



UNIVERSITAS INDONESIA

**PROSES PEMBUATAN dan KARAKTERISASI LAPISAN TIPIS BARIUM
ZIRKONIUM TITANAT ($\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$) yang DIDOPING LANTANUM
dengan METODE *SOL GEL***

SKRIPSI

SEPTIAN RAHMAT ADNAN

0706262773

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

PROGRAM STUDI FISIKA

DEPOK

MEI 2012



UNIVERSITAS INDONESIA

**PROSES PEMBUATAN dan KARAKTERISASI LAPISAN TIPIS BARIUM
ZIRKONIUM TITANAT ($BaZr_xTi_{1-x}O_3$) yang DIDOPING LANTANUM
dengan METODE *SOL GEL***

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk mendapatkan gelar Sarjana Sains

SEPTIAN RAHMAT ADNAN

0706262773

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

PROGRAM STUDI FISIKA

KEHUSUSAN FISIKA MATERIAL

DEPOK

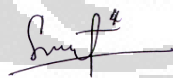
MEI 2012

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri,
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk
telah saya nyatakan dengan benar.

Nama : Septian Rahmat Adnan

NPM : 0706262773

Tanda Tangan : 

Tanggal : 27 Mei 2012

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :

Nama : Septian Rahmat Adnan

NPM : 0706262773

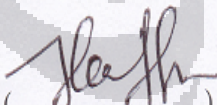
Program Studi : Fisika

Judul Skripsi : Proses Pembuatan dan Karakterisasi Lapisan Tipis Barium Zirkonium Titanat ($\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$) yang Didoping Lantanum dengan Metode *Sol-gel*

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Sains pada Program Studi Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia.

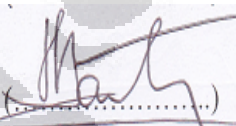
DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Dr. Muhammad Hikam, M.Sc.



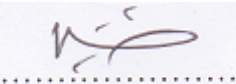
(.....)

Tim Penguji : Dr. Bambang Soegijono, M.Si.



(.....)

Dr. Budhy Kurniawan, M.Si.



(.....)

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 28 Mei 2012

KATA PENGANTAR

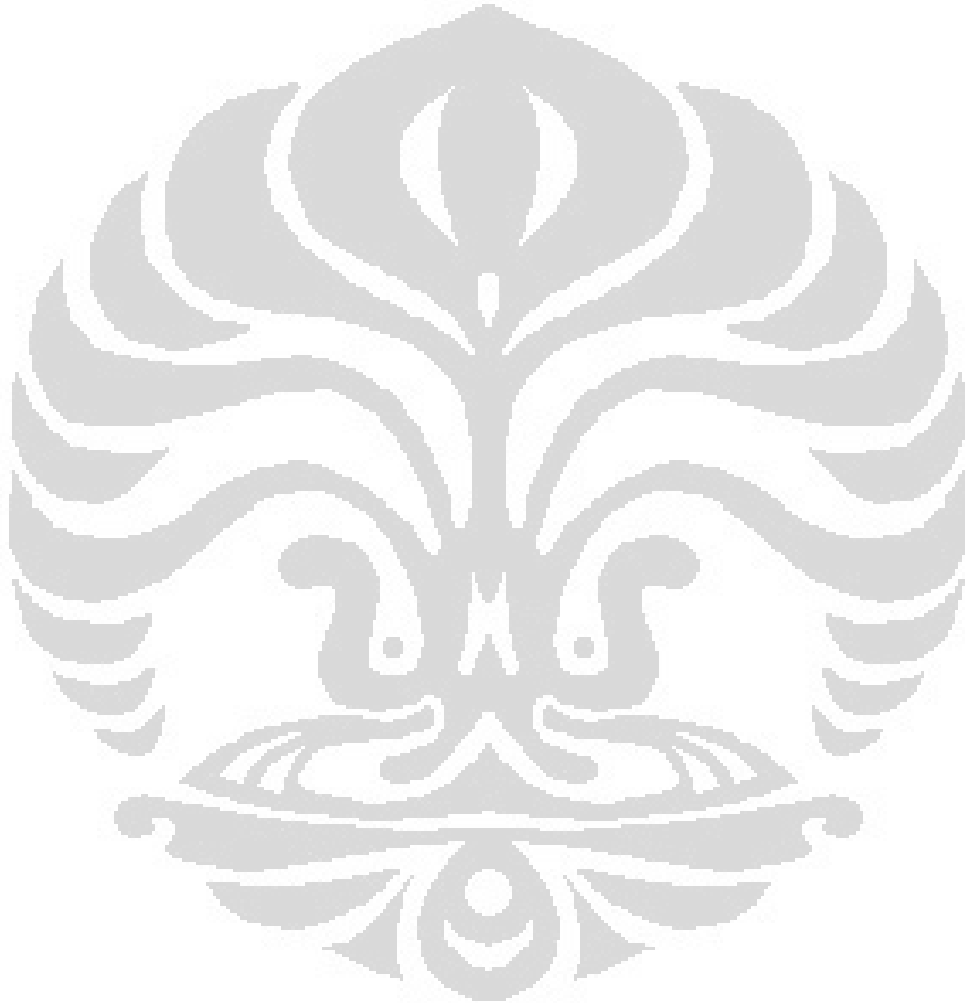
Puji syukur saya panjatkan kepada Allah SWT, karena atas berkat dan rahmat-Nya, saya dapat menyelesaikan skripsi ini dan sholawat serta salam tertuju kepada Nabi Besar Muhammad saw, keluarga dan sahabatnya. Penulisan skripsi ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Sarjana Sains Departemen Fisika pada Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia. Saya menyadari bahwa, tanpa bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak, dari masa perkuliahan sampai pada penyusunan skripsi ini, sangatlah sulit bagi saya untuk menyelesaikan skripsi ini. Oleh karena itu saya mengucapkan terimakasih kepada :

1. Dr. Muhammad Hikam, M.Sc. selaku dosen pembimbing yang telah menyediakan waktu, tenaga dan pikiran untuk mengarahkan serta memberikan banyak masukan kepada saya dalam penulisan skripsi ini;
2. Dr. Bambang Soegijono, M.Si. selaku dosen penguji yang telah mengarahkan dan memberikan banyak masukan dalam penulisan skripsi ini;
3. Dr. Budhy Kurniawan, M.Si. selaku dosen penguji yang telah mengarahkan dan memberikan banyak masukan dalam penulisan skripsi ini;
4. Ayah dan ibu saya Bapak Ansyory SAR, SE dan Ibu Muhani yang telah memberikan dukungan moral dan doa serta material;
5. Kakak saya Mardiana Adnan, S.Pt. yang telah memberikan dukungan moral dan doa;
6. Ibu Dr. Yofentina Iriani, Pak Isom Mudzakir, M.Si. dan Pak Maykel yang telah banyak membantu dalam menyelesaikan skripsi ini;
7. Sahabat- sahabat saya yang telah banyak membantu dalam penyelesaian skripsi ini; dan
8. Semua pihak yang telah banyak membantu dalam penyelesaian skripsi ini.

Akhir kata, saya berharap Allah SWT berkenan membalas segala kebaikan semua pihak yang telah membantu. Semoga skripsi ini bermanfaat bagi pengembangan ilmu pengetahuan.

Depok, 30 Mei 2012

Penulis



HALAMAN PERYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS

Sebagai sivitas akademis Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini :

Nama : Septian Rahmat Adnan

NPM : 0706262773

Program Studi : Fisika

Departemen : Fisika

Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Jenis karya : Skripsi

demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia Hak Bebas Royalti Noneksklusif (Non-exclusive Royalty-Free Right) atas karya ilmiah saya yang berjudul :

Proses Pembuatan dan Karakterisasi Lapisan Tipis Barium Zirkonium Titanat ($\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$) yang Didoping Lantanum dengan Metode *Sol-gel*

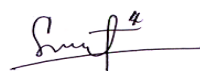
beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalih media/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (database), merawat, dan mempublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : 30 Mei 2012

Yang menyatakan



(Septian Rahmat Adnan)

ABSTRAK

Nama : Septian Rahmat Adnan
Program Studi : Fisika
Judul : Proses Pembuatan dan Karakterisasi Lapisan Tipis Barium Zirkonium Titanat ($\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$) yang Didoping Lantanum Dengan Metode *Sol gel*

Lapisan tipis Barium Zirkonium Titanat ($\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$) dengan doping lantanum telah berhasil ditumbuhkan diatas substrat Pt/Si dengan metode *sol gel* yang dilanjutkan dengan *spin coating*. Proses yang dilakukan dalam pembuatan lapisan tipis terdiri dari tiga tahap yaitu, pembuatan larutan, proses *spin coating*, dan proses *annealing*. Beberapa parameter ditetapkan untuk mendapatkan optimalisasi proses pembuatan lapisan tipis yang meliputi jenis substrat, jumlah lapisan, dan temperatur *annealing*. Optimalisasi didapatkan pada lapisan tipis yang tumbuh pada substrat Pt/Si dengan temperatur *annealing* 800°C. Tingkat kekristalan dan polarisasi listrik spontan optimal pada lapisan tipis BZT didapatkan pada komposisi $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$. Pada variasi jumlah mol dopan didapatkan polarisasi listrik spontan optimum pada 1% mol dopan dengan nilai polarisasi listrik spontan 25 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Kata Kunci :

BZT, *spin coating*, dopan, polarisasi listrik spontan

ABSTRACT

Name : Septian Rahmat Adnan
Study Program : Physics
Title : Fabrication and Characterization of Barium Zirconium Titanate
(BaZr_xTi_{1-x}O₃) Thin Films Doped by Lanthanum using Sol Gel Method

Barium Zirconium Titanate thin films (BaZr_xTi_{1-x}O₃) doped by lanthanum have been developed in Pt/Si substrates by using sol gel method followed by spin coating. Process was done by three steps which are solvent preparation, spin coating, and annealing process. Optimum parameters were done by varying substrate, quantity of layers, and annealing temperature. The optimum parameters of BZT thin film was found on 800°C for temperature of annealing process, the optimum crystalline film and electrical spontaneous polarization was found on BaZr_{0.1}Ti_{0.9}O₃ and doped by 1% mol of lanthanum.

Keywords:

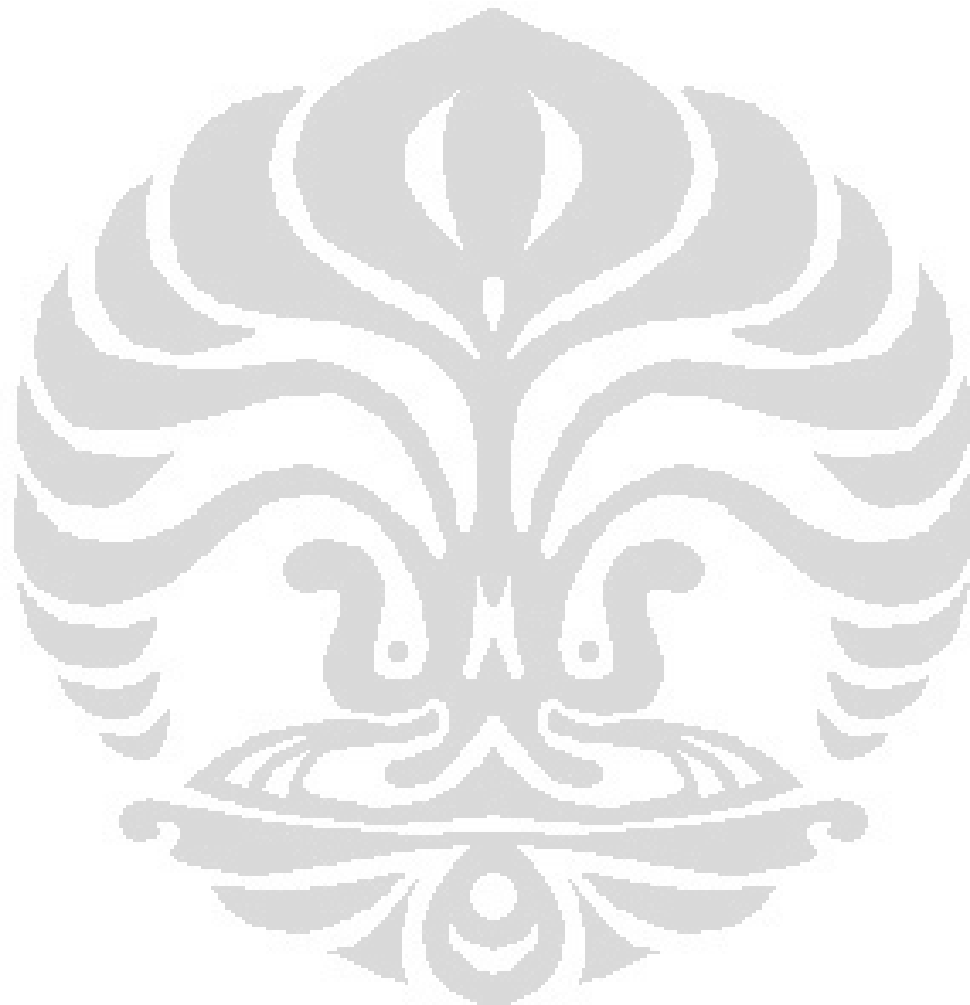
BZT, spin coating, doping, electrical spontaneous polarization

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	ii
HALAMAN PENGESAHAN	iii
KATA PENGANTAR	iv
HALAMAN PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH	vi
ABSTRAK	vii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR TABEL	xiv
1. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Tujuan Peneliian	3
1.3 Batasan Masalah	3
1.4 Sitematika Penulisan	3
2. TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Polarisasi Listrik	5
2.2 Ferroelektrisitas	8
2.2.1 Kurva Histerisis	9
2.2.2 Paraelektrisitas	10
2.3 Piezoelektrisitas	11
2.3.1 Material Piezoelektrik	12

2.4 Efek Doping	14
2.5 Barium Zirkonium Titanat ($BaZr_xTi_{1-x}O_3$)	18
2.6 Metode <i>Sol-gel</i>	18
2.6.1 Proses Kimia	19
2.6.2 Spin Coating	20
3. METODE PENELITIAN	18
3.1. Alat dan Bahan Penelitian	22
3.2. Langkah-Langkah Penelitian	23
3.2.1. Pembuatan Larutan	23
3.2.2. Pembuatan Lapisan Tipis dengan Metode Spin Coating	23
3.3. Karakterisasi	25
3.3.1. Difraksi sinar-X (XRD)	25
3.3.2. Scanning Electron Microscopy (SEM).....	26
4. HASIL DAN PEMBAHASAN	26
4.1. Variasi Substrat	28
4.2. Variasi Jumlah Lapisan	29
4.3. Variasi Temperatur	31
4.3.1. Variasi Temperatur <i>Annealing</i>	31
4.4. Variasi Komposisi BZT	32
4.4.1. Analisa Struktur Kristal	32
4.4.2. Analisa Tingkat Kekristalan	33
4.4.3. Analisa Parameter Kisi Kristal	36
4.4.4. Analisa Polarisasi Listrik Spontan Lapisan BZT	37
4.5. Variasi Jumlah Mol Dopan ($Ba_{1-y}La_yZr_xTi_{1-x}O_3$)	38
4.5.1. Analisa Struktur Kristal dengan Variasi Komposisi Dopan	39
4.5.2. Analisa Parameter Kisi Kristal BLZT Dengan Variasi Mol Dopan ...	41
4.5.3. Analisa Polarisasi Listrik Spontan BLZT	43

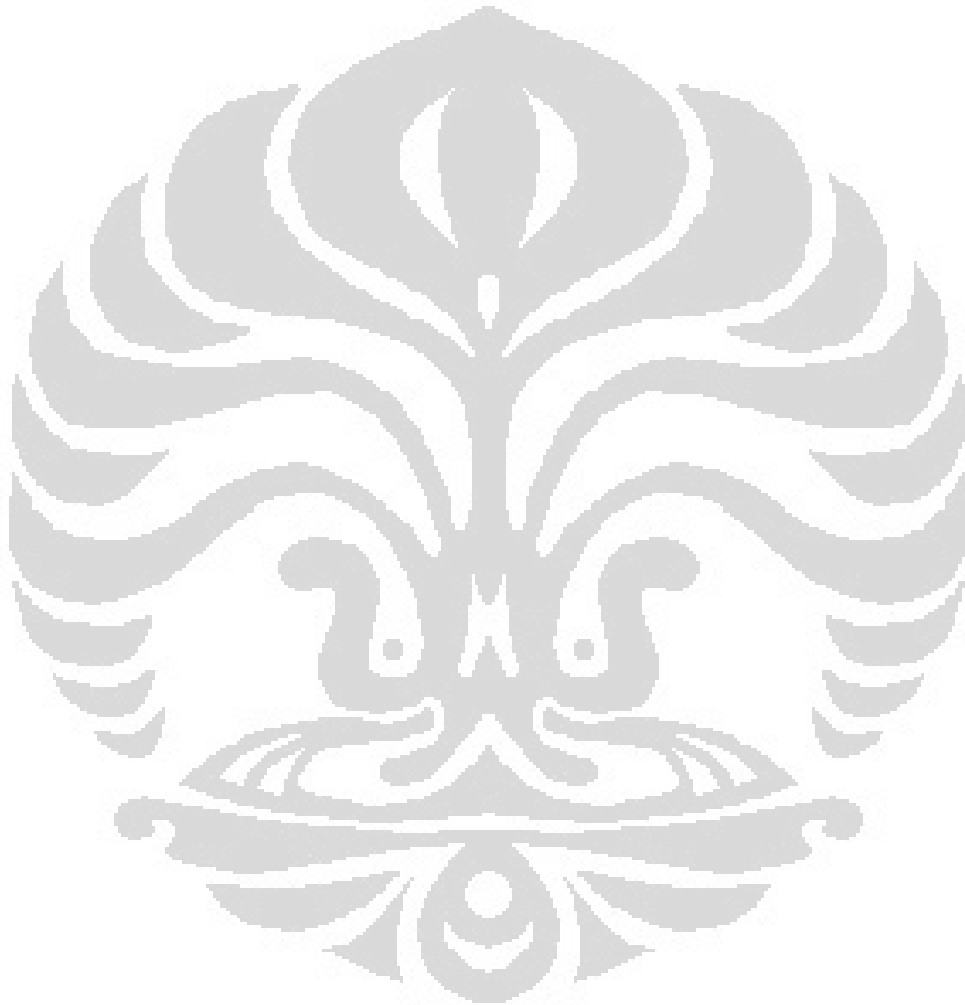
5. KESIMPULAN DAN SARAN	46
DAFTAR ACUAN	48
LAMPIRAN	



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Mekanisme Polarisasi pada domain Weiss	5
Gambar 2.2	Panjang Nominal R_s menunjukan jarak dimana valensi dari kation memiliki nilai sama dengan nilai pada keadaan oksidasi. Perbandingan dari R_s dan jarak ionik.....	7
Gambar 2.3	Domain-domai pada material	8
Gambar 2.4	Pepindahan dari Ti^{4+} pada $PbTiO_3$ dari <i>body center</i> dari struktur kubik perovskite, menyebabkan distorsi dari struktur kubik dan formasi dari struktur perovskite tetragonal	9
Gambar 2.5	Kurva histerisis	10
Gambar 2.6	Transisi fase ferroelektrik menuju paraelektrik dengan perubahan konstantadielektrik.....	11
Gambar 2.7	Kurva histerisis hubungan medan listrik (E) dan regangan mekanik (S) pada material PZT.....	12
Gambar 2.8	Hubungan regangan mekanik (S) dan <i>Displacement</i> (D) pada material PZT	14
Gambar 2.9	Mekanisme “kerusakan” sistem kristal BST	16
Gambar 2.10	Tahapan-tahapan pada spin coating.....	20
Gambar 3.1	Diagram Alir penumbuhan, karakterisasi dan analisis lapisan tipis BZT dengan metode <i>spin coating</i>	23
Gambar 3.2	Hasil interaksi berkas elektron dengan materi.....	27
Gambar 4.1	Hasil XRD Dengan Variasi substrat	29
Gambar 4.2	Pola difraksi dengan variasi ketebalan lapisan tipis BZT	30
Gambar 4.3	Pola difraksi lapisan tipis BZT dengan variasi temperatur <i>annealing</i>	31
Gambar 4.4	Hasil pola difraksi BZT dengan variasi komposisi mol zirkonium	33
Gambar 4.5	Hasil pola difraksi X-ray BZT bidang (110)	34
Gambar 4.6	Pola difraksi X-ray BZT	35
Gambar 4.7	Parameter kisi BZT dengan metode penghalusan Rietveld	36
Gambar 4.8	Polarisasi spontan BZT	38

Gambar 4.9	Hasil pola difraksi X-ray BLZT	39
Gambar 4.10	Hasil pola difraksi X-ray BLZT bidang (110)	40
Gambar 4.11	Parameter Kisi BLZT dengan metode penghalusan Rietveld	42
Gambar 4.12	Polarisasi listrik spontan BZT dengan variasi mol dopan La	43
Gambar 4.13	Hasil Scanning Electron Microscopy (SEM) dari lapisan tipis BLZT dengan pembesaran 500x.....	44



DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Panjang Nominal R_s (Å) pada kation perovskite	6
Tabel 2.2	Jari-jari ion dopan yang dapat digunakan sebagai soft dopan	14
Tabel 2.2	Jari-jari ion dopan yang dapat digunakan sebagai hard dopan	14
Tabel 2.3	Pendopingan Pada BZT	16
Tabel 4.1	Ukuran butir BZT dengan menggunakan metode Debye-Scherrer	33
Tabel 4.2	Parameter kisi BZT dengan menggunakan metode Rietveld	34
Tabel 4.3	Polarisasi listrik spontan lapisan tipis BZT dengan variasi mol Zr	35
Tabel 4.4	Ukuran butir lapisan BZT dengan doping lantanum dengan persamaan Schererr	39
Tabel 4.5	Parameter kisi BLZT dengan metode penghalusan Rietveld	39
Tabel 4.6	Polarisasi listrik spontan dari BZT dengan variasi mol dopan lantanum ..	41

BAB 1

PENDAHULUAN

1. 1. Latar Belakang

Piezoelektrisitas pertama kali ditemukan oleh Currie bersaudara pada tahun 1880. Tetapi satu dekade setelah penemuan ini para peneliti dan masyarakat luas belum menyadari pengembangan produk ini. Fenomena ferroelektrisitas ditemukan pertama kali pada material garam *Rochelle* dan KDP. Pada perkembangannya penemuan fenomena ferroelektrisitas pada tahun 1949 jauh lebih mudah. Barium titanat (BaTiO_3) yang memiliki struktur perovskite oksida mengubah pemahaman secara fisis pada fenomena ini. Barium titanat (BaTiO_3) adalah contoh *prototype* dari golongan kristal perovskite yang banyak dipelajari akhir-akhir ini, karena struktur perovskite yang cukup sederhana menyebabkan pemahaman yang lebih mendalam dari awal fenomena ferroelektrisitas, fenomologi kuantitatif dan pemodelan awal tentang fenomena ini. (Rabe et al., 2007, Cross and Hewyang, 2008).

Hewyang pada tahun 2008 mencatat bahwa material kristalin yang menjadi terpolarisasi listrik saat adanya penerapan tekanan mekanik dan mengubah orientasi struktur saat adanya penerapan medan listrik. Fenomena ini disebut piezoelektrisitas. Secara teknologi fenomena ini menjadi sangat menarik saat fenomena ini dapat diterapkan untuk pengembangan alat-alat elektronik yang berguna untuk merubah energi listrik menjadi energi mekanik atau sebaliknya.

Kristal piezoelektrik pertama diaplikasikan menjadi transmitter radio pada tahun 1924. Setelah aplikasi ini lalu ditemukan transmitter radio pada semua frekuensi tinggi yang dikontrol oleh kristal. (Cross and Hewyang, 2008).

Divais piezoelektrik pertama yang berbahan dasar BaTiO_3 muncul dipasaran pada tahun 1949. (Rabe at al., 2007, Cross and Hewyang, 2008). Efek piezoelektrik pada BaTiO_3 jauh lebih kuat dibandingkan pada Quartz, karena fasa ferroelektrik yang berbeda dengan hanya perbedaan kecil energi. Hal ini dapat membawa pada kombinasi fenomena yang tidak biasa dari sifat permitivitas dielektrik yang tinggi dengan kisi polar yang kuat pada batas fasa. Setelahnya ditemukan efek piezoelektrik

yang kuat pada material larutan solid plumbum zirkonium titanat pada tahun 1949. Sejak itu perkembangan teknologi menjadi sangat pesat.

Plumbum zirkonium titanat ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$) merupakan material ferroelektrik perovskite yang populer selain barium titanat (BaTiO_3). Barium titanat (BaTiO_3) merupakan material piezoelektrik yang banyak diteliti sejak tahun 1924. Saat itu orang sangat tertarik untuk meneliti material piezoelektrik karena sifatnya yang dapat diaplikasikan pada alat-alat elektronik.

Salah satu sifat menarik dari BZT adalah material ini memiliki sifat piezoelektrik, yang memiliki kemampuan untuk merubah energi listrik menjadi energi mekanik inilah sehingga dapat diaplikasikan pada alat-alat elektronik yang banyak kegunaannya.

Pada tahun 2006 negara-negara eropa melarang penggunaan plumbum karena plumbum (Pb) memiliki sifat beracun. Para peneliti banyak melakukan penelitian yang bertujuan untuk mencari kandidat pengganti material dengan berbahan dasar plumbum (Pb). Oleh karena itu, barium zirkonium titanat (BZT) merupakan kandidat pengganti plumbum zirkonium titanat (PZT) yang telah banyak diaplikasikan pada alat-alat elektronik.

Pendopingan pada material ferroelektrik dapat meningkatkan sifat listrik ataupun mekanikanya. Prinsip pendopingan adalah jari-jari ion dopan lebih kecil atau sama dengan jari-jari ion yang didoping. Ada dua jenis ion dopan yaitu *soft dopan* dan *hard dopan*. Jika muatan ion dopan lebih besar dari muatan yang didoping disebut ion *soft dopan*. Sedangkan jika muatan ion dopan lebih kecil dari ion yang didoping disebut *hard dopan*.

Selain itu besarnya sifat listrik dan konstanta dielektrik dipengaruhi oleh komposisi dari elemen-elemen pembentuknya, stokiometri, tingkat kekeristalan, ukuran butir, ketebalan. Semua ini dipengaruhi oleh metode penumbuhannya (Iriani, 2009).

Pada akhir tahun 1980, metode konvensional untuk menghasilkan material elektrokераmik, seperti pengepresan powder yang kemudian diikuti dengan proses sintering, bertambah banyak setelah munculnya metode deposisi lapisan tipis seperti *sputtering*, *pulsed laser deposition* (PLD), *chemical solution deposition* (CSD)

(Holder, 2005, Zhao, 2003) dan *chemical vapor deposition* (CVD) adalah metode-metode yang digunakan untuk penumbuhan lapisan tipis BST. (Iriani, 2009). PZT dan BZT banyak diteliti dengan metode-metode diatas. *Chemical solution deposition* (CSD) yang dikenal juga metode *sol gel* juga banyak digunakan untuk penumbuhan lapisan tipis BZT.

Pada penelitian ini larutan BZT disiapkan dengan metode *sol gel* atau yang dikenal *chemical solution deposition* (CSD). Kemudian, proses dilanjutkan dengan menggunakan *spin coating*. Metode *sol gel* atau *chemical solution deposition* (CSD) merupakan metode yang cukup baik karena murah, kontrol yang baik pada stoikiometri, dan mudah dibuat (Iriani, 2009). Selain itu kelebihan dari metode *sol gel* adalah material BZT dapat ditumbuhkan pada suhu ruang. Dari hal-hal diatas yang melatarbelakangi penelitian ini.

1.2. Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini adalah mendapatkan solusi pembuatan larutan barium zirkonium titanat ($\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$) dan mempelajari pengaruh doping lanthanum terhadap struktur kristal berupa parameter kisi dan sifat listrik barium zirkonium titanat yang dalam hal ini adalah nilai polarisasi listrik spontan.

1.3. Batasan Masalah

Pada penelitian ini masalah yang akan dibahas dibatasi pada :

1. Mempelajari solusi pembuatan larutan barium zirkonium titanat (BZT).
Mempelajari struktur kristal dan penentuan parameter kisi dari kristal barium zirkonium titanat (BZT).
2. Mempelajari sifat listrik melalui parameter kisi struktur BZT yaitu menentukan nilai polarisasi listrik spontan (P_s).

1.4. Sistematika Penulisan

Pada bab I dijelaskan tentang pendahuluan yang terdiri dari latar belakang, tujuan penelitian, batasan masalah, dan sistematika penulisan pada penelitian ini.

Pada bab II dijelaskan tentang tinjauan pustaka yang penulis gunakan pada penelitian, yang terdiri dari teori polarisasi listrik, ferroelektrisitas, kurva histerisis, paraelektrik, material piezoelektrik, efek doping terhadap suatu material, material barium zirkonium titanat, metode *sol gel*, proses kimia dan spin coating.

Pada bab III dijelaskan tentang metode penelitian yang digunakan pada penelitian ini, yang terdiri dari lokasi penelitian, alat dan bahan penelitian, langkah-langkah penelitian, pembuatan larutan, pembuatan lapisan tipis dengan metode spin coating, karakterisasi dengan X-ray *diffractometer*, SEM dan perhitungan nilai polarisasi listrik spontan.

Pada bab IV dijelaskan hasil penelitian dan pembahasan, yang terdiri dari hasil penelitian pada proses pembuatan lapisan dengan menggunakan metode *spin coating*, karakterisasi dengan menggunakan X-ray *diffractometer* (XRD) untuk menentukan struktur kristal dan parameter kisinya, nilai polarisasi listrik spontan dan hasil foto SEM dari lapisan BLZT.

Pada bab V dijelaskan tentang kesimpulan dari penelitian ini dan saran-saran.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2. 1. Polarisasi Listrik

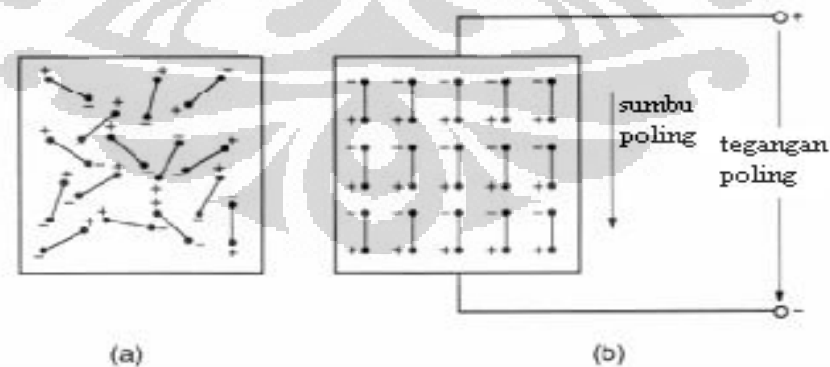
Sebuah dipol listrik dapat didefinisikan sebagai pasangan muatan positif (+q) dan muatan negatif (-q) yang dipisahkan oleh suatu jarak yang konstan (d) terhadap satu sama lain. Momen dipol listrik didefinisikan sebagai hasil perkalian muatan dengan jarak yang memisahkannya, secara matematik dapat dituliskan pada persamaan 2.1.

$$\vec{P} = q\vec{d} \quad (2.1)$$

Jumlah total momen dipol listrik dalam suatu material persatuan volume didefinisikan sebagai polarisasi listrik (P). seperti ditunjukkan persamaan 2.2.

$$P = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta v} \sum_{i=1}^{n\Delta v} p_i \quad (2.2)$$

Polarisasi listrik juga dapat didefinisikan sebagai fenomena saat momen-momen dipol listrik pada suatu material mengalami penyearaah pada orientasinya karena adanya penerapan medan listrik.



Gambar 2.1. Mekanisme Polarisasi pada domain Weiss (Hikam et al., 2011)

(a) momen dipol tanpa penerapan medan listrik

(b) momen dipol listrik saat dipengaruhi penerapan medan listrik

Menurut Tan dkk pada tahun 2009 polarisasi listrik spontan dapat diprediksi dengan menggunakan persamaan yang merupakan hasil perpaduan antara pendekatan klasik dan modern seperti ditunjukkan pada persamaan 2.3.

$$P = \hat{P}P_{el} \quad (2.3)$$

Dimana \hat{P} merupakan operator yang bekerja pada elemen yang berkontribusi pada P_{el} yang merupakan momen dipole unit cell dan menghasilkan polarisasi secara makroskopik. Dan P_{el} dapat didefinisikan seperti pada persamaan 2.4 :

$$P_{el} = (\Delta v_A - \Delta v_B)r \quad (2.4)$$

$$P = \sum_{i=1}^N p_i \cdot (P_{el})_i$$

Dengan p_i adalah probabilitas dari kontribusi elementer P_{el} , Δv_A dan Δv_B adalah kelebihan atau kekurangan *coordination sphere* dari ion A dan B.

Maka polarisasi spontan dapat didefinisikan seperti pada persamaan 2.5.

$$P_s = p_i \cdot P_{el} = p_i \times \frac{P_{el}}{V} = p_i \times \left[\frac{[(v - v_s)_A - (v - v_s)_B] \times r}{V} \right] \quad (2.5)$$

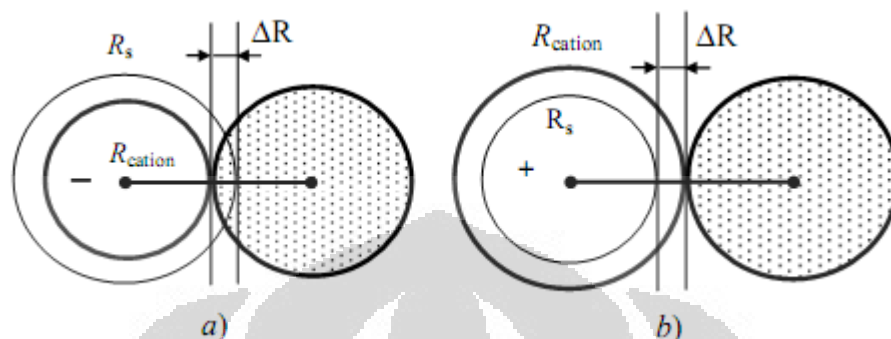
Dengan Δv adalah perbedaan ikatan valensi dengan v_s adalah rata-rata ikatan valensi pada kation posisi A dan B dan V adalah volume unit cell.

Jenis ikatan yang terjadi pada struktur perovskite ABO_3 bergantung pada ion yang berikatan. Jarak antar inti atom dibedakan menjadi dua yaitu, panjang nominal (R_s) dan radius ionic seperti ditunjukkan pada gambar 2.2. Panjang nominal ditunjukkan pada tabel 2.1.

Ikatan valensi dapat didefinisikan sebagai valensi atomic per ikatan. Muatan valensi tersebut merupakan distribusi dari ikatan yang terjadi pada kristal. Distribusi ikatan valensi memiliki distribusi berbeda yang bergantung pada tiap jenis ikatan yang terjadi pada kristal. Dari beberapa penelitian yang dilakukan oleh Altermatt dkk pada tahun 1985 dan Nhat dkk pada tahun 2002 menunjukkan ikatan valensi bergantung pada panjang ikatan yang terjadi yang mengikuti persamaan 2. 6.

$$v_i = e^{(R_o - R_i)/B} \quad (2.6)$$

Dengan R_o ditentukan dengan eksperimen dan B bernilai 0.37, dan nilai R_i didapatkan dari literature.



Gambar 2. 2. Panjang Nominal R_s menunjukkan jarak dimana valensi dari kation memiliki nilai sama dengan nilai pada keadaan oksidasi. Perbandingan dari R_s dan jarak ionik. (a). Kation dengan kelebihan muatan negatif. (b). kation dengan kelebihan muatan positif.

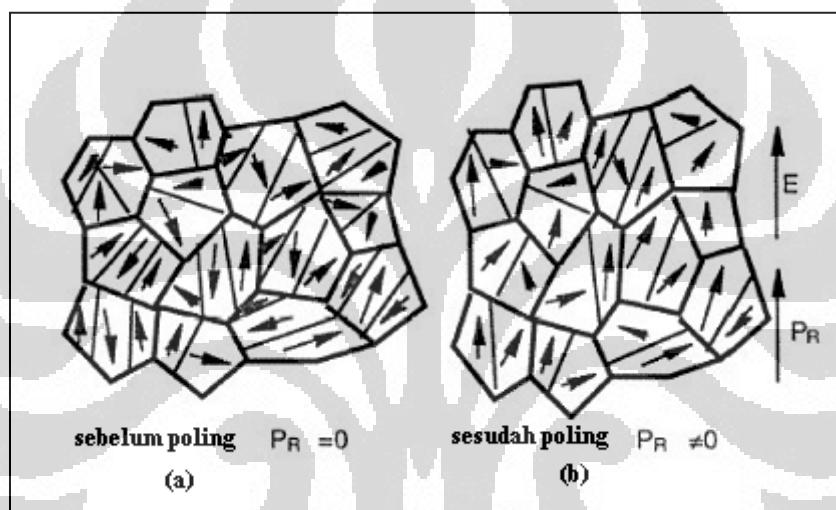
Tabel 2.1.

Panjang Nominal R_s (Å) pada kation perovskite (Tan et al., 2009)

Posisi Kation A		Posisi Kation B	
Kation	A-O ₁₂	Kation	B-O ₆
Ba ²⁺	2.948	Cu ⁺	2.263
Sr ²⁺	2.781	Cu ³⁺	1.995
Pb ²⁺	2.775	Mn ²⁺	2.196
Ag ⁺	2.761	Mn ³⁺	2.016
Na ⁺	2.722	Mn ⁴⁺	1.903
La ³⁺	2.685	Co ³⁺	1.926
Pr ³⁺	2.651	Co ⁴⁺	1.79
Hg ²⁺	2.635	Pb ⁴⁺	2.192
Ca ²⁺	2.63	Ti ⁴⁺	1.965
Nd ³⁺	2.618	Fe ²⁺	2.14
K ⁺	3.051	Cr ⁶⁺	1.794
Er ³⁺	2.501	Fe ³⁺	2.015
Eu ³⁺	2.587	Fe ⁴⁺	1.93

2. 2. Ferroelektrisitas

Fenomena ferroelektrisitas pertama kali ditemukan oleh Valasek ditahun 1921 pada garam Rochelle. Ferroelektrik didefinisikan sebagai gejala terjadinya perubahan polarisasi secara spontan pada material tanpa gangguan listrik dari luar (Lines and Glass, 1977). Pada kristal ferroelektrik terdapat domain yaitu daerah yang memiliki polarisasi listrik yang sama. jika domain-domain tersebut diberikan penerapan medan listrik maka domain-domain yang sebelumnya memiliki arah orientasi yang berlainan, mengalami penyearaahan. Seperti ditunjukkan pada gambar 2.3.

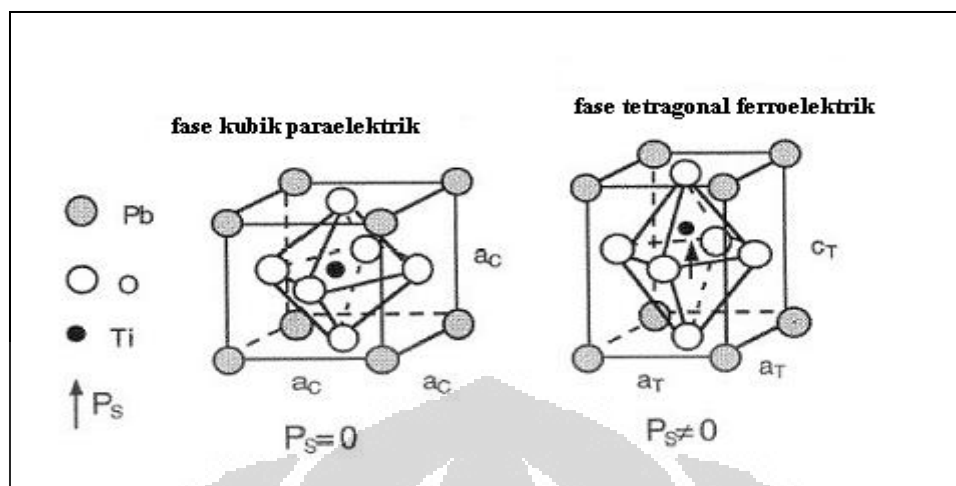


Gambar 2. 3. (Adem, 2003)

- (a) Domain-domain pada material sebelum diberikan penerapan medan listrik
- (b) Domain-domain pada material setelah diberikan penerapan medan listrik

Suatu kristal dikatakan terpolarisasi jika dipol listrik yang permanen karena pusat muatan-positif dan muatan negatifnya tidak diposisi pusat sel-satuan. Seperti diperlihatkan oleh struktur perovskite kristal PbTiO_3 . Kondisi pada saat temperatur 490°C struktur kristal PbTiO_3 berbentuk kubus, tetapi dibawah temperatur itu yang dinamakan titik currie ferroelektrik terjadi pergeseran kecil tetapi memberikan dampak yang penting pada ion-ionnya. Ion Ti^{4+} ditengah bergeser terhadap ion Pb^{2+} sudutnya. Ion-ion O^{2-} bergeser kearah berlawanan.

Hal ini diperlihatkan seperti gambar 2.4. Pusat muatan positif dan negatif dipisahkan oleh sebuah panjang dipol (van Vlack, 2001).

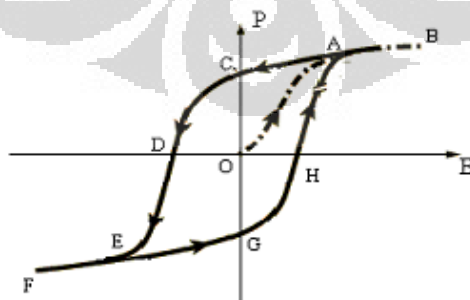


Gambar 2. 4. Pepindahan dari Ti^{4+} pada PbTiO_3 dari *body center* dari struktur kubik perovskite, menyebabkan distorsi dari struktur kubik dan formasi dari struktur perovskite tetragonal.

(Adem, 2003).

2. 2. 1. Kurva Histerisis

Kurva histerisis pada material ferroelektrik menunjukkan hubungan antara polarisasi listrik (P) yang terjadi pada material ferroelektrik karena penerapan medan listrik (E), kurva histerisis memiliki informasi karakteristik dari material ferroelektrik . Hal ini ditunjukkan oleh gambar 2.5.



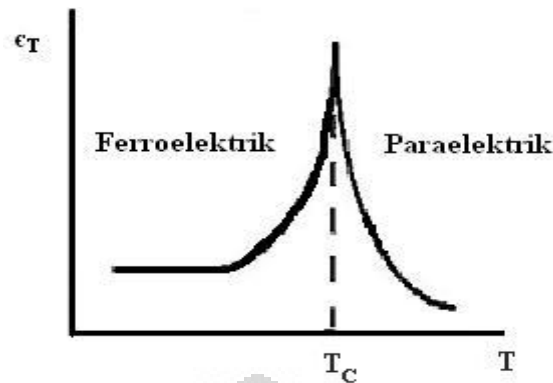
Gambar 2. 5. Kurva histerisis (Hikam et al., 2011)

Saat medan listrik diberikan nilai polarisasi akan bertambah secara cepat pada titik OA yang disebut polarisasi spontan (P_s') dan dengan bertambahnya nilai medan listrik polarisasi akan berada pada suatu titik jenuh (AB) dimana nilai polarisasi tidak akan bertambah ($+P_s$). Pada saat medan listrik dikembalikan hingga medan listrik bernilai nol (O), maka fenomena tidak akan kembali mengikuti garis (AO) tetapi akan ke titik (B).

Titik dimana tidak ada penerapan medan listrik tetapi terdapat polarisasi (B) disebut polarisasi remanen ($+P_r$). Saat medan listrik bernilai negatif diberikan maka akan terdapat fenomena dimana adanya medan listrik tetapi tidak adanya polarisasi yang disebut medan listrik koersif (E_c) yang ditunjukkan pada titik (D). Jika medan listrik negatif terus diberikan maka polarisasi akan terjadi kembali secara cepat yang disebut polarisasi spontan (P_s') pada titik E dan akan mencapai titik polarisasi tidak akan bertambah lagi ($-P_s$). Jika medan listrik dibalik hingga medan listrik bernilai nol diberikan maka fenomena yang dilalui tidak mengikuti garis (CE) tetapi akan melalui titik (G) yang disebut polarisasi remanen ($-P_r$). Jika medan listrik terus diberikan maka fenomena akan melalui titik (H) dimana tidak adanya polarisasi dan medan listrik pada titik ini disebut medan koersif (E_c). Jika medan listrik terus diberikan kembali maka fenomena akan kembali menuju titik (A) yaitu polarisasi spontan dan akan menuju titik (B) dimana polarisasi berada pada titik jenuh yaitu polarisasi saturasi (P_s).

2. 2. 2. Paraelektrisitas

Kristal ferroelektrik menjadi paraelektrik saat struktur kristal ferroelektrik ($PbTiO_3$) yang sebelumnya Ion Ti^{4+} ditengah bergeser terhadap ion Pb^{2+} sudutnya dan ion-ion O^{2-} bergeser kearah berlawanan kembali keposisi semula yang mengakibatkan adanya pusat muatan positif dan pusat muatan negatif berada pada pusat sel-satuan.



Gambar 2. 6. Transisi fase ferroelektrik menuju paraelektrik dengan perubahan konstanta dielektrik. (Adem, 2003)

Salah satu penyebab hal ini terjadi adalah karena sifat intrinsik dari material itu sendiri, yaitu dipengaruhi oleh temperatur currie. Jika suatu material ferroelektrik berada pada kondisi suasana temperatur melebihi temperatur curriennya maka fenomena keferroelektrisitasnya akan hilang dan akan menjadi paraelektrik. Seperti ditunjukkan pada gambar 2.6. pada fasa paraelektrik domain-domain pada material berubah menjadi momen-momen dipol listrik yang bebas yang masing-masing momen dipol memiliki arah orientasi sendiri saat tidak adanya penerapan medan listrik. Momen-momen dipol pada material tersebut tidak lagi terdiri dari domain-domain.

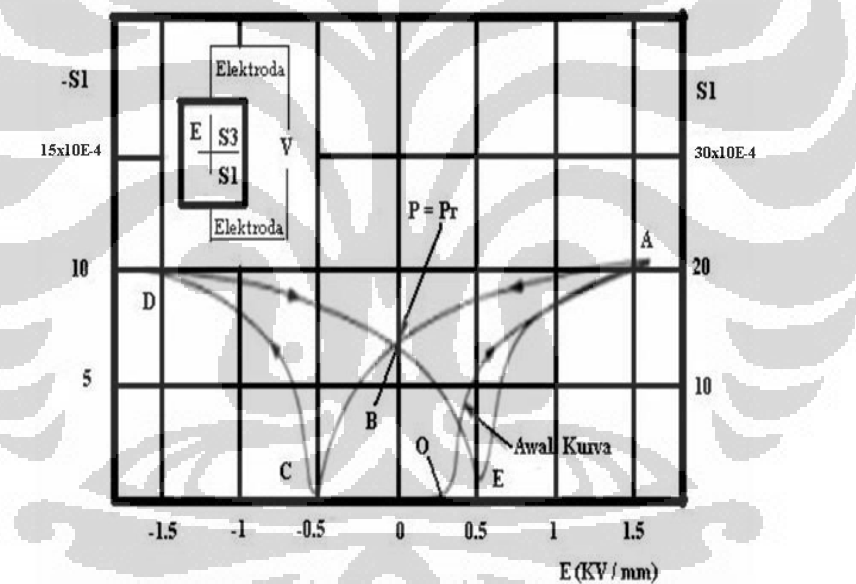
2. 3. Piezoelektisitas

Efek piezoelektrik ditemukan oleh Jacques dan Pierre Currie pada tahun 1880. Mereka menemukan bahwa saat kristal diberikan penerapan regangan secara mekanik maka kristal menjadi terpolarisasi listrik yang besarnya sebanding dengan besar penerapan regangan mekanik. Piezoelektrisitas dapat didefinisikan sebagai fenomena saat suatu kristal terpolarisasi karena penerapan tekanan atau regangan mekanik atau sebaliknya (Tichy, 2010). Material pertama yang ditemukan memiliki sifat piezoelektrik adalah *tourmaline* dan *sodium potassium tartrate*. Efek piezoelektrik sangat bergantung pada simetri dari kristal yaitu pada point group pada material tersebut.

2.3.1. Material Piezoelektrik

Material piezoelektrik memiliki sifat anisotropik, yang artinya sifat-sifat fisis dari material ini seperti regangan, permitivitas, dan lain-lain merupakan besaran tensor pada semua arah jika dilakukan penerapan tekanan, medan listrik dan lain-lain pada material piezoelektrik.

Hubungan antara medan listrik dan regangan pada material piezoelektrik, ditunjukkan oleh gambar 2.7. Kurva histerisis regangan mekanik (S) dan medan listrik (E) berhubungan dengan kurva histerisis polarisasi listrik (P) dan medan listrik (E). Pada saat medan listrik diterapkan pada material piezoelektrik secara cepat regangan mekanik (S3) bertambah nilainya dengan melalui titik (AO). Hal ini mirip dengan fenomena saat polarisasi naik secara cepat dengan adanya penerapan medan listrik.



Gambar 2. 7. Kurva histerisis hubungan medan listrik (E) dan regangan mekanik (S) pada material PZT (www.morganelectroceramics.com)

Titik A terjadi dimana regangan mekanik mencapai titik saturasi, fenomena ini disebut regangan maksimum (R_{\max}) yang mirip dengan polarisasi saturasi ($+P_s$). Jika medan listrik dikurangi perlahan hingga bernilai nol maka fenomena tidak akan melewati garis AO kembali tetapi menuju titik B dimana tidak adanya lagi medan

listrik tetapi terdapat regangan mekanik, titik ini disebut regangan remanen (R_m). Fenomena ini mirip dengan fenomena polarisasi remanen (Pr).

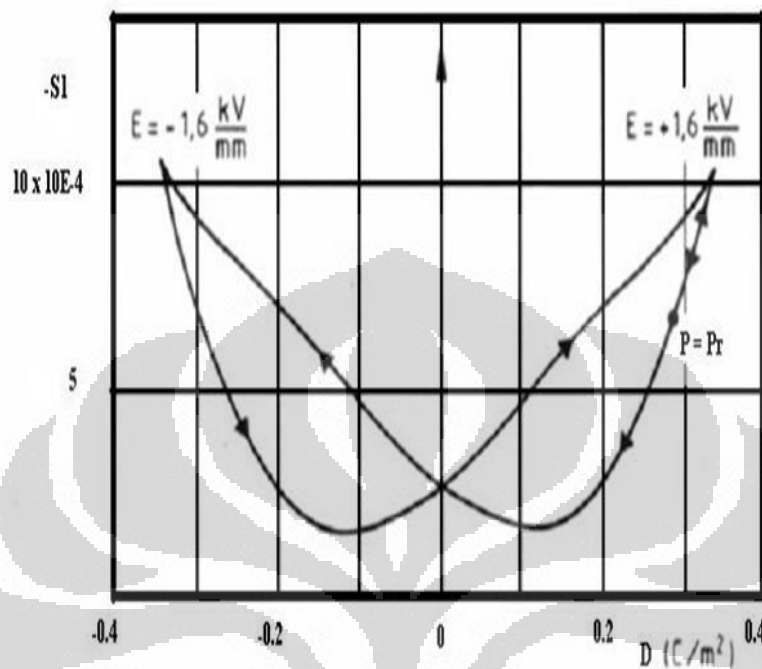
Jika medan listrik negatif diberikan, maka fenomena ini akan menuju titik C dimana terdapat medan listrik tetapi hampir tidak ada regangan mekanik. Fenomena ini disebut regangan koersif (R_c), hal ini mirip dengan medan koersif (E_c). Jika medan listrik negatif terus diterapkan maka fenomena akan menuju titik D, dimana tidak bertambahnya regangan mekanik. Fenomena ini disebut regangan maksimum (R_{max}). Hal ini mirip dengan fenomena polarisasi saturasi ($-P_s$) pada sumbu negatif. Pada titik ini material piezoelektrik bertambah besarnya regangan mekanik pada arah berlawanan atau negatif. Hal ini dikarenakan dipol listrik yang mengarah sumbu negatif karena penerapan medan listrik negatif. Jika medan listrik yang diterapkan dikurangi hingga bernilai nol maka fenomena tidak akan kembali melalui titik CD tetapi akan menuju titik B dimana adanya nilai regangan mekanik tetapi tidak adanya medan listrik, fenomena ini disebut regangan remanen (R_m). Hal ini mirip dengan fenomena polarisasi remanen ($-Pr$) pada sumbu negatif. Hingga seterusnya medan listrik diberikan kembali maka garis yang dilalui adalah garis BE. Pada titik E hampir tidak ada regangan mekanik yang terjadi tetapi ada medan listrik. Fenomena ini disebut regangan koersif (R_c).

Jika medan listrik tetap diberikan maka fenomena akan kembali ke titik A. pada fenomena diatas menunjukkan bahwa adanya keterkaitan antara fenomena ferroelektrik dan piezoelektrik, yang artinya material piezoelektrik juga memiliki sifat ferroelektrik. Oleh karena itu, adanya hubungan antara displacement dan regangan mekanik. Hubungan antara *displacement* dan regangan mekanik pada material PZT ditunjukkan pada gambar 2.8. *Displacement* dapat didefinisikan sebagai jumlah dari hasil perkalian antara medan listrik (E) dengan permitivitas ruang (ϵ) dan polarisasi listrik (P). Hal ini ditunjukkan oleh persamaan 2.3.

$$\bar{D} = \epsilon \bar{E} + \bar{P} \quad (2.3)$$

Penerapan medan listrik (E) akan mempengaruhi nilai *displacement*. Jika nilai *displacement* bertambah karena adanya penerapan medan listrik maka akan

mempengaruhi deformasi dari material piezoelektrik yaitu regangan mekanik yang dalam hal ini ditunjukkan oleh material PZT.



Gambar 2.8. Hubungan regangan mekanik (S) dan *Displacement* (D) pada material PZT (www.morganelectroceramics.com)

2. 4. Efek doping

Pemambahan bahan pendoping menyebabkan perubahan karakter dari dari suatu material seperti perubahan parameter kisi, tetapan dielektrik, sifat ferroelektrik, sifat piroelektrik sifat elektromekanik dan sifat elektrooptik. Pendopingan pada material ferroelektrik dibedakan menjadi dua jenis, yaitu soft dopan dan hard dopan.

Ion soft dopan dapat menyebabkan sifat material ferroelektrik menjadi lebih soften, seperti : koefisien elastisitas menjadi lebih tinggi, karakteristik medan koersif yang lebih rendah, kualitas mekanik lebih rendah dan factor kualitas listrik yang lebih rendah. Ion-ion yang dapat digunakan sebagai soft dopan adalah : La^{3+} , Nd^{3+} , dan ion-ion tanah jarang seperti : Sb^{3+} , Bi^{3+} , Th^{4+} , Nb^{3+} , Ta^{3+} dan W^{6+} .

Tabel 2. 2.

Jari-jari ion dopan yang dapat digunakan sebagai soft dopan (Xu, 1991)

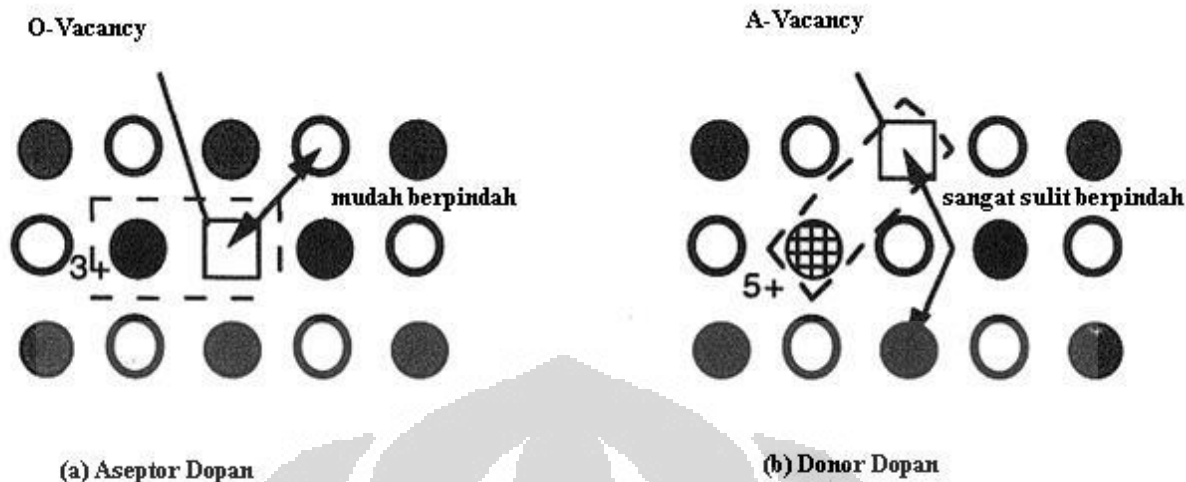
Ion Kecil	r (Å)	Ion Besar	r (Å)
Ti ⁴⁺	0.68	Pb ²⁺	1.32
Zr ⁴⁺	0.79	La ³⁺	1.22
Nb ⁵⁺	0.69	Nd ³⁺	1.15
Ta ⁵⁺	0.68	Sb ³⁺	0.9
Sb ⁵⁺	0.63	Th ⁴⁺	1.1
W ⁶⁺	0.65	Bi ³⁺	1.14
		In ³⁺	0.92

Ion hard dopan dapat menghasilkan material ferroelektrik menjadi lebih hardness, seperti loss dielektrik yang rendah, bulk resistivitas lebih rendah, sifat medan koersif lebih tinggi, faktor kualitas mekanik lebih tinggi dan faktor kualitas listrik lebih tinggi.

Tabel 2. 3.

Jari-jari ion dopan yang dapat digunakan sebagai hard dopan (Xu, 1991)

Ion Kecil	r (Å)	Ion Besar	r (Å)
Ti ⁴⁺	0.68	Pb ²⁺	1.32
Zr ⁴⁺	0.79	K ⁺	1.33
Fe ³⁺	0.67	Na ⁺	0.94
Al ³⁺	0.57	Ga ²⁺	1.41
Sc ³⁺	0.83	Cu ⁺	1.35
Cr ³⁺	0.64		
Mg ²⁺	0.65		



Gambar 2.9. Mekanisme “kerusakan” sistem kristal BST (Uchino, 2000)

Mekanisme soft dopan menyebabkan cacat pada sistem kristalografi BZT dopan dijelaskan sebagai berikut. Ion Ba^{2+} menempati posisi A pada struktur perovskite ($A^{2+}B^{4+}O^{2-}$), sedangkan ion Ti menempati posisi B, oleh karena itu ion soft dopan sangat berperan penting dalam pembentukan ruang kosong diposisi A (A Vacancy). Ion dengan jari-jari besar yang sebanding dengan jari-jari ion Ba^{2+} menempati posisi A untuk menggantikan ion Ba^{2+} . Sedangkan ion dengan jari-jari kecil yang sebanding dengan jari-jari ion Ti^{4+} menempati posisi B untuk menggantikan ion Ti^{4+} . Jika ion soft dopan seperti Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+} , W^{6+} memiliki valensi lebih dari $4+$, maka kelebihan muatan positif terjadi didalam struktur perovskite dan terbentuk ruang kosong di posisi B sebagai kompensasi untuk menjaga kenetralan muatan. Donor dopan ke dalam senyawa BZT menyebabkan tidak efektifnya pembangkitan momen dipole, karena ion Ba yang jari-jari ionnya lebih besar tidak dapat mudah melompat dari posisi A ke ruang kosong posisi A (A vacancy), akibat terhalang secara ionik oleh oksigen pada gugus oktahedron yang jaraknya sangat berdekatan (Uchino, 2000).

Pada kasus aseptor ion dopan, ion hard dopan berperan penting dalam pembentukan ruang kosong diposisi oksigen (O vacancy di diagonal bidang struktur perovskite BZT). Pada hard dopan ini, ion dengan jari-jari besar (sebanding dengan

jari-jari ion Ba^{2+}) menempati posisi A menggantikan ion Ba^{2+} . Sedangkan ion dengan jari-jari kecil (sebanding dengan jari-jari Ti^{4+}) menempati posisi B untuk menggantikan ion Ti^{4+} , ion dopan seperti Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Cr^{3+} , Sc^{3+} memiliki valensi kurang dari 4+, maka kekurangan muatan positif terjadi didalam struktur perovskite dan terbentuk ruang kosong diposisi ion oksigen sebagai kompensasi untuk menjaga kenetralan muatan. Aseptor dopan ke dalam senyawa BZT menyebabkan sangat efektifnya pembangkitan dipole-dipol ion yang mengalami kekurangan tersebut. Dipole-dipol tersebut dibangkitkan oleh adanya ion hard dopan dan ruang kosong (vacancy) oksigen (akan menarik muatan positif). Kekurangan ini dapat dinamakan dengan istilah “kerusakan” sistem kristal ini dihasilkan pada temperatur tinggi selama proses annealing dan sintering.

Tabel 2. 4. Pendopingan Pada BZT

No	Referensi	Tahun	dopan	BZT
1.	J. Zhai et al.	2004	Sr	$BaZr_{0.18}Ti_{0.82}O_3$
2.	Cao et al.	2007	Nb	$BaZr_{0.15}Ti_{0.85}O_3$
3.	Chai et al.	2009	Ni	$BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$
4.	Khanta et al.	2009	Na, La	$BaZr_{0.5}Ti_{0.95}O_3$
5.	Zhang et al.	2009	Ca	$BaZr_{0.88}Ti_{0.12}O_3$
6.	Ren et al.	2011	Mg	$BaZr_{0.25}Ti_{0.75}O_3$
7.	Chai et al.	2012	Ha	$BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$

Ion oksigen masih terus bergerak walaupun dibawah temperatur currie, karena ion oksigen dapat dengan mudah melompat dari posisi O keruang kosong posisi O (O vacancy) yang jaraknya berdekatan (Uchino, 2000, Iriani, 2009). Mekanisme kedua dopan dapat dilihat pada gambar 2.9. Penambahan pendadah ion Lantanum akan menggantikan posisi dari ion Ba^{2+} secara acak. Karena muatan La^{3+} lebih besar dari pada Ba^{2+} satu muatan positif dan terjadi fenomena elektrostatik antara La^{3+} dan Ti^{4+} atau Zr^{4+} , maka mengakibatkan terlepasnya ion titanium atau ion zirkonium. Semakin banyak dopan yang diberikan maka mengakibatkan semakin banyak ion Ti atau ion Zt yang terlepas. Pemberian dopan ion donor La^{3+} ke BZT berfungsi untuk membuat cacat kristal dalam ion Ti^{4+} atau Zr^{4+} .

Beberapa penelitian dengan berbagai metode deposisi telah melakukan pendopongan terhadap BZT. Baik dengan menggunakan soft dopan maupun hard dopan. Hal ini seperti ditunjukkan pada tabel 2. 4.

2. 5. Barium Zirkonium Titanat ($\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$)

Material (keramik) ferroelektrik seperti BaTiO_3 , PbTiO_3 , $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ umumnya memiliki struktur perovskite, termasuk didalamnya Barium Zirkonium Titanat ($\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ atau BZT). Struktur perovskite ideal berbentuk kisi kubus sederhana, dimana rumus kimianya adalah ABO_3 . Dimana O adalah oksigen, A menggambarkan kation dengan jari-jari ion besar dan B adalah anion dengan jari-jari ion kecil.

Pada fase ferroelektrik, struktur perovskite sering dianggap sebagai tetragonal, orthorombik atau rhombohedral. Pada simetri tetragonal, suatu sel kubik merenggang pada satu sisi dan menyusut sepanjang dua sisi yang lain yang membentuk suatu prisma empat persegi panjang.

Barium Zirkonium Titanat, $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ merupakan paduan dari material $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$, $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Zr}$, $\text{Ti}(\text{C}_{12}\text{O}_4\text{H}_{28})$

Lapisan tipis BZT berbentuk polikristal yang sifatnya dipengaruhi oleh komposisi antara Zr dan Ti, stokiometri, struktur mikro, ketebalan lapisan, karakteristik material elektroda dan homogenitas lapisan. Metode penumbuhan lapisan tipis BZT mempengaruhi komposisi, stokiometri, kristalinitas dan ukuran butir yang berpengaruh terhadap sifat listrik.

Menurut ICDD (International Center Diffraction Data), BZT memiliki sistem kristal kubik dengan parameter kisi $a = 4,052 \text{ \AA}$ untuk konsentrasi zirkonium 25% (wt%) dengan nomor (00-036-0019). Beberapa penelitian juga berpendapat bahwa BZT memiliki potensi untuk menggantikan BST karena ion Zr^{4+} lebih stabil dibanding ion Ti^{4+} . (Cheng at al., 2006)

2. 6. Metode *Sol-gel*

Metode sol gel adalah metode penumbuhan lapisan yang dilakukan pada suhu kamar (Iriani, 2009). Metode ini adalah salah satu metode yang tidak membutuhkan

biaya yang besar karena tidak membutuhkan banyak peralatan dan tidak membutuhkan ruangan yang vakum. Akan tetapi, banyak peneliti dan industri yang menggunakan metode ini dalam skala laboratorium. Keuntungan menggunakan metode sol gel adalah elemen yang dapat dibuat, dihasilkan komposisi campuran akhir pada level molekul, yang berarti waktu difusi pada lapisan organik setelah proses pirolisis untuk mencapai kondisi termodinamika fase stabil dengan waktu yang cukup singkat, yang pada akhirnya dapat menghasilkan campuran yang homogen dan lapisan yang tebal. (Adem, 2003).

Metode ini terdiri dari dua bagian, yaitu pembuatan larutan (*sol gel*) atau proses kimia dan pembuatan sampel dengan menggunakan metode spin coating.

2. 6. 1. Proses Kimia

Larutan dibuat dengan melihat jenis pelarutnya. Antara bahan pelarut dan terlarut sebaiknya sepolar mungkin agar bisa larut secara sempurna. Pada penelitian ini pembentukan larutan dibuat dari bahan-bahan *alkoxide* Ba, Zr, Ti sebagai precursor-nya. Secara umum hal yang penting untuk tipe precursor komposisi umumnya adalah $M(O-R)_n$, dimana R adalah alkali radikal (CH_3 , C_2H_5). Idealnya precursor yang digunakan memiliki beberapa kriteria (Halder, 2006, Iriani, 2009):

- Memiliki kandungan metal yang tinggi untuk meminimalkan volume muatan selama perubahan dari larutan metalorganik menjadi lapisan anorganik
- Memiliki daya larut yang tinggi dengan pelarut dalam proses awal pelarutan
- Sebaiknya mudah untuk direaksikan secara kimia dengan senyawa yang lainnya dalam pembuatan formula
- Mudah dan murah untuk diproduksi.

Sedangkan kriteria untuk pelarut adalah (Iriani, 2009) :

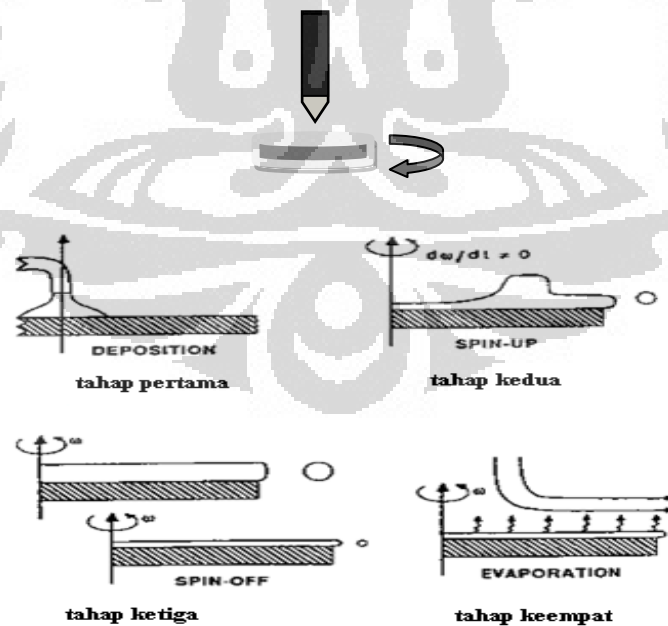
- Pelarut sebaiknya memiliki laju penguapan yang tinggi, sehingga memungkinkan terjadinya penguapan yang cepat
- Sebaiknya berhati-hati dalam pemilihan pelarut untuk menghasilkan larutan dengan konsentrasi yang tinggi, kekentalan dan tegangan permukaan.

2. 6. 2. Spin Coating

Deposisi lapisan tipis dengan metode spin coating telah banyak dilakukan sejak beberapa dekade yang lalu. Pada metode spin coating terdapat empat langkah proses, langkah ketiga dan keempat adalah langkah yang menentukan ketebalan lapisan.

Langkah pertama adalah deposisi larutan pelapis diatas substrat. Pada proses ini dapat menggunakan pipet dengan meneteskan larutan pelapis diatas substrat. Langkah kedua adalah substrat yang telah ditetaskan larutan pelapis dipercepat dengan kecepatan putar tinggi (3000 rpm) yang merupakan langkah penipisan larutan pelapis. Karena gerak rotasi menyebabkan adanya cairan pelapis yang keluar dari permukaan substrat yang menyebabkan inersia daril larutan bagian atas tidak bisa dipertahankan saat substrat berputar lebih cepat. Gambar 2.10. menunjukan prinsip kerja spin coating.

Langkah ketiga adalah ketika substrat pada kecepatan konstan, yang dicirikan dengan penipisan larutan pelapis secara perlahan-lahan. Sehingga didapatkan ketebalan larutan pelapis yang sama disetiap permukaan substrat. Langkah keempat adalah saat substrat diputar pada kecepatan konstan dan terjadi penguapan pelarut.

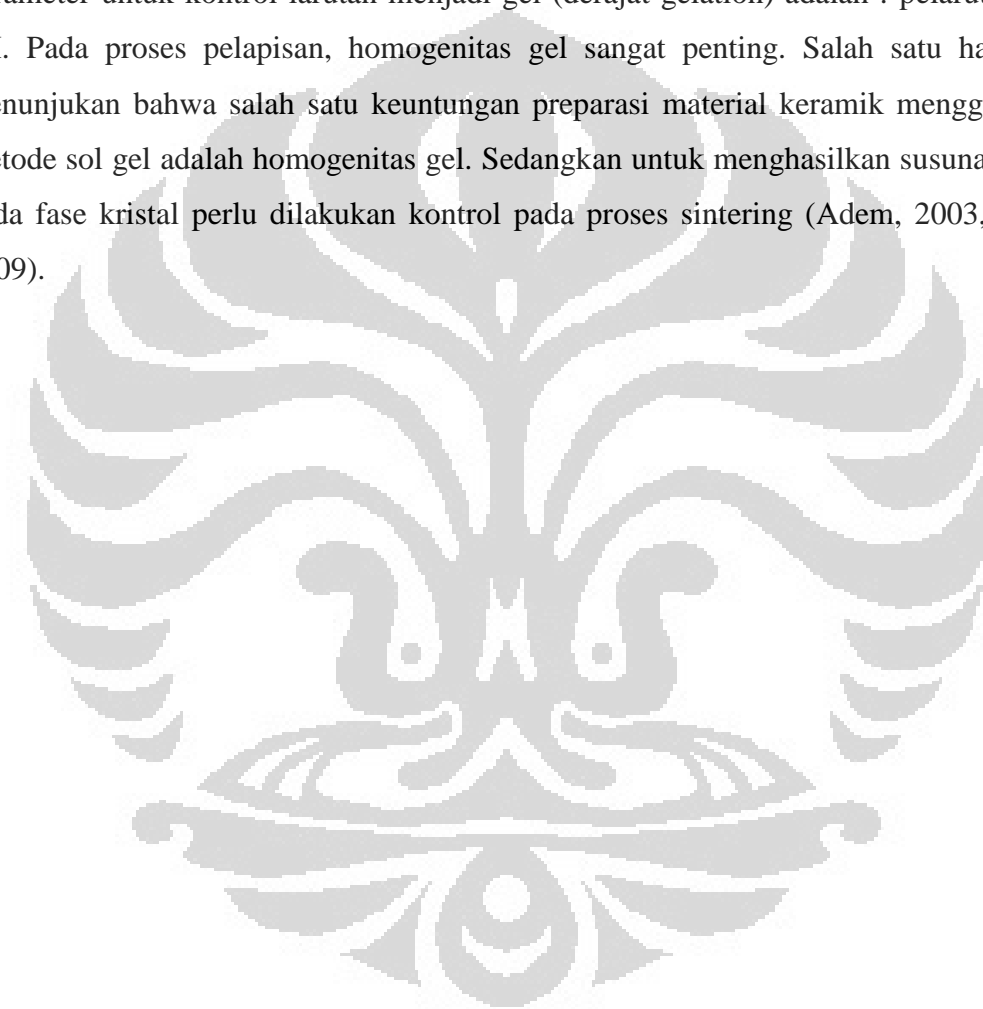


Gambar 2. 10. Tahapan-tahapan pada spin coating (Adem, 2001)

Setelah proses spin coating terjadi reaksi



Dengan R adalah alkali radikal (CH_3 , C_2H_5) organometalik dan pelarut bereaksi membentuk M-O-M (Metal-Okside-Metal) menjadi larutan gel. Sehingga parameter untuk kontrol larutan menjadi gel (derajat gelation) adalah : pelarut, suhu, pH. Pada proses pelapisan, homogenitas gel sangat penting. Salah satu hal yang menunjukkan bahwa salah satu keuntungan preparasi material keramik menggunakan metode sol gel adalah homogenitas gel. Sedangkan untuk menghasilkan susunan atom pada fase kristal perlu dilakukan kontrol pada proses sintering (Adem, 2003, Iriani, 2009).



BAB 3

METODE PENELITIAN

Penelitian ini dimulai dengan studi teoritik sejak bulan Agustus 2011 dan dilanjutkan dengan pembuatan dan pengujian material yang dimulai pada awal bulan Desember 2011. Deposisi lapisan barium zirkonium titanat (BZT) dan karakterisasi dilakukan di laboratorium Departemen Fisika FMIPA Universitas Indonesia Depok, laboratorium pusat MIPA Universitas Sebelas Maret Surakarta, laboratorium material science kampus UI salemba. Analisis data dimulai pada bulan februari 2012.

3. 1. Alat dan Bahan Penelitian

Lapisan tipis barium zirkonium titanat (BZT) dibuat dengan metode sol gel. Barium asetat [$\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$] 99%, zirkonium *n-butoxide* [$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Zr}$], titanium *isopropoxide* [$\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$] 99.999% adalah bahan yang digunakan untuk pembuatan larutan BZT. pelarut yang digunakan yaitu *ethylene glycol* [$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$] 99.5% dan asam asetat [$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$] 100%. Lantanum asetat [$(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{La}\cdot x\text{H}_2\text{O}$] sebagai bahan dopan. Timbangan Sartorius digunakan untuk menimbang bahan-bahan dan pelarut tersebut, yang besarnya sesuai dengan molaritas yang diinginkan. Spatula digunakan untuk mengambil bahan-bahan dan sampel. Sedangkan gelas elenmyer 25ml digunakan sebagai wadah untuk mencampur bahan-bahan tersebut diatas *hotplate magnetic stirrer* merk *barnstead thermolyne* (CIMAREC) SP131320-33Q. kertas saring digunakan untuk menyaring larutan dan dituangkan pada tabung reaksi menggunakan corong (Iriani, 2009).

Deposisi lapisan tipis BZT dilakukan menggunakan spin coating. Larutan BZT diteteskan menggunakan pipet diatas substrat. Substrat yang digunakan adalah Pt/Si dan Si. substrat diletakan diatas holder menggunakan *double tipe*. Pengambilan sampel menggunakan pinset. Selanjutnya sampel dipanaskan diatas *hotplate* dan *furnace* merk Neytech. Sampel (lapisan tipis BZT) dikarakterisasi struktur kristal dengan menggunakan alat *X-ray Diffractometer* (XRD) merk Phillips Analytical PW371 serta morfologi dengan alat SEM merk Jeol seri JSM-5310LV.

3. 2. Langkah-Langkah Penelitian

Langkah-langkah penelitian secara umum ditunjukkan pada gambar 3.1. langkah awal dalam penelitian ini adalah penumbuhan lapisan barium zirkonium titanat (BZT) dengan menggunakan metode *spin coating*. Pada tahap ini dilakukan variasi-variasi beberapa parameter yang mempengaruhi hasil penumbuhan lapisan BZT.

Penumbuhan lapisan BZT diatas substrat menggunakan metode *sol gel* yang disiapkan dengan *spin coating*. Langkah-langkah penumbuhan lapisan BZT secara umum ditunjukkan pada gambar 3.2.

3. 2. 1. Pembuatan Larutan

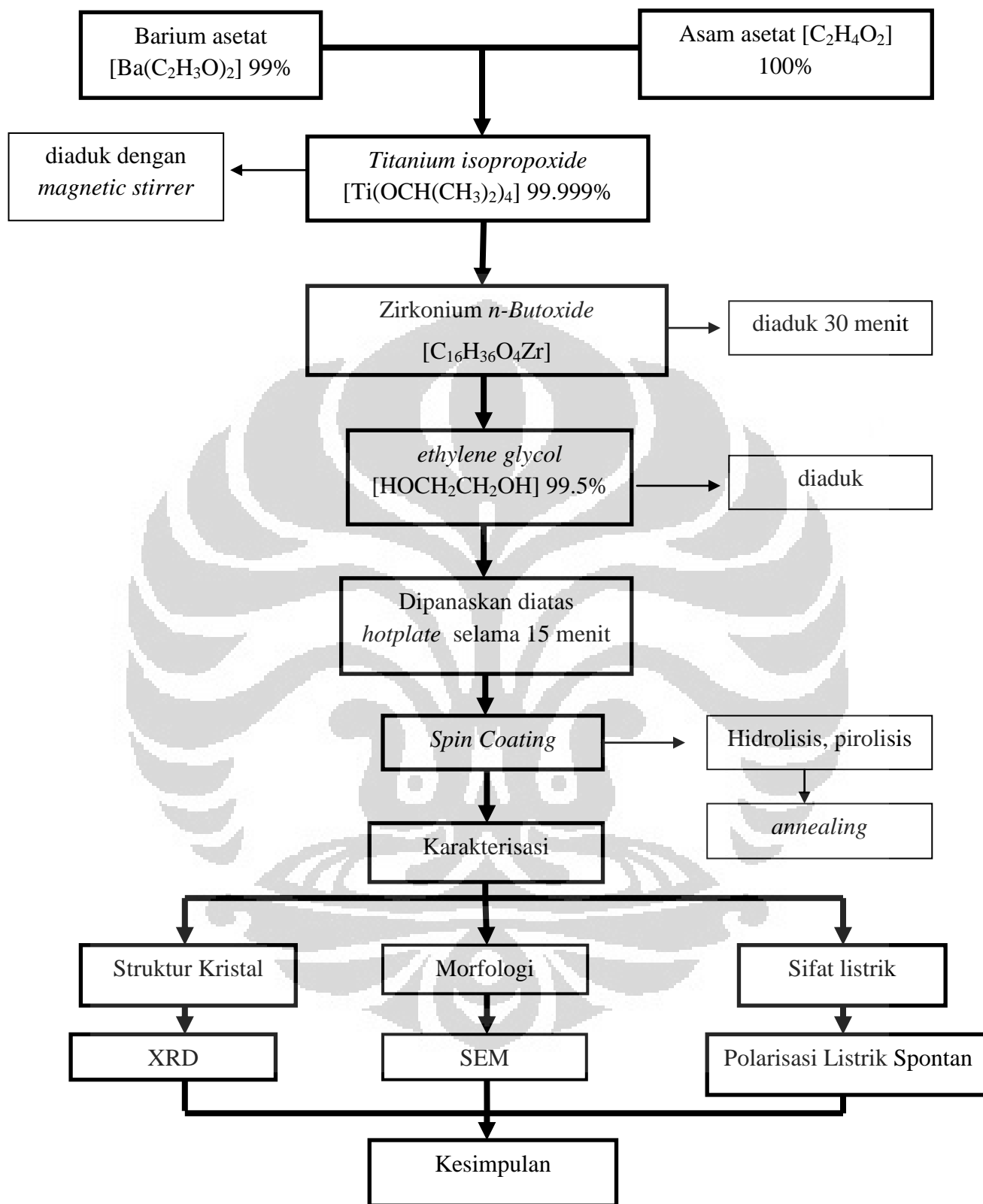
Barium *acetat* $[\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2]$ 99%, dan asam asetat $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]$ 100% dicampur menggunakan *hotplate magnetic stirrer*. Titanium *isopropoxide* $[\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4]$ 99.999% dan zirkonium *n-butoxide* $[\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Zr}]$ ditambahkan dan diaduk. Kemudian *ethylene glycol* ditambahkan dan diaduk hingga larutan berwarna bening. Selanjutnya larutan didinginkan disuhu ruang.

3. 2. 2. Pembuatan Lapisan Tipis dengan Metode Spin Coating

Substrat yang akan digunakan dalam penelitian ini adalah dan Pt/Si dan Si. Sebelum dilapisi, substrat dibersihkan dengan menggunakan alkohol atau methanol.

Pada proses pelapisan, substrat tetesi dengan larutan BZT dan diputar 3000 rpm dan kecepatan tertentu selama 30 detik. Kemudian sampel dikeringkan (pirolisis) diatas *hotplate* pada temperatur 300°C . Pada proses annealing, sampel dipanasi dengan suhu *annealing* dan waktu tertentu.

Setelah BZT murni didapatkan, selanjutnya dilakukan pendopingan terhadap lapisan BZT. Pemberian doping dilakukan saat awal pembuatan larutan. Bahan-bahan yang digunakan untuk pendopingan yaitu lantanum (La).



Gambar 3. 1. Diagram Alir penumbuhan, karakterisasi dan analisis lapisan tipis BZT dengan metode *spin coating*

3. 3. Karakterisasi

3. 3. 1. Difraksi sinar-X (XRD)

Karakterisasi struktur Kristal menggunakan *X-ray diffractometer* merek Phillips PW3710 dengan target Co yang panjang gelombangnya (λ) 1.78896 Å, tegangan generator 40kV dan arus tabung 30mA. Sudut (2θ) dimulai 20° sampai 60° dengan step size 0.05° dan time per step 1.25 detik.

Data hasil XRD dalam format (.RD) diolah dengan program *Automatic Powder Diffraction* (APD), lalu diolah dengan program EXPGUI-GSAS dengan menggunakan analisis Rietveld untuk penghalusan struktur kristal dan parameter kisi. ICDD dan COD database dan program match diperlukan untuk mencocokkan puncak-puncak difraksi. Parameter kisi dan space group didapatkan ICDD dan COD database yang diacu yang selanjutnya digunakan sebagai data data masukan untuk program GSAS. Selain itu data APD digunakan untuk mendapatkan data dengan format (.RAW) menggunakan software Bella V2.22 serta data dengan format (.PRM) yang merupakan factor instrumen yang digunakan dalam hal ini panjang gelombang yang digunakan. Data dengan format (.RAW) dan (.PRM) ini juga digunakan sebagai data masukan untuk program GSAS. Posisi atom juga diperlukan untuk data masukan pada program ini. Posisi atom didapatkan dari COD data base yang dicocokkan dengan program Match. Pelebaran pada puncak-puncak terjadi pada karakterisasi menggunakan XRD. Pelebaran ini terjadi dipengaruhi oleh faktor fisis dan faktor instrument. Fsktor fisis atau sifat fisis yang dimaksud adalah ukutan butir (grain size). Pengukuran parameter didasarkan pada hasil XRD dengan menggunakan persamaan Scherrer, seperti pada persamaan 3. 3 (Cullity, 2001, Iriani, 2009) :

$$B_{\text{crystal}} = \frac{K\lambda}{t \cos\theta} \quad (3.3)$$

Dengan B adalah pelebaran kurva puncak difraksi yaitu FWHM (Full Width Half Maximum), t adalah diameter rata-rata butiran, dan K adalah konstanta Scherrer yang nilainya 0.9. nilai FWHM didapatkan dengan menggunakan software Bella V2.22.

Pengolahannya juga melibatkan pelebaran kurva akibat adanya strain dalam matetial. Pelebaran akibat strain memenuhi persamaan 3. 4.

$$B_{\text{strain}} = \eta \tan \theta \quad (3.4)$$

Dengan η adalah parameter yang menunjukkan adanya strain.

Kedua persamaan tersebut diolah menggunakan pendekatan persamaan kuadrat terkecil ($y=bx+a$), yaitu seperti persamaan 3. 5.

$$B_r \cos \theta = \eta \sin \theta + \frac{K\lambda}{t} \quad (3.5)$$

Dengan $y = B_r \cos \theta$, $b = \eta$, $x = \sin \theta$, $a = \frac{K\lambda}{t}$

Polarisasi listrik spontan merupakan sifat karakteristik dari suatu material ferroelektrik. Nilai polarisasi listrik spontan didapatkan dengan menggunakan persamaan 3. 6 (Tan et al.,):

$$P_s = \frac{p_i \cdot P_{el}}{V} = \frac{p_i \times (\Delta v \times r)}{V} = \frac{p_i \times \left(\Delta v \times \left(\sqrt{\frac{1}{2}a^2 + \frac{1}{4}c^2} \right) \right)}{V} \quad (3.6)$$

Dengan P_s adalah polarisasi spontan, p_i adalah dengan nilai 0.59 (Tan et al., 2009) V adalah volume kristal. r adalah jarak dari dari inti kation A ke B dan Δv adalah perubahan valensi kation dari nilai awal. Dengan persamaan 3.7 merupakan hubungan antara ikatan valensi yang bergantung pada panjang ikatan untuk menentukan perubahan valensi kation dari awal.

$$v_i = e^{(R_o - R_i)/B} \quad (3.7)$$

Dengan R_o dan R_i didapatkan dari referensi, dan B memiliki nilai 0.37.

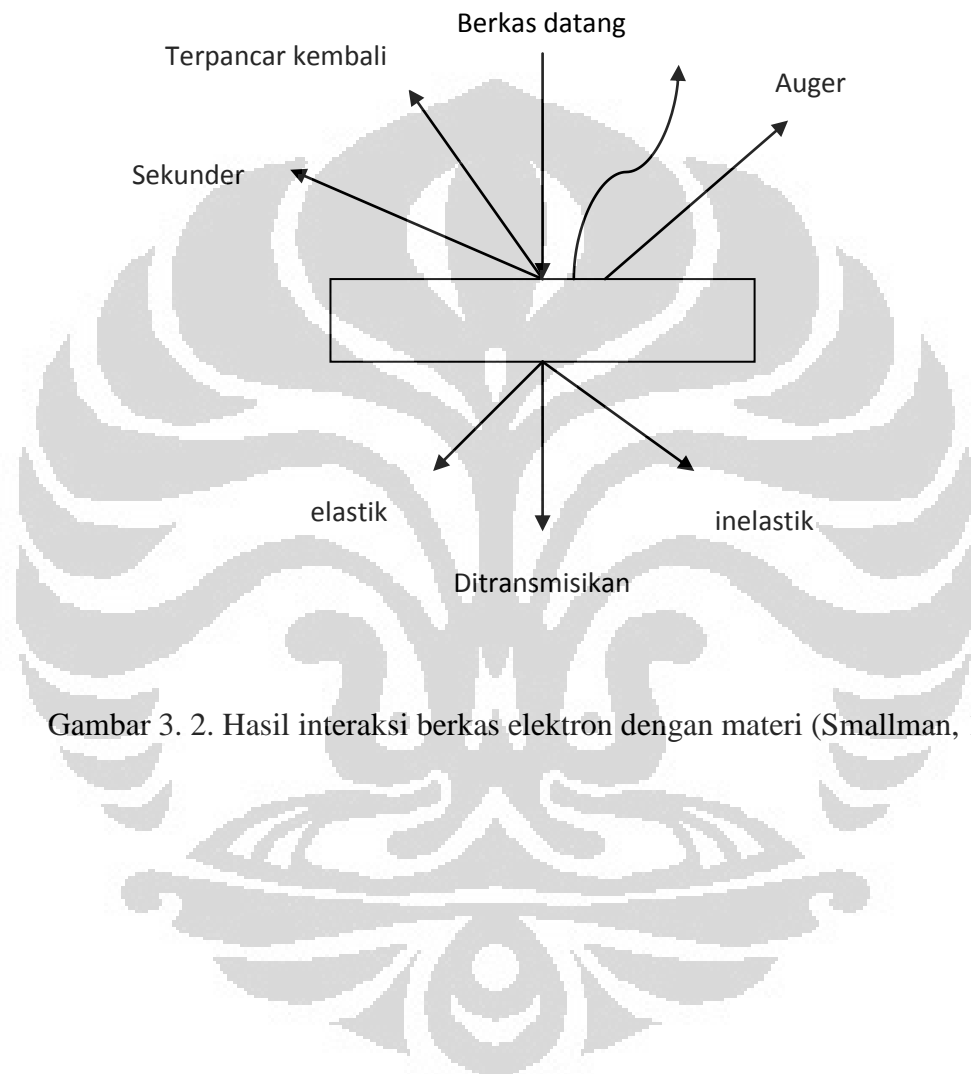
3. 2. Scanning Electron Microscopy (SEM)

Scanning electron microscopy (SEM) memiliki keunggulan dibandingkan mikroskop optik. Keunggulan SEM yaitu memiliki daya resolusi yang tinggi dibandingkan mikroskop optik. Prinsip kerja SEM dengan menggunakan pantulan berkas sekunder dan hamburan balik elektron setelah berkas elektron tersebut berinteraksi dengan materi.

Pantulan elektron-elektron sekunder, elektron-elektron terhambur dan radiasi sinar-X karakteristik akan memberikan informasi mengenai keadaan sampel seperti bentuk permukaan (topografi) dan komposisi kimia yang dikandung sampel. Daerah

sampel dengan nomor atom rata-rata tinggi akan terlihat relatif lebih terang dibandingkan dengan daerah nomor atom rendah (Iriani, 2009).

Setelah radiasi sinar-X karakteristik dipancarkan oleh sampel tertangkap detektor, lalu memberikan informasi secara kualitatif dan kuantitatif tentang komposisi kimia dari sampel pada daerah yang sangat kecil.



Gambar 3. 2. Hasil interaksi berkas elektron dengan materi (Smallman, 1991)

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian yang dilakukan meliputi proses penumbuhan lapisan tipis barium zirkonium titanat dengan metode *sol gel* yang dilanjutkan dengan *spin coating* dan pendopongan pada BZT. Optimalisasi yang dilakukan meliputi :

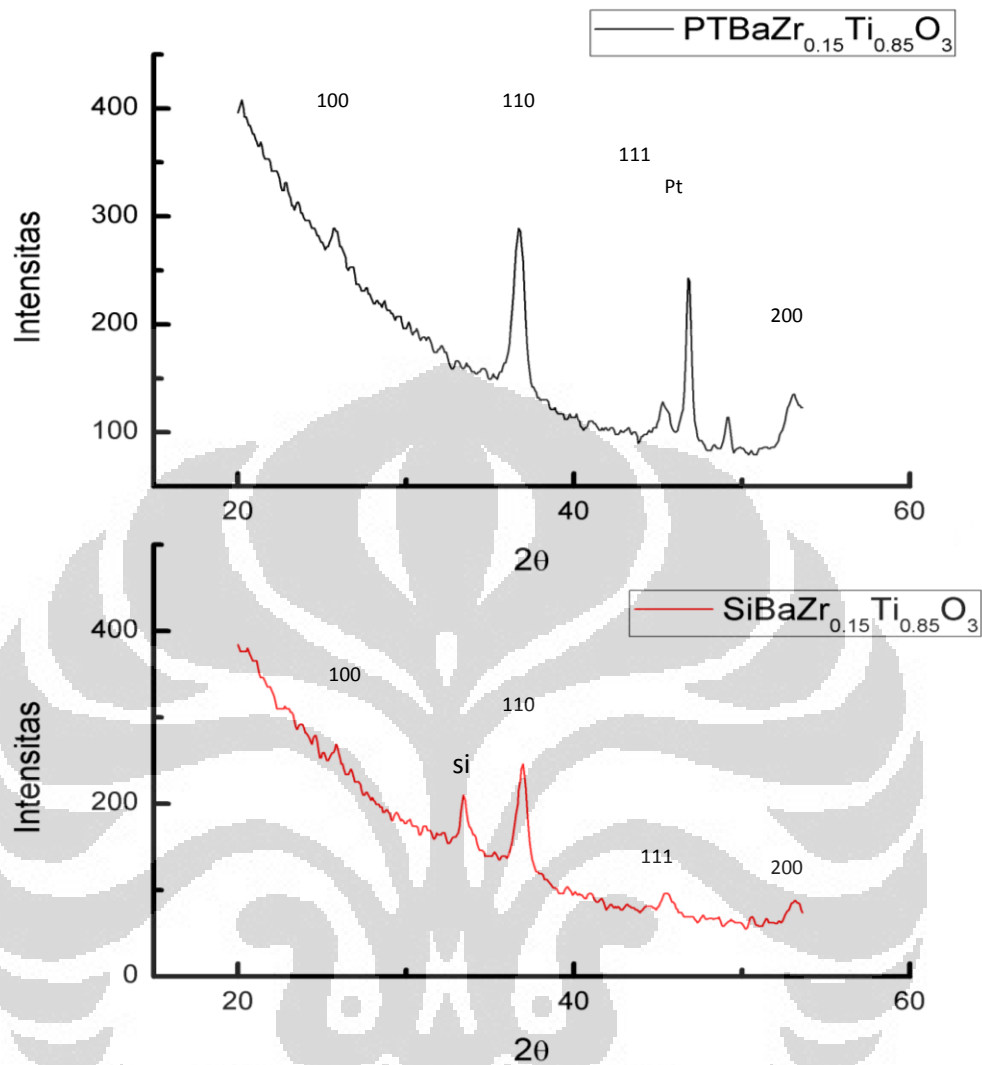
- Variasi substrat
- Variasi jumlah lapisan
- Variasi annealing yang meliputi temperatur
- Variasi komposisi BZT
- Variasi komposisi dopan

Pendopongan yang dilakukan pada BZT digunakan ion soft dopan yaitu lantanum (La).

4. 1. Variasi Substrat

Substrat yang digunakan pada penelitian ini ada dua macam yaitu Si dan Pt. Alasan menggunakan substrat ini adalah untuk melihat tingkat kekristalan BZT yang tumbuh pada masing-masing substrat.

Dari kedua substrat yang digunakan penumbuhan kristal BZT telah berhasil dilakukan. Hal ini ditandai dengan munculnya puncak-puncak pada hasil XRD yang kemudian dilakukan pencocokan dengan ICDD (00-036-0019) *database* dan COD *data base*, dari hasil pencocokan didapatkan bahwa puncak-puncak yang tumbuh pada kedua substrat adalah milik BZT. Dari hasil XRD yang ditunjukkan pada Gambar 4. 1 didapatkan bahwa tingkat kekristalan BZT yang tumbuh diatas substrat Pt lebih tinggi dibandingkan pada substrat Si. Hal ini dapat ditunjukkan pada intensitas pada masing-masing puncak bidang yang tumbuh pada substrat Pt sedikit lebih tinggi intensitasnya dibandingkan dengan puncak bidang yang tumbuh pada substrat Si.

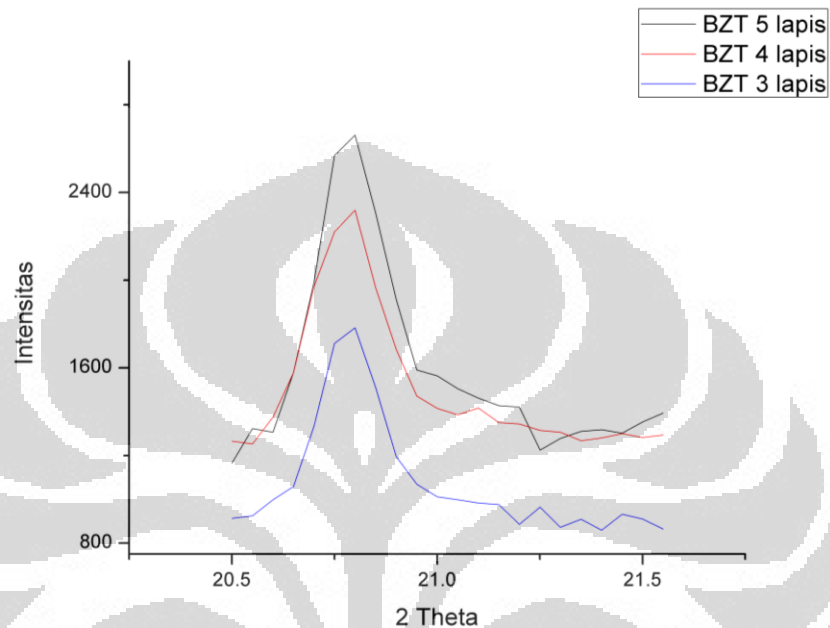


Gambar 4. 1. Hasil XRD dengan variasi substrat

4. 2. Variasi Jumlah Lapisan

Jumlah lapisan dilakukan variasi yang bertujuan untuk mendapatkan jumlah ketebalan lapisan tipis BZT yang diinginkan. Dengan perlakuan hidrolisis dan pirolisis dimaksudkan untuk menghilangkan air dan bahan organik sehingga antara lapisan yang satu dengan yang lainnya menyatu. Makin banyak jumlah lapisan makin banyak pula unsur pembentuk BZT (barium, zirkonium dan titanium) yang terdeposit diatas substrat.

Jumlah lapisan yang terdeposisi pada substrat Pt ataupun Si sangat mempengaruhi ketebalan, dan hasil XRD. Jumlah lapisan divariasi dari 3 lapis hingga 5 lapis.



Gambar 4. 2.

Pola difraksi dengan variasi ketebalan lapisan tipis BZT

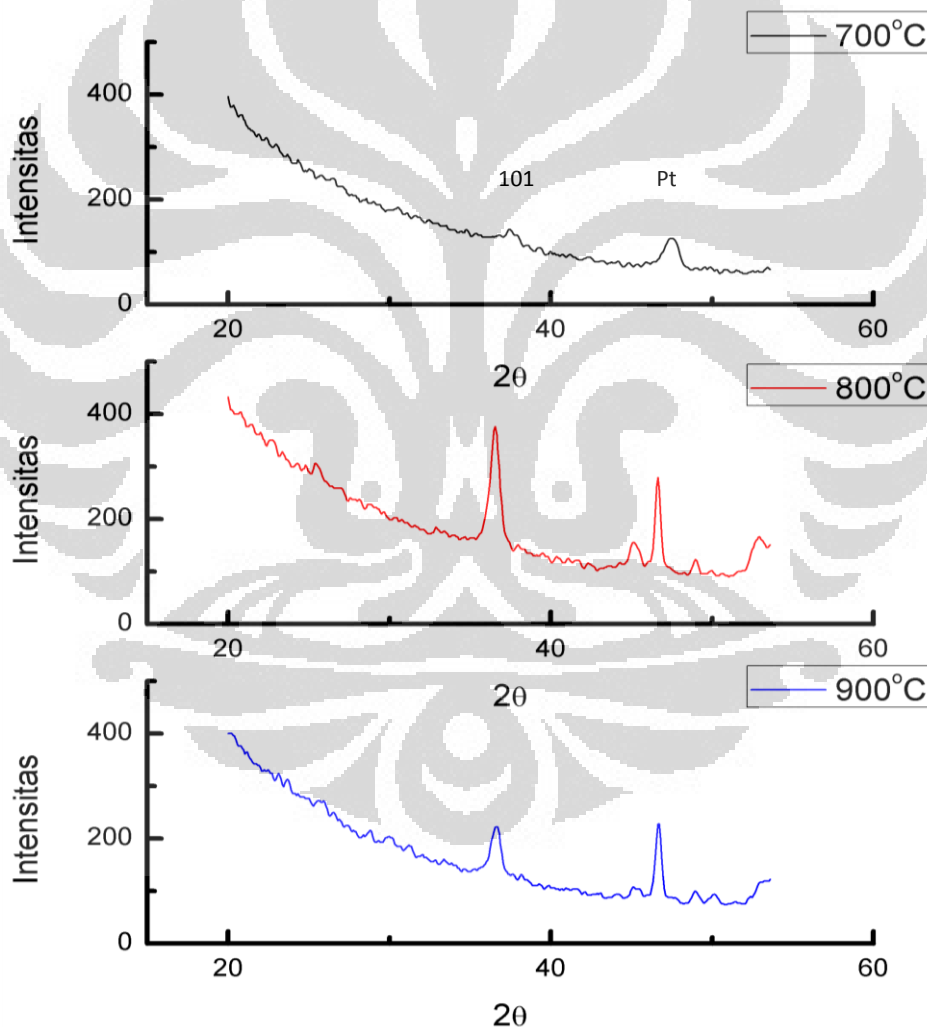
Dari hasil XRD yang dilakukan dengan variasi ketebalan yang ditunjukkan pada Gambar 4. 2. Didapatkan bahwa dengan bertambahnya jumlah lapisan, menyebabkan bertambahnya BZT yang terdeposit menghasilkan puncak BZT dengan intensitas yang lebih tinggi dan dengan jumlah lapisan lebih sedikit menghasilkan puncak BZT dengan intensitas yang lebih rendah. Hal ini menunjukkan dengan bertambahnya jumlah lapisan, menyebabkan bertambahnya jumlah BZT yang terdeposit pada substrat dan dengan bertambahnya jumlah BZT yang terdeposit pada substrat menyebabkan kemungkinan terjadinya kristalisasi pada BZT meningkat. Hal ini sesuai dengan hasil yang dilakukan oleh Iriani pada tahun 2009 yang melakukan variasi ketebalan lapisan BST.

4.3. Variasi Temperatur

Perlakuan dengan temperatur pada material berfungsi meningkatkan kekristalan material tersebut. Proses perlakuan dengan temperatur terhadap lapisan BZT adalah *annealing*. Proses *annealing* yang divariasikan meliputi temperatur.

4.3.1. Variasi Temperatur *Annealing*

Tiap hasil variasi proses *annealing* kemudian dikarakterisasi menggunakan alat XRD untuk melihat pola difraksi yang terbentuk. Temperatur *annealing* divariasikan dari temperatur 700°C hingga 900°C dengan waktu tahan 3 jam. Hasil XRD yang ditunjukkan oleh Gambar 4.3.



Gambar 4.3.

Pola difraksi lapisan tipis BZT dengan variasi temperatur *annealing*

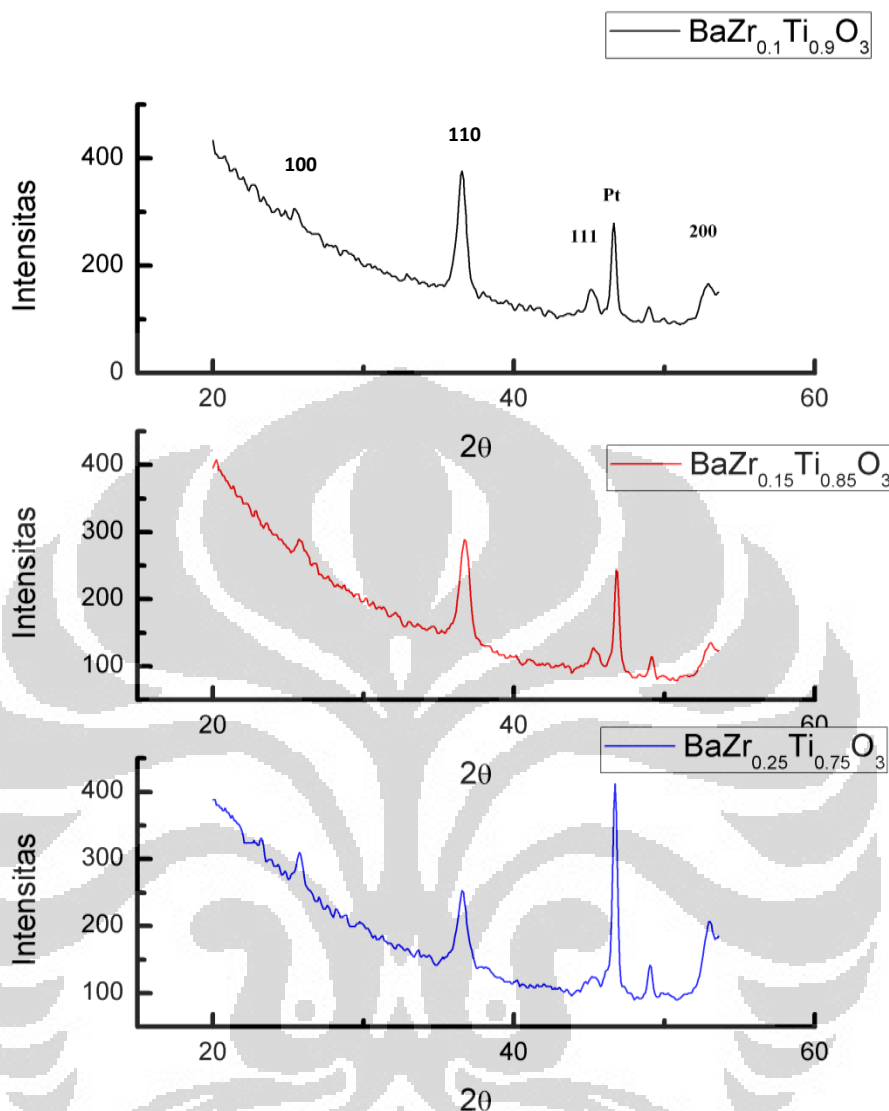
Dari hasil XRD terlihat temperatur maksimum untuk terbentuknya puncak-puncak BZT terjadi pada temperatur 800°C, dengan munculnya puncak-puncak BZT dengan intensitas tertinggi. Pada temperatur 700°C nampak hanya ada satu puncak BZT yang muncul.

Pada temperatur 800°C puncak-puncak BZT muncul pada bidang (100), (110), (111) dan (200). Pada temperatur 900°C terlihat semua puncak-puncak BZT muncul tetapi dengan intensitas yang lebih kecil jika dibandingkan dengan puncak BZT yang muncul pada temperatur 800°C. Dari hasil variasi temperatur *annealing* terlihat bahwa temperatur 800°C merupakan temperatur optimal dibandingkan dengan temperatur yang lain.

4. 4. Variasi Komposisi BZT

4. 4. 1. Analisa Struktur Kristal

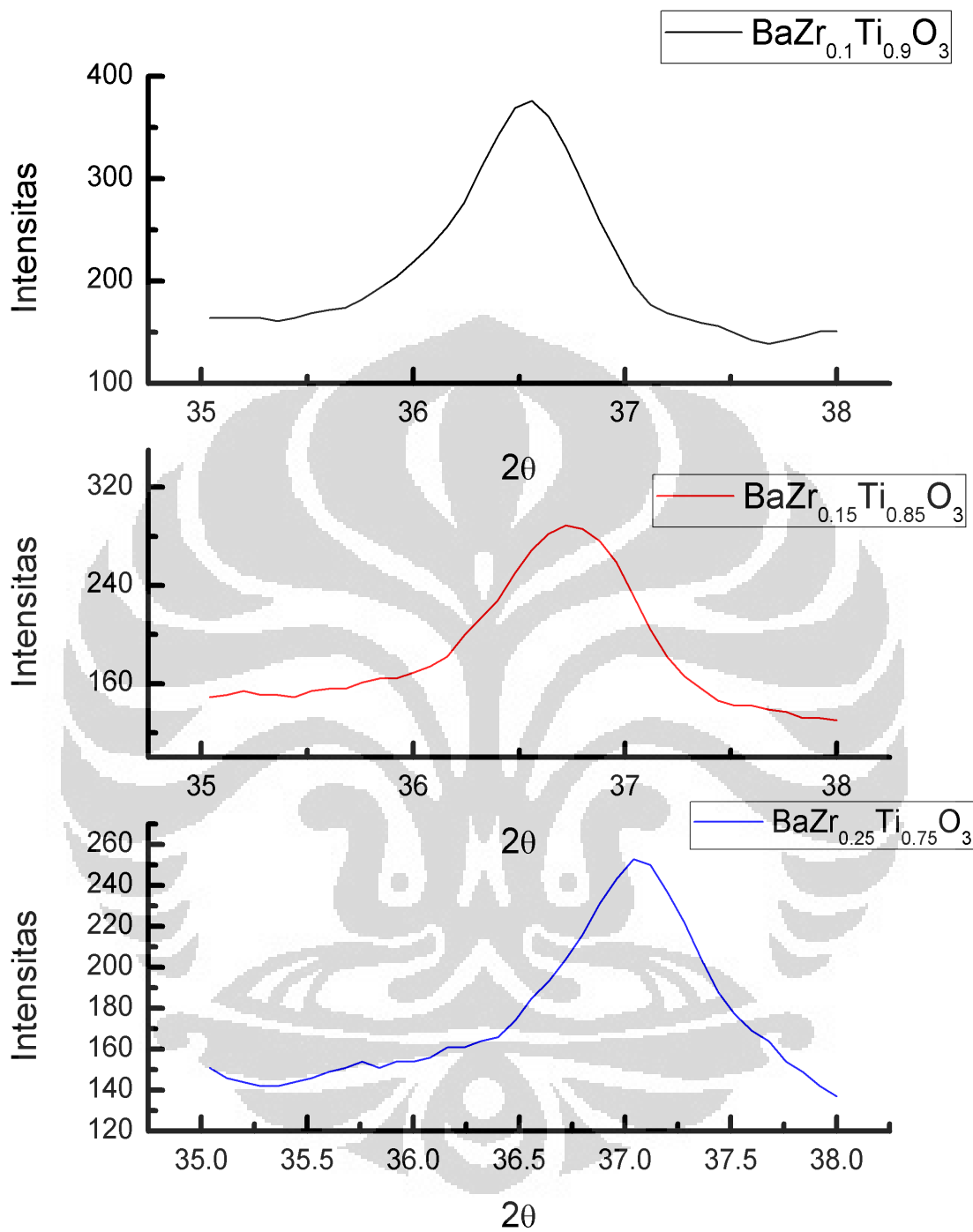
Analisa struktur BZT dilakukan dengan melakukan variasi terhadap komposisi BZT yang dalam hal ini adalah mol zirkonium dan titanium. Jumlah mol zirkonium divariasikan dari 0.1 hingga 0.25 mol. Selanjutnya BZT dengan variasi mol zirkonium dilakukan analisa struktur dengan XRD untuk melihat pola difraksi dan menentukan parameter kisi dengan menggunakan analisa Rietveld. Hasil pola difraksi ditunjukkan pada Gambar 4. 4. Hasil pola difraksi setelah dicocokkan dengan menggunakan data base ICDD PDF2 (00-036-0019), puncak-puncak yang muncul adalah milik BZT.



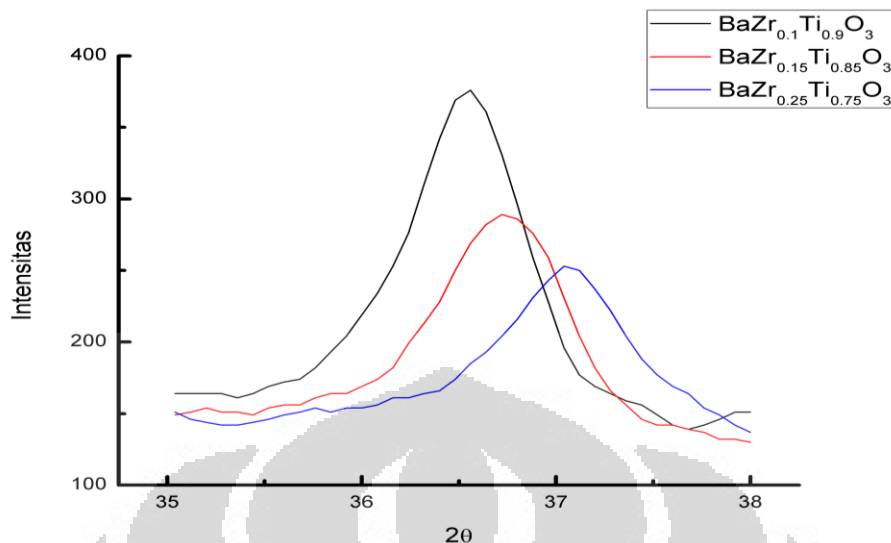
Gambar 4. 4. Hasil pola difraksi BZT dengan variasi komposisi mol zirkonium

4. 4. 2. Analisa Tingkat Kekristalan

Tingkat kekristalan setiap lapisan BZT dengan komposisi mol zirkonium yang berbeda menghasilkan hasil yang berbeda. Hal ini merupakan sifat intrinsik dari lapisan BZT tersebut. Pola difraksi X-ray BZT menunjukkan tingkat kekristalan BZT yang berbeda dengan berbedanya komposisi zirkonium pada lapisan BZT. Seperti ditunjukkan pada gambar 4. 5 pada hasil pola difraksi terlihat terdapatnya perbedaan intensitas pada puncak bidang BZT (110) dari tiap komposisi zirkonium.



Gambar 4. 5. Hasil pola difraksi X-ray BZT bidang (110)



Gambar 4. 6. Pola difraksi X-ray BZT

Tabel 4. 1.

Ukuran butir BZT dengan menggunakan metode Debye-Scherrer

No.		Ukuran Butir (nm)
1.	BaZr _{0.1} Ti _{0.9} O ₃	29.27
2.	BaZr _{0.15} Ti _{0.85} O ₃	18.09
3.	BaZr _{0.25} Ti _{0.75} O ₃	11.03

Pada Gambar 4. 5 terlihat intensitas dari pola difraksi x-ray BZT pada bidang (110) terlihat cenderung menurun dengan bertambahnya mol zirkonium. Hal ini disebabkan masuknya ion Zr yang menggantikan Ti, serta terlihat tingkat kekristalan BZT yang tertinggi dimiliki oleh BZT dengan komposisi zirkonium 0.1 mol.

Gambar 4. 6 menunjukkan pola difraksi x-ray yang dipotong dari sudut 35 hingga 38. Hal ini dilakukan untuk mengetahui tingkat kekristalan BZT dengan variasi zirkonium dan untuk menghitung ukuran butir dari lapisan tipis BZT dengan menggunakan persamaan Scherrer. Hasil perhitungan dengan menggunakan persamaan Scherrer seperti pada Tabel 4.1. dari tabel tersebut terlihat dengan bertambahnya jumlah zirkonium menyebabkan ukuran butir berkurang. Hal ini sesuai dengan berkurangnya intensitas hasil pola difraksi X-ray BZT.

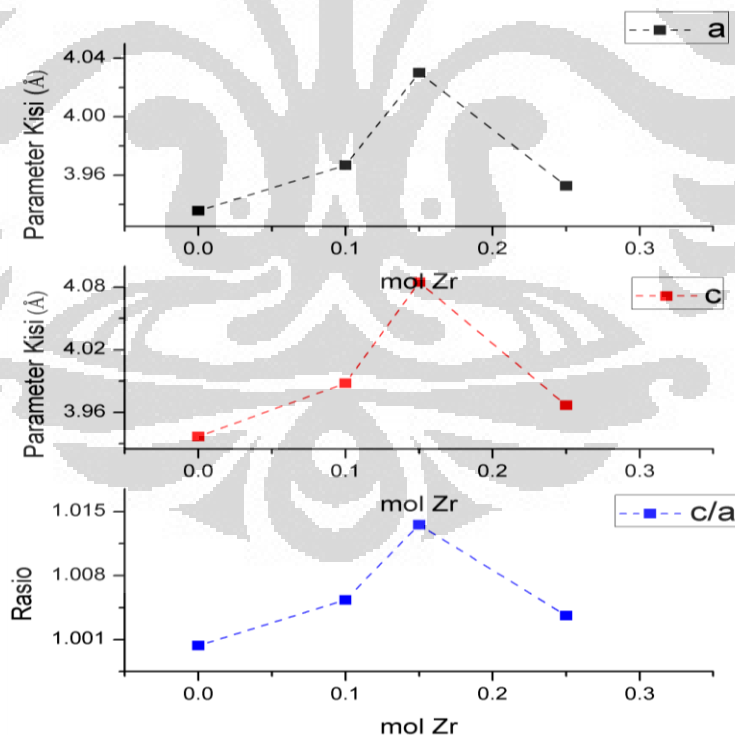
4. 4. 3. Analisa Parameter Kisi Kristal

Hasil pola difraksi X-ray dilakukan analisa untuk mendapatkan parameter kisi kristal untuk menentukan struktur kristal. Metode Rietveld digunakan untuk menganalisa hasil pola difraksi X-ray. Hasil penghalusan Rietveld didapatkan parameter kisi seperti ditunjukkan pada tabel 4. 2 dan hasil plot dari parameter kisi BZT ditunjukkan pada gambar 4. 7.

Tabel 4. 2.

Parameter kisi BZT dengan menggunakan metode Rietveld

Parameter Kisi BZT Dengan Menggunakan Metode Rietveld ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)			
BaZr _x Ti _{1-x} O ₃	a (Å)	c (Å)	c/a
0	3,94	3,94	1,00
0.1	3,97	3,99	1,01
0.15	4,03	4,08	1,01
0.25	3,95	3,97	1,036



Gambar 4. 7. Parameter kisi BZT dengan metode penghalusan Rietveld

Dari Gambar 4.7 menunjukkan parameter kisi BZT dengan metode penghalusan Rietveld. Dari gambar diatas terlihat nilai parameter a dari BZT dengan bertambahnya komposisi zirkonium nilai parameter a cenderung bertambah. Hal serupa juga terlihat pada nilai parameter c yang cenderung bertambah dengan bertambahnya komposisi zirkonium. Hal ini sesuai dengan yang dilakukan Huang dkk pada tahun 2008. Hal ini disebabkan karena jari-jari zirkonium lebih besar dibandingkan dengan ion Ti dan dengan bertambahnya ion Zr yang menggantikan Ti menyebabkan bertambahnya parameter kisi kristal. sedangkan nilai rasio c/a cenderung meningkat dengan terjadinya penurunan pada BZT dengan mol zirkonium 0.25. Dari hasil penghalusan Rietveld didapatkan bahwa struktur kristal BZT adalah perovskite tetragonal.

4. 4. 4. Analisa Polarisasi Listrik Spontan Lapisan BZT

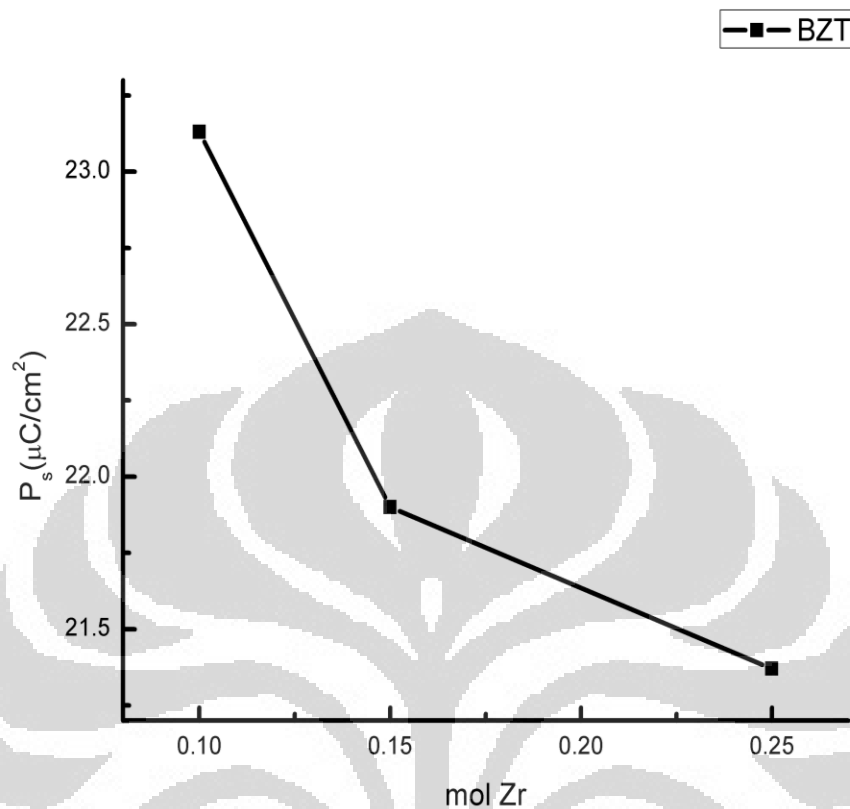
Perhitungan polarisasi listrik spontan Lapisan BZT dilakukan untuk memprediksi nilai polarisasi listrik spontan lapisan BZT. Tabel 4. 3 adalah hasil perhitungan polarisasi spontan lapisan BZT dengan variasi mol zirkonium. Pada Gambar 4. 8 terlihat nilai polarisasi spontan BZT cenderung berkurang. Hal ini berkaitan dengan tingkat kristalinitas dan ukuran butir dari lapisan BZT. Dari hasil perhitungan didapatkan nilai polarisasi maksimum terjadi pada BZT dengan jumlah Zr sebesar 0.1 mol.

Tabel 4. 3.

Polarisasi listrik spontan lapisan tipis BZT dengan variasi mol Zr

No.	BZT	Ps ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
1.	$\text{BaZr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$	23.13
2.	$\text{BaZr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$	21.9
3.	$\text{BaZr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$	21.37

Dari optimalisasi yang dilakukan didapatkan beberapa parameter optimum yang akan digunakan untuk pembuatan BZT yang didoping dengan doping Lantanum dengan metode *Sol gel* yang disiapkan dengan spin coating yaitu BZT dengan temperatur annealing 800° dengan 5 lapis dan komposisi zirkonium dengan jumlah 0.1 mol.



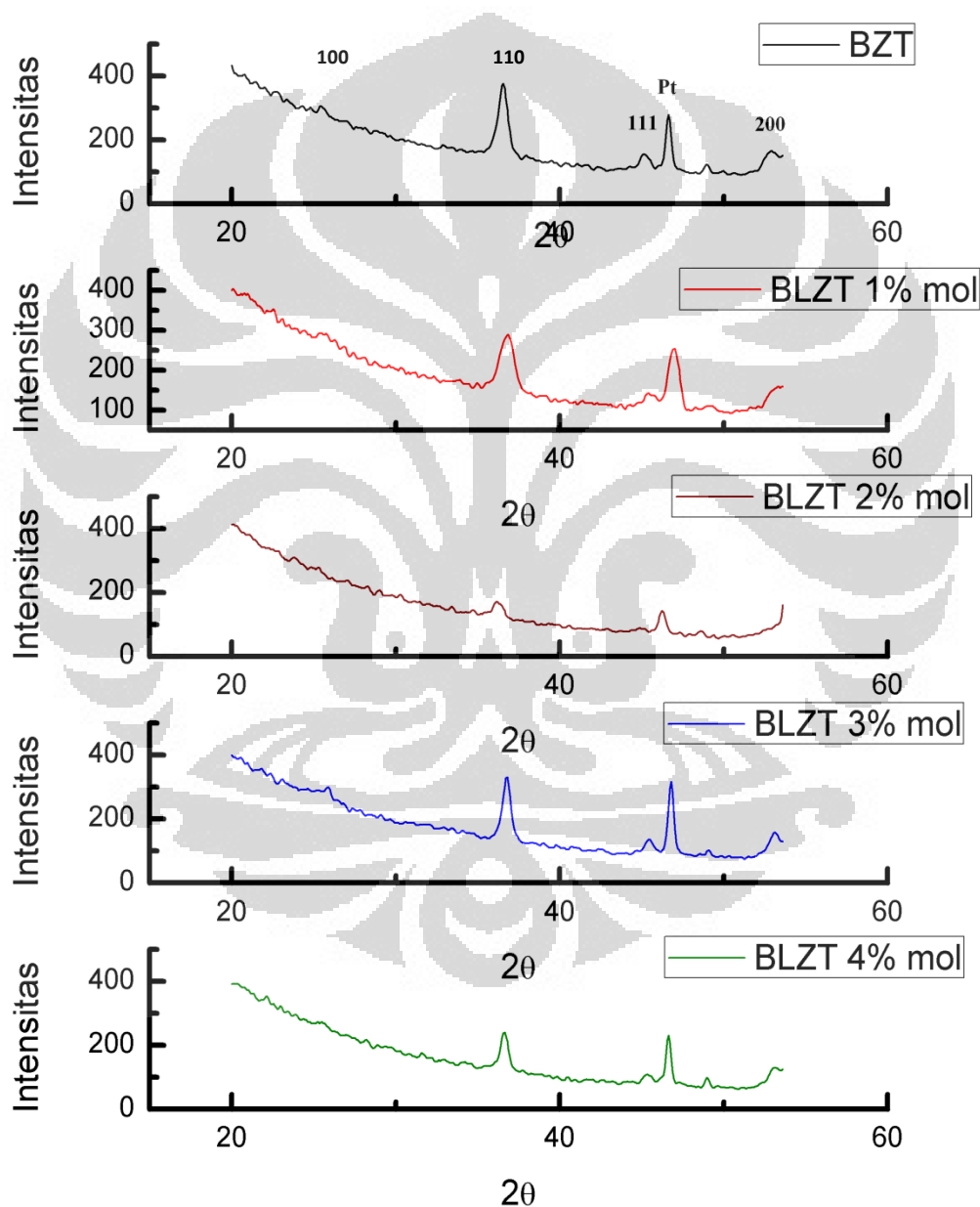
Gambar 4. 8. Polarisasi spontan BZT

4. 5. Variasi Jumlah Mol Dopan ($\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$)

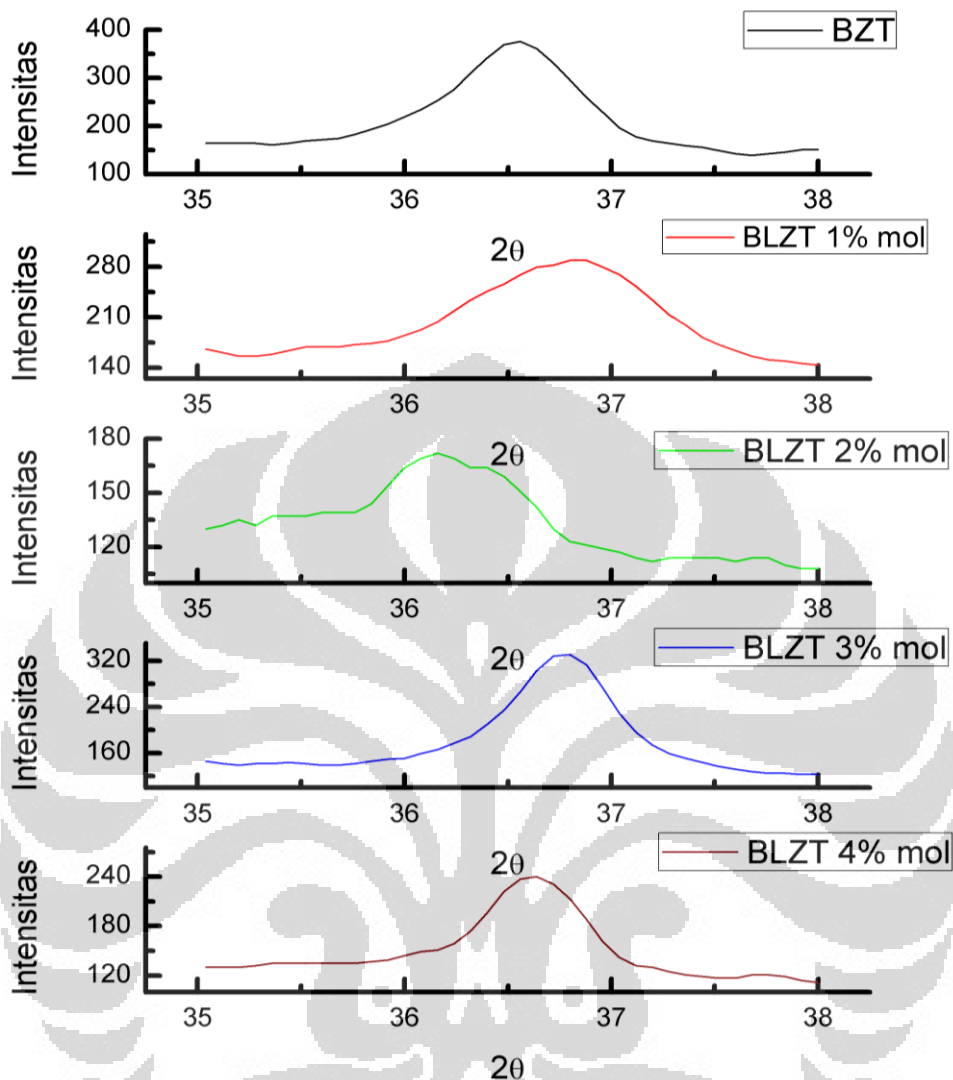
Pendopongan suatu material harus memenuhi ketentuan yaitu jari-jari ion dopan lebih kecil atau lebih besar 15 % dari jari-jari atom yang digantikan. Jika muatan ion dopan lebih besar dari muatan ion yang digantikan, disebut ion soft dopan. Pada penelitian ini dilakukan pendopongan pada BZT dengan menggunakan ion soft dopan yaitu lantanum (La). Variasi jumlah % mol dopan yang dilakukan adalah 1%, 2%, 3%, dan 4%. Dari hasil penelitian Yakovlev pada tahun 2004 didapatkan bahwa jika mol dopan lebih besar dari 4% maka hal ini tidak dikatakan doping tetapi perubahan atau modifikasi.

4. 5. 1. Analisa Struktur Kristal dengan Variasi Komposisi Dopan

Lantanum memiliki jari-jari atom 1.22 Å dan bermuatan +3. Pendopongan lanthanum pada BZT menggantikan ion Ba^{2+} karena jar-jari aton tidak jauh berbeda. Analisa struktur kristal BLZT dilakukan dengan karakterisasi dengan menggunakan XRD untuk mendapatkan pola difraksi X-ray BLZT dengan variasi mol lantanum.



Gambar 4. 9. Hasil pola difraksi X-ray BLZT



Gambar 4. 10. Hasil pola difraksi X-ray BLZT bidang (110)

Gambar 4. 9 menunjukkan pola difraksi X-ray dari BLZT dengan variasi mol dopan, yaitu 1%, 2%, 3%, dan 4%.. Dari hasil XRD puncak-puncak bidang yang muncul adalah milik BZT, hanya terdapat perbedaan dengan BZT murni yaitu intensitasnya berkurang dengan bertambahnya % mol dopan lantanum jika dibandingkan dengan lapisan BZT tanpa doping. Gambar 4. 10 menunjukkan pola difraksi X-ray yang dipotong dari 35 hingga 38 yang bertujuan untuk menghitung ukuran butir dengan persamaan Schererr. Dari gambar ini dapat terlihat dengan bertambahnya jumlah mol dopan intensitas pola difraksi cenderung berkurang. Hal ini disebabkan masuknya ion dopan La yang menggantikan Ti mengakibatkan cacat pada

kristal BZT yang mengakibatkan intensitas pola difraksi berkurang. Hal ini seperti yang dilakukan Iriani pada tahun 2009 dan Chai dkk pada tahun 2010 yang melakukan pendopingan pada BST dengan ion Mg dan BZT dengan ion Mn, intensitas semua puncak BST yang muncul berkurang. Selain itu, gambar 4. 10 dilakukan untuk menghitung ukuran butir lapisan BZT yang didoping lantanum dengan menggunakan persamaan Schererr. Hasil perhitungan dengan persamaan Schererr seperti pada tabel 4. 4. Dari tabel tersebut menunjukkan bahwa pemberian dopan lantanum pada 1% dan 2% mol mengakibatkan ukuran butir bertambah dan pada pemberian dopan 3% mol ukuran butir mengalami kenaikan dan ukuran butir kembali mengalami kenaikan pada pemberian dopan 4% mol. Hal ini disebabkan jari-jari ion La^{3+} lebih besar jika dibandingkan dengan ion Ba^{2+} .

Tabel 4. 4.

Ukuran butir lapisan BZT dengan doping lantanum dengan persamaan Schererr

No.		Ukuran butir (nm)
1.	BLZT 1% mol	7.7
2.	BLZT 2% mol	14.2
3.	BLZT 3% mol	17.8
4.	BLZT 4% mol	20.5

4. 5. 2. Analisa Parameter Kisi Kristal BLZT Dengan Variasi Mol Dopan

Hasil pola difraksi X-ray BZT dengan variasi mol dopan dilakukan penghalusan dengan metode Rietveld untuk menentukan parameter kisi kristal BZT dengan variasi mol dopan. Tabel 4. 5 menunjukkan hasil penghalusan dengan metode Rietveld untuk menentukan parameter kisi kristal BLZT.

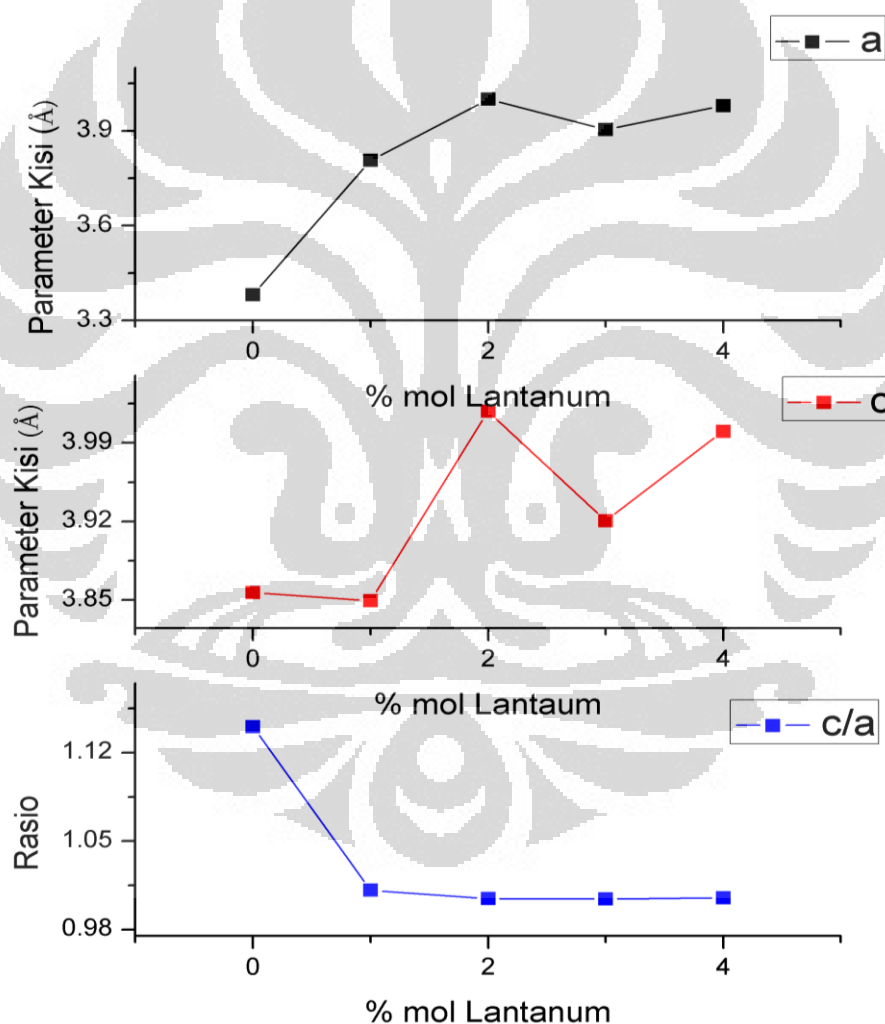
Tabel. 4. 5.

Parameter kisi BLZT dengan metode penghalusan Rietveld

Parameter Kisi BLZT Dengan Menggunakan Metode Rietveld ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)			
% mol dopan	a (Å)	c (Å)	c/a
0	3,97	3,99	1,01
1	3,81	3,85	1,01
2	3,99	4,02	1,004
3	3,90	3,92	1,004
4	3,98	4,00	1,01

Gambar 4. 11 menunjukkan nilai parameter kisi BZT dengan variasi mol dopan. Nilai parameter kisi a cenderung bertambah dengan bertambahnya jumlah mol dopan lantanum. Selain itu juga parameter c terlihat cenderung bertambah dengan bertambahnya jumlah mol dopan lantanum.

Hal ini sesuai kaitanya dengan tingkat kekristalan dan ukuran butir dari lapisan BZT dengan jumlah mol dopan. Hal ini serupa dengan yang telah dilakukan oleh Cai dkk pada tahun 2010 yang melakukan pendopingan BZT dengan ion Mn. Tetapi ratio c/a BLZT terlihat cenderung turun.



Gambar 4. 11. Parameter Kisi BLZT dengan metode penghalusan Rietveld

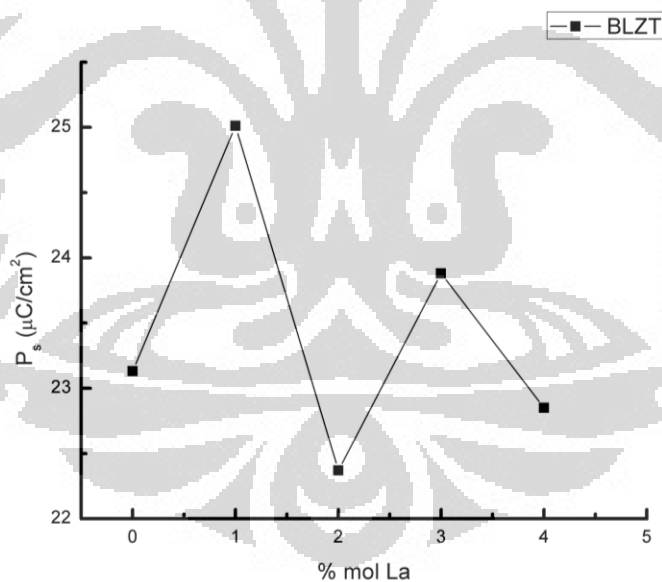
4. 5. 3. Analisa Polarisasi Listrik Spontan BLZT

Perhitungan polariasi listrik spontan dari lapisan BLZT juga bertujuan untuk memprediksi nilai polarisasi listrik spontan dari lapisan BLZT secara eksperimen. Nilai polarisasi spontan (P_s) ditunjukkan pada Tabel 4. 6.

Tabel 4. 6.

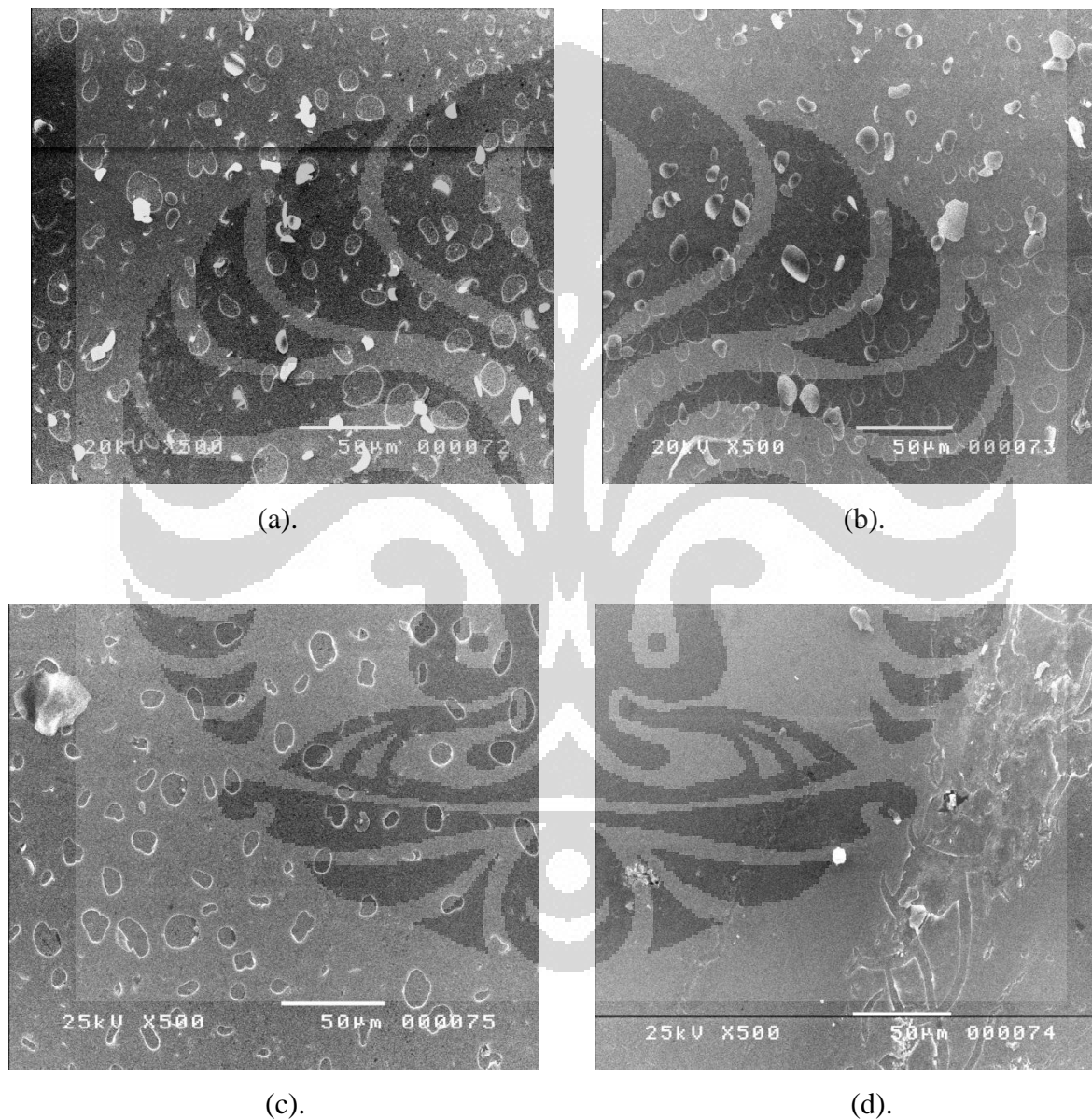
Polarisasi listrik spontan dari BZT dengan variasi mol dopan lantanum

No.	BLZT	$P_s(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$
1.	BZT	23.13
2.	BLZT1%	25
3.	BLZT2%	22.37
4.	BLZT3%	23.88
5.	BLZT4%	22.85



Gambar. 4. 12. Polarisasi spontan lapisan BZT dengan variasi mol dopan

Pada Gambar 4. 12 adalah plot antara nilai polarisasi spontan lapisan BLZT dengan jumlah mol dopan lantanum. Dari plot tersebut terlihat nilai plot nilai polarisasi spontan BZT cenderung menurun dengan bertambahnya jumlah mol dopan lantanum.



Gambar 4. 13.

Hasil *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dari lapisan tipis BLZT dengan pembesaran 500x. (a). 1% mol La (b). 2% mol La (c). 3% mol La (d). 4% mol La.

Hal ini sesuai dengan perhitungan ukuran butir seperti disajikan pada Tabel 4.3, bertambahnya persen mol lantanum mengakibatkan kenaikan ukuran butir pada jumlah mol dopan La 2%, 3% dan 4% nilai polarisasi listrik spontan menurun dengan ukuran butir dari jumlah mol dopan 2%, 3% dan 4% cenderung meningkat. Menurut Adem pada 2003, dengan bertambah besarnya ukuran butir mengakibatkan bertambah besarnya kualitas ferroelektrik dan konstanta dielektrik.

Gambar 4.13. menunjukkan hasil *Scanning Electron Microscopy* (SEM) lapisan BZT dengan variasi komposisi mol dopan lantanum dengan pembesaran 500x. Hasil foto SEM menunjukkan adanya pori-pori dari lapisan BLZT pada setiap variasi mol dopan lantanum. Hal ini kemungkinan disebabkan karena adanya bahan-bahan organik pada lapisan BLZT yang menyebabkan terjadinya pori-pori pada lapisan BLZT. Dari hasil foto SEM juga terlihat dengan pendopingan BZT dengan variasi mol lantanum tidak menyebabkan adanya *crack* pada lapisan BLZT.

Dari variasi jumlah mol dopan lantanum yang telah dilakukan didapatkan hasil yaitu nilai polarisasi listrik spontan tertinggi didapatkan pada BZT yang didoping lantanum dengan jumlah mol 1% dengan nilai $25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ dengan ukuran butir 7.7 nm.

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

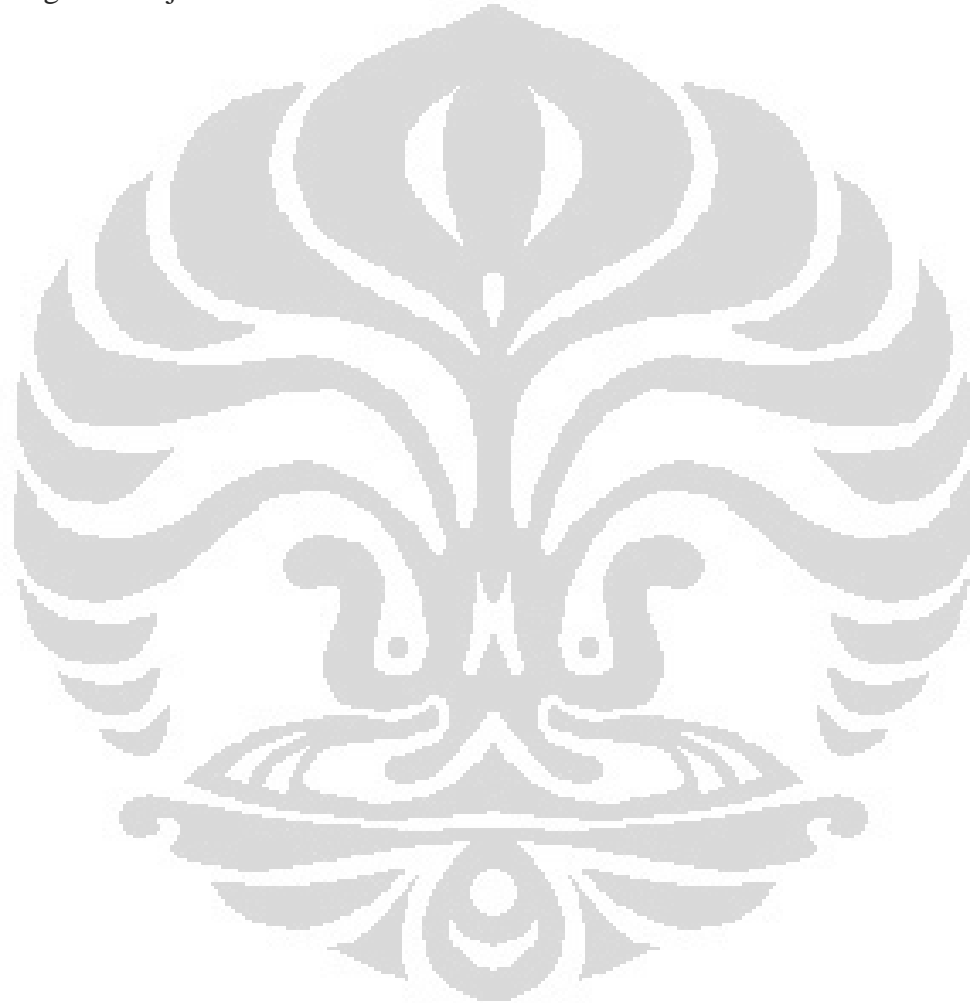
5. 1. Kesimpulan

Penumbuhan lapisan tipis Barium Zirkonium Titanat ($\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$) dengan doping lantanum menggunakan metode *sol gel* telah berhasil dilakukan. Kesimpulan dari penelitian skripsi ini adalah :

1. Optimalisasi penumbuhan lapisan tipis $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ didapatkan pada substrat Pt yang disiapkan dengan spin coating adalah kecepatan putar 3000 rpm selama 30 detik dengan temperatur annealing 800°C selama 3 jam.
2. Struktur kristal BZT adalah perovskite tetragonal yang diketahui dari parameter kisi yang didapatkan dengan metode penghalusan Rietveld.
3. Perhitungan polarisasi listrik spontan BZT didapatkan bahwa sifat ferroelektrik dari bahan dipengaruhi oleh ukuran butir, makin besar ukuran butir maka makin tinggi dan nilai tertinggi terdapat pada komposisi $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$.
4. Puncak-puncak yang muncul pada BZT yang didoping lantanum teridentifikasi milik BZT dan pendopingan mengakibatkan penurunan intensitas pola difraksi X-ray BZT.
5. Polarisasi listrik spontan tertinggi BZT didapatkan pada komposisi $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ dengan nilai $23.13 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ dan BZT yang didoping lanthanum didapatkan nilai polarisasi listrik spontan tertinggi dengan jumlah mol 1% dengan nilai polarisasi listrik spontan $25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

5. 2. Saran

1. Untuk mendapatkan lapisan tipis BZT yang homogen perlu dilakukan beberapa hal lebih lanjut, yaitu:
 - a. variasi molaritas
 - b. variasi temperatur *heating rate*
2. Untuk mendapatkan nilai polarisasi listrik spontan perlu dilakukan pengukuran dengan alat uji standar.

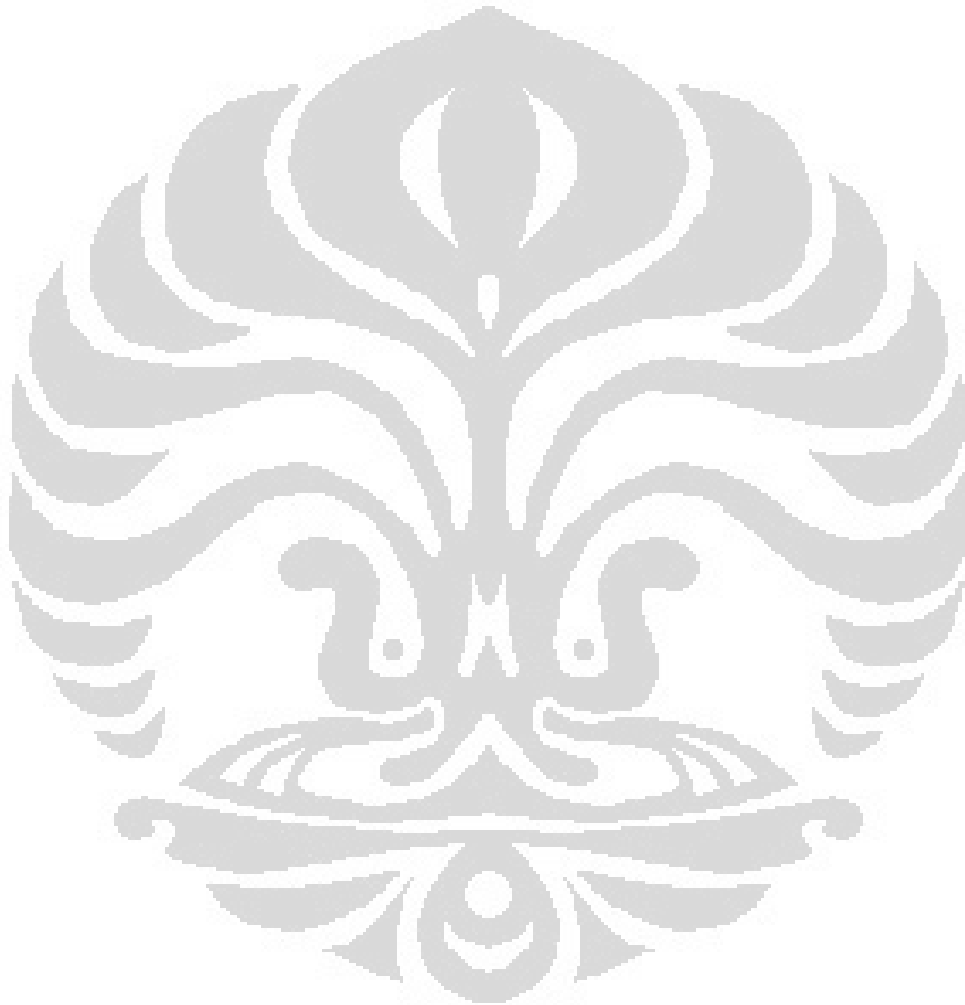


DAFTAR ACUAN

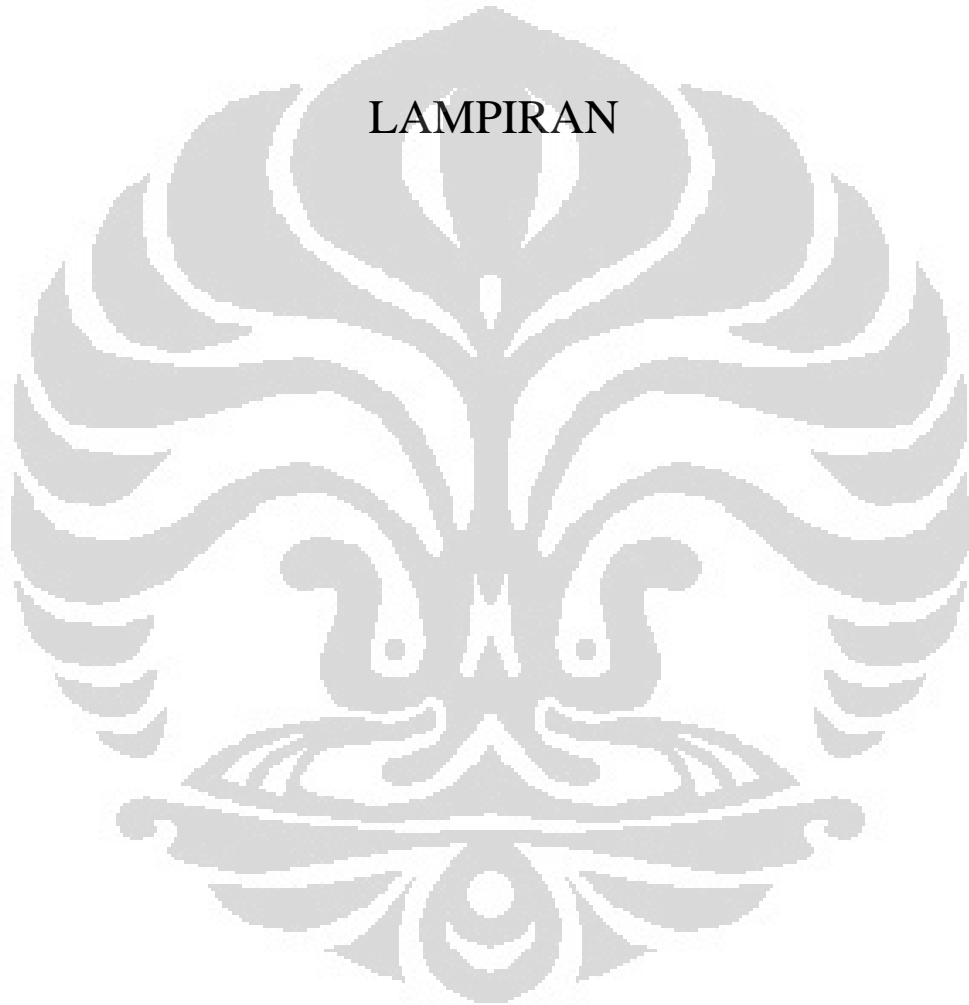
- Adem, U. (2003). *Preparation of $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ Thin Films By Chemical Solution Deposition and Their Electrical Characterization*. The Department of Metallurgical & Materials Engineering. The Middle East Technical University. Thesis.
- Badapanda, T., Senthil, V., Rout, S. K., Cavalcante, L. S., Simões, A.Z., Sinha, T.P., Panigrahi S., De Jesus, M. M., Longo, E., Varela, J. A. (2011). *Rietveld Refinement, Microstructure, Conductivity And Impedance Properties of $Ba[Zr_{0.25}Ti_{0.75}]O_3$ Ceramic*. Current Applied Physics 11. 1282-1293.
- Cai, Wei, Fu, C., Gao, J., Deng, X. (2010). *Effect of Mn Doping On the Dielectric Properties. Of $BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$ Ceramics*. Journal Material Science: Material Electronic 21. 317–325.
- Cai, Wei, Fu, C., Gao, J., Deng, X. (2010). *Dielectric Properties, Microstructure And Diffuse Transition of Al-Doped $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ Ceramics*. Journal Material Science: Material Electronic 21. 796–803.
- Chen, H., Yang, C., Fu, C., Shi, J., Zhang, J., Leng, W. (2008) *Microstructure And Dielectric Properties of $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ Ceramics*. Journal Material Science: Material Electronic 19. 379–382.
- Chen, X., Cai, W., Fu, C., Chen, H., Zhang, Q. (2011). *Synthesis And Morphology of $Ba(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O_3$ Powders Obtained By Sol-gel Method*. Journal Sol-Gel Science Technology 54. 149–156.
- Cheng, X. W., Ding, A. L., He, X. Y., Zheng, X. S., Qiu, P. S. (2006). *Characterization of $Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$ Thin Film Prepared By Sol-gel Process*. Journal Electroceramic 16. 523–526.
- Dixit, A., Majumder, S. B., Dobal, P. S., Katiyar, R. S., Bhalla, A. S. (2004). *Phase Transition Studies of Sol-gel Deposited Barium Zirconate Titanate Thin Films*. Thin Solid Films 447–448. 284–288.
- Halder, S., Schneller, T., Böttger, U., Waser, R. (2005). *Fabrication And Electrical Characterization of Zr-Substituted $BaTiO_3$ Thin Films*. Appl. Phys. A 81. 25–29.

- Hao, S., Sun, L., Huang, J. (2008). *Preparation And Dielectric Properties of Dy, Er-Doped BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ Ceramics*. Materials Chemistry and Physics 109, 45–49.
- Hikam, M., Soegiyono, B., Manaf, A., Mudzakir, I., Iriani, Y., Fasquelle, D. (2011). *Recent Development in Ferroelectric Smart Materials*. Proceedings of International Conference on X-ray Microscopy and Smart Materials (ICXSM), June 13, 2011, Solo, Indonesia.
- Huang, Chiu, Wu, Wang. (2008). *Tetragonality And Properties of Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ Ceramics Determined Using the Rietveld Method*. The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International.
- Iriani, Y. (2009). *Penumbuhan Lapisan Tipis Barium Strontium Titanat (Ba_{1-x}Sr_xTiO₃) Dengan Berbagai Doping Untuk Aplikasi Memori*. Program Strudi Ilmu Material Universitas Indonesia. Desertasi.
- Jiwei, Z., Xi, Y., Liangying, Z., Bo, S., Chen, H. (2004). *Orientation Control And Dielectric Properties of Sol-gel Deposited Ba(Ti, Zr)O₃ Thin Films*. Journal of Crystal Growth 262. 341–347.
- Kantha, P., Pengpat, K., Jarupooma, P., Intatha, U., Rujjjanagul, G., Tunkasiri, T. (2009). *Phase Formation And Electrical Properties of BNLT–BZT Lead-Free Piezoelectric Ceramic System*. Current Applied Physics 9. 460–466.
- PDF-ICDD (*Powder Diffraction File, International Center of Diffraction Data*) database (CD ROM). (1998).
- Tan, P. T., Cuong, N. K., Valach, F., Nhat, H. N. (2009). *A Simple Method for Estimating of Spontaneous Polarization in Perovskite-like Nanocrystallites*. Journal of Physics : Conference Series 187. 012080.
- Uchino, K. (2000). *Ferroelectric Devices*. New York: Macel Dekker.
- Yakovlev, Sergey. (2004). *Lanthanide Ions Doping Effects on Structural, Electrophysical and Functional Properties of Sol-gel Fabricated PbTiO₃ Thin Films*. Der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu. Kiel. Dessertation.
- Xu, Y. (1991). *Ferroelectric Materials And Their Application*. USA: University of California : Los Angeles.

Zhai, J., Hu, D., Yao, X., Xu, Z., Chen, H. (2006). *Preparation And Tunability properties of $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ Thin Flms Grown By A Sol-gel Process*. Journal of the European Ceramic Society 26. 1917–1920.

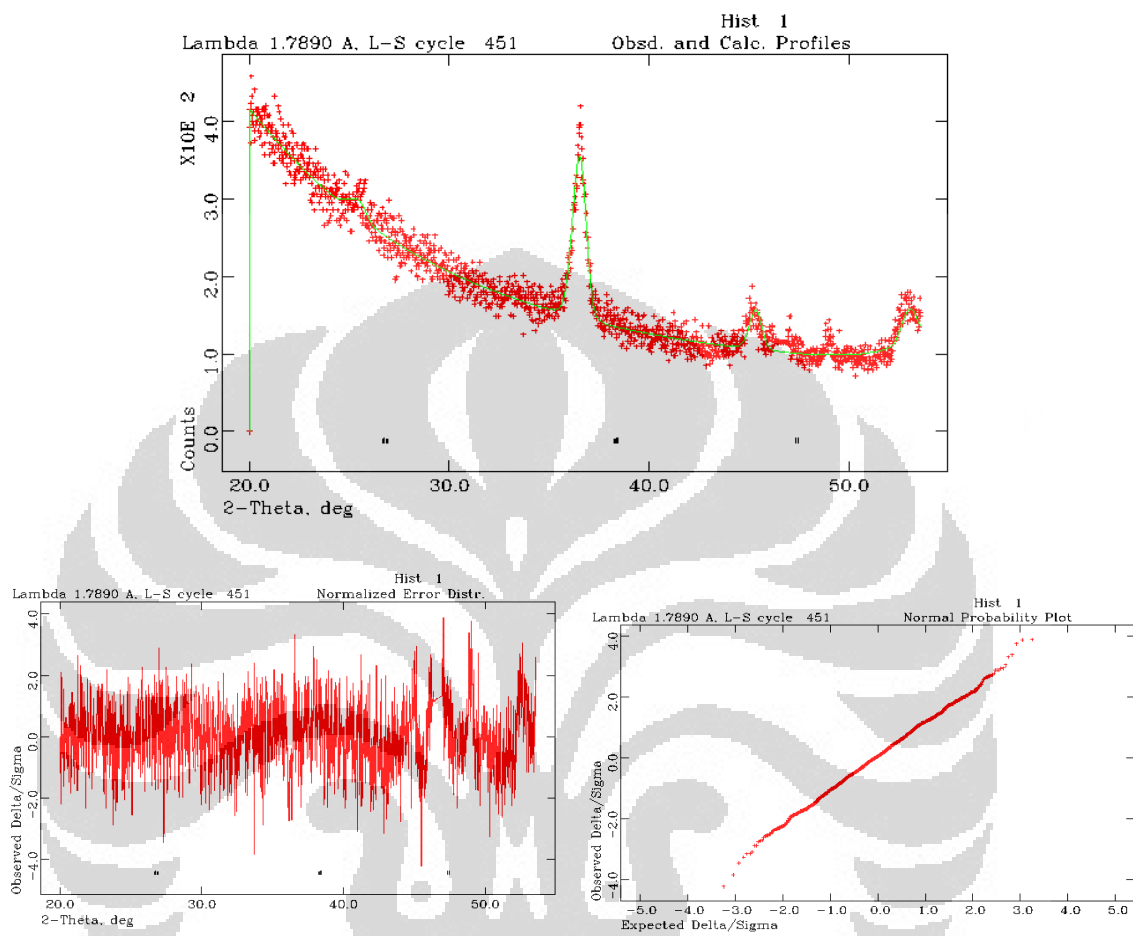


LAMPIRAN

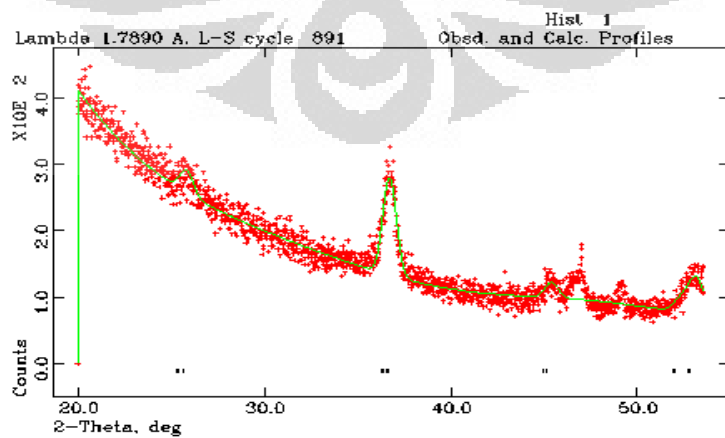


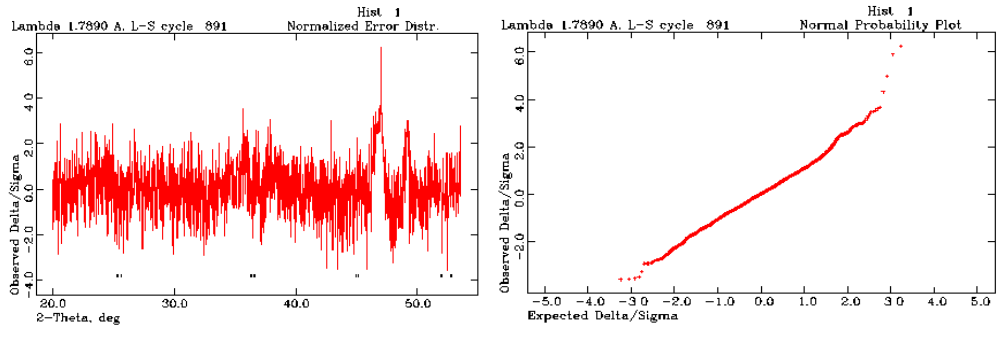
Hasil Penghalusan GSAS

1. BaZr_{0.1}Ti_{0.9}O₃

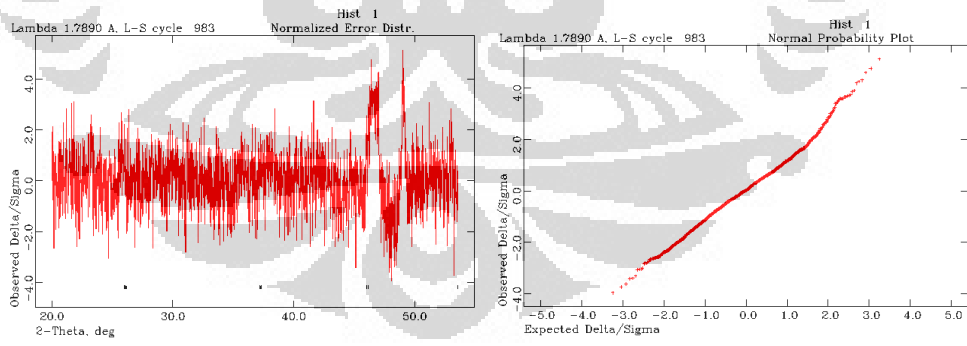
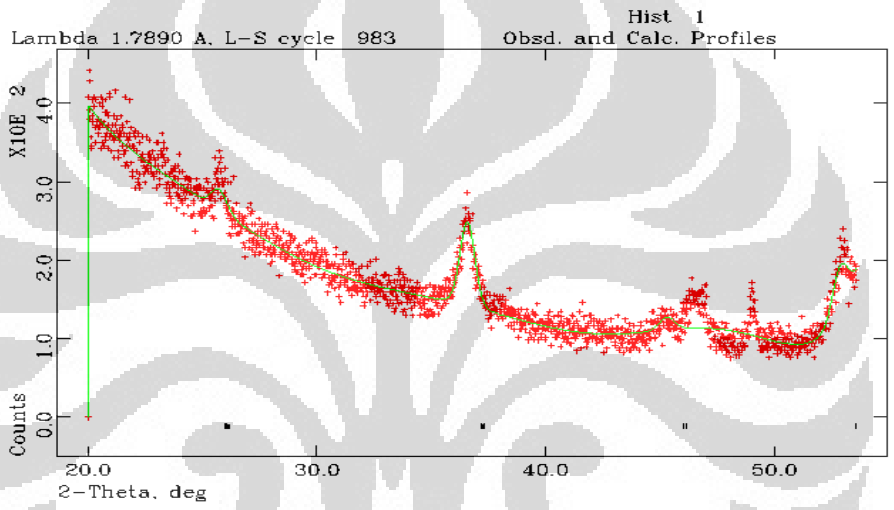


2. BaZr_{0.15}Ti_{0.85}O₃

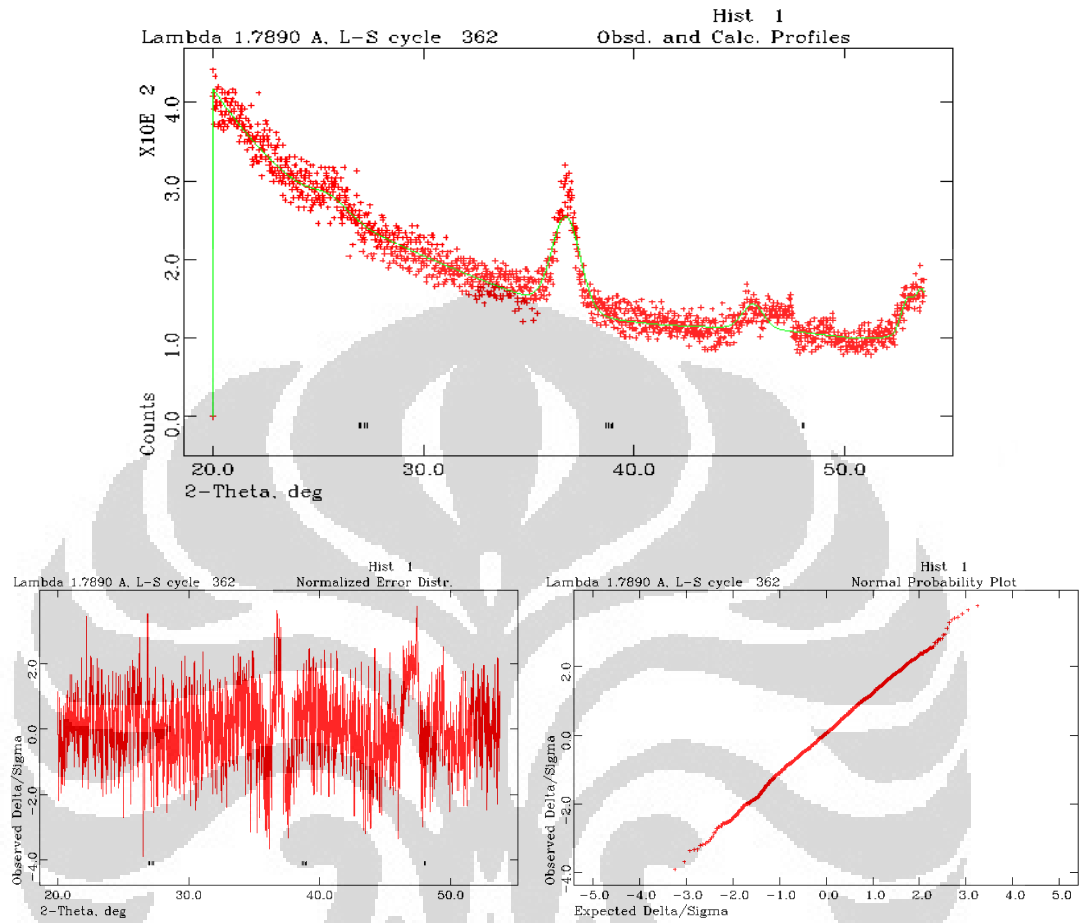




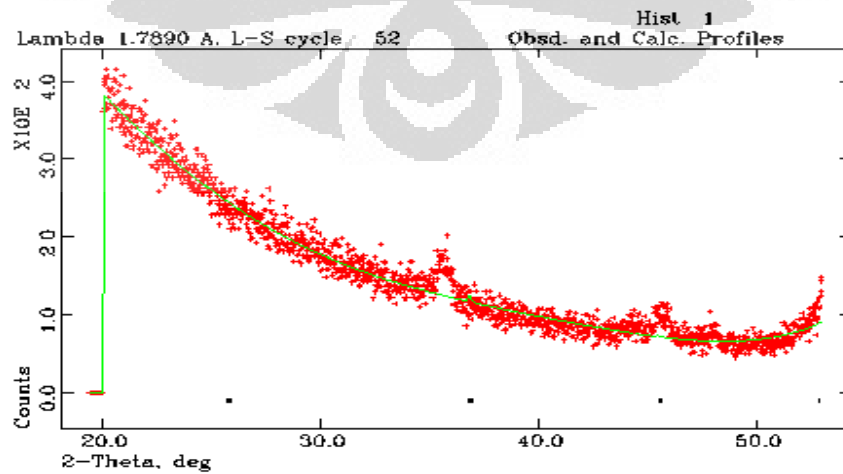
3. BaZr_{0.25}Ti_{0.75}O₃

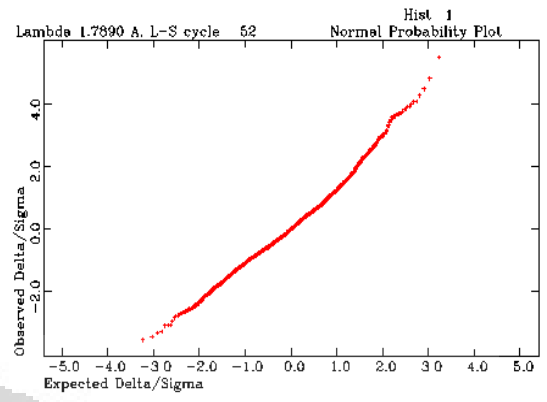
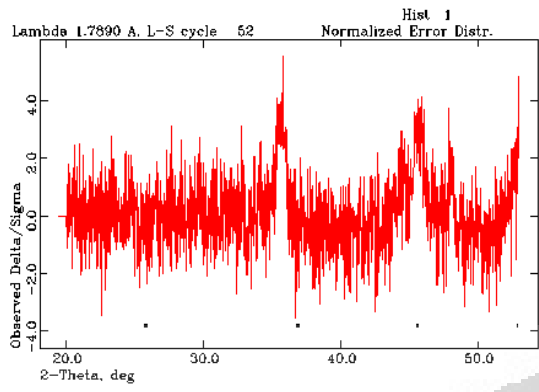


4. $\text{Ba}_{0.99}\text{La}_{0.01}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$

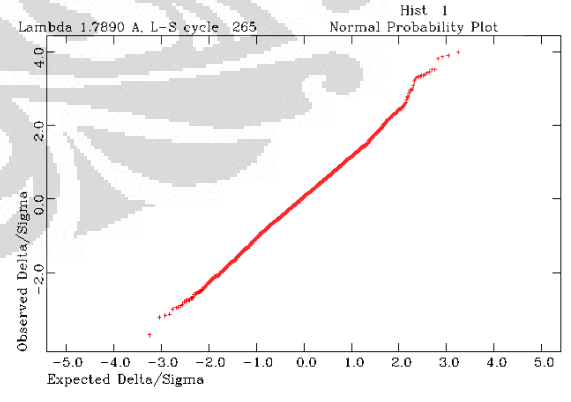
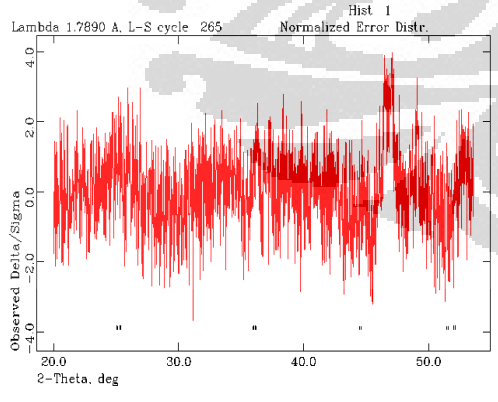
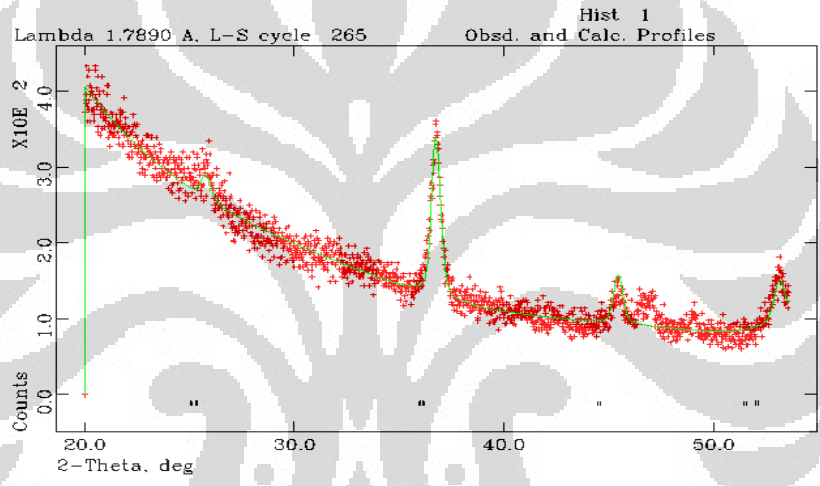


5. $\text{Ba}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$





6. $Ba_{0.97}La_{0.03}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$



7. $\text{Ba}_{0.96}\text{La}_{0.04}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$

