

PREPARASI DAN KARAKTERISASI MATERIAL KERAMIK BARIUM TITANAT ($BaTiO_3$) DENGAN METODE PERTUMBUHAN BUTIR TERORIENTASI UNTUK APLIKASI PIEZOELEKTRIK

Bambang Sunendar¹ dan Rudy Octavius Sihombing²

Program Studi Teknik Fisika, FTI- ITB
Jl. Ganesha 10 Bandung, 40132

² Program Studi Teknik Material, FTI- ITB
Jl. Ganesha 10 Bandung, 40132

ABSTRAK

PREPARASI DAN KARAKTERISASI MATERIAL KERAMIK BARIUM TITANAT ($BaTiO_3$) DENGAN METODE PERTUMBUHAN BUTIR TERORIENTASI UNTUK APLIKASI PIEZOELEKTRIK. Keramik piezoelektrik tekstur polikristalin telah berhasil ditumbuhkan dengan metode Pertumbuhan Butir Terorientasi (*Templated Grain Growth - TGG*). Sejumlah fraksi partikel *template* anisotropik diorientasikan pada partikel matriks yang ukuran butirnya lebih kecil dengan proses *tape casting* dan terjadi pertumbuhan butir seiring dengan perlakuan panas, dimana butir matriks tumbuh disekeliling partikel *template* pada orientasi tertentu. Matriks $BaTiO_3$ skala submikron berhasil disintesis dengan metode konvensional pencampuran oksida $BaCO_3$ dan TiO_2 . Sedangkan material *template* $BaTiO_3$ dengan rasio $H \approx 5 : 1$ diperoleh dengan metode hidrotermal pencampuran larutan $Ba(OH)_2$ dan TiO_2 pada pH 13-14. Proses *tape casting* dilakukan dengan perbandingan % berat matriks : *template* = 7 : 3. Analisis semikualitatif SEM mengamati fraksi kristal tekstur yang meningkat seiring dengan kenaikan suhu dan terjadi mekanisme *exaggerated grain growth* pada suhu 1200 °C. Konstanta dielektrik juga cenderung meningkat seiring dengan kenaikan suhu dan penelitian ini merupakan studi awal preparasi keramik tekstur piezoelektrik.

Kata kunci : $BaTiO_3$, Piezoelektrik, Dielektrik, *Templated Grain Growth*.

ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF BARIUM TITANATE ($BaTiO_3$) CERAMIC MATERIALS USING BY TEMPLATED GRAIN GROWTH METHODE FOR PIEZOELECTRIC APPLICATION. Textured polycrystalline piezoelectric materials are expected to provide improved properties compared to untextured ceramics, and low processing costs compared to single crystals. Textured polycrystalline piezoelectric ceramics were developed via Templated Grain Growth (TGG) by this research. A number of large anisotropic *template* particles are oriented in a fine particle matrix in the green state, and grow during heat treatment, consuming the surrounding matrix grains and creating a crystallographically oriented ceramic in a certain direction. $BaTiO_3$ matrix was synthesized by conventional solid-state process using $BaCO_3$ and TiO_2 raw materials. In the other hand, *template* particles was synthesized by hydrothermal process using $Ba(OH)_2$ and TiO_2 solution of 13-14 base pH to gain high aspect ratio of *template* particles. Tape casting process was conducted by 7 : 3 (wt%) matrix and *template*, respectively. The increase of textured fraction of grown crystal were observed by semiquantitative analysis through SEM along with increasing temperature during heat treatment and exaggerated grain growth were observed in 1200 °C specimen. The dielectric constant also tends to increased by increasing temperature. This research is an initial study to prepare textured piezoelectric ceramic.

Key words : $BaTiO_3$, Piezoelectric, Dielectric, Templated Grain Growth

PENDAHULUAN

Senyawa oksida yang memiliki struktur *perovskite* seperti $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $(Ba,Sr)TiO_3$ (BST) dan $(Pb,Lu)(Zr,Ti)O_3$ (PLZT) memiliki sifat feroelektrik yang sangat baik dan banyak sekali dipakai sebagai material

pembuat aktuator, transduser, kapasitor maupun sebagai *memory* penyimpan data yang dikenal sebagai FeRAM karena mempunyai konstanta dielektrik yang tinggi [1-2] Hingga saat ini penelitian-penelitian untuk

meningkatkan kinerja material BaTiO₃ sebagai bahan keramik elektronik masih terus berlanjut karena memberikan beberapa kelebihan diantaranya stabil secara kimia dan mekanik, mampu menunjukkan sifat feroelektrik yang sangat baik pada suhu ruang dan diatas suhu ruang, dimana suhu Curie berada di 120 °C, ramah terhadap lingkungan (*lead free*) dan relatif mudah dalam mensintesis [3].

Upaya meningkatkan kualitas sifat elektrik dari bahan keramik elektronik ini dapat dilakukan dengan beberapa cara, diantaranya: 1). Mencari komposisi baru yang mampu meningkatkan sifat elektrik yang sesuai dengan fungsi yang diharapkan. 2). Mengembangkan truktur mikro dengan orientasi kristal kearah tertentu (tekstur) dari komposisi material pembangunnya. 3). Penerapan metode baru dengan menerapkan teknologi nano untuk mesinergikan sistem multifungsi dan sistem multimaterial untuk mendapatkan fenomena baru dan meningkatnya sifat sifat material serta mengoptimalkan fungsi material. Dari berbagai cara di atas maka cara yang kedua merupakan cara yang efektif dan cukup maju teknologinya serta prosesnya relatif sederhana dan murah, tetapi signifikan meningkatkan sifat elektriknya terutama untuk material elektronik yang memiliki sifat anisotropik [1,4, 5].

Dengan pengaturan orientasi kristal (tekstur) pada material polikristalin bisa didapatkan karakteristik yang mendekati kristal tunggal dengan cara yang lebih sederhana. Strukturmikro dengan bentuk partikel-partikel tertentu seperti asimetris, batang (*platelet*), tabular dan *needle like* merupakan salah satu kunci penting dalam pengaturan orientasi [6].

Pembuatan material kristal tunggal dengan metode Pertumbuhan Butir Terorientasi (*Templated Grain Growth, TGG*) sudah banyak dilakukan baik dalam penelitian berskala laboratorium dan industri. Material kristal tunggal ini sangat diinginkan untuk memperbaiki sifat elektrik dari material keramik elektronik. Metode *TGG* ini merupakan salah satu teknik pemrosesan kristal tunggal yang sangat baik untuk memperbaiki sifat fisik material keramik, seperti : permitivitas dielektrik dan sifat piezoelektrik.

Metode *Templated Grain Growth* merupakan salah satu teknik pembuatan material keramik kristal tunggal melalui pengintian dan pertumbuhan pada kristal yang terorientasi yang kemudian fraksi teksturnya akan meningkat seiring dengan perlakuan panas[7].

Metode ini menggunakan material *template* (yang memiliki aspek rasio yang tinggi) yang pada awalnya terorientasi secara acak. Kemudian fraksi kecil dari partikel *template* ini ditambahkan pada *slurry* yang berisi material serbuk matriks polikristalin. Kemudian *slurry* diproses dengan metode pembentukan geser seperti *tape casting* yang akan mengorientasikan partikel *template* pada orientasi dengan aliran tahanan yang lebih kecil. Selama proses *sintering*, material matriks akan terdensifikasi di sekeliling

partikel *template*, yang kemudian akan bertumbuh dengan memanfaatkan material matriks tersebut. Karena material *template* sudah terorientasi, sejumlah kecil dari butir matriks pada material yang diarahkan dengan proses *tape casting* akan bertumbuh seiring dengan waktu proses pertumbuhan butir dengan mekanisme *Ostwald ripening* [8].

METODE PERCOBAAN

Material utama dalam proses *TGG* ini adalah matriks dan *template*. Material matriks dan *template* disintesis dengan proses dan bahan yang berbeda. Keramik dengan yang terdiri dari matriks dan *template* dibentuk dengan proses *tape casting*.

Pembuatan Matriks BaTiO₃

Serbuk matriks BaTiO₃ diperoleh melalui pencampuran BaCO₃ dan TiO₂ dengan rasio perbandingan molar 1:1 dengan *ball milling* dengan bola Alumina (Al₂O₃) ukuran 1,5 cm dalam media etanol selama 6 jam. Proses pengeringan dilakukan selama 45 menit pada suhu 80 °C. Serbuk kemudian dikalsinasi pada suhu 800 °C selama 2 jam, yang kemudian dilanjutkan dengan karakterisasi *XRD* dan *SEM*.

Pembuatan *Template* BaTiO₃ [9]

Serbuk *template* BaTiO₃ diperoleh dengan pencampuran larutan Ba(OH)₂ dan larutan TiO₂ dengan rasio perbandingan molar 1 : 1 Pertama sekali, dibuat dua larutan utama dalam gelas kimia berbeda. Penamaan larutan adalah sebagai berikut :

Tabel 1. Penamaan larutan prekursor

No	Nama	Larutan
1.	Larutan I	Ba(OH) ₂ + H ₂ O
2.	Larutan II	TiO ₂ + H ₂ O

Pada larutan I, sebanyak 14,70 g Ba(OH)₂ dilarutkan pada 300 mL air, yang kemudian diaduk dengan *magnetic stirrer* pada suhu ± 90 °C selama 2 jam. Pada larutan II, sebanyak 6.85 g TiO₂ dilarutkan dalam 200 mL air, kemudian dimasukkan dalam alat *Ultrasonik BRANSON 1210* selama 2 jam. Kedua larutan dicampur dengan *magnetic stirrer* pada suhu ± 90 °C selama 24 jam dan dengan penambahan beberapa tetes katalis KOH. pH larutan diatur hingga berkisar 13 hingga 14 dengan penambahan air. Kemudian larutan didiamkan selama 24 jam.

Proses pengeringan dilakukan selama 6 jam pada suhu 50 °C yang dilanjutkan dengan *sintering* yang dilakukan dalam dua tahap, yaitu : pada suhu 800 °C selama tiga jam dan suhu 1100 °C selama 5 jam dengan laju kenaikan

suhu $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{menit}$ dan penurunan suhu selama 6 jam. Setelah itu dilakukan karakterisasi *XRD* dan *SEM*.

Proses Tape Casting

Proses *tape casting* menggunakan serbuk matriks dan *template* sebagai komponen utama dengan perbandingan % berat = 7 : 3. Bahan aditif dengan komposisi tertentu (Tabel 2) dicampur sampai larutan merata, campuran ini dinamakan *pre slurry*.

Tabel 2. Komposisi campuran *pre slurry*

No	Bahan	Komposisi
1.	PEG	25 %
2.	PVA	22,5 %
3.	H ₂ O	52,5 %

Pre slurry dimasukkan dalam wadah yang telah berisi campuran serbuk matriks, *template* dan *Menhaden Fish Oil* sebagai dispersan. Komposisi campuran *slurry* ini dibuat dalam Tabel 3.

Tabel 3. Komposisi campuran *slurry* untuk *tape casting*

No	Bahan	Komposisi
1.	Serbuk $BaTiO_3$	69,9 %
2.	<i>Pre-slurry</i>	28,9 %
3.	<i>Menhaden Fish Oil</i>	1,2 %

Slurry kemudian ditape casting dan dibiarkan selama 12 jam mengering di udara terbuka. *Green-tape* dikeringkan pada suhu $600\text{ }^\circ\text{C}$ selama 2 jam. Penamaan sampel yang digunakan adalah sebagai berikut:

Tabel 4. Penamaan sampel berdasarkan suhu perlakuan panas

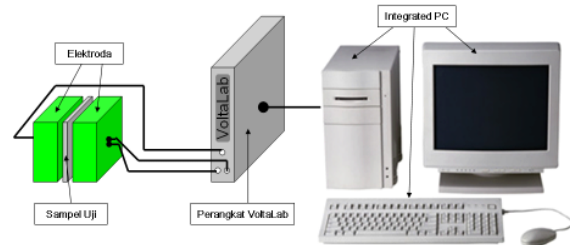
No	Sampel	Perlakuan
1.	<i>As-dryed</i>	$600\text{ }^\circ\text{C}$, 2 jam
2.	T-1000	$1000\text{ }^\circ\text{C}$, 6 jam
3.	T-1100	$1100\text{ }^\circ\text{C}$, 6 jam
4.	T-1200	$1200\text{ }^\circ\text{C}$, 6 jam

Sampel kemudian di preparasi untuk dikarakterisasi dengan *SEM* dan *VoltaLab* untuk menghitung konstanta dielektriknya.

Karakterisasi

Karakterisasi serbuk matriks dan *template* menggunakan *XRD* untuk mengetahui fasa dan pengotor sedangkan *SEM* digunakan untuk mengetahui morfologi dan ukuran butir. *XRD* yang digunakan adalah Difraktometer PHILIPS PW-1835 Teknik Pertambangan ITB, sedangkan *SEM* yang digunakan adalah Philips XL-20 yang dilengkapi dengan *EDS* (*Electron Dispersion Spectrometry*) di Laboratorium Metalurgi Mekanik Program Studi Teknik Material ITB.

Penghitungan konstanta dielektrik dengan alat *VoltaLab* menggunakan sampel $BaTiO_3$ berbentuk pelat hasil proses *tape casting*. Pengukuran konstanta dielektrik dengan alat *VoltaLab* dapat diilustrasikan pada Gambar 1.

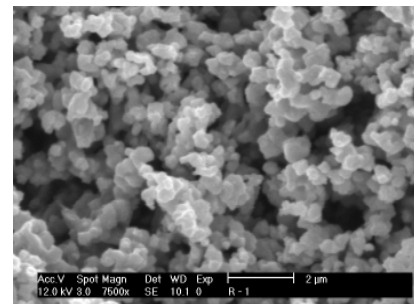


Gambar 1. Ilustrasi pengujian konstanta dielektrik sampel uji dengan menggunakan perangkat *VoltaLab*

HASIL DAN PEMBAHASAN

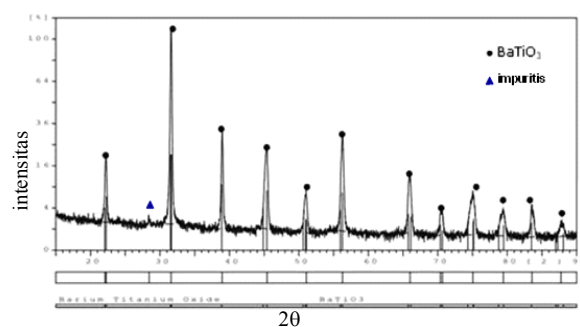
Serbuk Matriks

Gambar 2 menunjukkan morfologi serbuk matriks $BaTiO_3$ yang terbentuk pada suhu $800\text{ }^\circ\text{C}$. Puncak-puncak difraksi yang diperoleh dari hasil *XRD* (Gambar 3) dibandingkan dengan PDF# 05-0626. Pada serbuk juga diamati adanya pengotor.



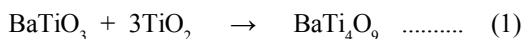
Gambar 2. Morfologi matriks $BaTiO_3$ sintering $800\text{ }^\circ\text{C}$, 2 jam

Terjadinya fasa pengotor diakibatkan oleh reaksi non stoikiometri pada sistem $BaO-TiO_2$. Pengotor pada puncak dengan $2\theta \approx 28,5^\circ$ dianalisis dengan perangkat lunak *Xpovder*. Fasa-fasa yang stabil pada suhu proses adalah Ba_2TiO_4 , $BaTi_4O_9$,



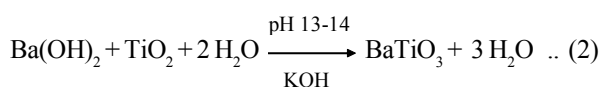
Gambar 3. Hasil *XRD* serbuk matriks $BaTiO_3$ setelah disintering pada suhu $800\text{ }^\circ\text{C}$ selama 2 jam

BaTi₃O₇. Kurva XRD matriks BaTiO₃ dibandingkan dengan data PDF masing-masing senyawa. Nilai *d* senyawa BaTi₄O₉ paling sesuai dengan karakteristik pengotor pada kurva XRD matriks dengan puncak tertinggi pada 2θ ≈ 28,5° (Gambar 3). Reaksi non stoikiometri membentuk fasa BaTi₄O₉ dengan reaksi sebagai berikut :

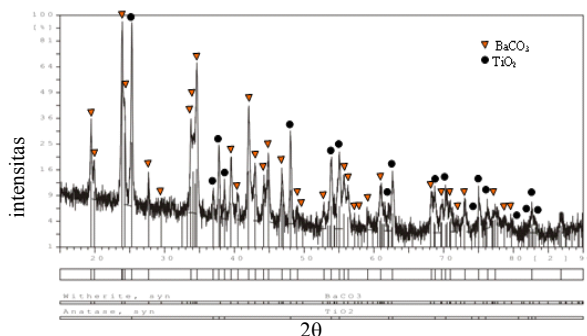


Serbuk *Template*

Hipotesis awal reaksi pembentukan material *template* adalah sebagai berikut :

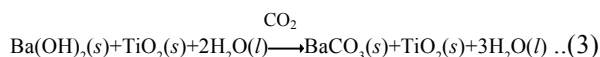


Gambar 4 menunjukkan hasil XRD serbuk kering *template* sebelum *sintering* dan dibandingkan dengan PDF# 44-1847 untuk BaCO₃ dan PDF# 21-1272 untuk TiO₂. Dari hasil XRD terlihat bahwa BaTiO₃ tidak langsung terbentuk sesuai dengan reaksi 2, hal ini dikarenakan adanya gas CO₂ udara yang bereaksi dengan Ba(OH)₂ membentuk BaCO₃ (wadah dibiarkan terbuka).

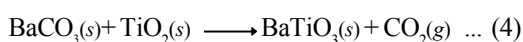


Gambar 4. Hasil XRD pada serbuk *template* sebelum disintering

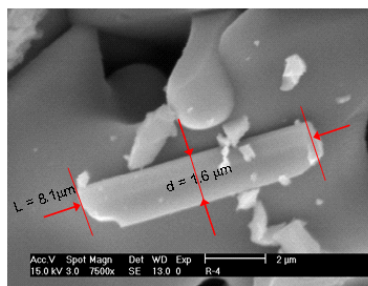
Gambar 4 menjelaskan bahwa serbuk *template* yang diperoleh sebelum *sintering* adalah BaCO₃ dan TiO₂. Reaksi kimia yang terjadi pada pembentukan BaTiO₃ seperti ditunjukkan pada persamaan 3 sebagai berikut :



Reaksi yang terjadi setelah dilakukan pengeringan dan disintering adalah :



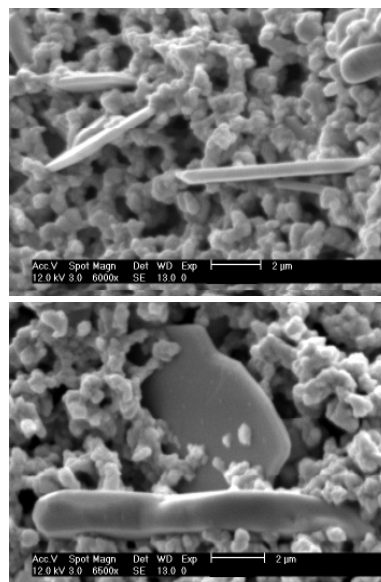
Gambar 5 menunjukkan strukturmikro serbuk *template* hasil *sintering* 1.200 °C selama 5 jam. Gambar di bawah memberikan informasi terbentuknya partikel BaTiO₃ berbentuk pelat (*template*) dengan rasio panjang per diameter rata-rata = 5 : 1.



Gambar 5. Morfologi pertumbuhan butir *template* BaTiO₃ *sintering* 1200 °C, 5 jam

Keramik hasil *Tape Casting*

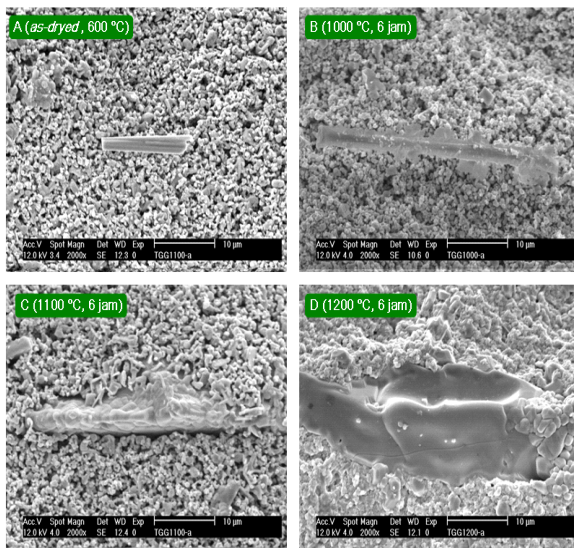
Gambar 6 adalah strukturmikro dari permukaan sampel keramik setelah dikeringkan pada suhu 600 °C selama 2 jam dengan laju pemanasan 5 °C/menit.



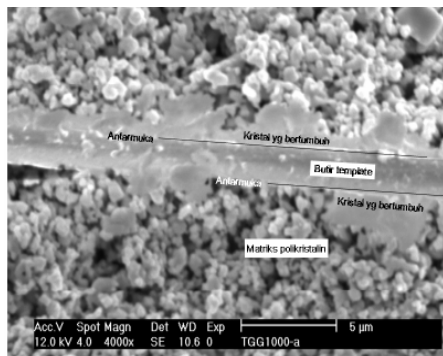
Gambar 6. Strukturmikro keramik hasil TGG as-dried 600 °C, 6 jam

Strukturmikro material *template* yang diperoleh memperlihatkan orientasi yang acak. Hal ini dikarenakan tidak digunakannya *gated doctor blade* pada perangkat *tape casting* yang sebenarnya dapat mengatur arah orientasi butir *template*.

Gambar 7 adalah strukturmikro keramik as-TGG yang diberi perlakuan panas dengan laju pemanasan 5 °C/menit. Pada strukturmikro tersebut terlihat jelas bahwa butir matriks larut dan tersolidifikasi disekeliling butir *template*. Seiring dengan kenaikan suhu, semakin banyak butir matriks yang tersolidifikasi di sekeliling butir *template*. Antarmuka batas butir antara butir *template* dan kristal yang bertumbuh terlihat jelas pada Gambar 7 (b) dan diperjelas pada Gambar 8. Proses solidifikasi butir matriks di sekeliling butir *template* terjadi akibat perbedaan diameter butir, atau sering disebut dengan proses *Ostwald-ripening*.



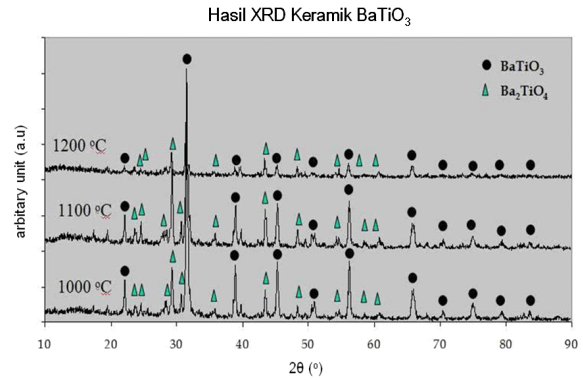
Gambar 7. Strukturmikro keramik hasil TGG, (a) as-dried; (b) T-1000; (c) T-1100 dan (d) T-1200



Gambar 8. Strukturmikro keramik spesimen T-1000

Pada suhu yg lebih rendah hanya terdapat sedikit butir matriks yg tersolidifikasi disekeliling butir *template*. Pada Gambar 7 juga terdapat perbedaan mencolok antara strukturmikro T-1000 dan T-1100 (Gambar 7b dan Gambar 7c) terhadap strukturmikro T-1200 (Gambar 7d). Pada Gambar 7(d) diamati terjadinya pertumbuhan butir yang tidak normal (*exagerated grain growth*). Hal ini diakibatkan kandungan pengotor yang lebih sedikit pada spesimen T-1200 dibandingkan dengan spesimen lainnya. Penelitian sebelumnya mengemukakan bahwa pengotor dapat menghambat terjadinya pertumbuhan butir [4].

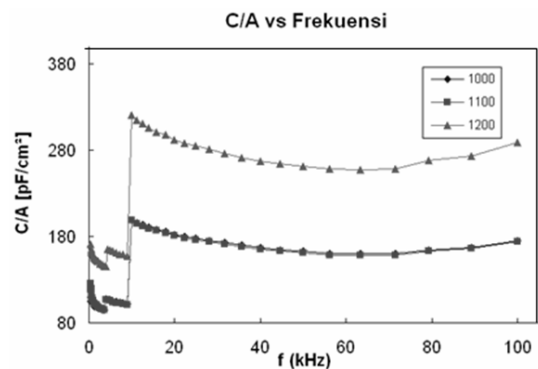
Gambar 9 adalah hasil XRD spesimen T-1000, T-1100 dan T-1200. Dari gambar dapat dianalisis secara semikualitatif bahwa persentase kandungan pengotor spesimen T-1200 lebih sedikit dibandingkan spesimen lainnya. Kandungan pengotor Ba_2TiO_4 pada spesimen berpengaruh terhadap mobilitas pergerakan batas butir. Hal ini yang kemudian mengakibatkan mobilitas pergerakan batas butir *template* pada sampel T-1200 lebih cepat dibandingkan spesimen lain, sehingga terjadi mekanisme *exagerated grain growth* seperti yang ditunjukkan pada Gambar 7(d).



Gambar 9. Perbandingan hasil XRD $BaTiO_3$ keramik T- 1000, T-1100 dan T-1200

Konstanta Dielektrik

Gambar 10 adalah hasil penghitungan konstanta dielektrik spesimen T-1000, T-1100 dan T-1200.



Gambar 10. Karakterisasi *VoltaLab* pada spesimen T-1000, T-1100, dan T-1200

Dari data diatas diperoleh konstanta dielektrik sampel pada frekuensi 63,29 KHz sebagai berikut :

Tabel 5. Penghitungan κ $BaTiO_3$ -TGG as-sintered pada Frekuensi 63,29 KHz

No	Sampel	C/A (F/m ²)	ϵ (F/m)	(κ)
1.	T-1000	1.60×10^{-6}	1.28×10^{-4}	144.66
2.	T-1100	1.58×10^{-6}	1.26×10^{-4}	142.97
3.	T-1200	2.57×10^{-6}	2.06×10^{-4}	232.80

Konstanta dielektrik sampel T-1000 dan T-1100 diatas hampir sama, tidak terdapat perbedaan yang signifikan. Hal ini disebabkan karena tidak digunakannya perangkat *gated doctor blade* pada alat *tape casting*, sehingga material *template* tidak dapat diorientasikan pada arah tertentu (orientasi material *template* acak) dan seiring dengan perlakuan panas butir matriks tetap tersolidifikasi di sekeliling butir *template*, tetapi akan menghasilkan polarisasi total yang kecil akibat orientasi yang acak.

Pada T-1200 diperoleh konstanta dielektrik yang lebih tinggi, hal ini dikarenakan terjadinya mekanisme *exagerated grain growth*, sehingga diperoleh fraksi butir

yang bertumbuh lebih besar bila dibandingkan dengan T-1000 dan T-1100. Dengan diperolehnya fraksi butir bertumbuh yang lebih besar maka dihasilkan konstanta dielektrik yang lebih tinggi, pengaruh derajat orientasi butir (hasil *tape casting*) juga berpengaruh pada hasil penghitungan konstanta dielektrik.

- [10]. KANG S. J. L., *Sintering (Densification, Grain Growth, and Microstructure)*, Elsevier Butterworth-Heinemann, Great Britain, (2005)

KESIMPULAN

Serbuk matriks BaTiO₃ telah berhasil disintesis dengan diameter ukuran butir rata-rata skala submikron. Aspek rasio material *template* BaTiO₃ yg dihasilkan adalah 5 : 1. Secara semikualitatif diperoleh fraksi kristal tunggal yang lebih besar seiring dengan kenaikan suhu. Konstanta dielektrik yang diperoleh juga cenderung meningkat seiring dengan kenaikan suhu.

DAFTAR ACUAN

- [[1]. HUANG L., CHEN Z., WILSON J.D., BANERJEE S., ROBINSON R.D., HERMAN I.P., LAIBOWITZ R. and O'BRIEN S, *Journal of Applied Physics*, **100** (034316) (2006) 1-10.
- [2]. KOJIMA T., WATANABE T., FUNAKUBO H., SAKASHITA Y. and OIKAWA T, *Capacitor Application of c-Axis-Oriented Bismuth Layer Structured Ferroelectric Thin Films*, American Ceramic Society, (2005)
- [3]. STOJANOVIC B.D., MASTELARO V.R., SANTOS C. O. P., VARELA J. A., *Science of Engineering*, **36** (2004) 179 - 188.
- [4]. TANI T., *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **114** (5) (2006) 363-370
- [5]. TANI, T., *Processing Design of Single Crystals and Textured Polycrystals for Advanced Electronic Devices*, R&D Review of Toyota CRDL, **41**(2), (2006)
- [6]. KIMJAMNAJSUK S., SETASUWAN P. and RAKKWAMSUK P., *Molten Salt Synthesis and Characterization of Plate Like Bismuth Titanate Crystal*, (2004)
- [7]. MESSING G. L., TROLIER-MCKINSTRY S., SABOLSKY E.M., DURAN C., KWON S., BRAHMAROUTU B., PARK P., YILMAZ H., REHRIG P.W., EITEL K.B., SUVACI E., SEABAUGH M., and OH, K. S, *Solid State and Materials Sciences*, **29** (2004) 45-96
- [8]. BARSOUM M.W., *Fundamentals of Ceramics*, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, (2003)
- [9]. WAHYUDI A. F. N, Efek Fasa Kedua Barium Titanat (Ba₂TiO₄) Terhadap Konstanta Dielektrik Barium Titanat (BaTiO₃), *Tesis Program Studi Ilmu dan Teknik Material*, Institut Teknologi Bandung (2007)