

DOI: doi.org/10.21009/0305020217

## SINTESIS DAN KARAKTERISASI FT-IR MATERIAL *GIANT DIELECTRIC CCTO* DENGAN METODE REAKSI PADATAN

Siska Febriana\*) dan Kamsul Abraha

Jurusan Fisika, FMIPA UGM Sekip Unit 3 Bulaksumur Yogyakarta 55281

\*)Email: siska-febriana@batan.go.id, siska.febriana@mail.ugm.ac.id

### Abstrak

Sintesis bahan *giant-dielectric*  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , yang dikenal dengan CCTO, melalui metode reaksi padatan (*solid-state reaction method*) berhasil dilakukan. Metode ini terdiri dari pencampuran, pengompakan dan pemanasan pada kalsinasi dan sintering. Ketiga jenis bahan serbuk  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$ , dan  $\text{TiO}_2$  dicampur kemudian dikalsinasi pada suhu  $1100^\circ\text{C}$  dan disintering dengan suhu sintering masing-masing yaitu  $500^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  dan  $900^\circ\text{C}$ . Bahan yang telah disintering dikarakterisasi menggunakan *X-ray diffraction* (XRD), untuk melihat kemurnian fase, spektroskopi FT-IR dan pengukuran ukuran butir. Difraksi sinar-X menunjukkan bahwa perlakuan sintering dapat meningkatkan kristalinitas produk sintesis CCTO yang dihasilkan bila dibandingkan dengan bahan CCTO tanpa sintering. Spektrum karakteristik FT-IR menunjukkan adanya serapan utama pada angka gelombang  $447,49\text{ cm}^{-1}$  untuk bahan CCTO dengan sintering  $500^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  dan  $900^\circ\text{C}$ , yang mengindikasikan adanya vibrasi untuk tipe  $\nu_{\text{Ti-O-Ti}}$ . Sedangkan, vibrasi tipe  $\nu_{\text{Ti-O}}$  muncul pada angka gelombang  $509,21$  dan  $555,5\text{ cm}^{-1}$ ;  $516,92$  dan  $570,93\text{ cm}^{-1}$ ;  $524,64$  dan  $578,64\text{ cm}^{-1}$ , secara berturut-turut untuk bahan dengan suhu sintering  $500^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  dan  $900^\circ\text{C}$ . Hasil perhitungan ukuran butir dari data XRD memperlihatkan adanya peningkatan ukuran butir (*grain size*) dengan penambahan suhu sintering.

**Kata-kata kunci :** *Reaksi Padatan, difraksi sinar-X, spektroskopi FT-IR*

### Abstract

Synthesis of giant dielectric material  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , commonly called CCTO, using a solid-state reaction method has been done. The technique includes of mixing, compacting and heating such as calcination and sintering. The three types of starting powders :  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  and  $\text{TiO}_2$  were mixed then calcinated at  $1100^\circ\text{C}$  and sintered for different temperatures at  $500^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  and  $900^\circ\text{C}$ . The sintered powders were characterized by X-ray diffraction (XRD) for investigate the cristalinity phase, FT-IR spectroscopy and grain size measurement. X-ray diffraction results show that CCTO synthesized with sintering treatment give material a better crystallinity than without using sintering treatment. FT-IR characteristic spectra show the main absorption at wavenumber  $447,49\text{ cm}^{-1}$  for  $500^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  and  $900^\circ\text{C}$  sintered powder that indicate the vibrations of  $\nu_{\text{Ti-O-Ti}}$  type. Furthermore, the  $\nu_{\text{Ti-O}}$  type vibrations appear at wavenumber  $509,21$  and  $555,5\text{ cm}^{-1}$ ;  $516,92$  and  $570,93\text{ cm}^{-1}$ ;  $524,64$  and  $578,64\text{ cm}^{-1}$  for  $500^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  and  $900^\circ\text{C}$  sintered powder respectively. However, the results of grain size calculation point out that the grain size increases with increasing sintering temperature.

**Keywords :** *Solid-state reaction, X-ray diffraction, FT-IR spectroscopy*

## 1. Pendahuluan

Material dengan nilai konstanta dielektrik yang tinggi memiliki potensi yang besar pada aplikasinya dibidang mikroelektronika atau miniaturisasi komponen peralatan elektronik. Dalam *devais* yang berkaitan dengan kapasitas memori berdasarkan

komponen kapasitif, maka konstanta dielektrik statis  $\epsilon_r$  dari material lah yang pada akhirnya menentukan derajat miniaturisasi. Fakta ini kemudian berkembang menjadi banyaknya penelitian yang bertujuan untuk mencari material baru yang memiliki konstanta dielektrik yang besar atau sering disebut *high-K dielectric* yaitu material yang

memiliki konstanta dielektrik lebih besar dari 1000[1].

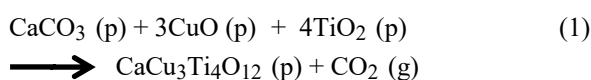
Material keramik  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) atau lebih dikenal dengan *Giant Dielectric Material* CCTO adalah salah satunya yang menjadi perhatian banyak peneliti karena ditemukan memiliki nilai konstanta dielektrik sebesar 12.000 pada 1 kHz dan menunjukkan ketergantungan terhadap suhu yang dapat diabaikan pada wilayah suhu kamar sampai suhu 300 °C. Nilai konstanta dielektrik-nya  $\epsilon_r \sim 10.286$  pada 100 kHz, yang sangat tidak biasa dibanding senyawa lain yang masih dalam anggota  $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  yaitu  $\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  yang hanya 409 pada frekuensi yang sama[2].

Penelitian berkembang dengan berbagai metode sintesis CCTO antara lain : *polymerized complex, wet-chemical method, sol-gel method, pyrolysis* dan *microwave heating*. Pada makalah ini, sintesis material CCTO dilakukan dengan metode padatan (*solid state reaction method*) yang dikenal lebih sederhana namun *powerful* untuk menghasilkan material dengan kemurnian yang tinggi dalam ilmu metalurgi. Reaksi ini melibatkan pemanasan (kalsinasi dan sintering) dan penahanan pada suhu tinggi. Tingkat kemurnian, yang diperoleh dari reaksi padatan, semakin baik pada sintering dengan penahanan suhu yang semakin lama [3] dan diketahui bahwa hasil yang diperoleh sangat sensitif terhadap parameter sintering [4]. Untuk mengetahui terbentuknya ikatan antar atom-atom di dalam material CCTO tersebut dilakukan investigasi karakteristik FTIR, sehingga dapat diketahui apakah suhu dan waktu penahanan suhu yang dilakukan dalam reaksi padatan tersebut sudah maksimal.

Pada penelitian dengan kalsinasi yang dilakukan pada suhu 900 °C belum menunjukkan pembentukan CCTO murni [5], yang terlihat masih adanya fase  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  dan  $\text{TiO}_2$ . Oleh karena itu, pada makalah ini akan ditunjukkan kemurnian dari hasil kalsinasi dengan suhu > 900 °C dan terbentuknya ikatan pada uji karakteristik FTIR-nya.

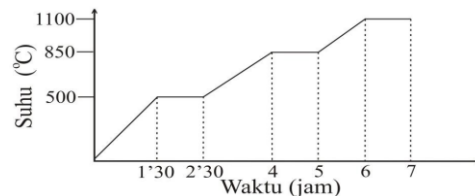
## 2. Metode Penelitian

Reaksi padatan dilakukan untuk mensintesis material  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) dari pencampuran bahan-bahan serbuk :  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  dan  $\text{TiO}_2$ , masing-masing sebagai sumber Ca, Cu dan Ti dengan kemurnian 99%, sesuai dengan stokiometri pada persamaan (1).



Campuran serbuk digiling selama 4 jam dengan etanol untuk membuatnya homogen kemudian dikalsinasi pada suhu 1100 °C dengan skema

penahanan suhu yang diperlihatkan pada Gambar 1. Hasil kalsinasi lalu digiling sampai halus, disaring dengan ukuran 45 mesh, ditambahkan PVP 3% dan dikompakkan menjadi bentuk pellet dengan diameter 2 cm dengan ketebalan 1-2 ml dengan berat 2 gram, kemudian disintering pada suhu 500 °C, 700 °C dan 900 °C, masing-masing dengan penahanan pada suhu tersebut selama 3 jam, 1 jam dan 1 jam berturut-turut.



**Gambar 1.** Skema penahanan suhu pada proses kalsinasi.

Karakterisasi dilakukan dengan XRD (*Difraktometer sinar-X Shimadzu model XRD-6000*) untuk melihat kemurnian fase setelah kalsinasi atau tanpa sintering dan pada sintering 700 °C. Dalam karakterisasi dengan FT-IR (*Spektrometer inframerah Shimadzu model FTIR-8201 PC*), sampel dihomogenkan dengan serbuk KBr (perbandingan 1%). Campuran ini kemudian dibentuk pelet dengan diberi tekanan hingga 2000 psi. Pelet tipis dan transparan ini kemudian diletakkan pada sel di dalam instrumen FT-IR, dan analisis dilakukan pada bilangan gelombang 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Ukuran butir secara sederhana dapat diperoleh dengan menggunakan formula Scherrer, yaitu :

$$D = \frac{K\lambda}{b\cos\theta} \quad (2)$$

dengan

$\lambda$  = panjang gelombang dari radiasi sinar-X yaitu radiasi  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ )

$K$  = konstanta sebesar 0,94

$B$  = lebar setengah puncak (FWHM/Full Width Half Maximum =  $b = 2\theta$ ) dalam radian

Ralat perhitungan dapat diperoleh dengan persamaan (3) :

$$DD = \frac{K\lambda \tan\theta}{b\cos\theta} D\theta \quad (3)$$

## 3. Hasil dan Pembahasan

Setelah proses kalsinasi, penambahan PVP sebanyak 3% sebagai binder dilakukan, yang berfungsi merekatkan serbuk sehingga dapat dibentuk/dikompakkan untuk membentuk suatu *green body*. *Green product* ini membutuhkan suatu

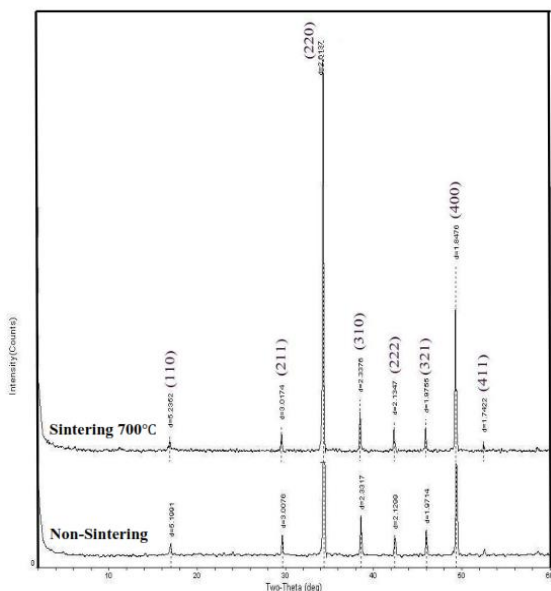
daya ikat tertentu antar partikel-partikelnya menghasilkan sifat-sifat dan mikrostruktur yang diinginkan. Untuk tujuan ini, metode yang digunakan adalah perlakuan tambahan terhadap pemanasan yang disebut sintering. Pelet hasil pengompakan yang dihasilkan berdiameter 2 cm dan tebal~2 mm, seperti yang diperlihatkan pada Gambar 2.



**Gambar 2.** Pelet hasil pengompakan berdiameter 2 cm, tebal 2mm dan berat 2 gram.

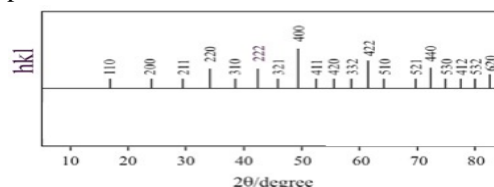
Hasil karakterisasi dengan metode difraksi Sinar X diperoleh difraktogram produk sintesis CCTO yang tersaji pada Gambar 3. Dalam gambar tersebut tampak bahwa padatan hasil sintesis merupakan fase murni material CCTO untuk material CCTO setelah kalsinasi atau tanpa sintering.

Dari spektrum (non-sintering) ini pun terlihat bahwa hasil yang diperoleh telah sesuai dalam arti tidak adanya fase-fase tambahan yaitu:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  dan  $\text{TiO}_2$ . Hal ini menandakan bahwa semua bahan-bahan utama yang dipergunakan menghasilkan produk fase murni CCTO pada suhu kalsinasi  $1100^\circ\text{C}$ .



**Gambar 3.** Karakterisasi XRD untuk Bahan CCTO non-sintering dan sintering dengan suhu  $700^\circ\text{C}$ .

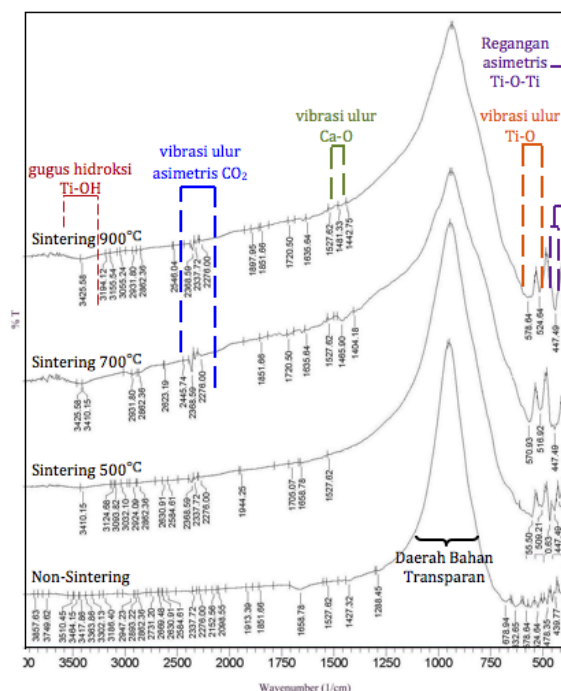
Timbulnya puncak-puncak utama pada daerah  $2\theta$  yaitu  $17^\circ$ ;  $29,7^\circ$ ;  $34,3^\circ$ ;  $38,6^\circ$ ;  $42,4^\circ$ ;  $45,99^\circ$ ;  $49,4^\circ$  dan seterusnya seperti yang terlihat pada Gambar 3, menunjukkan karakteristik bahan CCTO, sedangkan puncak-puncak dengan intensitas yang lebih rendah yang mengikuti puncak-puncak utama menunjukkan adanya keteraturan struktur pori yang baik (*highly ordered*) dari padatan hasil sintesis.



**Gambar 4.** ICDD data file card no. 01-075-1149.

Pada Gambar 3 untuk bahan CCTO dengan sintering pada suhu  $700^\circ\text{C}$  muncul puncak baru yang menunjukkan bidang hkl (411)[6]. Puncak ini juga telah dikonfirmasi merupakan bagian fase CCTO sesuai dengan ICDD data file card no.01-075-1149 yang diperlihatkan pada Gambar 4.

Tingginya intensitas puncak difraktogram sinar-X menunjukkan bidang-bidang yang terbentuk banyak dan identik sehingga intensitas sinar-X yang dipantulkan cukup kuat.



**Gambar 5.** Pola spektroskopi FT-IR untuk Bahan CCTO tanpa sintering, dan sintering masing-masing pada suhu  $500^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  dan  $900^\circ\text{C}$ .

Perbedaan daerah puncak absorpsi yang sangat terlihat di antara keempat spektrum di atas adalah serapan pada angka gelombang  $400 - 700 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2200-2400 \text{ cm}^{-1}$  dan  $750 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ . Pita yang pertama menunjukkan absorpsi dominan untuk daerah-daerah ion Ti yang mana berkaitan dengan vibrasi ulur (*stretching*) ikatan Ti-O ( $\nu_{\text{Ti-O}} \sim 550 - 653 \text{ cm}^{-1}$ ) dan regangan asimetris Ti-O-Ti ( $\nu_{\text{Ti-O-Ti}} \sim 436 - 495 \text{ cm}^{-1}$ )[7], kemudian pita yang kedua berkaitan dengan vibrasi ulur asimetris karbon dioksida yang tertahan sebagai residu, sedangkan pita berikutnya yang memiliki tingkat persentase transmitansi yang sangat tinggi menunjukkan bahwa sinar inframerah melewati bahan yang bersifat transparan, sehingga intensitas gelombang yang diteruskan besar dan ditandai oleh puncak-puncak yang tajam pada wilayah tersebut.

Pada spektra IR tanpa sintering dan sintering dengan berbagai perlakuan, terdapat serapan-

serapan gugus fungsional lainnya. Serapan pada bilangan gelombang antara  $3000 \text{ cm}^{-1}$  dan  $4000 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya gugus-gugus hidroksil. Dalam spektra pada Gambar 5 serapan tersebut muncul pada bilangan gelombang sekitar  $3400 \text{ cm}^{-1}$ . Daerah ini muncul pada  $3410,15 \text{ cm}^{-1}$  untuk sintering pada suhu  $500^\circ\text{C}$  dan semakin melebar pada perlakuan sintering suhu  $700^\circ\text{C}$ , sedangkan untuk sintering  $900^\circ\text{C}$  serapan ini muncul pada  $3425,58 \text{ cm}^{-1}$ . Serapan pada bilangan gelombang  $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$  ini menunjukkan gugus hidroksi dari ikatan Ti-OH. Serapan pada  $1635 \text{ cm}^{-1}$  juga menunjukkan vibrasi tekuk gugus hidroksi dari molekul air yang terikat oleh ikatan hidrogen lemah yang masih tetap ada walaupun telah dilakukan sintering seperti yang terlihat pada

**Tabel 1.** Hasil perhitungan ukuran butir

Parameter	Non-Sintering	Sintering $700^\circ\text{C}$	Sintering $900^\circ\text{C}$
Ukuran Butir (nm)	$48,0 \pm 0,2$	$54,7 \pm 0,2$	$70,84 \pm 0,02$

keempat spektra dengan perlakuan sintering. Pita serapan ini muncul sangat lebar pada  $1658,78 \text{ cm}^{-1}$  untuk spektra non-sintering dan menyempit untuk spektra sintering  $500^\circ\text{C}$  dengan angka gelombang yang sama. Untuk spektra sintering  $700^\circ\text{C}$  dan  $900^\circ\text{C}$  serapan ini tidak hilang namun berkurang menjadi  $1635,64 \text{ cm}^{-1}$ . Adanya serapan ini dimungkinkan karena bahan CCTO yang dihasilkan dapat mengadsorpsi uap air di udara.

Karakteristik lain yang muncul pada spektra di atas yaitu vibrasi ulur Ca-O yang terdapat pada daerah  $1400 \text{ cm}^{-1}$ [8]. Serapan ini muncul pada  $1427,32 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1465,90 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1481,33 \text{ cm}^{-1}$  masing-masing untuk spektra non-sintering, sintering  $700^\circ\text{C}$  dan  $900^\circ\text{C}$ . Serapan ini tidak muncul pada spectra dengan sintering  $500^\circ\text{C}$ . Hal ini mungkin dikarenakan kondisi bahan dan proses sintering yang kurang sempurna.

Dari keempat spektrum FT-IR, semuanya ditemui serapan pada  $2200-2400 \text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya karbon dioksida yang masih terperangkap atau berikatan kembali. Hal ini terlihat pada serapan yang semakin kuat, berturut-turut dari non-sintering, sintering  $500^\circ\text{C}$  dan  $700^\circ\text{C}$ , namun perlahan berkurang serapannya pada suhu sintering yang tertinggi yaitu  $900^\circ\text{C}$ .

Adanya serapan ini disebabkan karena kurang maksimalnya waktu proses sintering yang dilakukan. Alasan ini juga berdampak pada serapan-serapan gugus organik yang merupakan sumbangan dari pengikat PVP yang masih ada walaupun sudah dilakukan sintering sampai suhu  $900^\circ\text{C}$ . Bagaimanapun juga, dari spektra yang diperoleh di atas, produk CCTO terbaik yang dihasilkan diperoleh dari sintering  $700^\circ\text{C}$ . Selain dilakukan pada waktu yang relatif lebih lama dibandingkan dengan sintering suhu  $500$  dan  $900^\circ\text{C}$ , serapan-serapan organik yang tidak diinginkan berkurang meskipun masih terdapat residu  $\text{CO}_2$ .

Dari tabel 1 dapat dilihat adanya perlakuan tambahan terhadap bahan hasil kalsinasi yaitu proses sintering, membuat ukuran butir semakin besar. Lebih khusus lagi ketika suhu sintering diperbesar, maka ukuran butir juga semakin besar.

Pada saat kenaikan sampai penahanan suhu puncak, butir akan bertambah besar dan porinya mengecil secara signifikan karena adanya *driving force* dari energi permukaan pada proses densifikasi akibat penggunaan suhu tinggi. Untuk lebih membuktikan bahwa ukuran butirnya semakin besar dengan suhu sintering yang semakin tinggi (proses densifikasi), perlu ditinjau secara mikroskopik atau secara manual melalui

perhitungan massa jenis bahan. Perhitungan massa jenis bahan tidak dilakukan di sini karena pelet hasil pengompakkan terlalu rapuh dan tidak membentuk dimensi yang presisi, sehingga sulit untuk menentukan ukuran diameter maupun tebal pelet.

#### 4. Simpulan

Bahan-bahan utama yang dipergunakan menghasilkan produk fase murni CCTO dengan suhu kalsinasi  $1100^{\circ}\text{C}$ . Perlakuan suhu yang diberikan sangat mempengaruhi kristalinitas produk sintesis CCTO yang dihasilkan. Karakteristik FT-IR yang diperoleh antara lain menunjukkan adanya serapan yang khas yaitu pada daerah angka gelombang:  $653\text{--}550\text{ cm}^{-1}$  untuk  $\nu_{\text{Ti-O}}$ ,  $495\text{--}436\text{ cm}^{-1}$  untuk  $\nu_{\text{Ti-O-Ti}}$ ,  $1400\text{ cm}^{-1}$  untuk  $\nu_{\text{Ca-O}}$  dan  $750\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  ketika radiasi *infrared* melewati bahan yang transparan.

#### Ucapan Terimakasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kepala Laboratorium Fisika Zat Padat UGM beserta seluruh staf laboratorium atas pelayanan selama penelitian berlangsung dan *Giant-Dielectric crews* atas kerjasama, diskusi, saran dan motivasi penelitian yang telah diberikan.

#### Daftar Acuan

- [1] Y. Sun, Dielectric Properties Of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  And Its Related Materials, The University of Akron. (2006).
- [2] M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. A. Reisner, and A. W. Sleight, High Dielectric Constant in  $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$  Phases, *J. Solid State Chem.* 325 (2000) no. 204, pp. 323–325.
- [3] X. Huang, Y. Jiang, and K. Wu, ScienceDirect CCTO Giant Dielectric Ceramic Prepared by Reaction Sintering, *Procedia Eng.* 102 (2015), pp. 468–474.
- [4] J. J. Mohamed, S. D. Hutagalung, and Z. A. Ahmad, Influence of sintering parameters on melting  $\text{CuO}$  phase in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , *J. King Saud Univ. - Eng. Sci.* 25 (2013) no. 1, pp. 35–39.
- [5] W. X. Yuan, S. K. Hark, and W. N. Mei, Effective synthesis to fabricate a giant dielectric-constant material  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  via solid state reactions, *J. Ceram. Process. Res.* 10 (2009) no. 5, pp. 696–699.
- [6] P. Thomas, K. Dwarakanath, K. B. Varmab, and T. R. Kutty, Synthesis of

nanoparticles of the giant dielectric material,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  from a precursor route, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* 95 (2009) no.1, pp. 267–272.

- [7] C. Masingboon, P. Thongbai, S. Maensiri, T. Yamwong, and S. Seraphin, Synthesis and Giant Dielectric Behavior of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  Ceramics Prepared by Polymerized Complex Method, *Mater. Chem. Phys.* 109 (2008), pp. 262–270.
- [8] W. Wang and L. Qi, Study on Preparation and Property of  $\text{CaCO}_3$ -filled SF/ PVA Blend Films, *Int. J. Chem.* 2 (2010) no. 1, pp. 174–179.

