Jurnal Kimia Unand
Published by Chemistry Departement
Universitas Andalas

ISSN (print) : 2303-3401

Sintesis Lapis Tipis $SrTiO_3$ dengan Metode Solvotermal

Melvi Muharmi[a] , Diana Vanda Wellia[a] , Yulia Eka Putri[a*]

[a] Departemen Kimia, Universitas Andalas, Padang 25156, Indonesia

*Corresponding author: yuliaekaputri@sci.unand.ac.id

Abstract

$SrTiO_3$ thin layer were synthesized through solvothermal method by using FTO (fluorine-doped tin oxide) glass as a conductive substrate. The raw materials strontium nitrate ($Sr(NO_3)_2$) and titanium tetra isopropoxide (TTIP) were dissolved in ethanol solvent. Sample purity, elemental compositions and surface morphology were characterized using x-ray diffraction (XRD), energy dispersive x-ray (EDX) and scanning electron microscopy (SEM). XRD analysis showed that the synthesized $SrTiO_3$ thin layer at 200^oC for 24 hours with the addition of CTAB and TBA had intensity peaks that mathced the $SrTiO_3$ standard (ICSD #94573) with perovskite structure. This result was supported by the XRD pattern of the sample powder. The EDX spectrum showed that titanium and oxygen were in the sample, but the presence of strontium was not found, due to its weak intensity. Based on the SEM image, the morphology seen is distributed equally and the grain size is rather smaller in the sample with the addition of CTAB and TBA.

Keywords

Thin film $SrTiO_3$
Solvothermal
XRD
SEM
EDX

1. Pendahuluan

Perkembangan nanoteknologi menjadi perhatian para ilmuan di seluruh dunia karena memungkinkan berbagai penemuan baru yang bukan sekedar memberikan nilai tambah terhadap suatu produk, bahkan menciptakan nilai utama bagi produk tersebut. Beberapa hal yang terkait dengan perkembangan nanoteknologi meliputi teknik sintesis, strategi dan manipulasi struktur partikel dalam ukuran skala nano (0,1 – 100 nm)[1], yang lebih dikenal dengan nanomaterial. Sintesis nanomaterial dapat dilakukan dengan pendekatan *top-down* maupun *buttom*-up, sehingga menghasilkan material berukuran nano dengan karakteristik yang sangat berbeda dan fungsi yang lebih spesifik jika dibandingkan dengan material berukuran besar, seperti pada material TiO_2 yang efektif untuk menghalangi radiasi ultraviolet serta bersifat transparan, jika ukurannya direduksi menjadi skala nanometer[2]. Karakteristik yang spesifik ini disebabkan oleh ukurannya yang lebih kecil dengan distribusi ukuran sempit dan morfologi yang spesifik dan unik[3].

Tipe struktur dari nanomaterial terdiri dari berbagai macam dimensi, yaitu 0 dimensi, 1 dimensi, 2 dimensi dan 3 dimensi yang memiliki kelebihannya masing-masing. Khusus nanomaterial 2 dimensi (2D) merupakan kelas baru dari nanomaterial dengan struktur seperti lapisan dan dimensi melintang. Penelitian mengenai nanomaterial 2D dimulai sejak tahun 2004 ketika Novoselov et al. menemukan grafit dengan sifat yang luar biasa, seperti sifat mekanik, konduktifitas listrik dan panas yang baik[4]. Hal ini menjadi daya tarik bagi peneliti untuk mencari nanomaterial 2D lainnya.

Metode solvotermal memiliki banyak kelebihan untuk mensintesis bubuk $SrTiO_3$, seperti suhu reaksi yang relatif rendah, pengaturan alat yang sederhana dan homogenitas produk yang tinggi. Penelitian yang dilaporkan oleh Nova, 2020 berhasil mensintesis $SrTiO_3$ dengan kristalinitas yang tinggi menggunakan metode solvotermal. $Sr(NO_3)_2$ dan titanium tetra isopropoksida (TTIP) yang dilarutkan dalam pelarut etanol digunakan sebagai material awal dengan perbandingan Sr : Ti yang digunakan adalah 1 : 1,25 dengan penambahan cetil trimetil amonium bromida (CTAB) dan tetra butil amin (TBA) sebagai *capping agent* dan mineralizer[5]. Namun, penggunaan metode solvotermal dalam mensintesis lapis tipis $SrTiO_3$ belum pernah dilakukan

sebelumnya, sehingga pada penelitian ini akan dilakukan sintesis lapis tipis $SrTiO_3$ diatas substrat konduktif kaca *Fluorine-doped Tin Oxide* (FTO) dengan metode solvotermal, dimana pembuatan larutan reaksi dilakukan dengan merujuk pada penelitian sebelumnya dengan perbandingan mol Sr : Ti adalah 1 : 1,25. Beberapa parameter sintesis akan diatur seperti suhu, waktu, konsentrasi, pencucian substrat dan pengaruh penambahan CTAB dan TBA agar produk lapis tipis yang dihasilkan menempel pada substrat dengan ketebalan yang merata.

2. Bahan dan Metoda

2.1. Bahan Kimia

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu substrat kaca F-doped SnO_2 (FTO) (1 cm x 2 cm), TTIP (Titanium Tetra Isopropoksida) (Sigma-Aldrich), strontium nitrat ($Sr(NO_3)_2$), natrium hidroksida (NaOH) (Merck), etanol (C_2H_6O) (Sigma-Aldrich), cetil trimetil amonium bromida (CTAB) (Sigma-Aldrich), tetra butil amin (TBA) (Sigma-Aldrich), akuabides, batu es, kertas saring Whattman No. 42, dan aluminium voil.

2.2.Peralatan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah beberapa peralatan gelas, lumpang, alu, timbangan analitik, oven, *parr bomb*, pH meter, batang pengaduk, spatula, pipit tetes, pipet takar, *magnetic stirrer* (IKA C-MAG HS 7), *magnetic bar*, XRD (*X-Ray Diffractometer*) PANalytical X'pert PRO, SEM-EDX Hitachi S-3400N (*Scanning Electron Microscopy- Energy Dispersive Spectroscopy*).

2.3. Prosedur Kerja

2.3.1 Sintesis Lapis Tipis SrTiO3

Sintesis dilakukan dengan mempersiapkan larutan yang dibuat dengan melarutkan TTIP (titanium tetra isopropoksida) 0,9267 mL ke dalam 12,5 mL etanol dengan perbandingan mol Sr : Ti 1 : 1,25 sambil diaduk selama 10 menit (300 rpm). Setelah homogen, ditambahkan NaOH 1 M dan diaduk selama 10 menit (300 rpm) sampai pH 14. Kemudian ke dalam suspensi tersebut ditambahkan 0,5291 g $Sr(NO_3)_2$ yang ditempatkan dalam *ice bath* sambil tetap diaduk dengan magnetik stirrer sampai homogen ± 20 menit (300 rpm) sehingga dihasilkan larutan putih yang tidak begitu kental. Setelah homogen, kedalam larutan ditambahkan CTAB dengan perbandingan mol $SrTiO_3$: CTAB 1 : 0,5 sambil tetap di aduk sampai homogen ± 1 jam. Setelah itu tambahkan TBA dengan perbandingan mol $SrTiO_3$: TBA 1 : 1 dan diaduk selama 10 menit. Kemudian larutan dimasukan ke dalam teflon bejana dan ditempatkan dalam autoklaf, lalu substrat kaca FTO (1 cm x 2 cm) yang telah dibersihkan ditempatkan ke dalam bejana dengan posisi permukaan FTO konduksi menghadap ke atas. Proses solvotermal pada sampel ini diperlakukan terhadap variasi waktu yaitu 24 jam dan 48 jam pada suhu 160 C, 200 C dan 220 C. Setelah proses solvotermal selesai, FTO yang telah dilapisi $SrTiO_3$ dikeluarkan dari autoklaf, lalu dikeringkan pada suhu kamar.

2.3.2 Pengukuran

Karakterisasi sampel dilakukan dengan *X- Ray Diffraction* (XRD) untuk mengetahui pola difraksi serta struktur kristalnya dan *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* (SEM-EDX) untuk melihat morfologi permukaan dan komposisi dari sampel lapis tipis $SrTiO_3$ yang terbentuk.

3. Hasil dan Diskusi

3.1 Sintesis Lapis Tipis SrTiO3

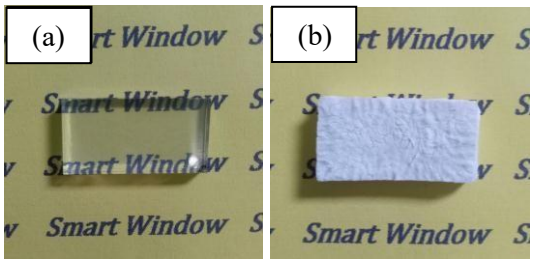
Sintesis lapis tipis $SrTiO_3$ dilakukan melalui metode solvotermal. Proses sintesis material dengan metode solvotermal dilakukan pada wadah tertutup dengan kondisi suhu dan tekanan yang tinggi sehingga dapat meningkatkan reaktifitas dan kelarutan dari $Sr(NO_3)_2$ sebagai sumber Sr^{2+} dan $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ sebagai sumber Ti^{4+}. Morfologi $SrTiO_3$ dapat dikontrol dengan menyesuaikan pelarut, suhu dan waktu sintesis serta *capping agent* yang digunakan dalam pembentukan lapis tipis $SrTiO_3$ dengan metode solvotermal[6]. Pada penelitian ini, berbagai kontrol seperti yang disebutkan diatas dirangkum pada Tabel 1.

Tabel 1. Perbedaan perlakuan setiap sampel

Kode Sampel	Suhu sintesis (°C)	Waktu sintesis (jam)	Penambahan CTAB:TBA
a	200	24	√
b	200	24	x
c	160	24	√
d	160	24	x

Lapis tipis $SrTiO_3$ ditumbuhkan diatas substrat F-doped SnO_2 (FTO). Substrat kaca FTO terdiri dari kaca yang dilapisi dengan *fluorine-doped tin oxide* (FTO). Substrat ini digunakan karena menunjukkan hambatan listrik

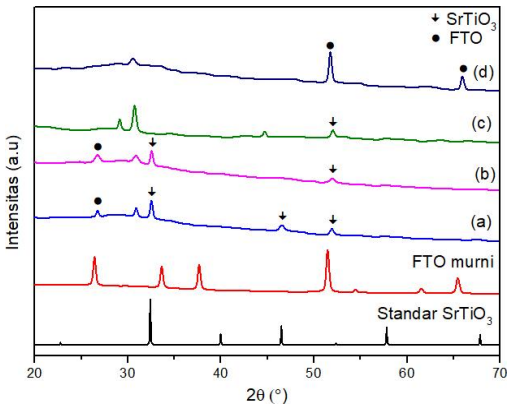
yang rendah dengan transparansi optik yang tinggi dalam rentang spektrum elektromagnetik cahaya tampak. Meskipun transparan dalam jangkauan cahaya tampak, FTO memantulkan cahaya inframerah. Sifat inilah yang membuatnya berguna sebagai bahan penghemat energi[7]. Produk yang dihasilkan berupa senyawa $SrTiO_3$ yang tumbuh diatas substrat kaca FTO dengan sifat fisik dari substrat yang agak buram (*translucent*) ketika dilapisi oleh $SrTiO_3$ seperti pada Gambar 1.



Gambar 1. Bentuk fisik substrat kaca FTO (a) murni (sebelum dilapisi $SrTiO_3$), (b) setelah dilapisi $SrTiO_3$

3.2 Analisis XRD

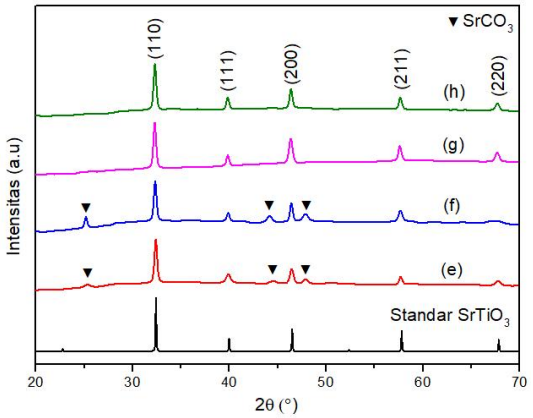
Sampel lapis tipis dan sampel bubuk yang berhasil disintesis dianalisis menggunakan XRD, hal ini bertujuan untuk menganalisis kecocokan keberadaan lapisan $SrTiO_3$ yang ditumbuhkan diatas substrat kaca FTO dengan bubuk sampel yang diperoleh.



Gambar 2. Pola XRD lapis tipis $SrTiO_3$: (a) sampel a, (b) sampel b, (c) sampel c, dan (d) sampel d

Dari gambar 2, sampel (a) dan (b) menunjukkan 3 puncak difraksi yang memiliki kemiripan puncak dengan standar $SrTiO_3$ (ICSD #94573) pada 2ɵ (°): 32, 51, 46,51 dan 51,87 sesuai dengan bidang (110), (200) dan (211). Hal ini mengindikasikan bahwa lapisan $SrTiO_3$ telah tumbuh diatas substrat kaca FTO, meskipun tidak semua puncak standar yang muncul pada pola XRD sampel lapis tipis. Selain itu, puncak spesifik yang sesuai dengan FTO murni juga muncul pada 2ɵ 26,39°. Hal ini dikarenakan lapisan $SrTiO_3$ relatif tipis, sehingga lapisan FTO pada kaca terdeteksi pada pola XRD.

Konfirmasi pembentukan $SrTiO_3$ dilakukan dengan analisis XRD pada bubuk yang dihasilkan. Pola XRD bubuk sampel (a) sampai (d) dapat dilihat pada Gambar 3 Puncak spesifik $SrTiO_3$ muncul pada 2ɵ; 32,36º, 39,86º, 46,40º, 57,66º, dan 67,71º yang memiliki kemiripan dengan standar $SrTiO_3$ (ICSD #94573) terindeks sebagai kristal $SrTiO_3$ struktur perovskit. Namun, sampel (e) dan (f) menunjukkan adanya fasa pengotor, yaitu senyawa $SrCO_3$ pada 2ɵ; 25,32º, 44,48º, dan 47,84º. Kehadiran pengotor pada sampel dapat disebabkan karena koeksistensi antara $SrTiO_3$ dan $SrCO_3$, dalam kondisi kedap udara dengan metode solvotermal, maka puncak $SrCO_3$ juga dapat diamati pada pola XRD[8]. Hal ini diperkuat dengan celah pita fase $SrCO_3$ dilaporkan 3,17 eV[9] yang mirip dengan celah pita $SrTiO_3$ fase utama.



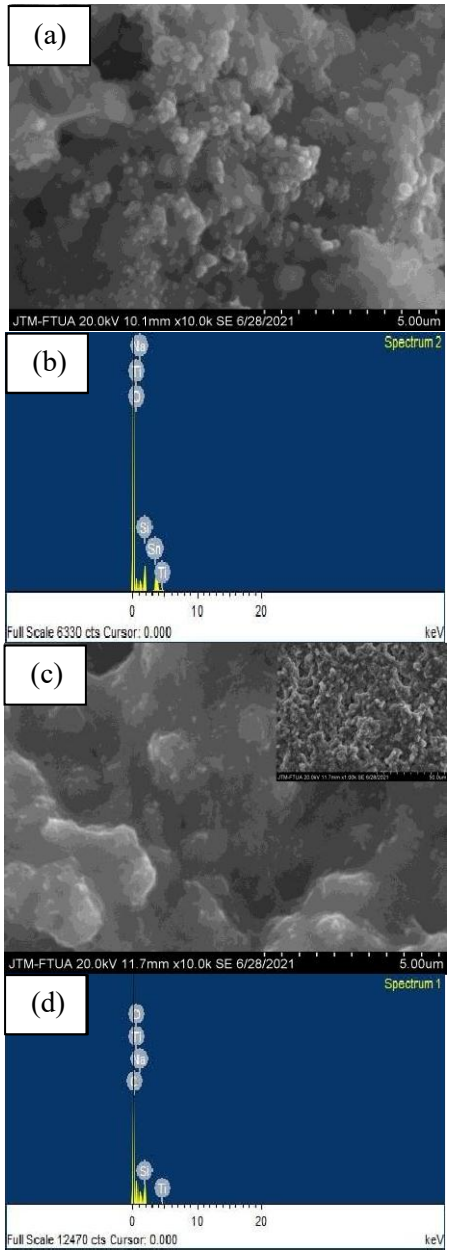
Gambar 3. Pola XRD bubuk $SrTiO_3$: (a) sampel a, (b) sampel b, (c) sampel c dan (d) sampel h

Hasil analisis XRD sampel lapis tipis dan sampel bubuk diatas dapat disimpulkan bahwa lapis tipis $SrTiO_3$ diatas substrat kaca FTO telah berhasil disintesis menggunakan metode solvotermal. Selanjutnya kemurnian sampel akan diperkuat oleh analisis komposisi unsur dengan EDX.

3.3 Observasi Sampel dengan SEM dan Analisis Komposisi dengan EDX

Pengamatan morfologi lapis tipis $SrTiO_3$ dilakukan dengan menggunakan Scanning Electron Microscopy (SEM) pada sampel yang disintesis pada suhu 200ºC selama 24 jam dengan penambahan CTAB dan TBA (a) dan tanpa penambahan CTAB dan TBA (b). Kedua sampel dipilih karena memiliki kemiripan

puncak dengan standar $SrTiO_3$ pada pola XRD (Gambar 2) sehingga bisa diketahui pengaruh penambahan CTAB dan TBA pada pembuatan lapis tipis $SrTiO_3$.



Gambar 4. Foto SEM dan spektrum EDX: (a, b) sampel tanpa penambahan CTAB dan TBA, (c, d) sampel dengan penambahan CTAB dan TBA (insert: gambar dengan perbesaran 1000x)

Observasi morfologi permukaan sampel lapis tipis $SrTiO_3$ ditunjukkan oleh Gambar 4 dimana foto diperbesar 10.000 kali. Foto SEM pada Gambar 4 (a) menunjukkan morfologi yang tidak merata pada sampel yang disintesis tanpa penambahan CTAB dan TBA, dan juga terlihat kekosongan lapisan yang mengindikasikan terjadinya cacat volume pada lapis tipis $SrTiO_3$. Sedangkan pada Gambar 4 (c) terlihat morfologi permukaan sampel yang cukup merata dengan ukuran partikel yang lebih kecil. Selanjutnya, untuk melihat morfologi yang lebih luas, maka magnifikasi foto sampel ini diperkecil menjadi 1000 kali seperti yang terlihat pada inset, dan terlihat bahwa morfologi partikel yang seragam pada permukaan substrat. Hal ini mengindikasikan bahwa penambahan CTAB dan TBA dapat menumbuhkan $SrTiO_3$ yang berukuran lebih kecil dan lebih merata di atas substrat kaca FTO[5].

Penentuan komposisi unsur yang terdapat dalam sampel dilakukan dengan analisis EDX seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4 (b) dan (d) Spektrum yang muncul memberikan informasi tentang keberadaan unsur-unsur dalam sampel lapis tipis $SrTiO_3$. Posisi pemindaian yang berbeda dari sampel, memberikan spektrum yang menunjukkan keberadaan dan kuantitas dalam bentuk persentase setiap unsur dalam sampel. Spektrum EDX diatas menkonfirmasi keberadaan titanium (Ti) dan oksigen (O), namun tidak menunjukkan adanya stronsium (Sr). Hal ini mungkin dikarenakan oleh intensitas Sr sangat kecil sehingga tidak muncul pada spektrum. Alasan ini juga didukung oleh data XRD yang hanya menampilkan 3 puncak yang sesuai dengan standar $SrTiO_3$ (Gambar 2). Hadirnya puncak silikon (Si), natrium (Na), dan timah (Sn) pada spektrum EDX berasal dari substrat kaca, sedangkan puncak karbon (C) disebabkan karena terbentuknya pengotor $SrCO_3$ pada lapis tipis $SrTiO_3$[10].

4. Kesimpulan

Sampel lapis tipis $SrTiO_3$ yang disintesis pada suhu 200 ºC selama 24 jam dengan penambahan CTAB dan TBA merupakan kondisi sintesis terbaik pada penelitian ini. Substrat yang dicuci dengan sonikator memiliki permukaan yang lebih bersih sebelum terjadi pengintian dan pertumbuhan $SrTiO_3$. Kemurnian lapis tipis $SrTiO_3$ dikonfirmasi oleh pola XRD dan spektrum EDX. Pola XRD menunjukkan kesesuaian puncak dengan standar $SrTiO_3$ pada sampel yang disintesis pada suhu 200 ºC selama 24 jam dengan penambahan CTAB dan TBA. Selanjutnya spektrum EDX menkonfirmasi keberadaan unsur titanium dan oksigen, sedangkan unsur stronsium tidak terdeteksi karena intensitasnya yang lemah. Pengamatan morfologi menggunakan SEM menunjukkan permukaan yang merata dan ukuran butir yang kecil pada sampel yang disintesis menggunakan CTAB dan TBA.

Ucapan Terima Kasih
Penulis mengucapkan terima kasih kepada Ibu Sri Mulya, selaku analis di Laboratorium Material, Departemen Kimia Universitas Andalas

Kontribusi Penulis
Konseptualisasi: Y.E.P
Kurasi data: M.M., D.V.W
Analisis Formal: D.V.W., Y.E.P
Akuisisi pendanaan: Y.E.P
Investigasi: M.M
Metodologi: Y.E.P
Administrasi proyek: M.M
Perangkat lunak: M.M
Pengawasan: Y.E.P
Validasi: Y.E.P
Visualisasi: M.M., Y.E.P
Penulisan – draf asli: M.M
Menulis – mengulas & menyunting: D.V.W., Y.E.P.

Konflik Kepentingan
Penulis tidak ada konflik kepentingan dengan pihak manapun selama melakukan penelitian dan penulisan.

Daftar Pustaka

[1] R. Febrian, A.I. Nugraha, J. Pusaka, Ketersediaan dan Kebutuhan Perangkat Ukur Nano di Institusi Pusat Penelitian Ilmu Pengetahuan dan Teknologi (Puspiptek), Instrumentasi. 39 (2015) 91–96.

[2] M. Abdullah, Y. Virgus, Nirmin, Khairurrijal, Review: Sintesis Nanomaterial, J. Nanosains Nanoteknologi. 1 (2008) 33–57.

[3] M.A. Hossain, S. Jeon, J. Ahn, J. Bang, H.K. Woo, S.B. Hafiz, D.K. Ko, S.J. Oh, Property Engineering Through Nanomaterial Chemical Transformation of Colloidal Nanocrystal Thin Films, Appl. Surf. Sci. 513 (2020) 1–7. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145721.

[4] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric Field in Atomically Thin Carbon Films, Science (80-.). 306 (2004) 666–669. https://doi.org/10.1126/science.1102896.

[5] N. Andriani, Pengaruh Tert-Butilamin (TBA) terhadap Morfologi SrTiO3 Nanokubus yang di Sintesis dengan Metode Solvotermal dan Sifat Hantaran Listriknya, Andalas, 2020.

[6] J. Lai, W. Niu, R. Luque, G. Xu, Solvothermal Synthesis of Metal Nanocrystals and Their Applications, Nano Today. 10 (2015) 240–267. https://doi.org/10.1016/j.nantod.2015.03.001.

[7] J. Kethzy Agnes, D.J. Sharmila, B. Praveen, K. Pugazhendhi, P. Naveen Kumar, J. Madhavan, J. Merline Shyla, A Featural Analysis of Aluminium Doped SnO2 and Bare SnO2 Thin Films Grown on FTO Substrates, Mater. Today Proc. 8 (2019) 207–213. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.02.102.

[8] W. Dong, X. Li, J. Yu, W. Guo, B. Li, L. Tan, C. Li, J. Shi, G. Wang, Porous SrTiO3 Spheres with Enhanced Photocatalytic Performance, Mater. Lett. 67 (2012) 131–134. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.09.045.

[9] S. Ni, X. Yang, T. Li, Hydrothermal Synthesis and Photoluminescence Properties of SrCO3, 65 (2011) 766–768. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.11.056.

[10] C.C. Okorieimoh, U. Chime, A.C. Nkele, A.C. Nwanya, I.G. Madiba, A.K.H. Bashir, S. Botha, P.U. Asogwa, M. Maaza, F.I. Ezema, Room-Temperature Synthesis and Optical Properties of Nanostructured Ba-Doped ZnO Thin Films, Superlattices Microstruct. 130 (2019) 321–331. https://doi.org/10.1016/j.spmi.2019.05.010.