PENGARUH TEMPERATUR SINTERING TERHADAP SIFAT FERROELEKTRIK DAN DIELEKTRIK PbTiO₃ DOPING ZnO DENGAN METODE *MECHANICAL ALLOYING*

Rindang Fajarin¹, Widyastuti¹, Hariyati Purwaningsih¹, Malik Anjelh Baqiya², Reny Hayu Warit³

¹Staf Pengajar – Jurusan Teknik Material Dan Metalurgi – Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya
²Staf Pengajar – Jurusan Fisika – Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya
³Mahasiswa – Jurusan Teknik Material Dan Metalurgi – Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

1. PENDAHULUAN

Elektrokeramik memiliki kemampuan fungsional yang unik di bidang listrik, optik dan magnetik. Aplikasi elektrokeramik telah berkembang menjadi material yang penting dan berhasil digunakan di banyak bidang. Salah satu aplikasi dari material elektrokeramik adalah kapasitor.

Keramik berbahan dasar PbTiO₃ memiliki struktur perovskite. Timbal titanat biasanya diaplikasikan sebagai material yang dikembangkan pada industri elektrik dan keramik elektrik karena PbTiO₃ termasuk material ferroelektrik (Rahmayeni,2007). Salah satu metode pembuatan keramik PbTiO₃ yaitu dengan metode *mechanical alloying*.

Mechanical alloying adalah bentuk umum untuk suatu proses yang digunakan untuk memperkecil ukuran serbuk, dan di gunakan untuk pencampuran (*alloying*) dari dua serbuk material yang berbeda. Ada beberapa variabel yang harus di pertimbangkan, yaitu tipe milling, kecepatan milling, waktu milling, tipe dan ukuran bola giling, rasio bola-serbuk, temperatur milling, dan pelumas (*process control agent*) (Suryanarana,2011). Salah satu jenis milling yang digunakan adalah *planetary ball mill*

Pembuatan pellet dilakukan dengan menggunakan mesin kompaksi. Kompaksi adalah salah satu cara untuk memadatkan serbuk menjadi bentuk yang diinginkan. sebelum ditingkatkan ikatannya dengan proses *sintering. Sintering* merupakan proses dimana partikel-partikel berikatan di batas permukaan pada temperatur dibawah titik lelehnya (R M German, 1984). Temperatur *sintering* berada di bawah temperatur leleh serbuk yaitu 0,6 - 0,85 dari temperatur leleh serbuk atau biasanya 2/3 temperatur leleh serbuk. Titik leleh PbTiO₃ adalah 1281°C.

Dielektrik adalah bahan isolator yang dapat dikutubkan apabila diberi medan listrik menjadi dipol-dipol sesuai dengan arah medanya. Kemampuan suatu bahan untuk menahan arus listrik disebut resistivitas (ρ). Sebaliknya kemampuan suatu bahan untuk menghantarkan arus listrik disebut konduktivitas(σ) (R. Effendi, 2007).

Perhitungan konduktivitas bahan dapat dihitung dengan menggunakan persamaan

$$\rho = R \frac{L}{A} \tag{1}$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \tag{2}$$

dimana ρ adalah resistivitas (Ω .cm), R adalah hambatan (Ω), L adalah jarak antar probe (cm), σ adalah konduktivitas, dan A adalah luas area (cm).

Kemampuan material untuk terpolarisasi dinyatakan sebagai permitivitas ε dan konstanta dielektrik κ adalah rasio antara permitivitas material dan permitivitas vakum ε_0 . Konstanta dielektrik dapat dipakai untuk menyatakan kekuatan bahan dielektrik dalam menyimpan muatan listrik. Rumus konstanta dielektrik dapat dihitung melalui persamaan

$$C = \kappa \varepsilon_0 A / d \tag{3}$$

dengan C adalah kapasitansi dalam Farad, κ adalah konstanta dielektrik, ε_0 adalah permitivitas vakum atau konstanta listrik dimana $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ F/m, A adalah luas penampang bahan dielektrik dan d adalah tebal dalam meter.

Sedangkan ferroelektrik adalah kemampuan suatu material untuk mempertahankan polarisasi meskipun medan listrik ditiadakan (R. E Smallman, 2000). Material ferroelektrik dicirikan memiliki kemampuan untuk membentuk kurva histeresis. Kurva histeresis adalah kurva yang menghubungkan antara medan listrik (E) dan polarisasi(P) (Xu Y, 1991).

Polarisasi remanen adalah nilai polarisasi yang tetap ada pada bahan ferroelektrik walaupun sudah tidak lagi dipengaruhi oleh medan listrik. Sedangkan medan koersif adalah medan koersif pada bahan ferroelektrik adalah medan yang diperlukan untuk merubah polarisasinya dari nilai polarisasi remanen menjadi nol (P = 0). Nilai medan koersif dari suatu bahan bergantung dari banyak parameter diantaranya perlakuan suhu dan perlakuan listrik pada bahan.

2. METODE PENELITIAN

2.1 Alat dan bahan:

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

- 1. Mortar dan Pestle :
- Alat ini digunakan untuk membartu mereduksi ukuran serbuk sebelum proses milling
- 2. Timbangan Digital

Timbangan digital digunakan untuk mengukur massa serbuk.

- 3. Spatula
 - Spatula digunakan untuk mengabil serbuk yang akan digunakan.
- 4. Crusible
 - Crusible digunakan sebagai wadah specimen saat sintering.
- 5. Ball Mill

Ball Mill digunakan untuk mereduksi ukuran serbuk dalam vial saat milling. Jenis ball mill yang digunakan adalah stainless steel.

6. Planetary ball mill

Planetary ball mill yang digunakan adalah Fritsch Pulverisette P-5 ball mill digunakan untuk proses *mechanical alloying*.

7. *Dies*

Dies digunakan untuk cetakan kompaksi

8. Mesin Kompaksi

Mesin kompaksi digunakan untuk mencetak sampel menjadi bentuk pellet.

2.2 Prosedur Penelitian

Material keramik PbTiO₃ disintesis dengan mencampur serbuk PbO, dan TiO₂ sebagai *raw material*. Perbandingan massa PbO: TiO₂ adalah 74:26. Setelah serbuk PbO dan TiO₂ dihaluskan menggunakan mortar dan pestle selama ±30 menit, sebelum dimilling. Serbuk hasil mortar kemudian dimilling dengan menggunakan *planettary ball milling*. Perbandingan berat serbuk dan ball milling 1:6 yang dilakukan dengan kecepatan milling 300 rpm selama 2 jam. Serbuk dijadikan pellet dengan menggunakan kompaksi dengan tekanan 300 bar dengan tebal 3 mm dan radius 7,15 cm. Sampel dalam bentuk pellet kemudian disintering dengan temperatur 100°C dengan waktu holding 2 jam dengan kenaikan temperatur 10°C/ menit. PbTiO₃ didoping dengan ZnO dengan cara menghancurkan dan menambahkan 3% mol kemudian dimortar dan dimilling dengan cara yang sama seperti sebelumnya hingga terbentung pellet yang disintering dengan tiga variasi 900°C, 1000°C, 1100°C. Identifikasi fasa menggunakan XRD PAN *Analytical*, mikrostruktur dengan menggunakan FEI INSPECT S50 . Dielektrik diuji dengan LCR-meter. Sifat ferroelektrik diuji dengan rangkaian Sawyer-Tower dan TEXIO Oscilloscop CS4125A 20.



Gambar 2.1. Diagram Alir Penelitian

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil pengujian XRD PbTiO₃ dengan variasi temperatur sintering pada doping 3% mol ZnO ditunjukkan pada Gambar 3.1.



Gambar 3.1 Pola XRD PbTiO₃ Variasi Temperatur Sintering pada Doping 3% mol ZnO; (a) PbTiO₃ tanpa doping; (b) 900°C; (c) 1000°C; (d)1100°C

Hasil uji XRD menunjukan *peak* PbTiO₃ yang muncul mengalami pergeseran yang ditunjukan pada Tabel 3.1 sebagai berikut :

Tabel 3.1. Perbandingn Posisi 2θ dan FWHM PbTiO₃ dengan Variasi Temperatur Sintering pada Doping 3% mol ZnO

PbTiO ₃ doping	Temperatu r Sintering	Posisi 20	FWHM			
ZnO	(°C)					
-	-	31.9015	0,1224			
3%	900	31.6102	0,1171			
3%	1000	31.5438	0,1224			
3%	1100	31.4489	0,1004			

Dari Tabel 3.1. terlihat dengan bertambahnya temperatur sintering, posisi 20 PbTiO₃ semakin bergeser ke kiri, sedangkan nilai FWHM semakin besar. Pergeseran puncak PbTiO₃ dapat dilihat pada Gambar 3.2.



Gambar 3.2. Pergeseran Puncak Variasi Temperatur Sintering pada Doping 3% (a) PbTiO₃; (b) 900°C; (c) 1000°C; (d) 1100°C

Pergeseran menyatakan adanya doping ZnO. Berdasarkan hasil XRD yang sudah didapatkan, maka ukuran kristal dapat dihitung. Perhitungan ukuran kristal yang terbentuk pada sampel sesuai dengan rumus Debye Scharrer pada persamaan 4 dan perhitungan *microstrain* pada persamaan 5

$$D = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta}$$
(4)
$$\varepsilon = \frac{B}{4\tan\theta}$$
(5)

dimana D adalah ukuran kristal dalam Å, λ adalah panjang gelombang radiasi yang digunakan dalam uji XRD yaitu 1.54056 Å, ϑ adalah posisi sudut terbentuknya puncak, B adalah *Full Width at Half Maximum* (FWHM) atau lebar setengah puncak pada difraktogram (radian) dan 1° adalah 0.01745 rad. Dan θ adalah Sudut Bragg (°). Sehingga ukuran kristal dari PbTiO₃ hasil doping dan sintering dapat dilihat pada Tabel 3.2.

Tabel 3.2. Ukuran Kristal dan Microstrain PbTiO3dengan Variasi Sintering dan Variasi Doping ZnO

Doping	Temperatur Sintering	В	D	
(mol)	°C	(rad)	(µm)	ε
-	-	0,00267	0,053896	0,0023402
3%	900	0,00245	0,056576	0,0022494
3%	1000	0,00257	0,053848	0,0023682
3%	1100	0,00205	0,067412	0,0018972

Dari Tabel 3.2 terlihat bahwa ukuran kristal yang tertera pada nilai D menunjukan bahwa ukuran kristal semakin besar dengan bertambahnya temperatur sintering.

Gambar 3.1. menunjukan terbentuknya PbTiO₃ 100% dengan struktur tetragonal, namun pada temperatur sintering 1100°C muncul puncak lain yaitu TiO₂. Hal tersebut diduga karena pada temperatur 1100°C sudah tidak lagi optimum sebagai temperatur sintering. Penelitian sebelumnya R. Wongmaneerunga (2011) mengatakan bahwa fungsi doping ZnO adalah sebagai *sintering aid*, yaitu ZnO dapat membantu menurunkan temperatur sintering pada PbTiO₃. Sedangkan menurut Vallant M (2006) vakansi oksigen yang terbentuk saat proses sintering memberikan keuntungan untuk mempermudah proses difusi transfer massa selama proses sintering. Dalam diagram fasa, titik lebur PbTiO₃ berkisar 1250-1300°C, sedangkan temperatur sintering adalah 2/3 dari titik leburnya. Munculnya puncak TiO₂ pada temperatur 1100°C di semua variasi doping mengindikasikan temperatur sintering tersebut telah melewati 2/3 titik lebur PbTiO₃. Munculnya TiO₂ bisa jadi disebabkan oleh reaksi yang tidak sempurna, sehingga membentuk TiO₂ dan PbTiO₃. TiO₂ muncul pada sampel dengan temperatur sintering 1100°C karena titik leburnya relatif lebih tinggi daripada PbO yaitu 1800°C.

Pengujian SEM digunakan untuk mengetahui morfologi dan ukuran butir dari pellet PbTiO₃ setelah mengalami proses sintering.. Hasil SEM dapat dilihat pada Gambar 3.3







Gambar 3.3 Hasil SEM pada Sampel dengan Variasi Temperatur Sintering pada PbTiO₃dengan Doping 3% mol ZnO dengan perbesaran 15000x; (a) PbTiO₃; (b) 900°C ; (c) 1000°C; (d) 1100°C

Gambar 3.3 (a) menunjukan morfologi dari sampel berbentuk agregat tidak beraturan dengan distribusi yang relatif merata. Ukuran butir berkisar 4µm-6µm yang dikelilingi oleh partikel yang ukurannya jauh lebih kecil dengan ukuran yang acak. Partikel yang ukurannya jauh lebih kecil tersebut tampak terjadi aglomerasi dan cenderung menutupi butir yang ukurannya lebih besar tersebut.

Sedangkan pada Gambar 3.3 (b) morfologi dari sampel uji hampir serupa dengan sampel sebelumnya. Partikel berbentuk agregat yang butiran partikelnya berbentuk tidak beraturan. Namun bila diamati, ukuran partikelnya mengalami perubahan lebih besar daripada sampel sebelumnya. Ukuran butir pada sampel ini berkisar 7µm-10µm dan terjadi aglomerasi.

Pada Gambar 3.3 (c) morfologi pada sampel terlihat berbeda dari gambar sebelumnya. Dari segi ukuran, butiran-butiran partikelnya bertambah lebih besar rata-rata sekitar 9µm-11µm. Butiran-butiranya terlihat semakin jelas karena butiran-butiran kecil yang menggumpal disekitar partikel yang besar semakin berkurang. Dari segi bentuk, bila diamati bentuk partikelnya tidak beraturan.

MEKANIKA 18 Volume 14 Nomor 1, September 2015



Gambar 3.4 Grafik Perbandingan Ukuran Butir dengan Variasi Temperatur pada Doping 3% ZnO

Dari pengamatan ketiga hasil SEM sampel PbTiO₃ dengan variasi temperatur sintering pada doping 3% mol ZnO, terlihat jelas adanya perubahan ukuran ukuran butir yang terjadi pada masing-masing temperatur sintering. Perubahan ukuran butir ditunjukan pada Gambar 3.4 diatas yang menunjukan bahwa semakin bertambahnya temperatur sintering akan semakin memperbesar ukuran butir keramik PbTiO₃. Semakin tinggi temperatur maka akan semakin tinggi pula enargi yang diberikan, sehingga difusi atom semakin besar. Hal ini sesuai dengan penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Jeeranan Nonkumwong (2014).

Pengaruh variasi temperatur sintering terhadap konduktivitas bahan dan konstanta dielektrik ditunjukkan pada Gambar 3.5 dan Gambar 3.6



Gambar 3.5. Grafik Pengaruh Variasi Temperatur Sintering terhadap Konduktivitas Bahan pada doping 3% ZnO



Gambar 3.6. Grafik Pengaruh Variasi Temperatur Sintering terhadap Konstanta Dielektrik pada doping 3% ZnO

Gambar 3.6 menunjukan semakin bertambahnya temperatur sintering konstanta dielektrik juga semakin naik. Namun pada saat temperatur sintering lebih dari 1000°C nilai konstanta dielektrik turun. Hal ini dimungkinkan karena adanya pengaruh dari ukuran butir. Pada penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Vijendra [10] menyatakan bahwa konstanta dielektrik akan meningkat dengan peningkatan temperatur sintering

dan akan mencapai nilai maksimal pada temperatur Curie nya. Begitu pula yang terjadi pada penelitian yang dilakukan oleh Venkata[11], mengatakan bahwa konstanta dielektrik bertambah dengan pertambahan temperatur dan mencapai nilai maksimal pada temperatur transisi curie dan kemudian nilainya akan berkurang dengan bertambahnya temperatur.

Pada penelitian ini nilai konstanta dielektrik dan nilai konduktivititas bahan maksimal pada doping 3% mol ZnO di temperatur sintering 1000°C yaitu 28,31 dan 1,584x10⁻⁶ Ω /m. Berdasarkan teori yang ada, nilai konduktivitas dari semikonduktor adalah berada dikisaran 10⁻⁸ hingga 10³. Dengan demikian, maka sampel yang diuji termasuk dalam semikonduktor.

Pengujian ferroelektrik dilakukan untuk mendapatkan polarisasi remanensi dan medan koersif. Pengujian mendapatkan kurva histeresis sehingga didapatkan nilai Polarisasi remanensi dan medan koersivitasnya yang dihitung dengan persamaan.

$$\mathbf{P}_{\mathrm{r}} = \varepsilon_0 \mathbf{x} \mathbf{V}_{\mathrm{y}} / \mathbf{d} \tag{6}$$

$$E_c = V_x / d \tag{7}$$

Grafik nilai P_r dan E_c dengan variasi doping dapat dilihat pada Gambar 3.7 dan Gambar 3.8.



Gambar 3.7 Grafik nilai Polarisasi Remanensi dengan variasi doping pada Temperatur 900°C



Gambar 3.8 Grafik Nilai Medan Koersivitas dengan Variasi Doping Pada Temperatur 900°C

Hasil pengujian polarisasi menunjukan nilai polarisasi remanen naik saat temperatur sintering naik kemudian nilainya turun saat mencapai temperatur 1100°C. Sedangkan dengan ditambahkanya doping ZnO nilai P_r turun kemudian sedikit naik saat doping 3% dan 5% mol. Nilai P_r relatif naik dengan bertambahnya temperatur sintering diindikasi karena adanya pengaruh terhadap ukuran butir. Semakin tinggi temperatur sintering maka semakin besar ukuran butir. Sehingga semakin besar ukuran butir akan semakin banyak polarisasi yang tersisa dan semakin besar medan yang dibutuhkan untuk mengembalikan polarisasi menjadi nol. Begitu pula sebaliknya dengan bertambahnya % ZnO maka ukuran butir semakin kecil sehingga polarisasi

remanenya tidak banyak. Ukuran butir diperlihatkan pada hasil SEM. Venkata (2014) juga mengatakan nilai P_r , P_s dan E_c bertambah dengan bertambahnya ukuran butir dan berkurang dengan berkurangnya ukuran butir.

Nilai E_c tidak berubah secara signifikan dengan bertambahnya temperatur sintering maupun dengan bertambahnya % doping ZnO. Banyak faktor yang mempengaruhi nilai E_c , seperti defect dan proses sintesis pellet yaitu saat milling dan sintering yang mempengaruhi bentuk dan ukuran butir pada keramik.

Semakin tinggi nilai Pr semakin baik pula sifat ferroelektriknya[12]. Pada penelitaian kali ini nilai P_r dan E_c maksimal pada temperatur 1000°C dengan doping 3% mol ZnO yang nilainya 59x10⁻¹² C/m² dan 366,7 V/m.

4. KESIMPULAN

Dari analisa data dan pembahasan dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

- 1. Ukuran butir meningkat dengan meningkatnya temperatur sintering.
- 2. Nilai konstanta dielektrik dan konduktivitas bahan nilainya naik dan maksimal pada temperatur 1000°C yaitu 28,31 dan 1,584x10⁻⁶ Ω /m.
- 3. Sifat ferroelektrik meningkat seiring dengan kenaikan temperatur sintering. Nilai P_r dan E_c maksimal pada temperatur 1000°C dengan doping 3% mol ZnO yang nilainya 59x10⁻¹² C/m² dan 366,7 V/m

5. DAFTAR PUSTAKA

Rahmayeni, Emriadi, E. Susanti dan D. Silvia, "Pembuatan Lapisan Tipis Dan Serbuk Timbal Titanat Dengan Metoda Sol Gel," J. Ris. Kim, Vol. 1, No.1(2007)

Suryanarayana, "Mechanical Alloying and Milling," Progress in Materials Science, (2001), 46. 1-184 R. M. German, "Powder Metallurgy Science. Princeton : Metal Powder Industies Federaion,"(1984)

Effendi, "Medan Elektromagnetika Terapan," Jakarta, Erlangga, (2007)

R. E. Smallman, R. J. Bishop, "Metalurgi Fisik Modern dan Rekayasa Material," Jakarta, Erlangga, (2000)
Xu Y, "*Ferroelectric Material and Their Applications*," North-Holland, Netherland, (1991)
R. Wongmaneerunga., S. Choopanb, R. Yimnirunc, S. Anantab, "*Dielectric Properties of PbTiO3/ZnO*

- R. Wongmaneerunga., S. Choopanb, R. Yimnirunc, S. Anantab, "Dielectric Properties of PbTiO3/ZnO Ceramic Nanocomposites Obtained by Solid-State Reaction Method," Journal of Alloys and Compounds 509, (2011)3547–3552.
- Vallant M., Survorof D., Pullar RC., Sarma K., Alford NM. 2006. "A Mechanism for Low-Temperatur Sintering," J Eur Ceram Soc; 26:27, (2006), 77-83.
- J. Nonkumwong , L. Srisombat , S. Ananta, "Effect of Sintering Temperature on Phase Formation, Microstructure and Dielectric Properties of Nanogold Modified Barium Titanate Ceramics," ELSEVIER, Current Applied Physics 14 (2014) 1312e1317.
- V. A. Chaudari, G. K. Bichile. "Synthesis, Structural, and Electrical Properties of Pure PbTiO3 Ferroelectric Ceramics". Hindawi Publishing Corporation Smart Materials Research Volume 2013, Article ID 147524,(2013,) 9 pages
- V. R. Mudinepali, S. Song, J. Li, B.S. Murty. "Effect of Grain Size on The Electrical Properties of High Dense BPT Nanocrystalline Ferroelectric Ceramics". Science Direct, Ceramics International40(2014)1781– 1788.
- W. Sakamoto, A. Iwata, T. Yogo. "Ferroelectric properties of chemically synthesized perovskite BiFeO3– PbTiO3 thin films," J. Appl. Phys, 104, (2008), 104106