variasi kecepatan pelapisan dan suhu anil.

### 5.7.1 Pengamatan Morfologi Lapisan Pada Variasi Penstabil

Pengamatan ini dilakukan terhadap hasil lapisan tipis PZT dengan variabel tetap yakni suhu anil pada  $650^{\circ}\text{C}$  dan kecepatan putar 1500 rpm. Pengaruh PEG terhadap pelarut diamati dengan membandingkan hasil pelapisan spin coating pada variasi pelarut yang berbanding dengan penstabil PEG600 yakni 1:5, 2:4, 3:3 dan 4:2. Hasil pengamatan tersebut ditunjukkan pada Gambar 5.12 sebagai berikut.



**Gambar 5.12** Hasil pelapisan coating pada perlakuan variasi pelarut. Ket. Rasio perbandingan asam asetat:PEG600: a). 1:5, b). 2:4, c). 3:3, d). 5:1.

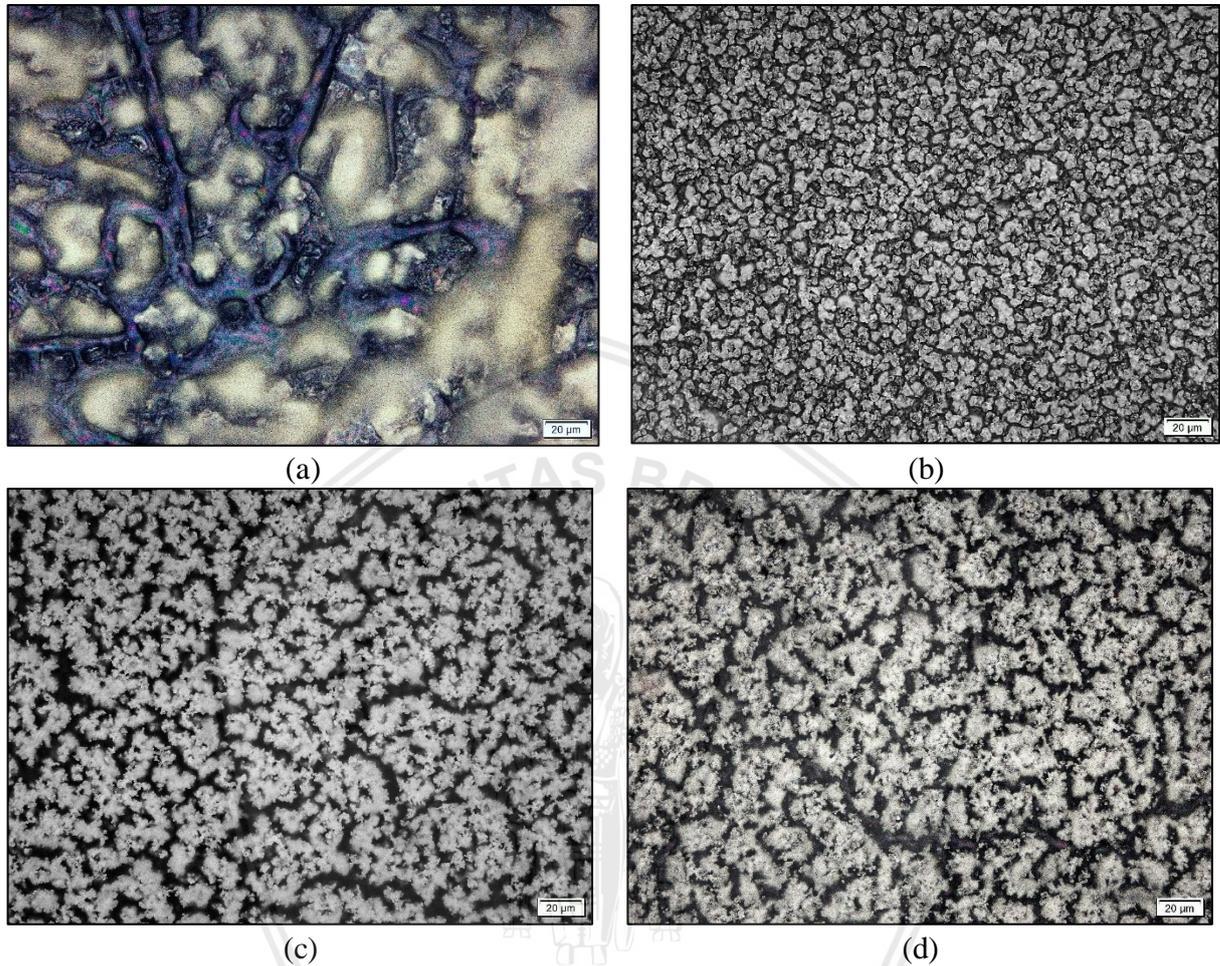
Hasil pelapisan pada variasi 1:5 dengan volume PEG600 lebih banyak menunjukkan lapisan yang terbentuk kurang merata dan kurang homogen dalam persebarannya. Hal ini disebabkan oleh ketidak mampuan sol PZT mencapai sisi terluar dari silikon sehingga terjadi penumpukan butiran pada sisi tengah pada substrat (Gambar 5.12a). Peristiwa ini terjadi akibat tertariknya sol PZT yang mengalami perambatan menuju ketengah diduga diakibatkan oleh viskositas sol yang tinggi dari penambahan PEG-600 yang banyak. Terdapat hanya sedikit

kekosongan lapisan PZT yang masih teramati di sisi terluar dari silikon pada variasi 2:4 di mana efek prekursor PEG yang masih mendominasi larutan (Gambar 5.12b).

Hal sebaliknya terdapat pada variasi 5:1 yang dalam solnya mengandung sedikit PEG dan dominasi pelarut asam asetat. Lapisan sol PZT hasil yang terbentuk terlihat cepat menyebar hingga sisi terluar dari substrat namun morfologi kristal yang terbentuk terlihat tidak mampu menutupi permukaan silikon secara baik (gambar 5.12d). Pelapisan variasi pelarut 3:3 terlihat lebih merata dan homogen dibandingkan lapisan yang lain. Ini teramati dengan lapisannya yang hampir menutupi permukaan silikon dan relatif mampu mencapai sisi terluar dari silikon (Gambar 5.12c). Proses penyebaran sol pada permukaan silikon yang berbeda ini diakibatkan oleh viskositas dari larutan yang semakin banyak rasio PEG600 maka sol semakin kental, namun akibat viskositas yang tinggi teramati persebaran sol tidak merata akibat efek migrasi klaster yang dominan.

Hasil pengamatan menggunakan mikroskop pada Gambar 5.13 di bawah dilakukan pada lapisan PZT hingga perbesaran mencapai 500x yang diambil pada sisi tengah substrat silikon. Hasil pengamatan mikroskop pada lapisan variasi pelarut 1:5 menunjukkan lapisan PZT dengan *grain* yang padat, akan tetapi terjadi keretakan lapisan yang cukup signifikan teramati (Gambar 5.13a). Hal ini berkebalikan dengan hasil pelapisan pada variasi pelarut 2:4 yang menunjukkan pertumbuhan *grain* yang lebih merata teramati mikroskop. *Grain* PZT pada variasi ini terlihat tumbuh agregasi namun masih ditemukan belum terjadi penyatuan *grain* kristal (Gambar 5.13b). Hal ini disebabkan oleh evolusi gel ke fasa padat yang berjalan terlalu cepat. Evolusi ini diduga akibat molaritas prekursor PZT terlalu rendah sehingga terjadi kejutan masa pada pertumbuhan kristal yang disebabkan

oleh penurunan masa PZT yang mendadak. Fakta ini sesuai dengan hasil pengamatan evolusi PZT pada analisis TGA.



**Gambar 5.13** Hasil Pengamatan morfologi PZT dengan Mikroskop Optik dengan Perbesaran 500x.

Ket. Variasi Konsentrasi: a). 1:5, b). 2:4, c). 3:3, d). 4:2. Gambar adalah hasil improvisasi *contrasting* untuk memperkuat citra gambar.

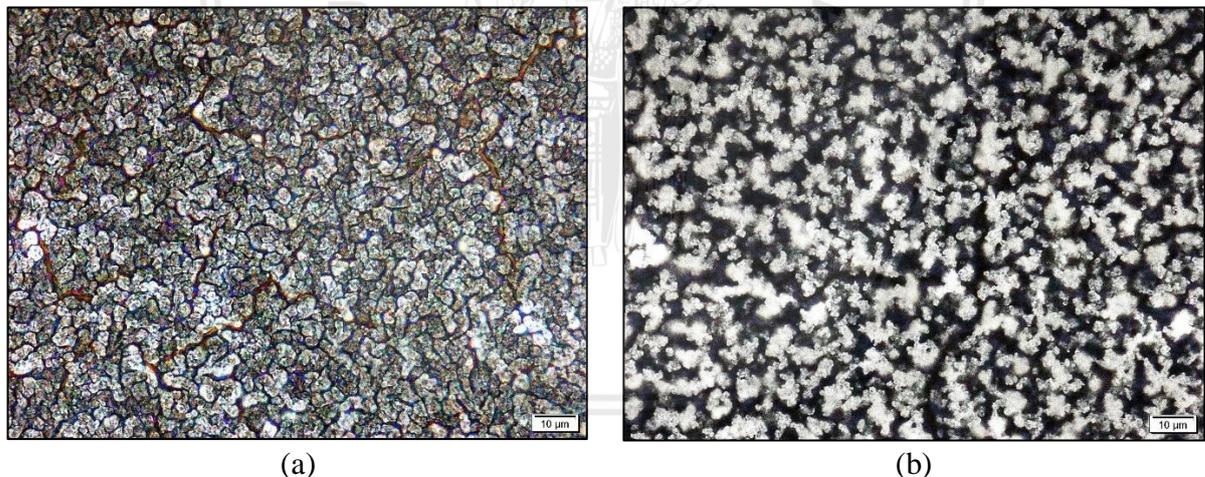
Keretakan tidak teramati pada lapisan hasil variasi 3:3 dan 4:2. Hasil pengamatan mikroskop optik hanya menunjukkan citra kristal PZT yang termati sebagai lembah-lembah sempit yang memisahkan antara pertumbuhan kristal pada permukaan silikon. Termati oleh mikroskop pertumbuhan kristal dengan bentuk rating butiran PZT yang saling tumbuh ke atas yang diduga berasal dari butiran-butiran halus PZT belum mengalami pembentukan agregat membentuk masa yang lebih padat.

### 5.7.2 Pengamatan Morfologi Lapisan pada Variasi Kecepatan Putar

Pengamatan ini dilakukan pada hasil pelapisan tipis PZT yang menggunakan variabel tetap yakni suhu anil  $650^{\circ}\text{C}$  dan variasi pelarut 2:4 serta 3:3. Hasil pelapisan pada kecepatan putar 2500 rpm menunjukkan lapisan yang terbentuk terlihat lebih tipis dibandingkan lapisan PZT pada kecepatan 1500 rpm dengan indikasi lapisan yang lebih transparan teramati oleh mata telanjang pada Gambar 5.14.



**Gambar 5.14** Hasil pelapisan pada kecepatan 2500 rpm dan suhu anil  $650^{\circ}\text{C}$ .  
Ket. PZT variasi pelarut : a) 2:4, b) 3:3.



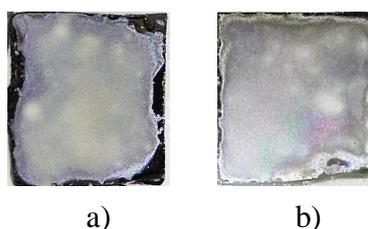
**Gambar 5.15** Hasil pengamatan menggunakan mikroskop optik perbesaran 1000x dengan kecepatan pelapisan 2500 rpm.  
Ket. PZT variasi pelarut: a). 2:3, b). 3:3. ket: gambar adalah hasil improvisasi *contrasting* untuk memperkuat citra gambar.

Pengamatan bentuk morfologi dari lapisan tipis kemudian diamati dengan menggunakan mikroskop optik untuk mengetahui pengaruh kecepatan putar terhadap lapisan tipis yang terbentuk pada orde ukuran morfologi mikrometer. Pengamatan mikroskop optik ditunjukkan pada Gambar 5.15. Hasil pengamatan

menunjukkan kristalisasi yang terbentuk pada variasi pelarut 2:4 menunjukkan hasil yang lebih padat dibandingkan dengan variasi pelarut 3:3. Hal ini teramati sebagai butiran-butiran yang beraglomerasi tersusun padat pada lapisan tipis yang terbentuk. Lain halnya yang terlihat pada variasi pelarut 3:3, foto biasa (Gambar 5.16b) menunjukkan hanya terdapat sedikit area pada sisi terluar dari silikon yang tidak terkaver oleh lapisan PZT akibat gaya adhesi sol terhadap silikon yang lebih dominan. Pada kecepatan 2500 rpm ini terdapat sedikit keretakan mikro pada lapisan tipis PZT yang diduga akibat waktu pemanasan anil berlebih yang teramati pada variasi 2:4 (Gambar 5.15a). Lebih dari itu, jika pengamatan dibandingkan dengan lapisan tipis pada variasi 3:3 maka lapisan PZT pada variasi 2:4 terlihat homogen dan lebih padat.

### 5.7.3 Pengamatan Morfologi Lapisan pada Variasi Suhu Pemanasan

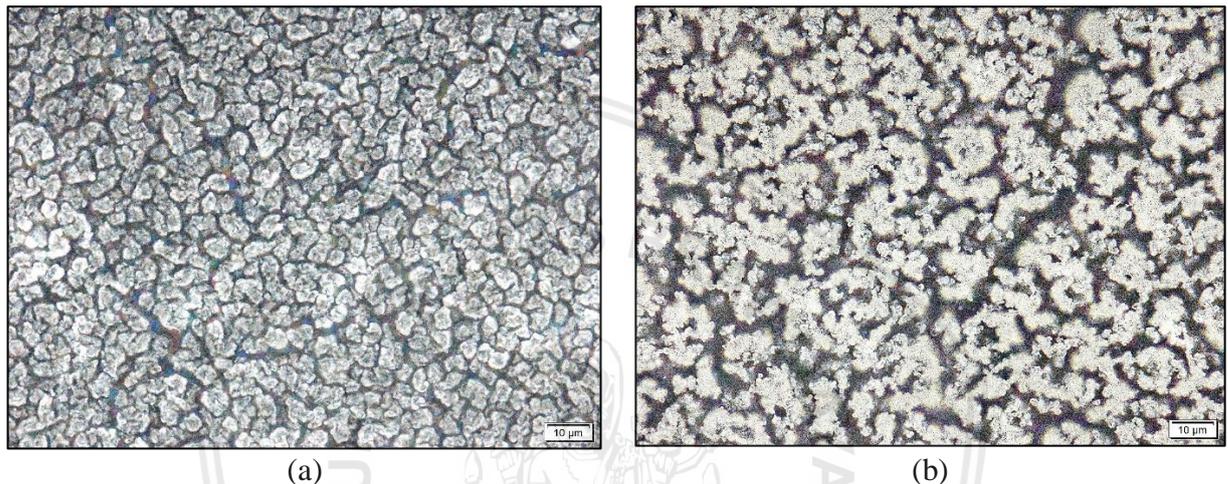
Variasi suhu dilakukan untuk mengamati pengaruh termal terhadap bentuk morfologi kristal yang dihasilkan pada permukaan pelapisan PZT. Pengamatan dilakukan kembali terhadap sampel dengan variasi 2:4 dan 3:3 karena hasil pengamatan pada permukaannya dinilai lebih merata dibandingkan pada variasi pelarut lain (Gambar 5.12). Lapisan tipis PZT dideposisi pada permukaan silikon dengan kecepatan pelapisan 2500 rpm. Penganilan dilakukan pada sampel lapisan tersebut dengan menganihnya pada suhu 700°C selama dua jam.



**Gambar 5.16** Hasil penganilan lapisan tipis PZT pelapisan kecepatan putar 2500 rpm pada suhu 700°C.

Ket. PZT pada variasi : a) PZT 2:4, b). PZT 3:3.

Hasil pelapisan yang terlihat pada Gambar 5.16 menunjukkan lapisan tipis yang hampir tidak ditemukan perbedaan, akan tetapi masih terlihat pada sisi terluar dari lapisan silikon masih belum terlapis secara keseluruhan pada variasi 2:4 (gambar 5.16b). Observasi kemudian dilakukan menggunakan mikroskop optik pada perbesaran 1000x yang ditunjukkan pada Gambar 5.17 berikut.



**Gambar 5.17** Hasil pengamatan menggunakan mikroskop optik perbesaran 1000x pada suhu penganilan 700°C dan kecepatan pelapisan 2500 rpm. Ket. Rasio pelarut: a). 2:3, b). 3:3. ket: gambar adalah hasil improvisasi *contrasting* untuk memperkuat citra gambar.

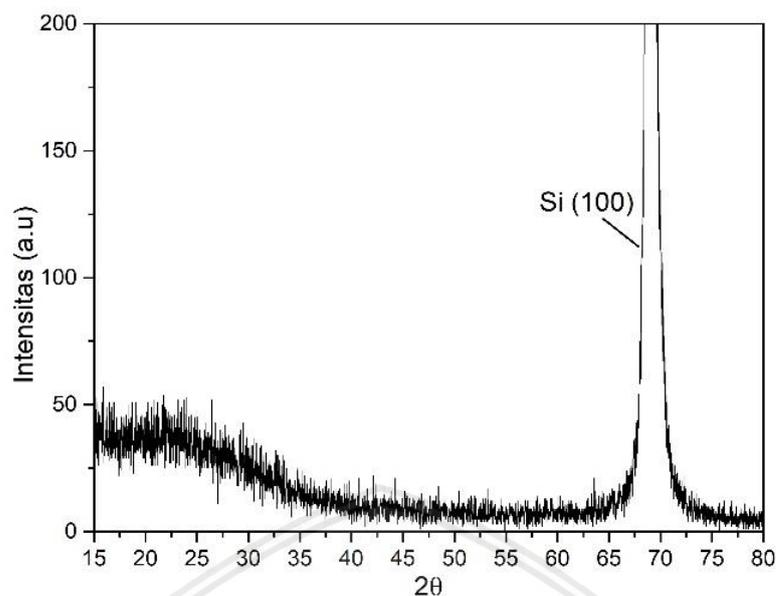
Hasil pengamatan terhadap mikroskop optik menunjukkan pertumbuhan morfologi kristal yang semakin membesar terjadi pada suhu anil 700°C. Teramati pada hasil pelapisan PZT 2:4 terdapat proses aglomerasi kristal yang membentuk satuan agregat yang menjadi semakin besar terlihat dibandingkan dengan morfologi kristal pada pelapisan PZT 2:4 penganilan 650°C (Gambar 5.15a) dengan kecepatan coating yang sama. Hal ini disebabkan oleh keberadaan kontrol termodinamika sehingga energi kinetik pada kristal semakin membesar yang kemudian meningkatkan pertumbuhan butiran menjadi lebih padat (*dense*). peristiwa ini terlihat dengan pembentukan leher butiran grain yang semakin besar terjadi akibat penggabungan (*coalescence*) oleh proses aniling.

Kontrol termodinamika ini juga terjadi pada hasil pelapisan tipis PZT pada variasi pelarut 3:3 yang menunjukkan semakin membentuk butiran yang besar pada hasil penganilan pada suhu 700°C. Dapat disimpulkan dari pengamatan ini bahwa bertambahnya suhu anil menyebabkan pertumbuhan pembentukan kristal semakin besar dan padat.

### **5.8 Hasil Karakterisasi Lapis Tipis PZT dengan XRD**

Karakterisasi lapisan tipis timbal zirkonat titanat dilakukan dengan menggunakan pengukuran terhadap sudut  $2\theta$  yang dipindai dari 10-80°. Nilai sudut ini merupakan posisi bidang kristal pada sudut bragg dan intensitas tersebut menunjukkan kuantitas sinyal sinar-X yang terdeteksi terhadap pantulan sisi bidang kristal dalam orientasi bidang yang sama. Difraksi lapisan tipis ini dilakukan dengan membandingkan antar hasil sol yang dihasilkan dengan menggunakan perbandingan variasi pelarut-penstabil 1:5, 2:4, 3:3, dan 4:2 yang dilanjutkan membandingkan dengan standar JCPDS PZT 014-0534.

Karakterisasi awal dilakukan terhadap sampel uji yang dilapisi pada silikon tanpa perlakuan plasma oksigen. Karakterisasi XRD dilakukan terhadap silikon yang dibersihkan secara umum pada pelapisan dengan PZT 3:3. Hasil karakterisasi kristal ditunjukkan pada gambar 5.18 sebagai berikut.

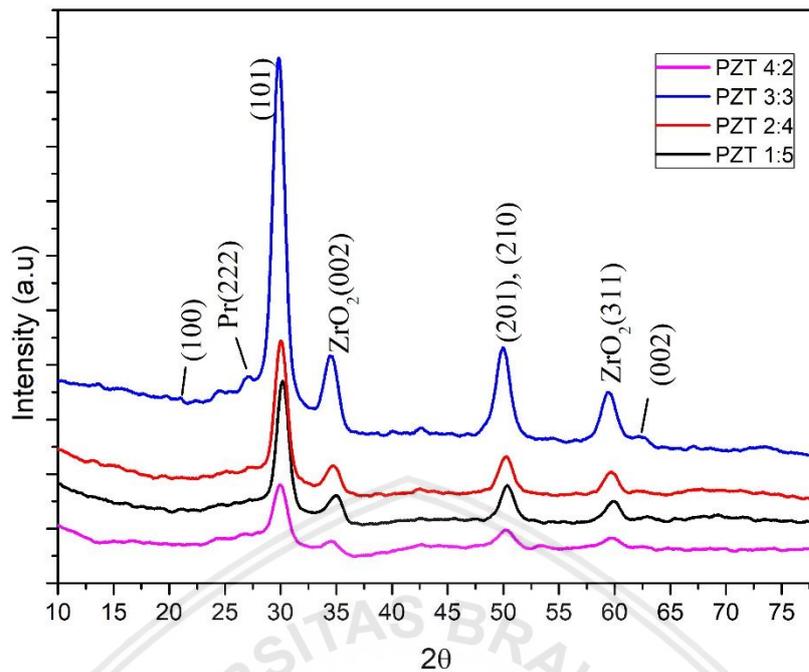


**Gambar 5.18** Hasil karakterisasi pelapisan PZT 3:3 pada substrat silikon tanpa perlakuan plasma oksigen.

Hasil karakterisasi XRD pada gambar 5.18 diatas tidak menampilkan puncak dari bidang PZT selain hanya terdapat puncak silikon pada indeks miller (100). Tidak teramati puncak ini pada hasil pelapisan PZT 3:3 tanpa perlakuan plasma diakibatkan oleh sol PZT yang tidak mengalami adhesi dengan substrat silikon sehingga tidak terbentuk kristal selama proses anil. Katakterisasi selanjutnya dilakukan pada lapisan tipis PZT yang dilapiskan terhadap silikon yang telah dilakukan perlakuan plasma oksigen.

### **5.8.1 Pengaruh Variasi Konsentrasi Pelarut-PEG Terhadap Stuktur Lapisan Tipis**

Hasil pengamatan struktur kristal pada difraktogram lapisan tipis PZT diperoleh dengan membandingkan hasil pelapisan berdasarkan variasi penambahan pelarut. Variasi konsentrasi yang digunakan dalam pengamatan ini menggunakan perbandingan 1:5, 2:4, 3:3 dan 4:2 dengan kecepatan pelapisan 1500 rpm dan suhu anil 650°C. Hasil karaterisasi XRD ditampilkan pada Gambar 5.19 berikut.



**Gambar 5.19** Difraktogram PZT pada Variasi Pelarut-Penstabil.

Difraktogram diatas menunjukkan kesesuaian relatif terhadap standar JCPDS 33-784 PZT pada struktur kristal perovskite. Kesemua pengamatan menunjukkan terdapat *plane* hkl (101) berintensitas tertinggi yang ditemukan dalam difraktogram. Puncak difraksi untuk PZT perovskite juga teramati pada puncak (100), (201), (210) dan (002), yang representasikan bahwa kristal yang terbentuk merupakan polikristalin. Hasil pengamatan juga menunjukkan terdapat struktur lain dalam lapisan tipis PZT yang terdeteksi sebagai piroklor (222). Struktur piroklor diketahui sebagai struktur penyimpangan perovskite  $ABO_3$  dengan rumus struktur menjadi  $A_2B_2O_7$  (Rastogi et al., 2002). Terdeteksinya struktur kristal tersebut akibat masih terdapat banyak atom oksigen yang tertaut dalam senyawa dalam lapisan PZT yang dihasilkan oleh hasil pirolisis pada suhu anil yang kurang sempurna.

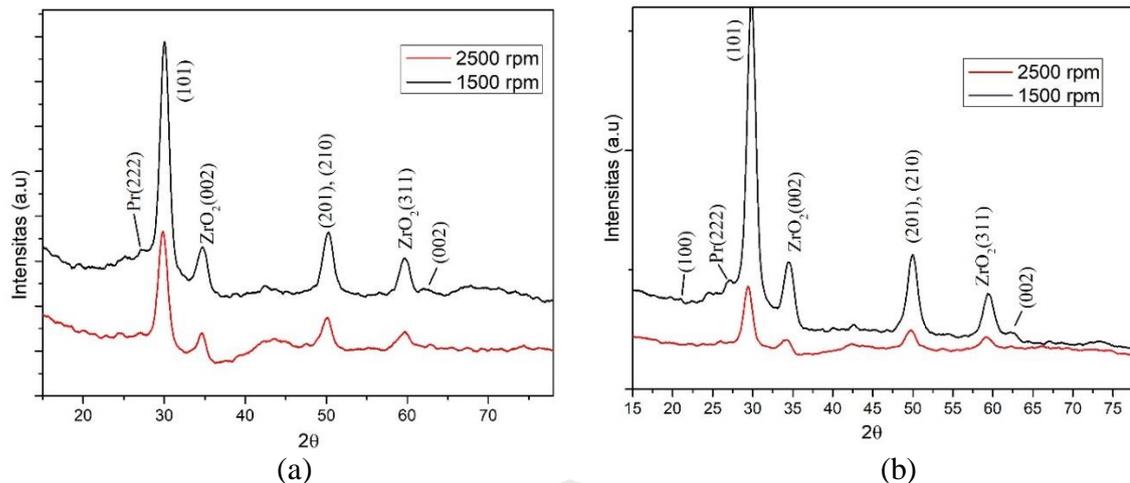
Orientasi bidang lain muncul dengan indeks Miller (002) yang terdapat pada sebelah kanan dari puncak perovskite (101). Puncak ini merupakan orientasi kristal yang berasal dari  $ZrO_2$ . Terdapat juga indeks Miller  $ZrO_2$  yang juga muncul dengan

orientasi kristalnya (311). Senyawa zirkonium ini muncul diduga akibat pembentukan transisi kristal yang masih berada pada metastable piroklor dengan proses yang belum selesai sempurna untuk menuju pembentukan perovskite.

Pengamatan pada hasil pelapisan tipis PZT di atas jika dibandingkan dengan hasil karakterisasi lapisan pada variasi pelarut asam asetat-PEG600, tidak menunjukkan perbedaan puncak yang signifikan dalam hasil orientasi kristalnya. Namun, perbedaan terlihat jelas pada intensitas difraktogram pada masing-masing puncak. Rasio PEG-600 dalam sol yang semakin menurun terhadap asam asetat sampai pada rasio 3:3, menyebabkan terbentuknya kenaikan intensitas puncak difraksi. Akan tetapi dengan penurunan PEG-600 yang diikuti dengan dominasi asam asetat pada variasi 4:2 maka intensitas PZT menurun secara drastis dibandingkan pada variasi 1:5. Hal tersebut memiliki kaitan dengan hasil pengamatan persebaran lapisan tipis hasil anil. Lapisan tipis PZT 1:5 yang dihasilkan terlihat kurang menyebar pada substrat, sedangkan bentuk lapisan PZT 4:2 terlihat lebih sedikit pada seperti pada Gambar 5.12a. Lapisan PZT yang lebih tipis menyebabkan intensitas pada puncak difraktogram semakin turun sehingga puncak yang terdeteksi menjadi lebih sedikit (Naat, 2014).

### **5.8.2 Pengaruh Variasi Kecepatan Putar Terhadap Stuktur Lapisan Tipis**

Pengamatan ini dilakukan pada sol PZT variasi 3:3 dengan melapiskannya pada substrat silikon dengan kecepatan putar 1500 dan 2500 rpm. Tujuan pengamatan ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh hasil kristal oleh ketebalan PZT. Hasil difraktogram variasi ini ditunjukkan pada Gambar 5.20 berikut.



**Gambar 5.20** Difraktogram PZT pada Variasi Kecepatan Putar.

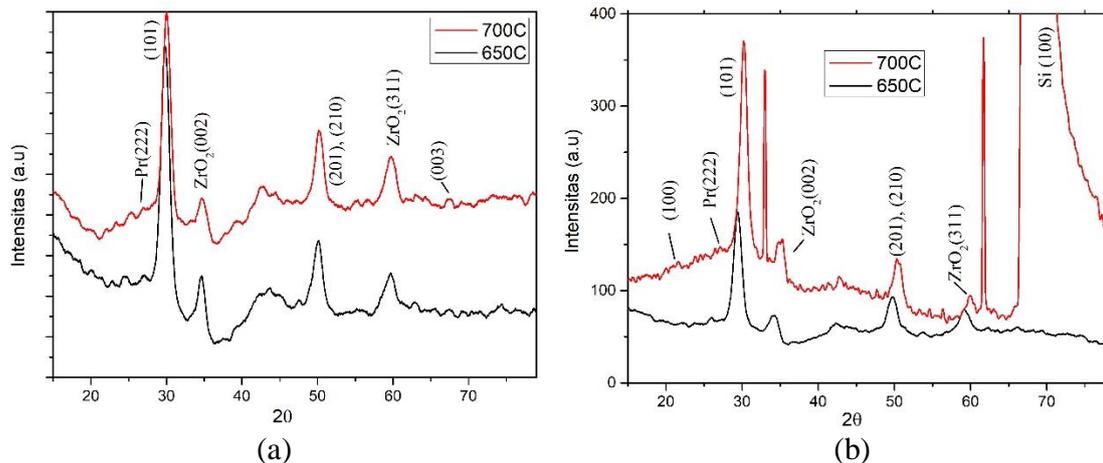
Ket: a) PZT 2:4, b) PZT 3:3

Hasil variasi putar diatas dilakukan dengan membandingkan variasi pelarut-PEG600 untuk rasio 2:4 dan 3:3 terhadap kecepatan variasi 1500 dan 2500 rpm. Gambar diatas tidak menunjukkan perubahan yang signifikan terhadap perlakuan percepatan pemutaran pada proses pelapisan tipis. Pengaruh yang terjadi akibat kecepatan putar dapat teramati dengan intensitas yang lebih rendah. Hal ini menunjukkan bahwa lapisan yang terbentuk adalah berdimensi tipis. Difraktogram diatas PZT 3:3 tidak menunjukkan terdapatnya puncak silikon (100) yang termati pada  $2\theta = 70^\circ$  yang mengisyaratkan bahwa pelapisan PZT tersebut dapat menutupi silikon walaupun memiliki ketebalan yang lebih tipis yakni pada kecepatan putar 2500 rpm.

### 5.8.3 Pengaruh Variasi Suhu Anil Terhadap Stuktur Lapisan Tipis

Variasi dilanjutkan dengan menaikkan suhu anil dari  $650^\circ\text{C}$  menjadi  $700^\circ\text{C}$  untuk mengamati perubahan orientasi yang dapat terjadi. Pengamatan dilakukan terhadap hasil lapisan tipis variasi pelarut 2:4 dan 3:3 pada kecepatan putar 2500 rpm.





**Gambar 5.21** Difraktogram PZT pada variasi suhu anil.

Ket: a) PZT 2:4, b) PZT 3:3

Hasil difraktogram menunjukkan pengaruh suhu sintering terhadap hasil kristalisasi yang teramati di intensitasnya (101) pada PZT 3:3. Puncak ini menunjukkan secara kualitatif terdapat kenaikan kristalisasi akibat kinetika kristal menjadi meningkat. Teramati oleh instrument XRD terdapat puncak silikon (100) yang sangat tinggi terdeteksi pada PZT 3:3 dengan suhu pemanilan 700°C. Hal ini terjadi diduga akibat pertumbuhan kristal PZT yang tidak padat (*dense*) pada permukaan substrat. Pertumbuhan ini teramati sebagai aglomerat yang tumbuh ke arah aksial dan tidak saling bergabung sehingga terdapat celah antara aglomerat yang menyebabkan permukaan silikon (100) terbaca oleh XRD. Pertumbuhan grain kristal ini seperti yang teramati pada pengamatan morfologi sebelumnya.

Lebih jauh, pengamatan pada lapisan tipis PZT 2:4 tidak menunjukkan terjadi perubahan yang signifikan akibat perlakuan suhu anil 700°C. Perubahan hanya sedikit teramati pada puncak sekitar 45° yang merupakan daerah struktur kristal PZT tetragonal atau rhombohedral. Pengamatan intensitas XRD pada puncak (101) terlihat sama yang mengindikasikan bahwa penambahan suhu anil menjadi 700°C sedikit memberikan efek terhadap pertumbuhan kristal.

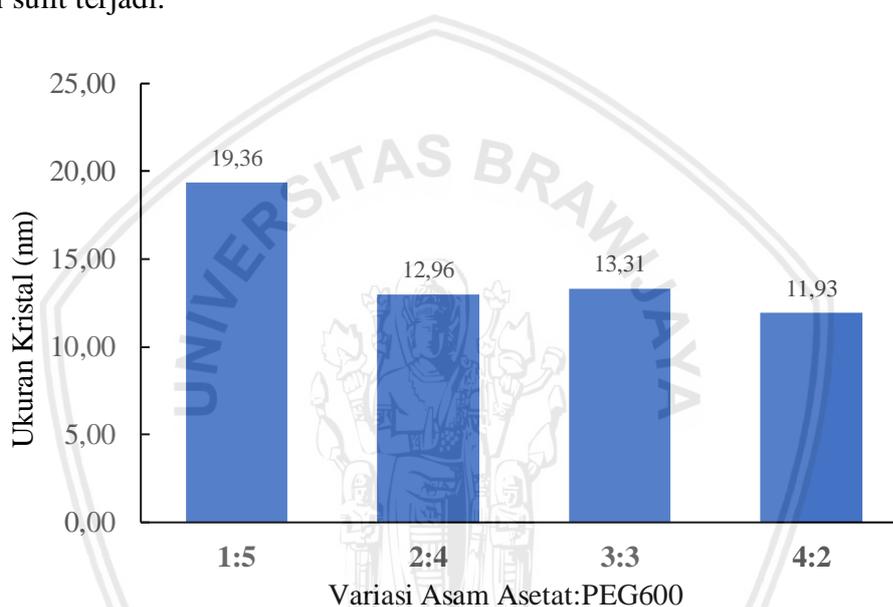
## 5.9 Pengaruh Variasi PEG, Kecepatan Putar dan Suhu Anil Terhadap Kritisitas PZT

Puncak-puncak pada sudut  $2\theta$  difraksi kemudian digunakan untuk menghitung ukuran kristal. Pengukuran ini dengan cara memasukan panjang gelombang sinar-X yang digunakan, sudut insiden  $2\theta$ , intensitas dan FWHM kedalam persamaan Scherrer termodifikasi. Penggunaan metode perhitungan Scherrer termodifikasi ini adalah untuk memvalidasi ukuran kristal pada tiap orientasi kristal supaya nilai ukuran kristal yang terukur mendekati asli.

Perhitungan dengan Scherrer termodifikasi ini dengan membandingkan nilai intersep =  $\ln(K\lambda)/D$  yang berasal dari grafik linear antara  $\ln 1/\cos \theta$  terhadap  $\ln \beta$  FWHM dalam bentuk radian. Nilai K merupakan konstanta Scherrer = 0,89. Nilai FWHM berbanding terbalik dengan ukuran kristal yang dihasilkan yang merupakan nilai lebar puncak pada separuh tinggi puncak. Semakin besar nilai FWHM maka ukuran kristal menjadi semakin kecil begitu pula sebaliknya. Hasil perhitungan ukuran kristal terhadap variasi pelarut, kecepatan putar dan suhu anil ditunjukkan pada kurva-kurva dibawah.

Hasil pelapisan PZT pada substrat dalam variasi pelarut:penstabil 1:5, 2:4, 3:3 dan 4:2 teramati pada diagram batang Gambar 5.22. Diagram tersebut menunjukkan hasil pengukuran kristal yang terbentuk pada orde nanometer. Ukuran kristal terbesar terdapat pada pelapisan tipis dengan variasi pelarut 1:5 yaitu sebesar 19,36 nm, sedangkan ukuran terendah terdapat pada pelapisan dengan variasi pelarut 4:2 yaitu 11,93 nm. Puncak PZT 1:5 menunjukkan nilai tertinggi yang diduga akibat dari tertariknya lapisan sol ketengah pada saat proses pemanasan sehingga terjadi proses nukleasi kristal terbesar terbentuk pada bagian tengah. Proses tersebut

diakibatkan oleh bergabungnya klaster PZT yang mengalami migrasi pada lapisan substrat pada saat terjadi proses nukleasi. Berbeda dengan variasi 4:2 yang konsentrasi solnya mengandung PEG terendah, ukuran kristal terhitung lebih kecil dibandingkan dengan variasi yang lain yakni 11,93 nm. Hal ini diduga akibat efek viskositas cairan yang rendah sehingga proses nukleasi kristal PZT terjadi kekurangan masa yang kemudian menyebabkan proses penggabungan leher (*neck*) butiran sulit terjadi.



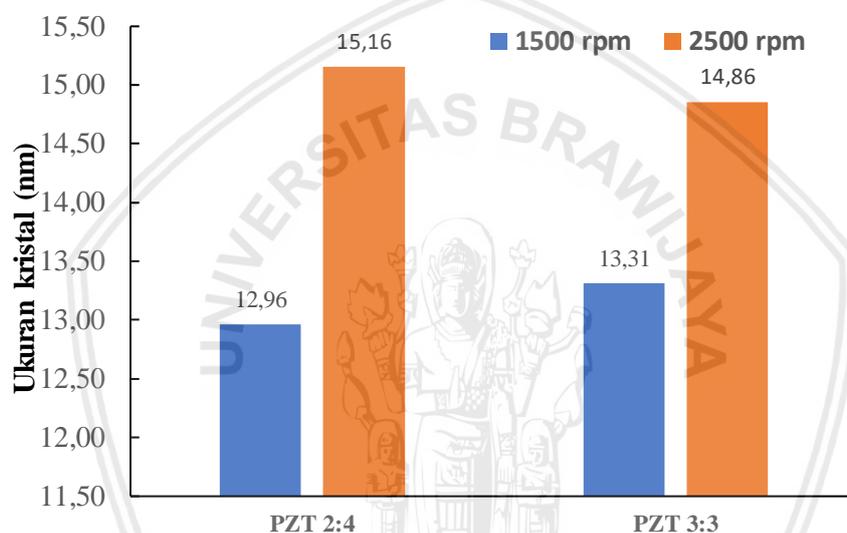
**Gambar 5.22** Kurva pengaruh variasi pelarut terhadap ukuran kristal yang terbentuk pada lapisan tipis.

Ket: kecepatan putar pelapisan 1500 rpm dan suhu anil 700°C.

Hasil pengukuran kristal terhadap variasi konsentrasi pelarut:PEG tersebut kemudian diobservasi dengan variasi pelapisan yang lebih tinggi yakni pada kecepatan putar pelapisan 2500 rpm. Penambahan variasi ini dilakukan terhadap hasil pengamatan morfologi pelapisan PZT terbaik yaitu pada variasi pelarut:PEG 2:4 dan 3:3. Hasil pengukuran kristal tersebut ditunjukkan pada Gambar 5.23.

Hasil perhitungan menggunakan metode Scherrer termodifikasi seperti pada diagram Gambar 5.23 menunjukkan hasil kristalinitas pelapisan terhadap variasi

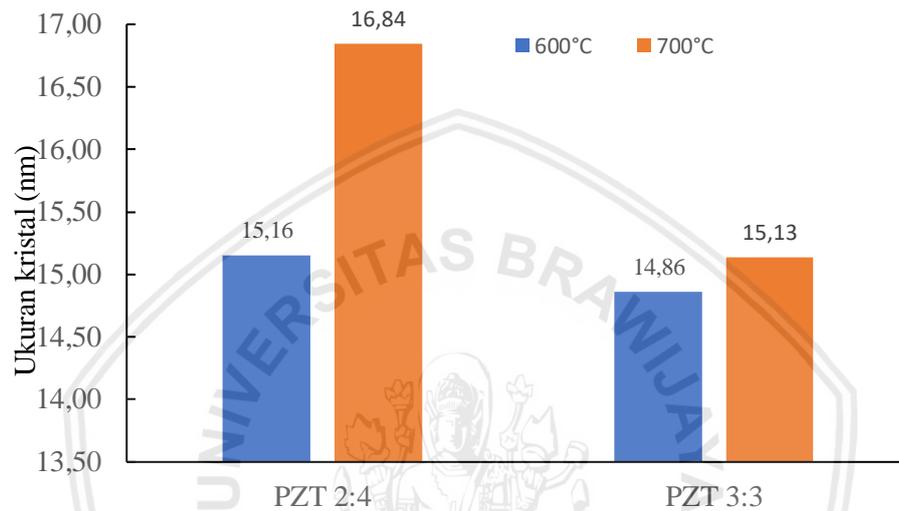
kecepatan putar yang berbeda. Diagram tersebut menunjukkan hasil ukuran kristal yang meningkat akibat perlakuan kecepatan putar yang lebih tinggi. Hal ini disebabkan oleh ketebalan lapisan PZT yang berkurang sehingga kalor kristalisasi yang dibutuhkan lebih sedikit. Kristalinitas pada pelapisan PZT 2:4 dengan perlakuan kecepatan putar 1500 rpm pada substrat mencapai 15,16 nm dari lapisan sebelumnya 12,96 nm pada kecepatan putar 1500 rpm. Sedangkan pada lapisan PZT 3:3 terdapat kenaikan dari 13,31 menjadi 14,86 nm.



**Gambar 5.23** Kurva pengaruh variasi kecepatan putar terhadap ukuran kristal yang terbentuk pada lapisan tipis.  
Ket: suhu pemanasan 650°C.

Dugaan terjadinya kontrol termodinamika ini teramati pada lapisan tipis yang diberikan perlakuan kontrol suhu yang lebih tinggi. Perlakuan ini dilakukan terhadap lapisan PZT yang dilapiskan pada kecepatan putar 2500 rpm untuk sampel PZT variasi 2:4 dan 3:3. Pengaruh variasi suhu tersebut teramati pada ukuran kristal yang disajikan pada Gambar 5.24. Suhu yang tinggi 700°C memengaruhi ukuran kristal yang terbentuk, ditunjukkan pada variasi PZT 2:4 yakni mengalami kenaikan dari 15,16 nm menjadi 16,84 nm. Akibat kenaikan ini, *grain* kristal teramati pada Gambar 5.17a memiliki morfologi yang lebih besar dibandingkan pada pemanasan

suhu 650°C (Gambar 5.15a). Fenomena tersebut juga terjadi pada pelapisan PZT 3:3, ukuran kristal menunjukkan nilai yang meningkat menjadi 15,13 nm. Efek pertumbuhan ini diakibatkan *driving force* suhu anil yang terpantau sebagai proses evolusi butiran yang semakin menyatu pada pengamatan morfologi lapisan menggunakan mikroskop pada Gambar 5.17a.



**Gambar 5.24** Kurva pengaruh variasi suhu anil terhadap ukuran kristal yang terbentuk pada lapisan tipis.  
Ket: kecepatan putar pelapisan 2500 rpm.

## BAB VI

### PENUTUP

#### 6.1 Kesimpulan

Sintesis menggunakan prekursor yang berasal zirkonium nitrat berhasil dilakukan pada suhu refluks akhir prekursor yang rendah 60°C yaitu variasi 1:5, 2:4, 3:3 dan 4:2. Efek penambahan PEG-600 menyebabkan cairan sol stabil tanpa terjadi presipitasi atau suspensi pada variasi 1:5, 2:4, 3:3, dan 4:2 sebaliknya kekurangan PEG600 menyebabkan sol mengalami presipitasi pada variasi 5:1.

Hasil pengamatan lapisan tipis terhadap variasi konsentrasi menunjukkan hasil terbaik pada pelapisan PZT 2:4 yang menunjukkan morfologi lebih padat dan tanpa ada keretakan. Kecepatan putar lebih tinggi 2500 rpm menyebabkan lapisan PZT menjadi lebih tipis, struktur lapisan yang lebih padat dan ukuran kristal meningkat yang terjadi pada rasio pelarut 2:4. Suhu anil yang lebih tinggi 700°C memengaruhi ukuran morfologi *grain* PZT menjadi besar yang juga teramati perubahan ukuran kristal pada PZT 2:4.

#### 6.2 Saran

Perlu dilakukan pengamatan menggunakan mikroskop elektron (SEM) untuk mengetahui bentuk *grain* PZT secara lateral dan *cross section* lapisan tipis. Perlu ditingkatkan teknik pelapisan yang lebih baik agar mendapatkan hasil lapisan merata dan homogen hingga menutupi semua permukaan silikon.

**DAFTAR PUSTAKA**

- Andintya, N., 2015. Pengaruh Waktu Anil Terhadap Penumbuhan Lapisan Tipis (Pb(ZrxTi1-x)O3) Dengan Metode Spin Coating. Universitas Brawijaya.
- Barsoum, M.W., 2003. Fundamentals Of Ceramics. Vasa. Drexel University, USA: IOP Publishing Ltd.
- Brooks, K.G., et al., 1994. Orientation Of Rapid Thermally Annealed Lead-Zirconate-Titanate Thin-Films On (111) Pt Substrates. Journal Of Materials Research, 9(10), pp.2540–2553.
- C. Caro, P. M. Castillo, R. Klippstein, D. Pozo, A.P.Z., 2010. Silver Nanoparticles. Nanotechnology and Nanomaterials. India: In-Teh.
- C. Jeffrey, B., and George W., S., 1990. Sol-Gel Science The Physics And Chemistry Of Sol-Gel Processing. Academic Press Inc, San Diego New York: Academic Press limited.
- Czanderna, A.W., and Lu, C., 1984. Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalances. Methods and Phenomena, Denver, USA: Isevier Science Publishers B.V.
- D. Juul, J., 2001. Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition). USA: Elsevier Science Ltd.
- Damjanovic, D., 1998. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. Reports on Progress in Physics, 61(9), pp.1267–1324.
- Danks, A.E., Hall, S.R., and Schnepf, Z., 2016. The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. Mater. Horiz., 3(2), pp.91–112.
- De-Qing, Z., et al., 2007. Synthesis and mechanism research of an ethylene glycol-

- based sol-gel method for preparing PZT nanopowders. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 41(2), pp.157–161.
- Doeuff, S., Henry, M., Sanchez, C., and Livage, J., 1987. Hydrolysis of titanium alkoxides: Modification of the molecular precursor by acetic acid. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 89(1–2), pp.206–216.
- Fathoni, I., 2013. Studi Pengaruh Temperatur Annealing terhadap Penumbuhan Kristal Timbal Zirkonat Titanat  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  yang Disintesis dengan Metode Sol Gel. Universitas Brawijaya.
- Febie Angelia, P., Malik Anjelh, B., Mashuri, and Triwikantoro, D., 2011. Sintesis Nanopartikel  $Fe_3O_4$  Dengan Template PEG1000 dan Karakterisasi Sifat Magnetiknya. *Material dan Energi Indonesia*, 01(01), pp.1–6.
- Fruth, V., et al., 2010. Perovskite type nanopowders and thin films obtained by chemical methods. *Processing and Application of Ceramics*, 4(3), pp.167–182.
- Fultz, B., and Howe, J.M., 2008. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Ganguli, D., and Chatterjee, M., 1997. *Ceramic Powder Preparation: A Handbook*. India: Springer Science + Business Media, LLC.
- German, R. ~M., 1996. *Sintering Theory and Practice. Solar-Terrestrial Physics (Solnechno-zemnaya fizika)*.
- Ghasemifard, M., Daneshvar, M., and Ghamari, M., 2013. The Effects of Annealing Process on Dielectric and Piezoelectric Properties of BMT-Base Lead-Free Ceramics. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 03(03), pp.100–107.
- Guo, R., et al., 2000. Origin of the high piezoelectric response in  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ . *Physical Review Letters*, 84(23), pp.5423–5426.

- H. Gautschi, G., 2001. Piezoelectric sensors : force, strain, pressure, acceleration and acoustic emission sensors, materials and amplifiers. Zürich Switzerland: Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH.
- Hellstrom, S., 2007. Basic Models of Spin Coating. In: coursework for Physics 210. p.210.
- Hölzer, G., et al., 1997. K  $\alpha_{1,2}$  and K  $\beta_{1,3}$  x-ray emission lines of the 3d transition metals. *Physical Review A*, 56(6), pp.4554–4568.
- Hui Duan, W., Wang, Q., and Tong Quek, S., 2010. Applications of Piezoelectric Materials in Structural Health Monitoring and Repair: Selected Research Examples. *Materials*, 3, pp.5169–5194.
- Izyumskaya, N., et al., 2007. Processing, Structure, Properties, and Applications of PZT Thin Films. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 32, pp.111–202.
- Jaffe, H., and D. A. Berlincourt, 1947. Piezoelectric Transducer materials. 53(10), pp.1372–1386.
- Kang, M.-G., Jung, W.-S., Kang, C.-Y., and Yoon, S.-J., 2016. Recent Progress on PZT Based Piezoelectric Energy Harvesting Technologies. *Actuators*, 5(1), p.5.
- Kasap, S., and Capper, P., 2007. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Canada: Springer Science + Business Media, Inc.
- Kern, W., and Soc, J.E., 1990. The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology. *Journal of the Electrochemical Society*, 137(6), pp.1887–1892.
- Klein, K., 2002. *Mineral Science*. 22nd ed. Canada: John Wiley & Sons, inc.
- Kozuka, H., and Takenaka, S., 2002. Single-step deposition of gel-derived lead zirconate titanate films: Critical thickness and gel film to ceramic

- film conversion. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(11), pp.2696–2702.
- Langford, J.I., and Wilson, A.J.C., 1978. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography*, 11(2), pp.102–113.
- Ledoux, A., 2011. *Theory of Piezoelectric Materials and Their Applications in Civil Engineering*. p.49.
- Lian, L., and Sottos, N.R., 2000. Effects of thickness on the piezoelectric and dielectric properties of lead zirconate titanate thin films. *J. Appl. Phys.*, 87(8), p.3941.
- Lieberman, M.A., and Lichtenberg, A.J., 2005. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing: Second Edition*. 2nd ed. Principles of Plasma Discharges and Materials Processing: Second Edition. Canada: John Wiley & Sons, Inc. Pub.
- Livage, J., et al., 1998. Sol–gel synthesis of oxide materials. *Acta Materialia*, 46(3), pp.743–750.
- Losego, M.D., 2005. *The Chemical Solution Deposition Of Lead Zirconate Titanate (PZT) Thin Films Directly On Copper Surfaces*. North Carolina State University.
- Manggara, A.B., 2013. *Studi Pengaruh Perbandingan Zr/Ti terhadap Struktur, Komposisi Fase, dan Morfologi Kristal Lapisan Tipis PZT (PbZrxTi1-xO3)*. Universitas Brawijaya.
- Mina, I.G., and Troler-mckinstry, S., 2007. *High Frequency Transducers from PZT Films*. Pennsylvania State University.
- Monshi, A., Foroughi, M.R., and Monshi, M.R., 2012. Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 02(03), pp.154–

160.

Moruzzi, J., Kiermasz, A., and Eccleston, W., 1982. Plasma oxidation of silicon. *Plasma Physics*, 24, p.605.

Muhlis, 2013. Studi Pengaruh Ketebalan Lapisan Tipis Terhadap Struktur Kristal Lead Zirconate Titanate (PZT) yang Dideposisi dengan Metode Spin Coating. Universitas Brawijaya.

Mustaqimah, A.M., 2016. Studi Sintesis Timbal Zirkonat Titanat Menggunakan Prekursor Zirkonium Nitrat dengan Metode Sol-Gel untuk Pembuatan Lapisan Tipis. Universitas Brawijaya.

Naat, J.N., 2014. Sintesis dan Karakterisasi Lapisan Tipis Timbal Zirkonat Titanat (PZT) dengan Variasi Penambahan Pelarut dan Kecepatan Putar Deposisi. Universitas Brawijaya.

Nogas-Ćwikel, E., 2011. Fabrication of Mn Doped PZT for Ceramic-Polymer Composites. *Archives of Metallurgy and Materials*, 56(4), pp.2–6.

Noheda, B., et al., 2000. New features of the morphotropic phase boundary in the  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  system. *Ferroelectrics*, 237(1), pp.237–244.

Nur, M., 2011. Fisika Plasma. 1st ed. Fisika Plasma. Semarang: Universitas Diponegoro Semarang Press.

Oxtoby, D.W., Gillis, H.P., and Nachtrieb, N.H., 2001. Kimia Modern Edisi Keempat Jilid 1. Keempat ed. Erlangga.

Pecharsky, V., and Zavalij, P.Y., 2005. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. New York.

Pierre, A.C., 1998. Introduction to Sol-Gel Processing. 1st ed. Springer US.

Prasetyaningsih, I., 2017. Sintesis dan Karakterisasi Serbuk Timbal Zirkonat Titanat Menggunakan Pelarut Asam Asetat dan Penyetabil Polietilenglikol 600 dengan Variasi Suhu Penganilan. Universitas

Brawijaya.

- Prasitnok, K., and Wilson, M.R., 2013. A coarse-grained model for polyethylene glycol in bulk water and at a water/air interface. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(40), p.17093.
- Pulskamp, J.S., et al., 2012. Piezoelectric PZT MEMS technologies for small-scale robotics and RF applications. *MRS Bulletin*, 37(11), pp.1062–1070.
- Rastogi, A.C., Darvish, S.R., and Bhatnagar, P.K., 2002. Phase evolution of electron-beam evaporated Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films. 73, pp.135–143.
- Satriawan, N., 2004. Analisis Struktur Kristal PZT Menggunakan Metode Gsas. IPB (Bogor Agricultural University).
- Schreiter, M., et al., 2004. Electro-acoustic hysteresis behaviour of PZT thin film bulk acoustic resonators. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(6), pp.1589–1592.
- Schroth, A., Lee, C., Matsumoto, S., and Maeda, R., 1999. Application of sol-gel deposited thin PZT film for actuation of 1D and 2D scanners. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 73(1–2), pp.144–152.
- Schwartz, L.W., and Roy, R.V., 2004. Theoretical and numerical results for spin coating of viscous liquids. *Physics of Fluids*, 16(3), pp.569–584.
- Setter, N., 2002. Piezoelectric materials in devices: extended reviews on current and emerging piezoelectric materials, technology, and applications. Ceramics Laboratory, EPFL Swiss Federal Institute of Technology.
- Shakeri, A., Abdizadeh, H., and Golobostanfard, M.R., 2014. Synthesis and characterization of thick PZT films via sol-gel dip coating method. *Applied Surface Science*, 314, pp.711–719.
- Shoghi, A., Shakeri, A., Abdizadeh, H., and Golobostanfard, M.R., 2015. Synthesis of Crack-Free PZT thin Films by Sol-gel Processing on

- Glass Substrate. *Procedia Materials Science*, 11, pp.386–390.
- Tang, X.G., Jiang, L.L., and Ding, A.L., 2003. The Effect Of Thickness On The Dielectric Properties Of Highly (111) Oriented  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  Thin Films Prepared By A Simple Sol – Gel Route. *Microelectronic Engineering*, 65, pp.387–393.
- Thirugnanam, T., 2013. Effect of polymers (PEG and PVP) on sol-gel synthesis of microsized zinc oxide. *Journal of Nanomaterials*, 2013.
- Tyona, M.D., 2013. A theoretical Study on spin coating technique. *Adv. Mater. Res.*, 2(4), pp.195–208.
- Uchino, K., 2003. Introduction to Piezoelectric Actuators and Transducers. International Center for Actuators and Transducers, Pennsylvania State University, (5), p.40.
- Umamy, M., 2015. Pengaruh Kecepatan Putar Terhadap Struktur Kristal Timbal Zirkonat Titanat  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  Yang Dideposisi Dengan Metode Spin Coating. Universitas Brawijaya.
- Wang, B., 2016. Growth and Characterization of Lead Zirconate - Titanate ( $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ) - Based Novel Piezo - / Ferroelectric Single Crystals by.
- Watson, B., Friend, J., and Yeo, L., 2009. Piezoelectric ultrasonic micro/milli-scale actuators. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 152(2), pp.219–233.
- Wu, A., Vilarinho, P.M., Salvado, I.M.M., and Baptista, J.L., 2000. Sol-Gel Preparation of Lead Zirconate Titanate Powders and Ceramics: Effect of Alkoxide Stabilizers and Lead Precursors. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(6), pp.1379–1385.
- Xu, F., Chu, F., and Trolier-McKinstry, S., 1999. Longitudinal piezoelectric coefficient measurement for bulk ceramics and thin films using pneumatic pressure rig. *Journal of Applied Physics*, 86(1), p.588.

Yi, G., Wu, Z., and Sayer, M., 1988. Preparation of  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  thin films by sol gel processing: Electrical, optical, and electro-optic properties. *Journal of Applied Physics*, 64(5), pp.2717–2724.

Zawrah, M.F., El-Kheshen, A.A., and Abd-el-aal, H.M., 2009. Facile and economic synthesis of silica nanoparticles. *Journal of Ovonic Research*, 5(5), pp.129–133.

