

PENGARUH TEMPERATUR ANNEALING TERHADAP STRUKTUR MIKRO, SIFAT LISTRIK DAN SIFAT OPTIK DARI FILM TIPIS OKSIDA KONDUKTIF TRANSPARAN ZnO:Al YANG DIBUAT DENGAN TEKNIK SCREEN PRINTING

Oleh:

P.Sinaga

Jurusan Pendidikan Fisika FPMIPA
Universitas Pendidikan Indonesia

ABSTRAK

Film tipis ZnO:Al transparan telah dibuat dengan menumbuhkannya di atas substrat dari kaca mikroskop dengan menggunakan metode sol gel teknik *screen printing*. Partikel ZnO:Al dibuat dengan cara mencampurkan ZnAc dengan Aluminium nitrat nanohidrat ($Al/Zn = 1.0 \times 10^{-2}$) dalam larutan etanol dan dietilen glikol (etanol/DEG = 1/3). Pasta ZnO:Al yang terbentuk dicetak pada substrat kaca dan masing masing di *anealing* pada temperatur 300 hingga 600°C. Hasil karakterisasi XRD mengindikasikan struktur kristal *wurtzite* ZnO dengan parameter kisi $a = 3,249953 \text{ \AA}$ dan $c = 5,241091 \text{ \AA}$. Hasil pemotretan SEM memperlihatkan film oksida konduktif transparan ZnO:Al yang terbentuk memiliki struktur morfologi permukaan butiran dan berpori, dimana semakin tinggi temperatur *anealing* semakin besar ukuran butir. Hasil pengukuran *four-point probe* menunjukkan bahwa resistivitas film ZnO:Al minimum ialah $0,87 \Omega \cdot \text{cm}$ untuk film yang dibakar pada temperatur *anealing* 500 °C. Hasil pengukuran spektroskopi UV-Vis memperlihatkan semua sampel ZnO:Al memiliki transmitansi cahaya yang tinggi yaitu antara 70-90 %.

Kata kunci: AZO, Oksida Konduktif Transparan, ZnO:Al, Screen Printing, Sifat Listrik, Sifat Optik.

PENDAHULUAN

Oksida konduktif transparan atau *transparent conductive oxide* (TCO) adalah semikonduktor yang memiliki lebar celah pita energi antara 2,5-4,5 eV (Dengyuan, 2005). Karakteristik yang menonjol dari material oksida konduktif transparan adalah resistivitas listrik yang rendah dan transparansi yang tinggi pada panjang gelombang visibel. Aplikasi oksida konduktif transparan telah berkembang sangat cepat. Material ini telah digunakan untuk pembuatan piranti optoelektronik seperti: TV LCD ,TV Plasma, *organic electroluminescence* (EL) seperti *touch screen* monitor pada *authomatic tellermachine* (ATM), ticket vending machines yang dipasang di stasiun kereta api, sistim navigasi mobil, *handheld game*

consoles, dan *mobile phones*. Selain itu juga diaplikasikan untuk elektroda pada solar sel. Material TCO yang sudah banyak digunakan ialah ITO (*Indium Tin Oxide*). Seiring dengan popularitas TV *flat panel display*, monitor layar sentuh juga sel surya, kebutuhan material ITO meningkat sangat tajam, padahal unsur indium merupakan unsur tanah jarang yang sangat sedikit sekali ketersediaannya di bumi. Ketersediaan material indium tidak akan mampu memenuhi kebutuhan pasar.

Perlu adanya penelitian untuk menemukan material TCO yang dapat menggantikan peran Indium. Pada saat ini para ilmuwan sedang meneliti material-material TCO yang meliputi Tin Oxide (SnO_2) berbasis Titanium Oxide (TiO_2), Magnesium Hydroxide (Mg(OH)_2) dan material berbasis Zinc Oxide (ZnO) seperti AZO dan Galium-doped Zinc Oxide (GZO) (Akio Suzuki, 2006).

Seng oksida (ZnO) merupakan oksida konduktif transparan yang banyak diteliti sebagai alternatif pengganti ITO. Kelebihan dari ZnO adalah karena ZnO terbentuk dari unsur-unsur yang melimpah. Ellmer mengemukakan kandungan seng dalam kerak bumi 1000 kali lebih melimpah dari pada Indium (Dengyuan, 2005). Kelebihan ZnO yang lain adalah murah, tidak beracun, memiliki stabilitas yang tinggi dalam plasma hidrogen dan siklus panas serta tahan terhadap radiasi (Shinde et al., 2007; Dengyuan, 2005; Turgeman et al., 2004).

Untuk mempertinggi konduksi listriknya, ZnO sering kali didoping dengan dopan ekstrinsik. Unsur golongan III A khususnya aluminium banyak digunakan sebagai dopan dan dapat menurunkan resistivitas film ZnO hingga berorde $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (Dengyuan, 2005; Gonzáles et al., 1998). Akan tetapi, doping dengan konsentrasi tinggi juga memiliki pengaruh terhadap sifat optik film ZnO:Al . Dalam oksida konduktif transparan, peningkatan konsentrasi pembawa memperlebar celah pita energi akibat dari perpaduan efek Burstein-Moss dan efek banyak-partikel. Selain itu, penurunan resistivitas oksida konduktif transparan menyebabkan transmitansi menurun dan reflektansi meningkat pada daerah panjang gelombang inframerah (Dengyuan, 2005).

Selain pendopingan, sifat listrik dan optik film ZnO sangat ditentukan oleh teknik pembuatan. Diantara teknik tersebut, teknik-teknik pembuatan film secara fisika seperti *sputtering*, *electron beam evaporation*, *pulsed laser deposition*, dan *physical vapor* dilaporkan memiliki kekurangan yaitu luas daerah pembentukan film kecil, membutuhkan instrumen yang canggih, biaya operasi yang tinggi, dan setiap sudah digunakan sistem harus sangat bersih (Shinde et al., 2007). Teknik-teknik pembuatan film secara kimia seperti *chemical vapor deposition* dilaporkan tidak memadai untuk produksi film secara besar-besaran karena membutuhkan peralatan tambahan seperti *vacuum equipment* (Young et al., 2006).

Pada penelitian ini, dilakukan studi pembuatan film ZnO dengan doping aluminium rendah (ZnO:Al , $\text{Al/Zn} = 1,0 \times 10^{-2}$) dengan teknik *screen printing* pada temperatur *annealing* 300, 400, 500 dan 600 °C. Teknik *screen printing* dipilih

karena prosesnya mudah dan telah digunakan untuk memproduksi sel surya, paristor, detektor UV (Krisnan dan Nampoori, 2005; Overstraeten dan Mertens, 1986). Sedangkan pengaruh temperatur anealing terhadap sifat listrik dan optik film ZnO:Al diteliti karena film yang dibuat dengan teknik *screen printing* berlaku sebagai serbuk yaitu terdiri dari distribusi orientasi kristal (Ismail et al., 2001). Pada film semikonduktor polikristalin ukuran butir memiliki pengaruh langsung terhadap konduksi listrik (Seung et al., 2007). Selain dari pada itu, tidak seperti pendopingan peningkatan ukuran butir tidak mempengaruhi lebar celah pita energi dan transmitansi. Dengan demikian film ZnO:Al yang dihasilkan diharapkan dapat memiliki konduksi listrik dan transparansi yang sangat tinggi.

METODE

1. Pembuatan partikel ZnO:Al

Serbuk seng asetat dihidrat (ZnAc) atau $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan ke dalam campuran etanol absolut dan dietilene glikol (DEG) [perbandingan volume etanol : DEG = 3 : 1] hingga diperoleh larutan ZnAc 0,34 M. Sedikit Aluminium nitrat nonahidrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ditambahkan ke dalam larutan ZnAc sebagai sumber doping Al (perbandingan atomik Al/Zn = $1,0 \times 10^{-2}$). Larutan ZnAc diaduk dan dipanaskan menggunakan *magnetic stirer* hingga suhunya naik secara perlahan. Setelah mencapai suhu 120°C pengadukan dihentikan. Larutan terus dipanaskan hingga mencapai suhu 160°C tanpa diaduk. Setelah itu, larutan dijaga pada suhu 160°C selama 45 menit sampai terbentuk suspensi koloid ZnO:Al. Setelah suspensi ZnO:Al terbentuk pemanasan dihentikan dan larutan ZnO:Al didiamkan selama satu malam agar mengendap.

Untuk menguji endapan yang terbentuk maka endapan putih ZnO:Al dipisahkan, dicuci dengan *DI water*, dikeringkan dan digerus sehingga diperoleh serbuk putih. Serbuk ZnO:Al tersebut kemudian dikarakterisasi dengan XRD.

a. Pembuatan pasta ZnO:Al

Untuk membuat pasta kedalam larutan ZnO:Al ditambahkan ZnCl dan etil selulosa yang berfungsi sebagai *adhesive* dan *binder* (perbandingan massa ZnCl : etil selulosa : ZnAc = 2 : 5 : 15). Larutan diaduk dan dipanaskan sampai larutan ZnO:Al mengental. Kemudian pasta ZnO:Al yang terbentuk disaring dan dimasukkan ke dalam wadah yang tertutup dan disimpan di dalam lemari es.

b. Pembuatan film ZnO:Al

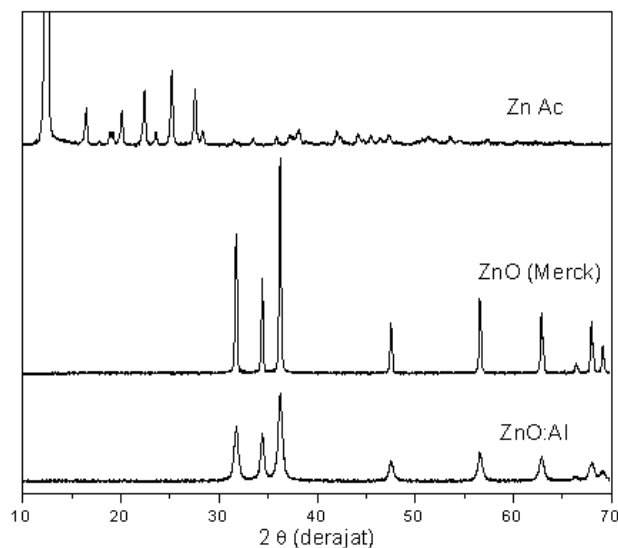
Pasta ZnO:Al yang dihasilkan dicetakkan (*screen printing*) ke atas substrat kaca. Setelah proses *screen printing* selesai, substrat kaca yang telah dilapisi pasta

ZnO:Al didiamkan selama 15 menit. Kemudian masukan substrat yang telah dilapisi pasta ke dalam pemanas inframerah untuk proses *drying*. Pada penelitian ini, temperatur *drying* dipilih 120° C dan waktu *drying* 5 menit. Setelah proses *drying* selesai selanjutnya dilakukan proses *anealing*. Proses *anealing* berlangsung dalam tungku ban berjalan. Pada penelitian ini sampel hasil *screen printing* masing-masing dibakar pada temperatur *anealing* 300° C, 400° C, 500° C, dan 600° C dengan waktu masing masing 25 menit.

HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Analisa struktur kristal partikel ZnO:Al

Gambar 1 memperlihatkan grafik XRD serbuk ZnO:Al yang dibuat dari seng asetat dihidrat dan aluminium nitrat nonahidrat, serbuk ZnO murni (Merck) sebagai pembanding dan serbuk seng asetat dihidrat. Puncak-puncak difraksi yang teramati mengindikasikan serbuk kristal ZnO:Al memiliki struktur heksagonal. Untuk konsentrasi doping Al/Zn = 10⁻², ZnO:Al memiliki pola difraksi yang sama dengan ZnO.



Gambar 1. Difraksi sinar-X serbuk ZnO:Al, ZnO (Merc) dan ZnAc

Tabel memperlihatkan indeks Miller puncak-puncak difraksi partikel ZnO:Al yang diperoleh dengan menggunakan metode analitik. Dengan demikian partikel ZnO:Al yang terbentuk memiliki distribusi orientasi kristal. Besar parameter

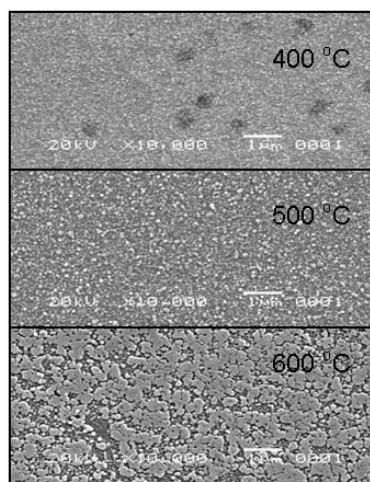
kisinya adalah $a = 3,249953 \text{ \AA}$ dan $c = 5,241091 \text{ \AA}$ dan ukuran kristal rata-ratanya yang dihitung dengan rumus *Scherrer* adalah 32 nm.

Tabel 1. Indeks Miller partikel ZnO:Al

$2\theta_B$ (derajat)	Indeks Miller (<i>hkl</i>)
31,79	100
34,45	002
36,22	101
47,57	102
56,54	110
62,9	103
67,89	201

2. Analisis morfologi permukaan film ZnO:Al

Gambar 2. memperlihatkan morfologi permukaan film ZnO:Al yang diperoleh dari pemotretan SEM. Analisa gambar SEM menunjukkan karakter morfologi permukaan film ZnO:Al yang berisi butir-butiran kecil dan berpori.



Gambar 2. Foto SEM film oksida konduktif transparan ZnO:Al

Perbandingan gambar SEM menunjukkan bahwa ukuran butir film ZnO:Al semakin besar dengan semakin tingginya temperatur *firing*. Hal ini menunjukkan terjadinya pertumbuhan butir. Pertumbuhan butir terjadi karena peningkatan suhu

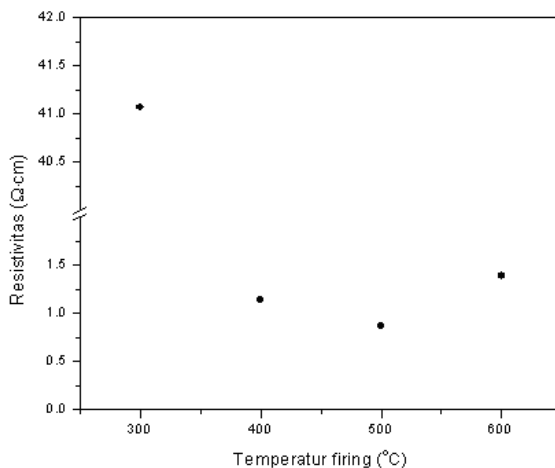
memperbesar energi vibrasi termal, yang kemudian mempercepat difusi atom melintasi batas butir dari butir yang kecil menuju butir yang besar.

3. Analisis sifat listrik film ZnO:Al

Gambar 3. memperlihatkan grafik resistivitas film ZnO:Al terhadap temperatur *annealing*. Resistivitas temperatur ruang film ZnO:Al turun dari 41,07 ke 0,87 $\Omega \cdot \text{cm}$ ketika temperatur *annealing* dinaikan dari 300 ke 500 $^{\circ}\text{C}$. Hal ini kemungkinan dikarenakan temperatur *annealing* yang lebih tinggi menghasilkan film ZnO:Al dengan ukuran butir yang lebih besar. Ketika temperatur *annealing* dinaikkan menjadi 600 $^{\circ}\text{C}$ resistivitas temperatur ruang film ZnO:Al naik lagi menjadi 1,39 $\Omega \cdot \text{cm}$, hal ini kemungkinan dikarenakan oksidasi berlebih pada permukaan butir.

Tabel 2. Resistivitas temperatur ruang film ZnO:Al

Temperatur Firing ($^{\circ}\text{C}$)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)
300	$41,07 \pm 1,94$
400	$1,14 \pm 0,12$
500	$0,87 \pm 0,18$
600	$1,39 \pm 0,17$



Gambar 3. Resistivitas temperatur ruang film ZnO:Al terhadap temperatur *firing*

Secara keseluruhan resistivitas temperatur ruang film ZnO:Al masih sangat tinggi. Hal ini menunjukkan masih perlu dilakukan optimasi terhadap parameter-parameter pemrosesan. Berdasarkan hasil SEM sebelumnya bahwa makin besar temperatur *annealing* makin besar ukuran butir. Tiga mekanisme transport yang

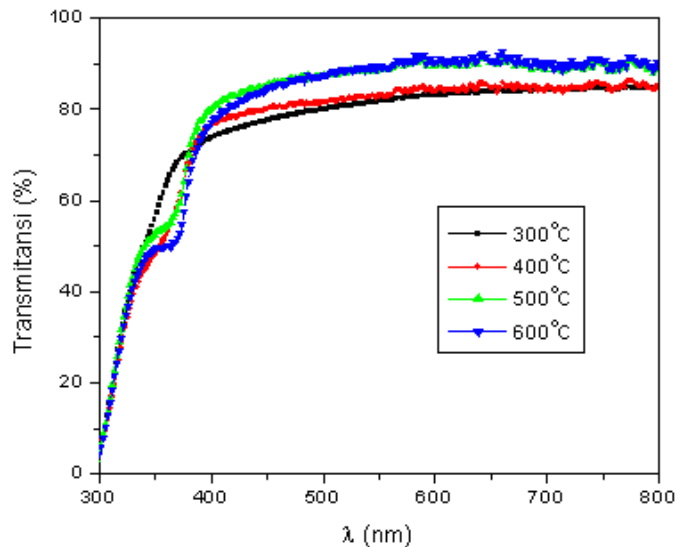
dapat terjadi pada batas butir ialah: emisi termionik, emisi medan termionik, dan emisi medan. Emisi termionik merupakan tipikal mekanisme hamburan pada batas butir untuk film semikonduktor polikristalin. Berdasarkan *statistic Maxwell Boltzmann*, konduksi yang dibatasi oleh emisi termionik atas *barier potensial Schottky* dinyatakan oleh (Seung et al.,2007)

$$\sigma = Le^2n(2\pi m^*kT)^{-1/2}\exp(-V_B/kT) \quad (1)$$

dimana V_B adalah tinggi barier pada batas butir, L adalah ukuran butir dan n adalah konsentrasi pembawa. Dengan demikian ukuran butir L sangat berpengaruh terhadap konduktivitas material atau resistivitasnya.

4. Analisis sifat optik film ZnO:Al

Gambar 4. memperlihatkan grafik transmitansi terhadap panjang gelombang dari film oksida konduktif transparan ZnO:Al yang difiring pada temperatur 300, 400, 500 dan 600°C pada daerah *visible*, yaitu pada rentang panjang gelombang 400 nm – 800 nm. Semua film ZnO:Al sangat transparan dengan transmitansi antara 70-90%. Terlihat pula, terjadi peningkatan transmitansi dengan semakin tingginya temperatur anealing.



Gambar 4. Transmitansi film ZnO:Al terhadap λ

Kemungkinan peningkatan transmitansi tersebut disebabkan pertumbuhan butir akan menimbulkan proses densifikasi (*densification*) yang mengakibatkan

penyusutan ketebalan film. Menurut hukum Beer-Lambert absorpsi material menurun dengan berkurangnya ketebalan (Chun, 2006):

$$A = \log (I / I_0) = e \cdot c \cdot L, \quad (2)$$

dimana A adalah absorbansi yang terukur, I_0 adalah intensitas cahaya mula-mula untuk panjang gelombang λ , I adalah intensitas cahaya yang ditransmisikan, L panjang lintasan yang dilalui cahaya dalam bahan, c konsentrasi jenis pengabsorpsi, dan e adalah konstanta keterserapan molar (*molar absorptivity*).

Berdasarkan hasil analisa semua film oksida konduktif transparan ZnO:Al yang dibuat dengan teknik *screen printing* memiliki transmitansi cahaya yang memenuhi syarat sebagai oksida konduktif transparan.

KESIMPULAN

Kristal ZnO:Al telah berhasil dibuat dengan pemanasan seng asetat dihidrat dan aluminium nitrat nonahidrat dalam campuran etanol dan dietilen glikol. Larutan ZnO:Al yang terbentuk dibuat menjadi pasta dengan menambahkan etil selulosa dan seng klorida. Pasta ZnO:Al yang terbentuk berhasil dibuat menjadi film tipis dengan teknik *screen printing* pada temperatur *annealing* 300, 400, 500 dan 600 °C. Hasil karakterisasi SEM memperlihatkan semua film oksida konduktif transparan ZnO:Al memiliki struktur morfologi permukaan butiran dan berpori, dimana semakin tinggi temperatur *annealing* semakin besar ukuran butir. Hasil karakterisasi *four-point probe* memperlihatkan resistivitas film ZnO:Al yang paling rendah ialah $(0,87 \pm 0,18) \Omega \cdot \text{cm}$ yaitu yang di *annealing* pada temperatur 500°C. Nilai resistivitas tersebut masih terlalu rendah untuk kriteria oksida konduktif transparan. Hasil pengukuran spektroskopi UV-Vis memperlihatkan semua film ZnO:Al memiliki transmitansi antara 70-90 % pada panjang gelombang antara 400-800 nm. Transmitansi film ZnO:Al yang dihasilkan sudah memenuhi syarat untuk oksida konduktif transparan.

DAFTAR PUSTAKA

- Akio Suzuki.(2006). "Transparent conductive zinc oxide film new light for indium-free solar cells". ULVAC no.56
- Dengyuan, Song (2005). Zinc Oxide TCOs (Transparent Conductive Oxides) And Polycrystalline Silicon Thin-Films For Photovoltaic Applications. Tesis Doktor pada University of New South Wales.
- González- A.E Jimenes et.al. (1998). "Optical and electrical characteristics of aluminium-doped ZnO thin films prepared by solgel technique". *Journal of Crystal Growth*, **192**, 430 – 438.

- Ismail B et.al. (2001). "Structural and electrical properties of ZnO film prepared by screen printing technique". *Thin Solid Films*. 383, 92-94.
- Krishnan, Bindu dan Nampoori, V P N (2005). "Screen printed nanosized ZnO thick film", *Bull. Mater. Sci.* **28 (3)**, 239-242.
- Overstraeten van R J dan R.P.mertens.(1986)."Physic,Technology and use of Photovoltaics". Boston :Adam Hilger ltd.
- Seong Hun Jeong et.al. (2007). "Al-ZnO thin film as transparent conductive oxides: synthesis, characterisation, and application test". *Journal of the Korean Physical Society.* **50 (3)**, 622-625.
- Seung Yeop Myong et. al. (2007). "Temperature dependence of the conductivity in large-grained boron-doped ZnO films. *Solar energy Material & Solar Cell.* **91**, 1269-1274.
- Shinde.V.R et. al. (2007). "Studies on growth of ZnO thin films by a novel chemical method". *Solar energy Material & Solar Cell.* **91**, 1055-1061.
- Turgeman,R et. al. (2004). "Oriented growth of ZnO crystal on self-assembled monolayers of functionalized alkyl silanes". *Crystal Growth & Design.* **4 (1)**, 169-175.
- Young-Sang Cho et. al. (2006). "Colloidal indium tin oxide nanoparticles for transparent and conductive films", *Thin Solid Films.* **515**, 1864-1871.