

Pengaruh suhu annealing terhadap mikrostruktur dan morfologi lapisan tipis BaZr_{0,45}Ti_{0,55}O₃ dengan metode sol-gel

Effect of annealing temperature on the microstructure and morphology of BaZr_{0.45}Ti_{0.55}O₃ thin films using the sol-gel method

Rahmi Dewi*, Wahyu Akbar Illahi, dan Tengku Said Luqman Hussain Shahab

Received 9 October 2021

Accepted 05 November

Published April 2022

¹Jurusan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Riau Pekanbaru, 28293, Indonesia

Abstrak. Ferroelektrik merupakan bahan elektronik khususnya dielektrik yang dapat diaplikasikan sebagai kapasitor. Ferroelektrik mempunyai kemampuan mengubah arah medan listrik internalnya dengan menggunakan medan listrik yang sesuai. Barium titanat merupakan bahan yang bersifat ferroelektrik yang dapat didoping dengan bahan zirconium dan dapat dibuat dalam bentuk film tipis. Penambahan doping zirconium pada barium titanat akan meningkatkan konstanta dielektrik bahan. Pembuatan film tipis Barium Zirkonium Titanat dengan komposisi (BaZr_{0,45}Ti_{0,55}O₃) telah berhasil dibuat dengan menggunakan metode sol-gel. Variasi suhu *annealing* yaitu 600°C dan 650°C dengan waktu tahan 1 jam dan dikarakterisasi menggunakan difraksi sinar-X (XRD) dan *scanning electron microscopy* (SEM). Hasil karakterisasi XRD mendapatkan parameter kisi $a = b = 3,97 \text{ \AA}$ dan $c = 4,25 \text{ \AA}$ sehingga struktur kristalnya adalah tetragonal. Tingkat kekristalan semakin tinggi dengan bertambahnya suhu *annealing* yang ditandai dengan meningkatnya intensitas. Karakterisasi SEM menunjukkan pada suhu *annealing* 600°C ukuran butir belum terlihat jelas sehingga tidak dapat ditentukan ukuran butirannya. Pada suhu 650°C ukuran butirannya dapat ditentukan dengan nilai ukuran butir rata-ratanya adalah sekitar 134,5 nm.

Abstract. Ferroelectric is an electronic material, the dielectric in particular, which can be applied as a capacitor. Ferroelectric is able to change the direction of its internal electric field by the use of a suitable electric field. Barium Titanate is a ferroelectric material which can be doped with zirconium and made in the form of a thin film. The addition of zirconium doping to Barium Titanate will increase the dielectric constant of the material. The making of Barium Zirconium Titanate thin film with the composition (BaZr_{0,45}Ti_{0,55}O₃) has been successfully prepared using the sol-gel method. The annealing temperature variations are 600°C and 650°C with a 1 hour holding time and characterized using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The XRD characterization results obtain lattice parameters of $a = b = 3.97 \text{ \AA}$ and $c = 4.25 \text{ \AA}$, and thereby, the crystal structure is tetragonal. The crystallinity level is highly increasing with increased annealing temperature, indicated by increased intensity. SEM characterization shows that at annealing temperature of 600°C, the grain size is not clearly visible, so the grain size cannot be determined. At a temperature of 650°C, the grain size can be determined with the average grain size of about 134.5 nm.

Keywords: Annealing, BZT, crystal structure, grain size, sol-gel method

Pendahuluan

Material ferroelektrik merupakan kelompok dielektrik yang mempunyai kemampuan untuk mengubah polarisasi listrik internal yang lebar menggunakan medan listrik yang sesuai (Najim, 2019). Material ini dikembangkan sejak tahun 1960an yang dibuat dalam bentuk kristal tunggal. Namun dalam 40 tahun terakhir material ini dibuat dalam bentuk lapisan tipis dikarenakan sifat-sifat material ferroelektrik dalam bentuk lapisan tipis dapat dimodifikasi sesuai kebutuhan dan mudah diintegrasikan dalam bentuk perangkat. Hasil penerapan medan dari polarisasi yang terjadi mengalami ketidaksimetrisan struktur kristal pada material ferroelektrik (Sharma et al., 2019).

Material ferroelektrik ada yang murni dan ada juga yang di doping sehingga merubah sifat kelistrikkannya. Ferroelektrik murni yang sering digunakan yaitu lead Titanate (PbTiO₃) dan Barium Titanate (BaTiO₃) dimana

ferroelektrik murni tidak bergantung dengan frekuensi, sedangkan ferroelektrik yang didoping seperti Barium Strontium Titanate (BST), Lead Zirconium Titanate (PZT) dan Barium Zirconium Titanate (BZT) disebut ferroelektrik relaxor yang memiliki ketergantungan terhadap frekuensi akibat disorder dari difusi pada masing-masing site pada bahan perovskite dengan rumus ABO₃ (Ventura et al., 2017).

Berdasarkan sifat *hysteresis* dan tetapan dielektrik yang tinggi, material ferroelektrik dapat di terapkan pada *Dynamic Random Acces Memory* (DRAM). Untuk sifat piezoelektrik biasanya digunakan pada sensor dan mikroatuator, material ferroelektrik juga diterapkan sebagai *Non Volatile Ferroelectric Random Acces Memory* (NVFRAM) karena sifat polarisasinya, kemudian sifat elektro *optic* yang diterapkan pada *switch thermal infrared*, dan sifat pyeroelektriknya dapat diterapkan pada sensor *infrared* (Abomostafa, et.al, 2020).

Film tipis sekarang banyak digunakan menjadi pusat penelitian untuk dikembangkan menjadi divais generasi baru. Salah satu materi yang dapat digunakan dalam memproduksi film tipis ini adalah Barium Zirconium Titanat (BZT). Barium titanat merupakan suatu bahan ferroelektrik dari golongan perovskite dan telah dipelajari secara ekstensif dan pada temperatur tinggi barium titanat memiliki struktur kubik dari perovskite (Jwala, Subohi and Malik, 2019).

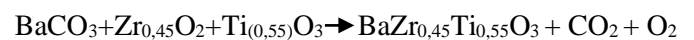
Barium Zirconium Titanat merupakan bahan perovskite turunan dari BaTiO_3 yang diperoleh dengan mendoping Zr pada barium titanat yang akan memiliki sifat konstanta dielektrik yang tinggi dan kerapatan butiran yang mengakibatkan ukuran kristal meningkat (Petzelt *et al.*, 2014). Kelebihan-kelebihan BZT ini menyebabkan BZT menjadi pusat penelitian pada zaman sekarang. BZT adalah material ferroelektrik yang unggul karena memiliki sifat dielektrik yang tinggi, non-volatile memori yang memanfaatkan sifat polarisasi yang tinggi, kapasitas penyimpanan muatan yang tinggi, sifat histeresis dengan sifat-sifat ini ferroelektrik dapat dimanfaatkan sebagai sensor, aktuator dan memori (Lu *et al.*, 2018)

BaTiO_3 merupakan salah satu material ferroelektrik dengan struktur perovskit ABO_3 yang secara umum digunakan sebagai kapasitor karena konstanta dielektriknya yang tinggi (Zhao *et al.*, 2020). Agar tidak terjadi kehilangan dielektrik pada frekuensi rendah serta meningkatnya konstanta dielektrik, maka pada BaTiO_3 dilakukan penambahan ion zirconium (Zr) sehingga menjadi *barium zirconium titanate* (BZT). Film tipis BZT merupakan suatu komposisi penting untuk bahan dielektrik dalam pembuatan kapasitor (Teng and Lu, 2020). Penambahan Zr akan meningkatkan konstanta dielektrik sehingga kapasitas penyimpanan muatan akan lebih banyak dan kebocoran arus yang rendah serta mengurangi kehilangan dielektrik saat frekuensi rendah (Binhayeeniyi *et al.*, 2020).

Metodologi

Pada penelitian ini menggunakan metode sol-gel yaitu bahan material dari Barium Karbonat (BaCO_3), Zirkonium (IV) oxide (ZrO_2) dan Titanium (IV) oxide (TiO_2) dengan komposisi $x = 0,45$. Pada komposisi $x = 0,45$ dengan volume BaCO_3 adalah 1 ml, massa ZrO_2 adalah 0,45 gram dan massa TiO_2 adalah 0,22 gram. Setelah ditimbang sebanyak 3 gram, bubuk BaCO_3 dilarutkan dengan larutan acetic acid sebanyak 24 ml dan aqua DM sebanyak 6 ml, kemudian diaduk dengan magnetik *stirrer* diatas hot plate dengan suhu 30°C dan kecepatan 360 rpm hingga jernih. Bubuk ZrO_2 dan TiO_2 ditimbang dan dimasukkan kedalam gelas kimia dengan komposisi $x = 0,45$. Bubuk ZrO_2 yang telah ditimbang dimasukkan ke dalam gelas kimia kemudian dilarutkan dengan larutan acetic acid sebanyak 8 ml dan aqua DM sebanyak 2 ml, kemudian diaduk dengan magnetik *stirrer* diatas hot

plate dengan suhu 30°C dan kecepatan 360 rpm hingga jernih. Bubuk TiO_2 yang telah dimasukkan kedalam gelas kimia kemudian dilarutkan dengan larutan etanol dan etilen glikol sesuai dengan perhitungan, kemudian diaduk dengan magnetik *stirrer* diatas hot plate dengan suhu 30°C dan kecepatan 360 rpm. Selanjutnya, larutan Zr dan Ti dicampur dan diaduk dengan magnetik *stirrer* diatas hot plate hingga jernih (± 1 jam). Setelah larutan tersebut jernih, campur larutan tersebut dengan BaCO_3 sebanyak 1 ml diaduk kembali diatas hot plate dengan menggunakan magnetik *stirrer* (± 1 jam). Selanjutnya ditambahkan acetyl acetone sebanyak 3 tetes diaduk diatas *hot plate* hingga berwarna kekuningan (± 1 jam) sehingga akan menjadi BZT solven. Persamaan kimia dalam pembuatan larutan $\text{BaZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3$ sebagai berikut:



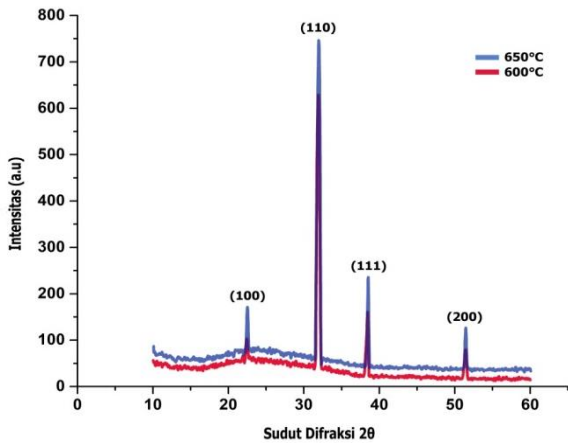
Tahap berikutnya yaitu proses pencucian substrat kaca dengan alat *ultrasonic bath*. Substrat kaca yang bersih dilapisi dengan larutan $\text{BaZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3$ dan di-spin *coating* dengan laju 3600 rpm sebanyak 3 kali. Sampel akan di-*pre annealing* pada suhu 300°C selama 30 menit kemudian di-*annealing* menggunakan furnace pada suhu 600°C dan 650°C selama 1 jam. Proses *annealing* bertujuan untuk mendapatkan kristalin yang baik. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Gridharan *et al.* (2001) bahan ferroelektrik kristalin dimulai pada suhu pemanasan 600°C ke atas. Kemudian sampel akan dikarakterisasi menggunakan difraksi sinar-X (XRD) dan *Scanning Electron Microscopy* (SEM).

Hasil dan Pembahasan

Hasil analisa XRD diperoleh grafik pola difraksi yang menunjukkan puncak-puncak intensitas terhadap sudut 2 theta dengan panjang gelombang (λ) $1,544\text{\AA}$. Hasil data yang diperoleh dapat ditentukan struktur kristal, parameter kisi dan nilai jarak antar bidang serta ukuran kristal dengan menggunakan software match!3. Hasil data XRD diperoleh terlihat pada Gambar 1. Gambar 1, sumbu x merupakan sudut 2 theta dengan satuan derajat dan sumbu y merupakan intensitas relatif dengan satuan (a.u). Gambar 1 tersebut merupakan pola difraksi yang terbentuk pada sampel $\text{BaZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3$ pada suhu *annealing* 600°C dan 650°C selama 1 jam. Puncak-puncak yang dihasilkan dari karakterisasi XRD pada orientasi bidang (100), (110), (111) dan (200) dengan sudut 2 theta yang berturut-turut yaitu $22,41^\circ$; $31,90^\circ$; $38,45^\circ$; dan $51,39^\circ$. Puncak difraktogram dari film tipis $\text{BaZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3$ ini didapat nilai parameter kisi yaitu $a = b = 3,97\text{\AA}$ dan $c = 4,25\text{\AA}$ sehingga struktur kristal yaitu tetragonal (Hemeda *et al.*, 2019), (Sangwan *et al.*, 2018).

Puncak difraktogram merupakan orientasi bidang tertentu dari sampel $\text{BaZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3$. Puncak difraktogram ini muncul dikarenakan adanya struktur kristal pada orientasi bidang seperti pada Gambar 1. Seiring bertambahnya suhu *annealing* maka intensitas puncak difraktogram juga meningkat, ini di sebabkan struktur kristal pada suhu 600°C lebih baik dari

650°C (Razak *et al.*, 2018). Suhu 650°C mampu membuat atom-atom didalam bahan lebih mudah menyusun bentuk kristalnya dari pada suhu 600°C, ini dikarenakan panas dari suhu *annealing* 650°C lebih mudah menguapkan bahan-bahan pengotor yang membuat tingkat kekeristalan berkurang atau disebut dengan *amorf* (Ahmad *et al.*, 2019).



Gambar 1. Pola XRD film tipis BaZr_{0,45}Ti_{0,55}O₃

Puncak difraktogram berbanding terbalik dengan nilai FWHM (*Full Wide High Maximum*). Tingkat struktur kristal suhu *annealing* 650°C lebih baik dari 600°C juga disebabkan karna nilai dari FWHM. Nilai FWHM untuk suhu 600°C lebih besar dari 650°C, ini mengartikan bahwa puncak difraktogram memiliki lebar maksimum nya lebih besar dan intensitas yang rendah (Sun *et al.*, 2014). Seperti yang diterangkan oleh Ahmad *et al* (2019) dikarenakan sifat pengotor untuk suhu 600°C lebih banyak dari 650°C, sehingga kerapatan untuk tingkat kristalnya berkurang, oleh karena itu nilai FWHM untuk suhu *annealing* 600°C lebih besar dari 650°C.

Struktur kristal yang baik dilihat dari seberapa besar nilai ukuran kristalnya. Ukuran kristal film tipis BaZr_{0,45}Ti_{0,55}O₃ meningkat dengan bertambahnya suhu, seperti yang ditunjukkan pada Tabel 1. Hal ini disebabkan makin tinggi suhu maka makin banyak atom-atom yang bervibrasi sehingga atom-atom menjadi teratur (Jain and Panwar, 2020).

Estimasi ukuran kristal dapat dilihat pada Tabel 1 dengan menggunakan persamaan dibawah ini :

$$D \text{ (nm)} = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Pada Tabel 1 menunjukkan ukuran kristal meningkat ketika suhu *annealing* dinaikkan. Sampel yang memiliki ukuran kristal besar memiliki nilai FWHM yang kecil (Sun *et al.*, 2014).

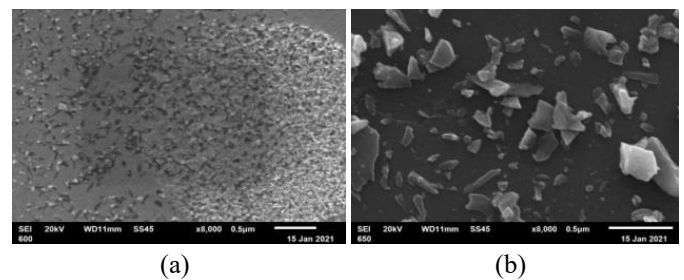
Karakterisasi menggunakan SEM dilakukan untuk melihat morfologi dari sampel BaZr_{0,45}Ti_{0,55}O₃. data yang didapat berupa foto morfologi film tipis BZT pada Gambar 2.

Berdasarkan Gambar 2 terlihat bahwa suhu *annealing* 600°C ukuran butir belum terlihat dengan jelas dan pada suhu *annealing* 650°C ukuran butir sudah terlihat dengan ukuran butiran rata-rata sekitar 134,5 nm. Morfologi ukuran butiran suhu 600°C belum terlihat jelas dikarenakan struktur kristal belum terlalu terbentuk sempurna atau dengan kata lain partikel-partikel pengotor untuk suhu 600°C lebih banyak. Ini bersesuaian dengan

apa yang uji XRD yang ditampilkan oleh Gambar 1. Ukuran butiran untuk suhu 650°C sudah terlihat jelas meski ukuran butirannya tidak sama. Ukuran butiran yang tidak sama ini dikarenakan masih ada pengotor di dalam bahan BaZr_{0,45}Ti_{0,55}O₃. Oleh karena itu jika untuk penelitian selanjutnya variasi suhu *annealing* lebih besar dari 650°C dilakukan agar butirannya sama. Pengaruh variasi suhu akan mempengaruhi ukuran butir, ukuran kristal dan puncak XRD (Dewi *et al.*, 2019). Suhu yang tinggi akan membuat penyusunan atom dalam membentuk bidang kristal akan lebih mudah (Priya, Geetha and T̃alu, 2020). Bahan yang memiliki pengotor didalamnya akan memperburuk bentuk dari bidang kristal (Sharma *et al.*, 2019).

Tabel 1. Ukuran kristal sampel BaZr_{0,45}Ti_{0,55}O₃

Bidang hkl	Ukuran kristal kisi	
	600°C	650°C
1 0 0	38,87 nm	40,84 nm
1 1 0	16,31 nm	19,29 nm
1 1 1	37,73 nm	41,14 nm
2 0 0	35,77 nm	43,02 nm



Gambar 2. Morfologi lapisan tipis BaZr_{0,45}Ti_{0,55}O₃
(a) *annealing* 600°C (b) *annealing* 650°C.

Kesimpulan

Telah dilakukan pembuatan film tipis BaZr_{0,45}Ti_{0,55}O₃ dengan metode sol-gel pada suhu *annealing* 600°C dan 650°C. Hasil yang diperoleh mendapatkan puncak pada bidang 100 pada sudut $2\theta = 22,41^\circ$, bidang 110 pada sudut $2\theta = 31,9^\circ$, bidang 111 pada sudut $2\theta = 38,45^\circ$ dan pada bidang 200 pada sudut $2\theta = 51,39^\circ$. Struktur kristal sampel BaZr_{0,45}Ti_{0,55}O₃ yaitu tetragonal dengan nilai parameter kisi $a = b = 3,97\text{\AA}$ dan $c = 4,25\text{\AA}$. Suhu *annealing* yang meningkat menyebabkan intensitas, tingkat kekeristalan dan ukuran kristal juga semakin meningkat. Ukuran butir belum terlihat jelas pada suhu 600°C sedangkan pada suhu 650°C ukuran butir sudah mulai terbentuk dengan ukuran sekitar 134,5 nm.

Referensi

- Abomostafa, H. M., El-Komy, G. M. and Turkey, G. M. (2020) Microstructure and dielectric study of pure BST and doped BSTF ceramic materials by broadband dielectric spectroscopy. *Current Applied Physics*. **20**(5): 611–618.
- Ahmad, M. M. (2019) Dielectric behavior of spark plasma sintered BaTi_{0.7}Zr_{0.3}O₃ relaxor ferroelectrics. *Results in Physics*. **15**: 102799.

- Binhayeeniyi, N., Sukwisute, P., Nawae. S., dan Muensit, N. (2020) Energy conversion capacity of barium zirconate titanate. *Materials*. **13**(2): 315.
- Dewi, R., Krisman, Zulkarnain, Rahmawati, and Husain, T. S. L. S. (2019) Characterization of optical properties of thin film $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($x = 0,70$; $x = 0,75$; And $x = 0,80$) using ultraviolet visible spectroscopy. *AIP Conference Proceedings*. **2169**(1): 0–6.
- Gridharan N.V, Jayavel R, dan Rama P.S. (2001) Structural, morphological and electrical studies on barium strontium titanate thin film prepared by sol-gel technique. *Crystal Research and Technology*. **36**(1): 65-72.
- Hemeda, O. M. (2019) Dielectric and ferroelectric properties of barium zirconate titanate ceramics prepared by ceramic method. *Physica B: Condensed Matter*. **574**(8): 411680.
- Jain, A. dan Panwar, A. K. (2020) Synergetic effect of rare-earth doping on the microstructural and electrical properties of Sr and Ca co-doped $BaTiO_3$ nanoparticles. *Ceramics International*. **46**(8): 10270-10278.
- Jwala, J. P., Subohi, O., dan Malik, M. M. (2019) Influence of B-site modification by heterovalent (Nb^{5+}) and isovalent (Zr^{4+}) dopants in $BaTiO_3$ on its dielectric and electrical properties synthesized by novel sol gel route. *Materials Research Express*. **6**(9): 096308.
- Lu, X. (2018) Ultra-low hysteresis electrostrictive strain with high thermal stability in $Bi(Li_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ -modified $BaTiO_3$ lead-free ferroelectrics. *Journal of Alloys and Compounds*. **753**: 558-565.
- Najim, M. M. (2019) Preparation and study the structure of pure and impure barium titanate with Zr^{4+} Ion. *Engineering and Technology Journal*. **37**(1): 21–24.
- Petzelt, J., Nuzhnyy, M., Savinov, V., Bovtun, M., Kempa, T., Ostapchuk, J., Hlinka, G., Canu, dan Buscaglia, V. (2014) Broadband dielectric spectroscopy of $Ba(Zr,Ti)O_3$: Dynamics of relaxors and diffuse ferroelectrics. *Ferroelectrics*. **469**(1): 14–25.
- Priya, A. S., Geetha, D., dan Țălu, Ș. (2020) Advanced micromorphology study of the Mn-doped bismuth ferrite thin films. *Materials Letters*. **281**: 128615
- Razak, K. A. (2018) Effect of annealing temperature on silver doped titanium dioxide (Ag/tiO_2) thin film via sol-gel method. *Solid State Phenomena*. **280**: 26-30.
- Sangwan, K. M. (2018) Improved dielectric and ferroelectric properties of Mn doped barium zirconium titanate (BZT) ceramics for energy storage applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. **117**: 158–166.
- Sharma, H. *et al.* (2019) Surface, phase transition and impedance studies of Zr- mutated $BaTiO_3$ lead-free thin films. *Results in Physics*. **13**: 1-7.
- Sun, Z. (2014) Effect of Zr^{4+} content on the TC range and dielectric and ferroelectric properties of $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ ceramics prepared by microwave sintering. *Ceramics International*. **40**(2): 3589–3594.
- Teng, H. P., dan Lu, F. H. (2020) Production of $Ba(Zr,Ti)O_3$ coatings on ternary (Ti,Zr)N thin film electrodes by plasma electrolyte oxidation. *Surface and Coatings Technology*. **385**: 125440.
- Ventura, J., Hernández, S., Polo, M. C., Ferrater, C., Fàbrega, L., dan Varela, M. (2017) Discrimination of polar order extent in $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ epitaxial thin films by Raman spectroscopy. *Applied Surface Science*. **424**(1): 374–377.
- Zhao, Z. Xuewei, L. Tianyuan, Z. Kangjia, H. Shenhou, L., dan Yong, Z. (2020) Effects of cerium doping on dielectric properties and defect mechanism of barium strontium titanate glass-ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. **40**(3): 712–719.