

STUDI AWAL DEPOSISI LAPISAN TIPIS *YTTRIA-STABILIZED ZIRCONIA (YSZ)* PADA SUBSTRAT BAJA FERITIK DENGAN METODE *PLD - PULSED LASER DEPOSITION*

Agusutrisno^{1,*}), Edi Suharyadi¹, Mardiyanto², Abu Khalid Rivai^{2,*})

¹Jurusan Fisika, FMIPA, Universitas Gadjah Mada, Bulaksumur BLS 21, Yogyakarta 55281

²Pusat Sains dan Teknologi Bahan Maju, BATAN, Kawasan PUSPITEK Gd. 71, Tangerang Selatan, Banten 15314

*) corresponding author: rivai.abukhalid@batan.go.id, agusutrisno77@gmail.com

Abstrak

Studi awal lapisan tipis *Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ)* telah berhasil dideposisi di atas substrat baja feritik dengan teknik *Pulsed Laser Deposition (PLD)* di fasilitas laboratorium *Pusat Sains dan Teknologi Bahan Maju - BATAN*. Lapisan tipis ini dideposisi dengan tekanan *chamber* dalam rentang 200 mTorr hingga 225 mTorr dengan temperatur substrat pada temperatur ruang serta pulsa tembakan laser adalah 30×1000 tembakan dengan frekuensi 10 Hz. Selanjutnya sampel yang diperoleh dianalisis dengan *Optical Microscope (OM)*, *X-Ray Diffractometer (XRD)*, *Raman Spectrometer* dan *Atomic Force Microscope (AFM)*. Sebagai bahan perbandingan sampel tersebut dipanaskan (*annealing*) pada temperatur 800°C kemudian dikarakterisasi dengan metode yang sama. Hasil analisis secara visual maupun dengan OM serta AFM menunjukkan bahwa lapisan YSZ telah terdepositasi di atas permukaan substrat baik sebelum dipanaskan maupun setelah dipanaskan. Karakterisasi struktur kristal sampel menggunakan *X-ray Diffraction (XRD)* menunjukkan bahwa derajat kristalinitas lapisan tipis YSZ masih rendah baik dengan substrat dipanaskan maupun tanpa dipanaskan. Karakterisasi *Raman Spectroscopy* menunjukkan bahwa pada deposisi dengan temperatur ruang belum tampak dengan jelas ikatan dan fasa YSZ. Sedangkan pada sampel dengan substrat dipanaskan menghasilkan puncak pada 550 cm^{-1} yang menunjukkan bahwa lapisan cenderung amorf. Karakterisasi topografi permukaan menggunakan AFM menunjukkan bahwa sampel yang dideposisi menggunakan teknik PLD menghasilkan *surface roughness* yang sangat halus dalam rentang nano-meter sehingga berpotensi digunakan sebagai aplikasi Thermal Barrier Coating (TBC) pada material temperatur tinggi.

Kata kunci : Lapisan tipis, *Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ)*, *Pulsed Laser deposition (PLD)*, baja, nano-meter

Abstract

PRELIMINARY STUDY OF A *YTTRIA-STABILIZED ZIRCONIA (YSZ)* THIN FILM DEPOSITION ON A FERRITIC STEEL SUBSTRATE USING *PLD - PULSED LASER DEPOSITION METHOD*. A thin film of *Yttria-Stabilized Zirconia* has been deposited on a ferritic stainless steel by *Pulsed Laser Deposition (PLD)* at laboratory facilities of Center For Science and Technology of Advanced Materials-BATAN. The thin film was deposited with the chamber pressure range of 200 mTorr to 225 mTorr, substrate temperature at room temperature, and 30×1000 shots of pulsed-laser with 10 Hz of frequency. Afterward, the sample was analyzed using *Optical Microscope (OM)*, *X-Ray Diffractometer (XRD)*, *Raman Spectrometer* and *Atomic Force Microscope (AFM)*. As for comparison analysis, the sample was annealed at 800°C then characterized using the same methods. The result of analyses with visually and using OM then AFM showed that the thin film of YSZ was deposited on the surface of the substrate. The characterization of the crystal structure of the sample by using XRD showed that the crystallinity degree of thin film with the substrate both with and without annealing was still low. Raman spectroscopy characterization showed that the bond and phase of YSZ deposition with the substrate at room temperature were not clearly formed. Whereas the sample was annealed resulted peak at 550 cm^{-1} , which is showed that the thin film was still amorphous. Surface topography characterization using AFM showed that the surface roughness of the sample deposited by PLD method was relatively smooth in the range of nano-meter.

Keywords: *Thin film, Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ), Pulsed Laser Deposition (PLD), steel, nano-me*

1. Pendahuluan

Saat ini kajian penumbuhan lapisan tipis *yttria-stabilized zirconia* (YSZ) terus berkembang karena banyak aplikasi yang dapat digunakan diberbagai bidang, diantaranya pada aplikasi elektronika sebagai lapisan *buffer* pada lapisan superkonduktor, dielektrik *gate* pada rangkaian listrik [1] dan aplikasi material temperatur tinggi sebagai *thermal barrier coating* (TBC) [2].

Penumbuhan lapisan tipis berbasis bahan zirkonia banyak digunakan sebagai *top coats* karena memiliki sifat konduktivitas termal yang rendah, *coefficient thermal expansion* yang tinggi dan memiliki ketahanan *thermal shock* yang tinggi [3]. Selain itu untuk meningkatkan nilai zirkonia, maka dilakukan penambahan unsur yttria untuk menstabilkan zirkonia terhadap temperatur tinggi [4].

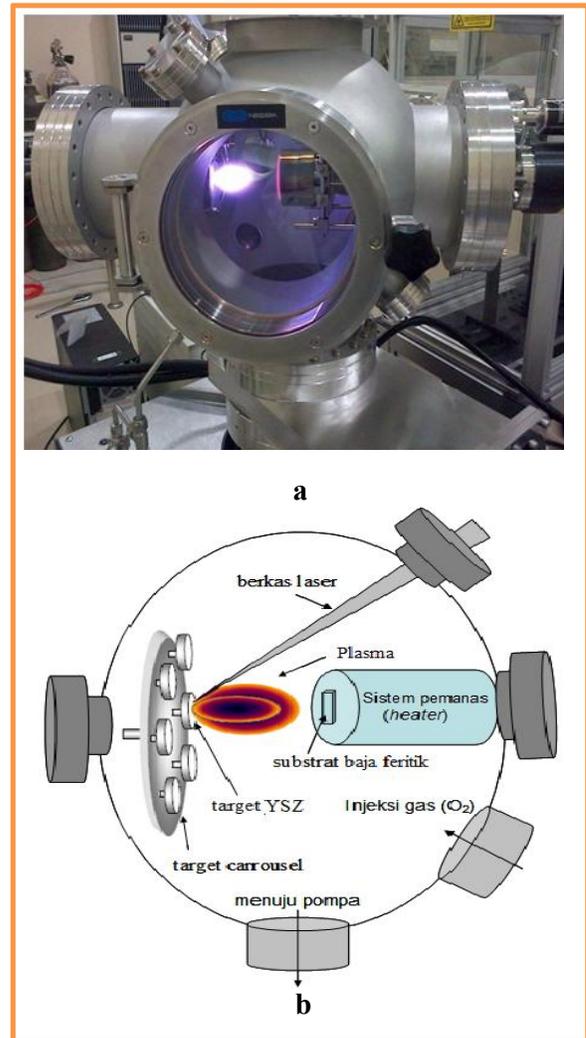
Pemanfaatan lapisan tipis YSZ dengan sistem TBC digunakan pada mesin turbin untuk melindungi dari *thermal shock* dan korosi panas yang berasal dari operasi mesin turbin. Pada aplikasi ini diperlukan hasil lapisan yang tahan terhadap temperatur tinggi, tingkat kekasaran (*roughness*) yang rendah dan permukaan lapisan yang seragam [3].

Untuk mendapatkan lapisan tipis dengan permukaan lapisan yang seragam dan tingkat kekasaran yang rendah maka diperlukan pemilihan teknik deposisi yang tepat. Dengan membandingkan beberapa teknik deposisi dari penelitian – penelitian sebelumnya, maka PLD merupakan salah satu teknik deposisi yang memiliki berbagai keunggulan diantaranya menghasilkan lapisan tipis dengan struktur mikro yang sesuai pada target dan juga memiliki tingkat kekasaran yang rendah [5].

Pada prinsipnya teknik PLD terdiri dari sistem laser dan *chamber*. Apabila berkas laser difokuskan pada sampel padat, maka sebagian kecil dari sampel tersebut akan diablaskan ke segala arah. Akibat interaksi laser dengan sampel padat akan dibangkitkan plasma yang mempunyai ciri-ciri di antaranya kerapatan tinggi, homogenitas, dan kecepatan partikel yang merata, serta bentuknya yang hemispheris [6].

Pada penelitian ini merupakan studi awal penumbuhan lapisan tipis YSZ di atas baja feritik menggunakan teknik PLD yang dilaksanakan di fasilitas laboratorium *Pusat Sains dan Teknologi Bahan Maju - BATAN*. Adapun pemilihan substrat baja feritik karena material ini memiliki beberapa keunggulan diantaranya memiliki kekuatan *yield strength* yang tinggi [7] dan sering digunakan pada aplikasi elektrolit SOFC [8] sebagai substrat maupun pada bahan temperatur tinggi.

Untuk mengetahui struktur mikro dan fasa pada lapisan tipis maka digunakan karakterisasi XRD dan *Raman Spectroscopy*, selanjutnya untuk mengetahui profil morfologi pada permukaan dan *surface roughness* menggunakan OM dan AFM.



Gambar 1. a). Alat PLD, b). Skema PLD

2. Metode Penelitian

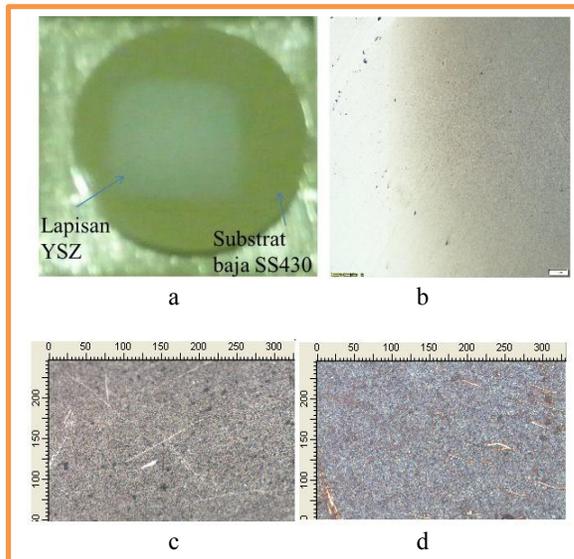
Material yang digunakan pada penelitian ini adalah target standard 8YSZ dan substrat baja feritik tipe SS 430 yang diletakan saling berhadapan di dalam *chamber* dengan jarak ~ 4 cm, dengan sudut datang antara laser dengan target 45° . Sebelum deposisi, dilakukan penghalusan permukaan material substrat, hal ini dilakukan agar mendapatkan hasil lapisan tipis yang optimal. Skema Alat PLD ditunjukkan pada gambar 1. Adapun parameter pada penggunaan PLD diantaranya medium pembangkit laser yang digunakan adalah Nd : YAG dengan panjang gelombang 266 nm, *repetition rate* 10 Hz, dan *pulse duration* 5 ns. Pada saat melakukan deposisi, tekanan *chamber* diatur dengan pengaturan *turbo pump* sehingga diperoleh tekanan didalam *chamber* berada dalam rentang 200 mTorr hingga 220 mTorr.

Sedangkan parameter yang divariasikan adalah berupa temperatur yakni pada saat melakukan deposisi, temperatur substrat berada pada temperatur ruang. Selanjutnya setelah melakukan pendeosisian, hasil sampel diberi perlakuan panas pada temperatur 800°C (*annealing*) dalam keadaan vakum selama 50 menit. Tahap berikutnya masing-masing sampel tersebut dikarakterisasi dan dibandingkan antara sebelum dengan sesudah di *annealing*.

Pada morfologi permukaan digunakan karakterisasi *Atomic Force Microscopy* (AFM, Park System) dengan area $90 \times 90 \mu\text{m}^2$ dan $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, *optical microscopy* (OM) dengan perbesaran 5, 10 dan 20 kali. Untuk struktur kristal dan fasa yang terbentuk pada lapisan tipis digunakan karakterisasi *X-ray Diffractometer* (XRD, PANalytical) dengan rentang sudut dari 20° hingga 90° dan *Raman Spectroscopy* dengan rentang panjang gelombang dari $149 \text{ cm}^{-1} - 1600 \text{ cm}^{-1}$.

3. Hasil dan Pembahasan

Profil permukaan lapisan tipis YSZ pada baja feritik dengan menggunakan teknik PLD ditunjukkan pada gambar 2 dan gambar 3. Pada gambar 2a), 2b) dan 2c) adalah hasil karakterisasi *Optical microscopy* pada permukaan lapisan tipis sebelum *annealing*, sedangkan 2d) permukaan setelah diberi perlakuan *annealing*.

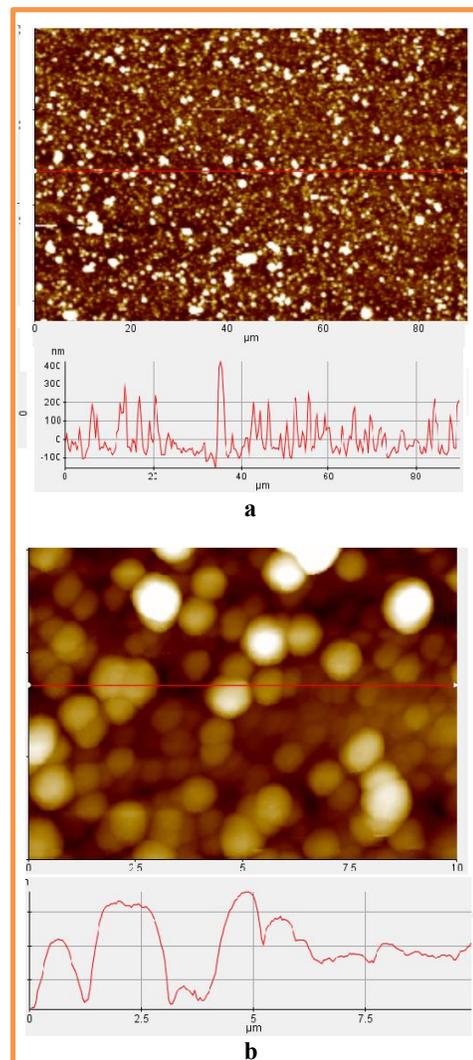


Gambar 2. Hasil Deposisi teknik PLD, a) Hasil sampel setelah deposisi, b).Perbesaran $5\times$ antara yang tidak dan yang terdeposisi, c) Perbesaran $20\times$ sebelum *annealing*, d) Perbesaran $20\times$ sesudah *annealing*.

Dari gambar tersebut menunjukkan bahwa telah berhasil dilakukan penumbuhan lapisan tipis YSZ pada baja feritik dengan menggunakan teknik PLD. Dari perbandingan dua gambar tersebut juga menunjukkan bahwa lapisan tipis dengan perlakuan *annealing* memiliki persebaran dan keseragaman partikel yang

terdeposisi lebih merata. Hal ini disebabkan karena material substrat berada pada temperatur ruang, sehingga ketika partikel-partikel tersebut tiba di material substrat mengakibatkan terjadinya penurunan temperatur yang sangat singkat. Dari pendinginan singkat tersebut yang menyebabkan partikel tidak memiliki waktu untuk kembali berada dalam kesetimbangan struktur mikro material tersebut. Sedangkan pada perlakuan *annealing* menyebabkan partikel - partikel memiliki energi dan waktu untuk menuju kesetimbangan baik dari ikatan antar partikel maupun partikel dengan substrat sehingga perlakuan *annealing* menghasilkan lapisan tipis dengan permukaan yang lebih seragam dan merata.

Selanjutnya pada Gambar 3 menunjukkan hasil karakterisasi AFM pada permukaan lapisan tipis YSZ yang dideposisi dengan perlakuan temperatur *annealing* 800°C dalam waktu 50 menit.



Gambar 3. Hasil karakterisasi AFM pada perlakuan *annealing* area a) $90 \times 90 \mu\text{m}^2$ dan b) $10 \times 10 \mu\text{m}^2$.

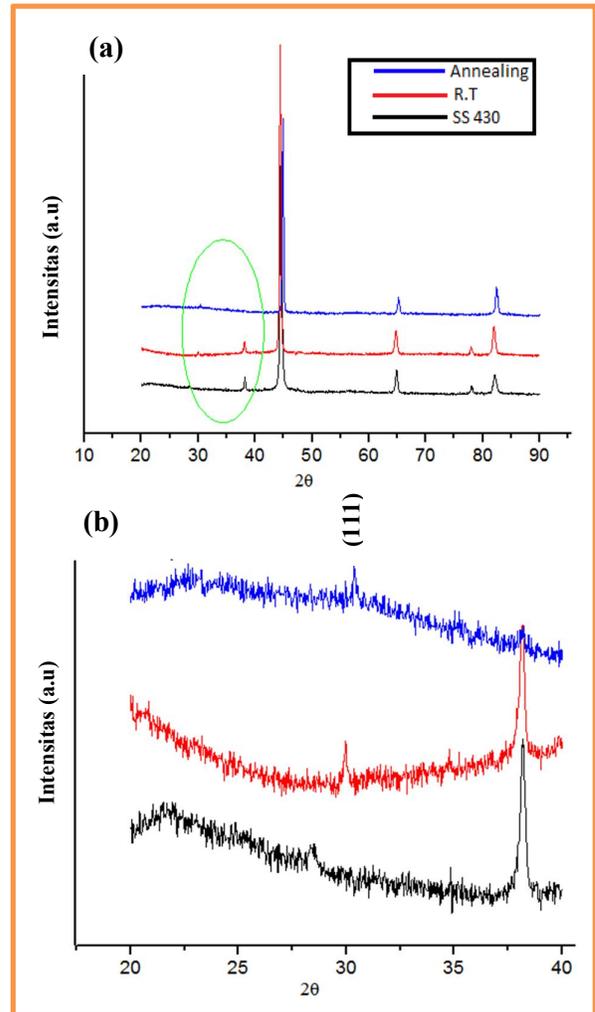
Gambar pada bagian sisi atas menunjukkan permukaan lapisan tipis dari hasil AFM, sedangkan pada sisi bawah adalah gambar dari profil permukaan yang ditandai garis melintang dari gambar AFM.

Dari hasil karakterisasi AFM tersebut menunjukkan bahwa *surface roughness* rata-rata dengan menggunakan teknik deposisi PLD sekitar 72 nm. Jika dibandingkan dengan teknik deposisi lainnya seperti *EB-PVD* dan *Plasma Sprayed* yang menghasilkan *roughness* rata-rata 1.0 μm dan 10.0 μm secara berurutan, maka teknik PLD terbukti menghasilkan lapisan tipis yang *surface roughness* lebih rendah dibanding teknik deposisi lainnya [5]. Hal ini dikarenakan penggunaan laser yang memiliki energi tinggi, sehingga ketika laser menumbuk material target menyebabkan terjadinya ablasi sekaligus terbentuknya plasma. Adanya plasma ini mengindikasikan bahwa partikel yang terablasi ini memiliki temperatur yang sangat tinggi dan terurai hingga dalam bentuk ion-ion [9]. Perbedaan panas antara partikel yang terablasi dengan substrat menyebabkan partikel - partikel tersebut kembali menjadi padat (*resolidification*) membentuk suatu lapisan sehingga persebaran dan keseragaman butiran partikel lebih merata dibanding teknik deposisi lainnya.

Karakteristik struktur mikro dan kristal lapisan tipis YSZ pada baja feritik dengan teknik PLD menggunakan karakterisasi XRD seperti yang ditunjukkan pada gambar 4. Karakterisasi XRD dilakukan pada ketiga sampel yaitu substrat, lapisan tipis YSZ dengan perlakuan temperatur ruang, dan lapisan tipis YSZ dengan perlakuan *annealing*. Hasil karakterisasi dari XRD tersebut ditunjukkan pada gambar 4 yaitu gambar 4a) dalam rentang sudut 2θ ° hingga 90° , sedangkan gambar 4b) yang pada rentang sudut 2θ ° hingga 40° .

Dari gambar tersebut menunjukkan bahwa struktur kristal lapisan tipis YSZ (111) pada sudut 30° sudah terbentuk walaupun intensitasnya masih sangat rendah baik pada sampel sebelum di *annealing* maupun yang setelah di *annealing*. Rendahnya derajat kristalin lapisan tipis YSZ disebabkan karena penurunan temperatur yang signifikan ketika terjadi ablasi yang menyebabkan lapisan tipis yang terbentuk cenderung amorf.

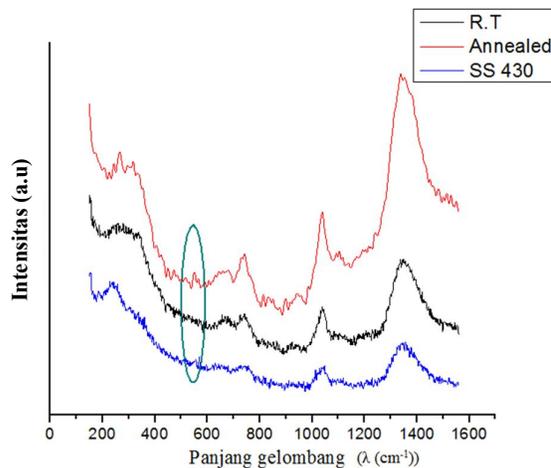
Pada sampel perbandingan sebelum dan setelah di *annealing* menunjukkan tidak adanya perubahan intensitas pada puncak lapisan tipis YSZ (111). Dari fakta tersebut maka dapat disimpulkan bahwa perlakuan *annealing* 800°C selama 50 menit menunjukkan tidak ada peningkatan derajat kristalin pada lapisan tipis YSZ (111) secara signifikan. Hal ini terjadi disebabkan lama waktu *annealing* yang dilakukan terlalu singkat, sehingga atom-atom tidak memiliki waktu yang cukup untuk menyusun kembali pola kristalin. Dari penelitian yang pernah dilakukan oleh Heiroth Dkk puncak (111) YSZ muncul dengan derajat kristalin yang cukup tinggi ketika waktu *annealing* dilakukan selama 20 jam [10].



Gambar 4. Hasil karakterisasi XRD pada substrat, lapisan tipis YSZ sebelum dan sesudah *annealing*. a) rentang sudut 20° - 90° . b) Perbesaran gambar dengan rentang sudut 20° - 40° .

Perbedaan yang terjadi dari kedua sampel tersebut terletak pada perubahan puncak milik substrat pada sampel yang di *annealing*. Pada puncak milik substrat baja feritik yang muncul pada sudut 38° dan 78° pada sampel yang sebelum *annealing* telah hilang ketika sampel tersebut diberi perlakuan *annealing*. Hal ini mungkin disebabkan energi yang berasal dari perlakuan *annealing* menyebabkan perubahan struktur kristal pada puncak substrat yang memiliki intensitas terendah jika dibandingkan dengan puncak – puncak substrat lainnya [11].

Pada gambar 5 menunjukkan hasil karakterisasi menggunakan *Raman Spectroscopy* pada substrat baja feritik, lapisan tipis YSZ sebelum dan sesudah di *annealing* dengan rentang panjang gelombang dari 149 cm^{-1} – 1600 cm^{-1}



Gambar 5. Hasil karakterisasi *Raman Spectroscopy* pada substrat baja feritik, Lapisan tipis YSZ sebelum dan sesudah *annealing*.

Berdasarkan hasil dari karakterisasi *Raman spectroscopy* puncak – puncak yang banyak muncul adalah milik substrat baja feritik yaitu pada panjang gelombang 743 cm^{-1} , 1038 cm^{-1} , 1336 cm^{-1} , sedangkan kemunculan puncak fasa lapisan tipis YSZ hanya satu yaitu pada lapisan dengan perlakuan *annealing* pada panjang gelombang 550 cm^{-1} . Berdasarkan penelitian sebelumnya pergeseran sinyal raman yang muncul antara 550 cm^{-1} hingga 600 cm^{-1} berupa *stretching vibrations* pada O-Zr-O yang cenderung bersifat amorf [10]. Dari hasil karakterisasi *Raman spectroscopy* tersebut menunjukkan bahwa penumbuhan kristal lapisan tipis YSZ terindikasi mulai terbentuk.

4. Kesimpulan

Penumbuhan lapisan tipis YSZ pada substrat baja feritik telah berhasil dideposisi menggunakan teknik PLD pada variasi perlakuan temperatur substrat. Dari sifat morfologi hasil lapisan tipis YSZ yang terbentuk menunjukkan bahwa deposisi dengan menggunakan teknik PLD menghasilkan profil permukaan yang lebih seragam dan memiliki *surface roughness* rata-rata dalam skala nanometer. Pada struktur mikro lapisan tipis YSZ menunjukkan bahwa perlakuan *annealing* mempengaruhi sifat struktur pada lapisan. Pada lapisan tipis YSZ tanpa perlakuan *annealing* menghasilkan lapisan yang masih dalam keadaan amorf. Sedangkan pada perlakuan *annealing* menunjukkan mulai terindikasinya pertumbuhan kristal lapisan YSZ. Hal ini terjadi karena perlakuan *annealing* menyebabkan atom – atom kembali menyusun dan terjadi penumbuhan pola kristalin yang tentu dipengaruhi seberapa besar temperatur dan lama waktu *annealing* yang diberikan.

Ucapan Terimakasih

Terima kasih kepada :

1. Pimpinan Pusat Sains dan Teknologi Bahan Maju, BATAN atas kesempatan penggunaan fasilitas PLD dan fasilitas karakterisasi untuk penelitian ini, Dr. Salim Mustofa M. Eng dan Drs Bambang Sugeng terkait pengambilan data karakterisasi *Raman Spectroscopy* dan XRD.

Daftar Acuan

- [1]. Shin, J., Peng Li, dan Mazumder, J., 2008, Pulsed Laser Deposition of the YSZ Films. *Journal Applied Science*, vol. 517, pp. 648-651.
- [2]. Ouyang. Z., 2011, Deposition Of YSZ Thermal Barrier Coating By Laser-Assisted Plasma Coating At Atmosphere Pressure, *Thesis*. University of Illinois at Urbana-Champaign.
- [3]. Askestad, I., 2011 Ceramic Thermal Barrier Coatings of YSZ Made by Spray Pyrolysis. *Thesis*. Norwegian University of Science and Technology, Norwegia.
- [4]. Munggaran, G.P.D., Fitriyani, D., dan Rivai, A.K. 2014, Sintesis Bahan YSZ (*Yttria-Stabilized Zirconia*, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) dengan metode reaksi padatan dan karakterisasinya, *Jurnal Fisika Unand*, Padang.
- [5]. Ndamka, N.L., 2013, Microstructural Damage Of Thermal Barrier Coatings Due To CMAS Attack. *Thesis*, Cranfield University, UK.
- [6]. Suliyanti, M.M., Astuti, E.T, Eng, M., Suriamah, D.I.R., dan Siregar, M.R.T. 2010, Studi pembentukan thin film Al_2O_3 pada substrat Ti dengan teknik PLD, *Prosiding Nasional*, Symposium Fisika Nasional ke 23, Surabaya.
- [7]. Davis, J.R., 1994, *Stainless steels*, speciality handbook, ASM International, Ohio, USA.
- [8]. Pascu, R., Somacescu, Epurescu, G., M. Filipescu, M., Luculescu, C., Colceag, Osiceanu, P., Birjega, R., Mitu, B., 2011, Pulsed laser deposition of YSZ based heterostructure, *Thin Solid Films*, 98-103.
- [9]. Nur, M. 2001, *Fisika Plasma dan Aplikasinya*. Semarang, Universitas Diponegoro Press.
- [10]. Heiroth, S., Frison, R., Jennifer, L.M., Rupp., Lippert, T., Eszter J.B, Gubler, E.M., Conder, D.K., Wokaun, A., Gauckler, L.J., 2011, Crystallization and grain growth characteristics of YSZ thin films grown by PLD, *Solid State Ionics*, vol. 191, pp. 12–23.
- [11]. S. Heiroth, T. Lippert, A. Wokaun, M. Döbeli, J.L.M. Rupp, B. Scherrer, L.J. Gauckler, 2010, YSZ thin film by pulsed laser deposition ; Microstructural and compositional control, *Journal of the European Ceramic Society*. Vol. 30, Pp. 489-495.