

Pengaruh *Annealing* Termal terhadap Polarisasi Nanopartikel *Zinc Oxide*

Rafi Ichwan^{b)}, Fajri Illahi, Robi Kurniawan, dan Yudi Darma^{a)}

Quantum Semiconductor and Devices
Kelompok Keilmuan Fisika Material Elektronik,
Departemen Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung,
Jl. Ganesha no. 10 Bandung, Indonesia, 40132

^{a)}yudi@fi.itb.ac.id (corresponding author)

^{b)}iwang_96@s.itb.ac.id

Abstrak

Pada penelitian ini telah berhasil ditumbuhkan nanopartikel zinc oxide (ZnO) dengan metode spray sederhana. Dari analisa XRD dan SEM dapat ditunjukkan bahwa nanopartikel ZnO memiliki struktur wurtzite. Lebih lanjut, modifikasi struktur telah dilakukan menggunakan annealing termal dalam rentang 300-800°C. Dapat ditunjukkan bahwa peningkatan suhu annealing nanopartikel ZnO menyebabkan modifikasi struktur dan morfologi nanopartikel ZnO. Kami menemukan bahwa peningkatan suhu annealing menyebabkan ukuran partikel berubah pada kisaran 24-50,5 nm. Selain itu, annealing termal menyebabkan perubahan regangan kisi dan densitas nanopartikel. Lebih lanjut, dapat ditunjukkan hubungan modifikasi struktur dan respon polarisasi nanopartikel ZnO. Dengan perubahan struktur yang semakin rapat, nanopartikel ZnO memiliki respon polarisasi yang lebih kecil ($Pr = 5,91 \times 10^{-4} - 11,73 \times 10^{-4} \mu\text{C}/\text{cm}^2$) serta koersivitas yang lebih besar ($Ec = 1,77 - 2,69 \text{ kV}/\text{cm}$). Penelitian ini akan memberikan pemahaman baik tentang pengaruh parameter suhu terhadap kontrol struktur dan respon listrik, yang mana menjadi faktor penting dalam aplikasi elektronik berbasis nanomaterial.

Kata-kata kunci: Nanopartikel Zinc Oxide, Spray Sederhana, Annealing, Regangan Kisi, Polarisasi

PENDAHULUAN

ZnO merupakan material semikonduktor yang mendapat perhatian besar dalam penelitian karena memiliki sifat yang unik dan potensial untuk berbagai aplikasi. ZnO memiliki beberapa jenis struktur diantaranya kubik *rocksalt*, kubik *zinblend*, dan heksagonal *wurtzite*. ZnO dengan struktur heksagonal *wurtzite* merupakan struktur yang paling stabil dalam suhu ruang dibandingkan struktur lainnya [1, 2, 3]. ZnO dengan struktur *wurtzite* memiliki konstanta kisi $a = 3,2495 \text{ \AA}$, $c = 5,2069 \text{ \AA}$, ($\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) dan *space group* $P6_3mc$ (no. 186) dengan posisi atom (x, y, z) Zn dan O masing-masing pada (0,333, 0,667, 0) dan (0,333, 0,667, 0,38) serta posisi *Wyckoff* pada 2b. ZnO merupakan salah satu jenis semikonduktor yang memiliki celah pita yang lebar (3.37 eV) [4] dengan energi ikat eksiton yang besar (~60 meV) [5] dan stabilitas kimia yang baik [4]. ZnO memiliki berbagai aplikasi antara lain sel surya [6], sensor [7], aktuator [8], termoelektrik [9], dan OLED [10]. Selain itu, ZnO dengan struktur *wurtzite* banyak dimanfaatkan dalam aplikasi piezoelektrik dan feroelektrik [3, 8, 11, 12] karena strukturnya yang unik, berupa non-sentrosimetri dengan atom Zn dikelilingi oleh empat atom oksigen, dan sebaliknya [13].

Pada material semikonduktor dengan struktur non-sentrosimetri dapat muncul sifat multiferroik. Beberapa material non-sentrosimetri yang telah banyak digunakan dalam skala yang besar diantaranya adalah PZT [14, 15], PLZT [15, 16], dan BFO [15, 17]. Material dengan struktur non-sentrosimetri memiliki karakteristik

yang unik, dimana polaritas pada material tersebut sangat tinggi karena jumlah vektor dipolnya tidak nol ($\Sigma\mu \neq 0$) [18]. Polaritas yang tinggi pada material tersebut memungkinkan untuk memunculkan sebuah respon feroelektrik, dimana respon polarisasi dapat terjadi secara spontan. Sifat ini dapat dimanfaatkan dalam berbagai aplikasi elektronik, khususnya dalam divais penyimpanan memori seperti *ferroelectric* RAM (Fe-RAM) [19]. Dibandingkan dengan divais yang lainnya, Fe-RAM memiliki kelebihan konsumsi daya yang rendah dan performa *writing* data yang cepat [20].

Pada makalah ini, kami menyajikan sebuah metode untuk memunculkan dan mengatur polarisasi ZnO. Disini, ZnO ditumbuhkan ke dalam bentuk nanopartikel menggunakan metode *spray* sederhana. Polarisasi pada ZnO ditingkatkan melalui modifikasi struktur ZnO dengan mengatur parameter penumbuhan dan menerapkan *thermal annealing*. Detail penumbuhan dan karakteristik nanopartikel ZnO disajikan pada bagian selanjutnya. Hasil ini akan memberikan pemahaman yang baik mengenai fabrikasi dan pengontrolan polarisasi pada nanopartikel ZnO. Pengontrolan polarisasi pada nanopartikel ZnO memegang peranan penting dalam aplikasi berbasis feroelektrik, khususnya dalam optimasi performa divais penyimpanan memori seperti Fe-RAM.

METODE EKSPERIMEN

Persiapan

Nanopartikel *zinc oxide* ditumbuhkan di atas substrat Si (100) dengan menggunakan metode *spray* sederhana dengan bahan dasar *zinc acetate* ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Serbuk $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan dalam campuran akuades dan alkohol dengan perbandingan 3:1. Selain itu, substrat Si (100) dibersihkan dengan prosedur RCA.

Deposisi

Larutan $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dideposisi menggunakan nano *spray* dengan ukuran *nozzle* ~300nm. Selama deposisi, suhu substrat Si dikontrol menggunakan *hot plate* dengan suhu penumbuhan dijaga pada 300°C. Disini, larutan *zinc acetate* dideposisi ke substrat Si pada jarak 7 cm. Selanjutnya, struktur nanopartikel ZnO dimodifikasi dengan menerapkan *annealing*. Proses *annealing* dilakukan dalam dua variasi suhu, yaitu 600°C dan 800°C.

Karakterisasi

Karakterisasi ZnO dilakukan dengan instrumen X-ray Diffraction (XRD) Rigaku Ultima IV untuk menentukan ukuran kristal dan regangan kisi dari nanopartikel ZnO, Scanning Electron Microscope (SEM) Hitachi S-4500 FE-SEM untuk menentukan morfologi dan densitas dari nanopartikel ZnO, dan RT66A untuk menentukan respon polarisasi dan koersivitas dari nanopartikel ZnO. XRD bekerja dengan prinsip difraksi pada sinar-X. Difraksi yang terjadi akan menghasilkan interferensi konstruktif dan destruktif. Untuk interferensi konstruktif akan ditunjukkan pada pola XRD sebagai puncak difraksi. Interferensi konstruktif pada XRD dijelaskan pada hukum Bragg, dimana persamaannya dituliskan sebagai berikut [21]:

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (1)$$

dengan d_{hkl} adalah jarak antar kisi (Å), θ_{hkl} adalah sudut difraksi (°), dan λ adalah panjang gelombang sinar-X (1,5406 Å). SEM bekerja dengan menumbukkan elektron dipercepat ke sampel yang kemudian menghasilkan hamburan elektron. Hamburan ini akan mengenai detektor dan menghasilkan citra yang mampu memberikan informasi morfologi dari sampel [22]. Selanjutnya, pengukuran RT66A dilakukan dengan menggunakan medan listrik maksimum 4 kV/cm. Pada pengukuran RT66A digunakan elektroda kontak berupa perak yang dipasang pada bagian atas dan bawah sampel.

Pengolahan Data

Citra SEM diolah menggunakan metode *surface mapping* menggunakan *software* Origin untuk memperoleh densitas kristal dari nanopartikel ZnO. Data XRD diolah dengan *software* PCW dengan menggunakan metode Rietveld. Lebih lanjut lagi, ukuran kristal ditentukan melalui nilai *Full Width at Half Maximum* (FWHM) dengan menggunakan metode *Scherrer* [4], dengan persamaannya dituliskan sebagai berikut:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \tag{2}$$

dengan D menyatakan ukuran kristal (nm), K adalah konstanta (0,9), λ adalah panjang gelombang sinar-X (1,5406 Å), β adalah FWHM, dan θ adalah sudut difraksi (°). Disini, regangan kisi ε dari nanopartikel ZnO ditentukan dengan menggunakan metode *Williamson-Hall* [4], dengan persamaannya dituliskan sebagai berikut:

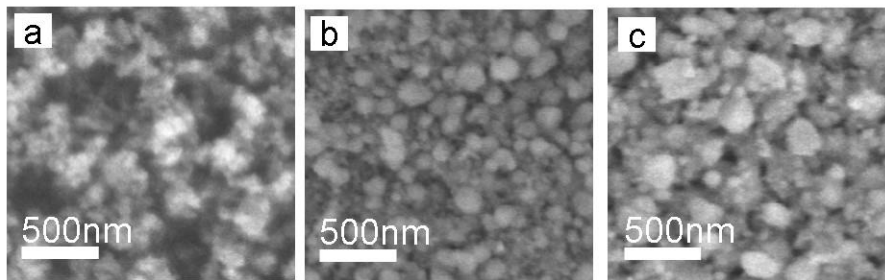
$$\varepsilon = \frac{\lambda}{D \cdot \sin\theta} - \frac{\beta}{\tan\theta} \tag{3}$$

Selanjutnya, respon polarisasi nanopartikel ZnO ditunjukkan secara langsung melalui kurva histerisis dari hasil karakterisasi RT66A.

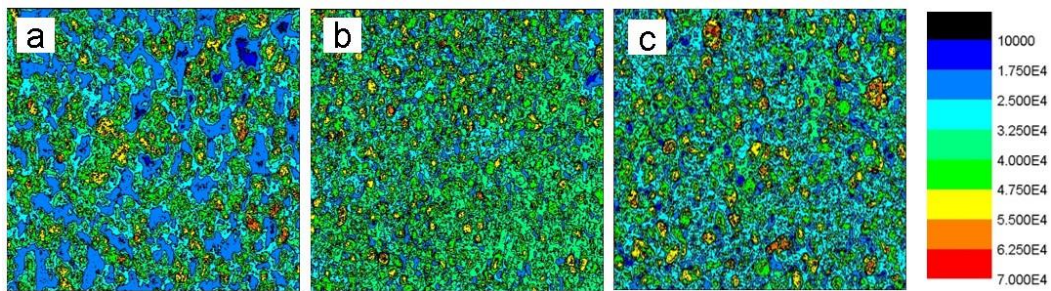
HASIL DAN PEMBAHASAN

Struktur Nanopartikel ZnO

Gambar 1 menunjukkan citra SEM nanopartikel ZnO pada variasi suhu *annealing*. Dapat ditunjukkan bahwa nanopartikel ZnO setelah dideposisi (Gambar 1a) memiliki ukuran butir yang kecil dan memiliki banyak ruang kosong. Gambar 1b dan 1c menunjukkan citra SEM setelah nanopartikel ZnO di *annealing* pada suhu 600°C dan 800°C. Dapat ditunjukkan bahwa ukuran partikel ZnO semakin besar seiring dengan peningkatan suhu *annealing*. Hasil ini diperoleh akibat perlakuan panas pada proses *annealing* memberikan energi tambahan untuk pertumbuhan kristal sehingga ukuran partikel meningkat seiring dengan peningkatan suhu *annealing*.



Gambar 1. Citra SEM dari nanopartikel ZnO hasil deposisi (a), dengan suhu *annealing* 600°C (b), dan 800°C (c).



Gambar 2. Densitas nanopartikel ZnO hasil deposisi (a), dengan suhu *annealing* 600°C (b) dan 800°C (c).

Tabel 1. Hasil perhitungan densitas dengan metode *surface mapping*

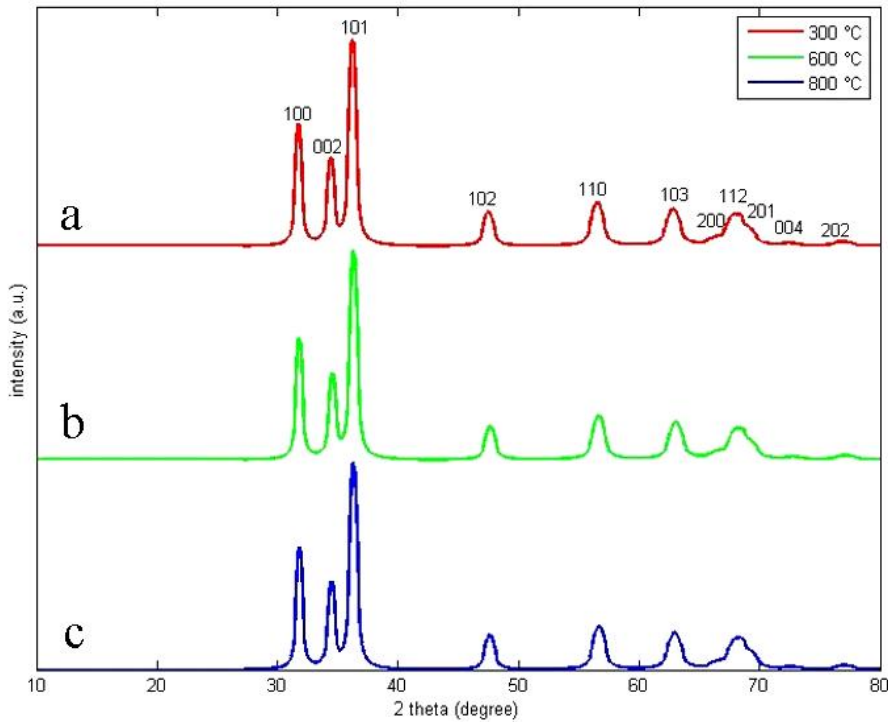
Sampel	Densitas
ZnO	0,4
ZnO 600°C	0,44
ZnO 800°C	0,44

Dari citra SEM dapat ditentukan nilai densitas dari nanopartikel ZnO. Penentuan densitas nanopartikel ZnO dilakukan dengan menggunakan kontur warna densitas kristal, seperti ditunjukkan pada Gambar 2. Untuk nanopartikel ZnO tanpa *annealing* (Gambar 2a) memiliki warna yang beragam, sementara

nanopartikel ZnO dengan annealing 600°C (Gambar 2b) memiliki keseragaman tinggi yang menunjukkan densitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan nanopartikel ZnO tanpa annealing. Nilai densitas ZnO disajikan secara lengkap pada Tabel 1. Nanopartikel ZnO tanpa annealing memiliki nilai densitas kristal 0,40, sedangkan nanopartikel ZnO dengan suhu annealing 600°C dan 800°C memiliki densitas kristal yang lebih tinggi dibandingkan nanopartikel ZnO tanpa annealing, yaitu 0,44.

Ukuran dan Regangan Kristal

Gambar 3 menunjukkan pola XRD nanopartikel ZnO. Hasil menunjukkan bahwa nanopartikel ZnO memiliki struktur heksagonal wurtzite (*P6₃mc*, No. 186) dengan bidang orientasi di (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2), (2 0 1), (0 0 4) dan (2 0 2). Disini, ukuran kristal ditentukan dengan menggunakan puncak yang paling dominan, yaitu pada bidang orientasi (1 0 1).



Gambar 3. Pola XRD nanopartikel ZnO setelah deposisi 300°C (a), dengan annealing pada suhu 600°C (b), dan 800°C (c).

Tabel 2. Hasil perhitungan ukuran Kristal dengan metode Scherrer

Sampel	Ukuran kristal (nm)
ZnO	24
ZnO 600°C	32,8
ZnO 800°C	50.5

Dari Tabel 2 dapat disimpulkan bahwa ukuran kristal nanopartikel ZnO akan semakin meningkat dengan perlakuan panas, seperti ditunjukkan juga pada hasil SEM. Nilai FWHM berturut-turut adalah 0,34355°, 0,25173°, dan 0,16377° untuk ZnO, ZnO 600°C, dan ZnO 800°C. Selanjutnya, regangan kisi pada kristal (ϵ) dapat diperoleh dengan pendekatan metode Williamson-Hall (persamaan 2) dari nilai ukuran kristal yang telah diketahui. Regangan kisi nanopartikel ZnO ditunjukkan pada Tabel 3.

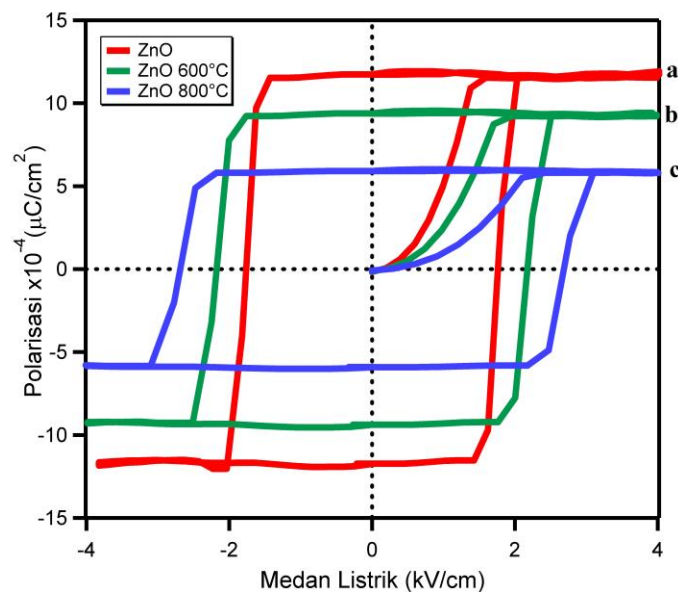
Tabel 3. Hasil perhitungan regangan kristal dengan metode Williamson-Hall.

Sampel	Regangan kisi 10 ⁻³
ZnO	4,58
ZnO 600°C	3,39
ZnO 800°C	2,18

Dari hasil di atas dapat ditunjukkan bahwa regangan kisi nanopartikel ZnO semakin menurun terhadap perlakuan panas yang semakin tinggi. Dapat disimpulkan bahwa peningkatan suhu *annealing* meningkatkan ukuran kristal, sementara regangan kisinya menurun.

Sifat Polarisasi

Gambar 4 menunjukkan kurva histerisis nanopartikel ZnO Dari karakterisasi RT66A. Dari kurva histerisis ini dapat ditunjukkan bahwa semua sampel memiliki sifat ferroelektrik, yang ditandai dengan kurva saturasi. Nanopartikel ZnO hasil deposisi memiliki polarisasi yang tinggi (Gambar 4a) dibandingkan dengan nanopartikel ZnO yang diberikan perlakuan *annealing* (Gambar 4b dan 4c), sedangkan koersivitas dari nanopartikel ZnO hasil deposisi lebih rendah dibandingkan dengan nanopartikel ZnO yang diberikan perlakuan *annealing*. Dari sifat struktur dapat dikaitkan dengan sifat polarisasi ZnO. Perlakuan *annealing* pada nanopartikel ZnO yang semakin tinggi mengakibatkan ukuran kristalnya yang semakin besar dan regangan kisi yang semakin kecil. Hal ini mengakibatkan kristal pada nanopartikel ZnO sukar mengalami polarisasi, sehingga diperlukan medan yang besar untuk mengubah polaritas dari nanopartikel ZnO.



Gambar 4. Kurva histerisis nanopartikel ZnO hasil deposisi (a), dengan suhu *annealing* 600°C (b), dan 800°C (c).

KESIMPULAN

Nanopartikel ZnO telah berhasil ditumbuhkan dari *zinc acetate* di atas substrat Si dengan menggunakan metode *spray* dan dikarakterisasi dengan SEM, XRD, dan RT66A. Dari hasil ketiga karakterisasi tersebut dapat ditunjukkan bahwa suhu *annealing* memiliki pengaruh terhadap sifat struktur dan sifat listrik dari nanopartikel ZnO. Lebih lanjut lagi, sifat ferroelektrik dapat dimunculkan pada nanopartikel ZnO. Perlakuan suhu *annealing* pada nanopartikel dari ZnO meningkatkan densitas kristalnya, sementara untuk suhu *annealing* yang tinggi diperoleh regangan kisi yang kecil yang dapat mengakibatkan nanopartikel ZnO sukar dipolarisasi (polaritas kecil). Hal ini mengakibatkan nanopartikel ZnO membutuhkan medan listrik yang besar untuk mengubah polaritasnya (koersivitas besar). Pengontrolan polaritas pada nanopartikel ZnO memegang peranan penting dalam mendesain perangkat elektronik berbasis ferroelektrik dan menjadi kunci penting dalam meningkatkan performa perangkat tersebut, khususnya dalam aplikasi penyimpanan memori berbasis ferroelektrik.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada laboratorium karakterisasi Fisika ITB yang telah memberikan fasilitas pengukuran RT66A serta seluruh anggota laboratorium *Quantum Semiconductor and Devices* yang telah membantu dalam penulisan makalah ini. Penelitian ini didanai oleh PUPT 2017 (009/SP2H/LT/DRPM/IV/2017) dari pemerintah Indonesia.

REFERENSI

1. C. H. Bates, W.B. White, dan R.Roy, *New High-Pressure Polymorph of Zinc Oxide*, Science **137** 993 (1962).
2. C. Klingshirn, *ZnO: Material, Physics and Applications*, ChemPhysChem **8** 782-803 (2007).
3. R. Kurniawan, E. Nurfani, S. Muhammadiyah, I. M. Sutjahja, T. Winata, A. Rusydi, dan Y. Darma, *Polarity enhancement in high oriented ZnO films on Si (100) substrate*, The 3rd International Conference on Advanced Materials Science and Technology, At Semarang, Indonesia, Volume: AIP Conference Proceedings **1725** 020035 (2016).
4. P. Bindu dan S. Thomas, *Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis*, Journal of Theoretical and Applied Physics **8** 123-134 (2014).
5. Y. Zhizhen, M. Dewei, dan H. Junhui, *Structural and photoluminescent properties of ternary Zn_{1-x}Cd_xO films grown on Si (1 1 1) substrates*, Journal of Crystal Growth **256** 78 (2015).
6. S.T. Tan, B. J. Chen, X. W. Sun, dan W. J. Fan, *Blueshift of optical band gap in ZnO thin films grown by metal-organic chemical-vapor deposition*, Journal of Applied Physics **98** 013505 (2005).
7. S. Bai, W. Wu, Y. Qin, N. Cui, D. J. Bayerl, dan X. Wang, *High-Performance Integrated ZnO Nanowire UV Sensors on Rigid and Flexible Substrates*, Advanced Functional Materials **21** 4464-9 (2011).
8. S.C. Minne, S.R. Manalis, dan C.F. Quake, *Parallel atomic force microscopy using cantilevers with integrated piezoresistive sensors and integrated piezoelectric actuators*, Applied Physics Letter **67** 3918 (1995).
9. A. Alvarado, J. Attapattu, Y. Zhang, dan C. Chen, *Thermoelectric properties of rocksalt ZnO from first-principles calculations*, Journal of Applied Physics **118** 165101 (2015).
10. U. Periyayya, J.H. Kang, J.H. Ryu, dan C.H. Hong, *Synthesis and improved luminescence properties of OLED/ZnO hybrid materials*, Journal of Vacuum, **86** 254-260 (2011).
11. Y.H. Lin, M. Ying, M. Li, X. Wang, dan C. W. Nan, *Room-temperature ferromagnetic and ferroelectric behavior in polycrystalline ZnO-based thin films*, Applied Physics Letter **90** 222110 (2007).
12. R. Joshi, P. Kumar, A. Gaur, dan K. Asokan, *Structural, optical, and ferroelectric properties of V doped ZnO*, Applied Nanoscience **4** 531-536 (2014).
13. R. Kurniawan, F. Willy, E. Nurfani, S. Muhammadiyah, I. M. Sutjahja, T. Winata, dan Y. Darma, *Illumination effects on ferroelectric properties of zinc oxide films grown by dc-unbalanced magnetron sputtering*, Materials Research Express **4** 2 (2017).
14. Y. Cao, G. Sheng, J. X. Zhang, S. Choudhury, dan Y. L. Li et al., *Piezoelectric response of single-crystal PbZr_{1-x}Ti_xO₃ near morphotropic phase boundary predicted by phase-field simulation*, Applied Physics Letter **97** 102104 (2010).
15. R. Kurniawan, E. Nurfani, S. Muhammadiyah, I.M. Sutjahja, T. Winata, dan Y. Darma, *Influence of annealing treatment on electric polarization behaviour of zinc oxide films grown by low-power dc-unbalanced magnetron sputtering*, Journal of Physics: Conference Series **776** 012043 (2016).
16. J. Zhang, X. Su, M. Shen, Z. Dai, L. Zhang, X. He, W. Cheng, M. Cao, dan G. Zou, *Enlarging photovoltaic effect: combination of classic photoelectric and ferroelectric photovoltaic effects*, Scientific Reports **3** 2109 (2013).
17. A. Bhatnagar, A. R. Chaudhuri, Y. H. Kim, D. Hesse, dan M. Alexe, *Role of domain walls in the abnormal photovoltaic effect in BiFeO₃*, Nature Communications **4** 2835 (2013).
18. R. E. Newnham, *Properties of Materials : Anisotropy, Symmetry, Structure*, OUP Oxford, United Kingdom (2004).
19. S. Tirumala, *Integration of Ferroelectric Materials into High Density Non-Volatile Random Access Memories*, Virginia Tech (2000).
20. M. Zwerg, dan A. Baumann, et al., *An 82μA/MHz microcontroller with embedded FeRam for energy-harvesting applications*, IEEE International Solid-State Circuits Conference 334-336 (2011).
21. W. H. Bragg, dan W. L. Bragg, *The Reflection of X-Rays by Crystals*, Proceedings of the Royal Society of London Series A **88** 428 (1913).
22. J. Goldstein, J. Newbury, dan D.E. Joy ,et.al., *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis 3rd Ed*, Springer, Berlin (2007).