

**KAJIAN KESAN MIKROSTRUKTUR YANG BERBEZA  
TERHADAP SIFAT DIELEKTRIK  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$**

oleh

**JULIE JULIEWATTY MOHAMED**

**Tesis yang diserahkan untuk memenuhi keperluan bagi  
Ijazah Doktor Falsafah**

**JANUARI 2008**

## PENGHARGAAN

Segala pujian dan syukur kehadiran Illahi dengan limpah kurniaan-Nya. Segala pujian khusus Nabi Junjungan Muhammad S.A.W. dan kesejahteraan ke atas para sahabat dan para anbiya'a.

Pertama sekali ucapan terima kasih kepada Prof. Dr. Hj. Zainal Arifin Hj. Ahmad sebagai penyelia utama yang sentiasa memberikan dorongan, bimbingan dan bantuan sepanjang perjalanan projek ini. Juga ucapan terima kasih kepada Dr. Sabar Derita Hutagalung sebagai penyelia bersama yang memberi idea asal dan tunjuk ajar bagi merealisasikan projek ini. Serta tidak lupa kepada Dr. Mohd. Fadzil Ain sebagai Penyelia Bersama dan Dr. Karim Deraman selaku Penyelia Lapangan yang sudi memberi tunjuk ajar dalam bidang kepakaran masing-masing.

Terima kasih yang tidak terhingga kepada pihak *National Science Foundation* (NSF), Kementerian Sains, Teknologi dan Inovasi, Malaysia kerana membiayai yuran serta elaun sara hidup sepanjang tempoh pengajian ini (Ogos 2004 – Julai 2007).

Ucapan terima kasih turut diajukan kepada Pusat Pengajian Kejuruteraan Bahan dan Sumber Mineral kerana memberi peluang kepada saya untuk meneruskan pengajian di peringkat Ijazah Doktor Falsafah. Jasa baik Dekan, Timbalan-Timbalan Dekan, pensyarah-pensyarah serta kakitangan pusat pengajian yang sentiasa memberikan pertolongan tidak akan dilupakan.

Terima kasih yang tidak terhingga kepada juruteknik-juruteknik iaitu En. Shahrul, En. Hasnor, En. Rashid, En. Shahid, En. Khairul, En. Razak, En. Sayuti dan Puan Fong yang banyak memberikan bantuan sepanjang projek ini berlangsung.

Terima kasih kepada rakan-rakan seperjuangan Makmal 0.36 yang turut bekerjasama dan membantu dalam menjayakan projek ini. Mereka terdiri daripada Azam, Dr. Azmin, Mohd. Al-Amin, Mohd. Warikh, Dr. Mohd. Nazree, Dr. Mohd. Zaky, Dr. Srimala, dan Shah Rizal. Segala tunjuk ajar dan bantuan amat saya hargai dan hanya Tuhan dapat membalas budi baik kalian.

Buat suami tercinta, Mohd. Zuhaidi b. Abd. Kadir dan anak tersayang, Afiq Zuhailie, terima kasih kerana memahami dan pengorbanan yang diberikan amat bermakna dan tidak ternilai harganya. Buat ayahanda Mohamed b. Berahim dan bonda Jaradah b. Mamat serta mertua Abd. Kadir b. Che Hat dan Rokiah bt. Mat Daud, terima kasih di atas segala pengorbanan, dorongan dan bantuan samada dari segi mental, kewangan, masa dan tenaga.

Akhir sekali, buat sahabat seperjuangan khususnya pelajar-pelajar ijazah tinggi yang banyak memberikan pertolongan samada secara rasmi atau peribadi, jasa baik kalian semua akan saya kenang selamanya.

Sekian. Terima kasih.

JULIE JULIEWATTY MOHAMED.

## SUSUNAN KANDUNGAN

	Muka surat	
<b>PENGHARGAAN</b>	ii	
<b>JADUAL KANDUNGAN</b>	iv	
<b>SENARAI JADUAL</b>	vii	
<b>SENARAI RAJAH</b>	viii	
<b>SENARAI PENERBITAN DAN PERSIDANGAN</b>	xiii	
<b>ABSTRAK</b>	xiv	
<b>ABSTRACT</b>	xv	
<b>BAB SATU : PENGENALAN</b>		
1.1	Pendahuluan	1
1.2	Objekif Penyelidikan	5
1.3	Pendekatan Projek	5
<b>BAB DUA : KAJIAN PERSURATAN</b>		
2.1	Pendahuluan	9
2.2	Sifat Elektrik Dalam Seramik	9
2.3	Bahan Dielektrik	11
2.4	Sebatian CCTO	13
2.5	Mikrostruktur CCTO	16
2.6	Tindak Balas Keadaan Pepejal	19
	2.6.1 Pencampuran	19
	2.6.2 Pengkalsinan	23
	2.6.3 Pembentukan	25
	2.6.4 Pensinteran	26
2.7	Kesan Frekuensi dan Suhu Terhadap Sifat Dielektrik	36
2.8	Plot Arrhenius	42
<b>BAB TIGA : TATACARA EKSPERIMEN</b>		

3.1	Pengenalan	45
3.2	Rekabentuk Eksperimen	45
3.3	Pelaksanaan Eksperimen	50
	3.3.1 Analisis Bahan Mentah	50
	3.3.2 Penyediaan Sampel	52
	3.3.2.1 Penyediaan CCTO	51
	3.3.2.2 Pencampuran / Pengisaran	53
	3.3.2.3 Pengkalsinan	53
	3.3.2.4 Penekanan / Pematatan	54
	3.3.2.5 Pensinteran	55
3.4	Analisis	56
	3.4.1 Penentuan Saiz dan Taburan Saiz Partikel	56
	3.4.2 Penentuan Fasa (XRD)	56
	3.4.3 Analisis Terma (TG dan DTA)	59
	3.4.4 Ketumpatan dan Peratus Keliangan	60
	3.4.5 Mikrostruktur (FESEM)	61
	3.4.6 Pencirian Dielektrik	63
	3.4.6.1 Penyediaan Sampel	63
	3.4.6.2 Spektroskopi Impedens (IS)	64

## **BAB EMPAT : KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN**

4.1	Pengenalan	68
4.2	Pencirian Bahan Mentah	68
	4.2.1 Serbuk CaCO <sub>3</sub>	68
	4.2.2 Serbuk TiO <sub>2</sub>	70
	4.2.3 Serbuk CuO	72
4.3	Pencampuran	74
4.4	Suhu dan Tempoh Pengkalsinan	77
4.5	Pembentukan	89
4.6	Pensinteran	93
	4.6.1 Suhu Rujukan (1050 °C selama 24 jam)	93
	4.6.2 Suhu 1050 °C Dengan Tempoh Berbeza (1 – 24 Jam)	98
	4.6.3 Suhu 900 – 1050 °C Selama 12 Jam	105
	4.6.4 Suhu 1040 °C Dengan Tempoh Berbeza (3 – 12 Jam)	114

4.7	Kajian CCTO Terhadap Kandungan TiO <sub>2</sub> Berbeza	124
4.8	Kajian Sifat Dielektrik CCTO Pada Suhu Berbeza (- 173 °C Hingga 25 °C)	138

## **BAB LIMA : KESIMPULAN & CADANGAN PENYELIDIKAN**

5.1	Kesimpulan	148
5.2	Cadangan Penyelidikan	149

<b>SENARAI RUJUKAN</b>	<b>150</b>
------------------------	------------

## SENARAI JADUAL

	<b>Mukasurat</b>
2.1 Senarai ringkas penyelidik terdahulu dengan variasi parameter pensinteran yang telah digunakan.	34
3.1 Senarai ringkas kod pengenalan sampel yang dikalsin.	46
3.2 Kod pengenalan bagi sampel yang disinter pada suhu 1050 °C dengan tempoh berbeza.	48
3.3 Kod pengenalan bagi sampel yang disinter pada suhu berbeza selama 12 jam.	48
3.4 Kod pengenalan sampel yang disinter pada 1040 °C dengan tempoh berbeza.	49
3.5 Kod pengenalan bagi sampel yang berlainan kandungan TiO <sub>2</sub> dalam stoikiometri CCTO.	50
3.6 Bahan-bahan mentah yang digunakan dalam sintesis CCTO.	51
3.7 Contoh pengiraan formulasi komposisi serbuk bahan mentah yang digunakan dalam proses pencampuran CaCO <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , dan CuO.	52
3.8 Contoh hubungan pengiraan jumlah jisim serbuk bahan mentah dan jisim bebola yang digunakan.	52
4.1 Senarai sebatian dan takat leburnya.	76

## SENARAI RAJAH

	<b>Mukasurat</b>
1.1 Carta alir keseluruhan ujikaji bermula daripada pencirian bahan mentah, penghasilan sampel sehingga kepada ujian yang dijalankan.	8
2.1 Struktur sel unit CCTO.	14
2.2 Penyusunan partikel dalam campuran dua dimensi.	20
2.3 Mesin pencampuran yang digunakan.	21
2.4 Mikrograf imbasan elektron bagi pembentukan leher semasa pensinteran.	27
2.5 Contoh mikrostruktur menunjukkan kejadian penumpatan dan pembesaran butir yang terjadi semasa proses pensinteran.	30
2.6 Lakaran skematik variasi jumlah polarisasi dan penyerapan sebagai fungsi terhadap frekuensi.	37
2.7 Kesan suhu dan frekuensi terhadap pemalar dielektrik kaca silika.	38
2.8 Pemalar dielektrik BaTiO <sub>3</sub> sebagai fungsi kepada suhu dan bentuk kristalografi.	39
2.9 Contoh anjakan puncak nilai faktor kehilangan dengan peningkatan suhu bagi kaca Li <sub>2</sub> O.2SiO <sub>2</sub> .	43
2.10 Contoh plot Arrhenius berdasarkan nilai maksimum puncak faktor kehilangan terhadap suhu.	44
3.1 Contoh profil pengkalsinan pada suhu 900 °C selama 12 jam dengan kadar kenaikan 5 °C/min.	54
3.2 Contoh profil pensinteran pada suhu 1050 °C selama 24 jam dengan kadar kenaikan 5 °C/min.	55
3.3 Skematik alat pembelauan sinar-X.	58
3.4 Rajah skematik menunjukkan prinsip asas FESEM.	62
3.5 Lakaran skematik peralatan-peralatan yang digunakan untuk ujian pencirian elektrik.	64
4.1 Keputusan analisis taburan saiz partikel CaCO <sub>3</sub> .	69
4.2 Mikrograf SEM menunjukkan partikel CaCO <sub>3</sub> berbentuk kubik.	69



4.3	Corak belauan XRD serbuk CaCO <sub>3</sub> dikenalpasti sebagai fasa tunggal CaCO <sub>3</sub> (no. ICDD 047-1743).	66
4.4	Keputusan analisis taburan saiz partikel TiO <sub>2</sub> .	71
4.5	Mikrograf SEM menunjukkan partikel TiO <sub>2</sub> berbentuk sfera.	71
4.6	Corak belauan XRD serbuk TiO <sub>2</sub> memberikan padanan dengan fasa tunggal TiO <sub>2</sub> (no. ICDD 021-1272).	72
4.7	Keputusan analisis taburan saiz partikel CuO.	73
4.8	Mikrograf SEM menunjukkan partikel CuO berbentuk bujur.	73
4.9	Corak belauan XRD serbuk CuO memberikan padanan dengan fasa tunggal CuO (no. ICDD 44-0706).	74
4.10	Keputusan analisis kebezaan terma (DTA) bagi sampel CCTO.	75
4.11	Keputusan analisis graviti terma (TG) bagi sampel CCTO.	76
4.12	Analisis XRD bagi sampel yang dikalsin pada suhu 700 °C dengan tempoh berbeza.	78
4.13	Analisis XRD bagi sampel yang dikalsin pada suhu 800 °C dengan tempoh berbeza.	79
4.14	Analisis XRD bagi sampel yang dikalsin pada suhu 900 °C dengan tempoh berbeza.	79
4.15	Analisis XRD bagi sampel yang dikalsin pada suhu 1000 °C dengan tempoh berbeza.	80
4.16	Morfologi butiran sampel yang dikalsin pada suhu 700°C.	82
4.17	Morfologi butiran sampel yang dikalsin pada suhu 800°C.	83
4.18	Morfologi butiran sampel yang dikalsin pada suhu 900°C.	84
4.19	Morfologi butiran sampel yang dikalsin pada suhu 1000°C.	85
4.20	Taburan (a) ketumpatan pukal dan (b) peratus keliangan bagi sampel yang dikalsin pada tempoh dan suhu yang berbeza.	87
4.21	Nilai pemalar dielektrik diukur pada frekuensi 1 kHz bagi sampel CCTO yang dikalsin pada suhu dan tempoh yang berbeza.	88
4.22	Nilai ketumpatan bagi sampel yang dihasilkan dengan tekanan pemadatan yang berbeza.	90
4.23	Nilai pemalar dielektrik terhadap frekuensi bagi sampel yang dihasilkan dengan tekanan pemadatan yang berbeza.	91

4.24	Nilai faktor kehilangan terhadap frekuensi bagi sampel yang dihasilkan dengan tekanan pemadatan yang berbeza.	92
4.25	Nilai pemalar dielektrik dan faktor kehilangan pada frekuensi 1 kHz bagi sampel yang dihasilkan dengan tekanan pemadatan yang berbeza.	92
4.26	Corak belauan XRD sampel CCTO mengikut piawaian ICSD No. 01-075-2188.	93
4.27	Pemerhatian mikrostruktur pada (a) permukaan dan (b) keratan rentas bagi sampel yang disinter pada 1050 °C selama 24 jam pada pembesaran yang berbeza.	95 – 96
4.28	Hasil analisis EDX bagi sampel yang disinter pada suhu 1050 °C selama 24 jam.	97
4.29	Keputusan analisis XRD bagi sampel CCTO yang disinter pada suhu 1050 °C dengan tempoh yang berbeza.	98
4.30	Nilai ketumpatan terhadap tempoh pensinteran bagi sampel yang disinter pada suhu 1050 °C bagi tempoh yang berbeza.	99
4.31	Mikrograf SEM bagi sampel yang disinter pada suhu 1050 °C dengan tempoh yang berbeza.	101 – 102
4.32	Nilai pemalar dielektrik terhadap frekuensi bagi sampel yang disinter pada suhu 1050 °C dengan tempoh yang berbeza.	103
4.33	Nilai faktor kehilangan terhadap frekuensi bagi sampel yang disinter pada suhu 1050 °C dengan tempoh yang berbeza.	104
4.34	Nilai pemalar dielektrik dan faktor kehilangan bagi sampel yang disinter pada suhu 1050 °C dengan tempoh berbeza, diukur pada frekuensi 1 kHz.	105
4.35	Keputusan analisis XRD bagi sampel yang disinter pada suhu berbeza selama 12 jam.	107
4.36	Nilai ketumpatan pukal dan peratus keliangan bagi sampel yang disinter pada suhu berbeza selama 12 jam.	107
4.37	Pemerhatian mikrostruktur bagi sampel yang disinter selama 12 jam pada suhu yang berlainan.	109
4.38	Nilai pemalar dielektrik terhadap frekuensi bagi sampel yang disinter pada suhu yang berbeza selama 12 jam.	111
4.39	Nilai faktor kehilangan terhadap frekuensi bagi sampel yang disinter pada suhu yang berbeza selama 12 jam.	112
4.40	Nilai pemalar dielektrik dan faktor kehilangan bagi sampel yang disinter pada suhu berbeza selama 12 jam, diukur pada frekuensi 1 kHz.	113

4.41	Ketumpatan pukal dan peratus keliangan ketara bagi sampel yang disinter pada suhu 1040 °C dengan tempoh yang berbeza.	115
4.42	Pemerhatian mikrostruktur bagi sampel yang disinter pada suhu 1040 °C untuk tempoh yang berlainan.	119
4.43	Hasil keputusan EDX bagi sampel 1040C12J.	120
4.44	Nilai pemalar dielektrik terhadap frekuensi bagi sampel yang disinter pada suhu 1040 °C dengan tempoh yang berbeza.	122
4.45	Nilai faktor kehilangan terhadap frekuensi bagi sampel yang disinter pada suhu 1040 °C dengan tempoh yang berbeza.	122
4.46	Nilai pemalar dielektrik dan faktor kehilangan bagi sampel yang disinter pada suhu 1040 °C dengan tempoh yang berbeza, diukur pada frekuensi 1 kHz.	123
4.47	Analisis XRD bagi sampel yang mempunyai kandungan TiO <sub>2</sub> yang berbeza (2 – 3.3 mol).	125
4.48	Analisis XRD bagi sampel yang mempunyai kandungan TiO <sub>2</sub> yang berbeza (4 – 6 mol).	125
4.49	Nilai ketumpatan dan peratus keliangan bagi sampel yang berbeza kandungan mol TiO <sub>2</sub> .	126
4.50	Mikrograf permukaan dan keratan rentas bagi sampel CCTO yang berbeza kandungan TiO <sub>2</sub> .	129 – 134
4.51	Nilai pemalar dielektrik terhadap peningkatan frekuensi bagi sampel yang berbeza kandungan TiO <sub>2</sub> .	136
4.52	Nilai faktor kehilangan terhadap peningkatan frekuensi bagi sampel yang berbeza kandungan TiO <sub>2</sub> .	137
4.53	Nilai pemalar dielektrik dan faktor kehilangan bagi sampel CCTO yang mempunyai kandungan TiO <sub>2</sub> berbeza, diukur pada frekuensi 1 kHz.	137
4.54	Nilai pemalar dielektrik terhadap peningkatan frekuensi pada suhu yang berbeza bagi sampel 1040C8J.	139
4.55	Nilai faktor kehilangan terhadap peningkatan frekuensi pada suhu yang berbeza bagi sampel 1040C8J.	141
4.56	Nilai pemalar dielektrik terhadap peningkatan frekuensi pada suhu yang berbeza bagi sampel 1040C10J.	142
4.57	Nilai faktor kehilangan terhadap frekuensi bagi suhu yang berbeza, bagi sampel 1040C10J.	143

4.58	Nilai pemalar dielektrik terhadap peningkatan frekuensi pada suhu yang berbeza bagi sampel 1040C12J.	144
4.59	Nilai faktor kehilangan terhadap frekuensi bagi suhu yang berbeza, bagi sampel 1040C12J.	145
4.60	Nilai pemalar dielektrik terhadap kenaikan suhu bagi sampel yang disinter dengan tempoh berbeza, pada ukuran 1 kHz.	146
4.61	Nilai faktor kehilangan terhadap kenaikan suhu bagi sampel yang disinter dengan tempoh berbeza, pada ukuran 1 kHz.	147
4.62	Plot Arrhenius pemalar dielektrik bagi sampel yang disinter pada tempoh berbeza.	147

## SENARAI PENERBITAN DAN PERSIDANGAN

- 1.1 **Julie J. Mohamed**, Sabar D. Hutagalung, M. Fadzil Ain, Karim Deraman and Zainal A. Ahmad (2007). Microstructure and dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramic, *Materials Letters* **61**: 1835-1838
- 1.2 **Julie Juliewatty**, Sabar Derita Hutagalung, Zainal Arifin Ahmad (2005). The Effect of Compaction Pressure on the CCTO Formation and Dielectric Properties via Solid State Technique, Proc. of 6<sup>th</sup> National Seminar on Neutron and X-Ray Scattering, Serpong, Indonesia: 82 – 85
- 1.3 **Julie Juliewatty**, Sabar Derita Hutagalung, Zainal Arifin Ahmad (2005). Different Sintering Time on Formation and Dielectric Properties of CCTO, Proc. of 6<sup>th</sup> National Seminar on Neutron and X-Ray Scattering, Serpong, Indonesia: 79 – 81
- 1.4 **Julie Juliewatty**, Sabar Derita Hutagalung, Fadzil Ain, Zainal Arifin Ahmad Microwave Characteristics of CCTO Dielectric Resonators, *International Conference On Robotics, Vision, Information and Signal Processing* (2005): 931 – 933
- 1.5 Sabar Derita Hutagalung, **Julie Juliewatty Mohamed** (2005). Preparation of CCTO by Modified Mechanical Alloying. 3<sup>rd</sup> International Conference on Material for Advanced Technology, 22
- 1.6 **Julie Juliewatty Mohamed**, Hairol Abdul Rahman, Zainal Arifin Ahmad, The Effect Of CuO Addition In CCTO On The Dielectric Properties And Microstructure 14<sup>th</sup> Scientific Conference & 15<sup>th</sup> Annual General Meeting of the Electron Microscopy Society of Malaysia 2005.
- 1.7 **Julie Juliewatty Mohamed**, Mohd Riduan, Sabar Derita Hutagalung, Zainal Arifin Ahmad, Influence of Calcination Parameters on  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  Formation and its Microstructure, *International Conference on X-Ray and Its Applications (ICXRI 2006)*.
- 1.8 **Julie J. Mohamed**<sup>1</sup>, Sabar D. Hutagalung<sup>1</sup>, Mohd. Fadzil Ain<sup>2</sup>, Karim Deraman<sup>3</sup>, Zainal A. Ahmad The Effect of Sintering Temperature on the Microstructure and Dielectric Properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , 15<sup>th</sup> Scientific Conference & 16<sup>th</sup> Annual General Meeting of the Electron Microscopy Society of Malaysia 2006.

# KAJIAN KESAN MIKROSTRUKTUR YANG BERBEZA TERHADAP SIFAT DIELEKTRIK $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

## ABSTRAK

CCTO merupakan bahan elektroseramik yang mempunyai nilai pemalar dielektrik yang sangat tinggi. Kajian dilakukan bagi mengkaji kesan mikrostruktur yang berbeza ke atas sifat dielektrik CCTO seterusnya mengkaji faktor yang menyumbang kepada nilai pemalar dielektrik yang sangat luar biasa ini. Bahan mentah ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  dan  $\text{CuO}$ ) dilakukan pencirian awal. Campuran serbuk dicampur selama 1 jam, dan dijalankan analisis terma. Campuran dikalsin pada suhu  $700 - 900^\circ\text{C}$  selama 6 – 15 jam. Analisis fasa dengan menggunakan belauan sinar-X dan pemerhatian mikrostruktur melalui mikroskop elektron dilakukan. Sampel disinter pada parameter pensinteran berlainan, iaitu pada suhu rujukan ( $1050^\circ\text{C}$  selama 24 jam), pada suhu  $1050^\circ\text{C}$  selama 1 – 24 jam, pada suhu  $900 - 1050^\circ\text{C}$  selama 12 jam dan akhir sekali, pada suhu  $1040^\circ\text{C}$  selama 3 – 12 jam. Sampel-sampel telah dicirikan kepada analisis fasa, pengukuran ketumpatan (prinsip Archimedes), pemerhatian mikrostruktur dan pencirian dielektrik (Spektroskopi Impedens). Pengkalsinan pada suhu  $900^\circ\text{C}$  selama 12 jam telah menghasilkan fasa tunggal CCTO dengan sifat dielektrik yang baik. Struktur butir berbentuk sfera dan saiz butir meningkat dengan suhu dan tempoh pengkalsinan. Proses pemadatan pada tekanan 300 MPa menghasilkan CCTO yang mempunyai ketumpatan tinggi, tiada kecacatan fizikal serta mempunyai sifat dielektrik yang optimum. Pensinteran pada parameter rujukan ( $1050^\circ\text{C}$  selama 24 jam) menghasilkan fasa tunggal CCTO, butiran besar ( $100\ \mu\text{m}$ ), liang yang jelas kelihatan serta fasa cecair yang memejal dan berkumpul di bahagian sempadan butir (mengandungi unsur Cu dan O). Untuk set pensinteran pada suhu  $1050^\circ\text{C}$  pada tempoh berbeza, pensinteran selama 6 jam menghasilkan sampel paling tumpat dan mempunyai pencirian dielektrik yang paling optimum. Pensinteran pada suhu  $900 - 1050^\circ\text{C}$  selama 12 jam menunjukkan sampel yang disinter pada suhu  $1030^\circ\text{C}$  selama 12 jam mempunyai ketumpatan dan pemalar dielektrik yang paling tinggi. Pensinteran pada suhu  $1040^\circ\text{C}$  selama 3 – 12 jam menghasilkan sampel CCTO yang mempunyai ketumpatan tinggi, iaitu 90 – 95 %, dengan ketumpatan maksimum dicapai pada sampel yang disinter pada suhu  $1040^\circ\text{C}$  selama 10 jam. Dapat diperhatikan bahawa peningkatan suhu pensinteran meningkatkan ketumpatan, tumbesaran butir dan penempatan mikrostruktur, meningkatkan nilai pemalar dielektrik dan faktor kehilangan. Perubahan kandungan  $\text{TiO}_2$  tidak meningkatkan sifat dielektrik tetapi menurunkan nilai faktor kehilangan. Kenaikan suhu ujian memberikan sedikit peningkatan kepada nilai pemalar dielektrik dan menurunkan nilai faktor kehilangan. Dalam kajian ini, parameter pensinteran pada suhu  $1040^\circ\text{C}$  selama 10 jam menghasilkan fasa tunggal CCTO yang mempunyai ketumpatan tinggi, struktur dan saiz butir yang sekata dan sifat dielektrik yang paling optimum (pemalar dielektrik = 33210 dan faktor kehilangan = 0.30). Nilai pemalar dielektrik yang diperolehi dalam kajian ini adalah lebih tinggi berbanding dengan yang pernah dilaporkan kerana CCTO yang dihasilkan mempunyai saiz butiran yang kecil dan seragam, tanpa kehadiran bendasing terutamanya fasa cecair  $\text{CuO}$ .

## A STUDY ON THE EFFECT OF DIFFERENT MICROSTRUCTURE ON DIELECTRIC PROPERTIES OF $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

### ABSTRACT

CCTO is an electroceramic material that has a very high dielectric constant. A research was carried out to study the effect of different microstructure on dielectric properties of CCTO, hence to investigate the factor that contributes to the extraordinary CCTO properties. Raw materials ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  dan  $\text{CuO}$ ) were initially characterized. The powders were mixed for 1 hour, and thermal analysis was done. Mixed powder was calcined at  $700 - 900^\circ\text{C}$  for 6 – 15 hours. Phase analysis via X-Ray diffraction and microstructure observation by electron microscope was carried out. The samples were sintered at different sintering parameters, i.e. reference parameter ( $1050^\circ\text{C}$  for 24 hours), at  $1050^\circ\text{C}$  for 1 – 24 hours, at  $900 - 1050^\circ\text{C}$  for 12 hours and lastly, at  $1040^\circ\text{C}$  for 3 – 12 hours. The samples were characterized for phase identification, density measurement (Archimedes's method), microstructure observation and dielectric characterization (Impedance Spectroscopy). Calcination at  $900^\circ\text{C}$  for 12 hours produced a CCTO single phase with optimum dielectric properties. The grains were spherical, and the grain size increases with the calcination temperature and duration. Compaction at 300 MPa produced CCTO with high density, no physical defects, with possesses optimum dielectric properties. The sample sintered at reference parameter ( $1050^\circ\text{C}$  for 24 hours) produced a CCTO single phase with large grains ( $100\ \mu\text{m}$ ), clearly seen pores, and a solidified liquid assembled at the grain boundaries (containing of Cu and O). For sintering at  $1050^\circ\text{C}$  with different durations, the sample sintered at 6 hours produced the most densified and optimum dielectric properties. Sintering at  $900 - 1050^\circ\text{C}$  for 12 hours shows that the sample sintered at  $1030^\circ\text{C}$  for 12 hours have the highest density and dielectric constant. Sintering at  $1040^\circ\text{C}$  for 3 – 12 hours produces high density samples, i.e. 90 – 95 %, which maximum density obtained for the sample sintered at  $1040^\circ\text{C}$  for 10 hours. It was found that increasing the sintering temperature gave rise in density, grain growth, microstructure densification, dielectric constant and dissipation factor. The modification of  $\text{TiO}_2$  contents did not enhance the dielectric properties, but reduced the dissipation value. The increasing analysis temperature gave a little improvement to the dielectric constants and decreasing the dissipation value. In this research, sintering parameter at  $1040^\circ\text{C}$  for 10 hours produced the CCTO single phase with high density, homogenous grain structure and size, and the most optimum dielectric properties (dielectric constant = 33210 and dissipation factor = 0.30). The dielectric constant obtained from this research are higher than reported before, due to its small and homogenous grain size, without impurities of  $\text{CuO}$  liquid phase.

# BAB 1 PENGENALAN

## 1.1 Pendahuluan

Keperluan penghasilan peranti elektronik yang lebih kecil pada masa sekarang dalam pelbagai bidang memerlukan pencarian bahan baru yang mempunyai pemalar dielektrik tinggi dan sifat elektrik yang stabil pada julat suhu yang lebih luas. Bahan yang mempunyai pemalar dielektrik tinggi amat diperlukan kerana semakin tinggi pemalar dielektrik, lebih banyak cas yang dapat disimpan, maka semakin kecil litar elektronik yang dapat dibina. Sifat elektrik pelbagai sistem oksida  $ACuTi_4O_{12}$  dan  $ACu_3Ti_3FeO_{12}$  ( $A =$  ion logam) telah dikaji (Subramaniam et. al., 2005). Dalam 13 oksida bahan yang diuji,  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  (CCTO) menunjukkan sifat elektrik yang paling istimewa iaitu mempunyai pemalar dielektrik yang sangat tinggi dan stabil pada julat suhu yang luas tanpa berlaku sebarang perubahan fasa atau struktur.

CCTO merupakan sebatian seramik yang terdiri daripada unsur-unsur Ca, Cu, Ti dan O. Bahan ini dikatakan mula ditemui dan dikaji bermula pada tahun 1979 (Jha et. al., 2003). CCTO mula menjadi tumpuan kajian para saintis disebabkan sifatnya yang boleh digunakan untuk aplikasi elektronik. CCTO mempunyai pemalar dielektrik yang paling tinggi yang pernah diukur, iaitu mencapai 80000 bagi kristal tunggal dan 10000 bagi bahan pukal pada suhu bilik. Sifat pemalar dielektrik yang sangat tinggi ini stabil pada julat suhu -173 hingga 327 °C (100 – 600 K). Tambahan pula, tidak seperti bahan-bahan seramik ferroelektrik yang lain, CCTO tidak menunjukkan sebarang perubahan struktur pada julat suhu ini (Fang et. al., 2006a, Subramaniam et. al., 2005,



Homes et. al., 2003, Hassini et. al. 2001). Berdasarkan sifat dielektriknya, CCTO sangat bermanfaat untuk dijadikan bahan asas peranti elektronik seperti kapasitor, peranti memori, peranti gelombang mikro (contohnya sel telefon bimbit). Filem tipis CCTO pula akan lebih memudahkan penghasilan peranti bersaiz kecil. Penghasilan dan kajian mengenai sifat-sifat seramik CCTO penting untuk digunakan sebagai peranti pukal seperti penyalun (*resonator*), pengayun (*oscillator*) gelombang mikro serta filem DC (Litvinchuk et. al., 2003, Almeida et. al, 2003, Almeida et. al, 2002, Subramaniam et. al., 2000). Setakat ini, masih tiada aplikasi pukal CCTO dilaporkan, kebanyakannya masih di peringkat pencirian, memandangkan banyak lagi kajian perlu dilakukan bagi mengenali sifat-sifat sebenar bahan ini.

Bagaimana dan kenapa CCTO mempunyai sifat-sifat luar biasa seperti yang dinyatakan di atas masih menjadi persoalan kepada penyelidik di seluruh dunia. Telah banyak andaian dibuat untuk menerangkan tentang nilai pemalar dielektrik yang tinggi ini, namun punca sebenarnya masih belum diketahui sehingga sekarang. Pelbagai anggapan dengan bukti masing-masing diketengahkan. Antaranya adalah disebabkan oleh terikan pada ikatan Ti-O, dan perubahan kepada keadaan ferroelektrik digagalkan oleh struktur oktahedra condong  $\text{TiO}_6$  yang menampung koordinasi satah segiempat  $\text{Cu}^{2+}$  (Subramaniam et. al., 2005). Selain itu, mereka berpendapat yang pemalar dielektrik pada CCTO adalah bersifat ekstrinsik. Ada juga penyelidik menyatakan pemalar dielektrik CCTO tidak berkait dengan fonon tetapi lebih kepada pergerakan santai (relaxational) jenis Debye (Hassini et. al., 2001,). Namun, ramai yang berpendapat bahawa pemalar dielektrik berhubung kait

dengan lapisan dalaman kapasitor, bukan disebabkan oleh kejadian intrinsik struktur kristal. Mereka menyatakan tentang butiran yang bersifat semikonduktor dan sempadan butir yang bersifat penebat (Lunkeheimer et. al., 2004, Homes et. al., 2003, Sinclair et. al., 2002).

Selain pertikaian mengenai punca kepada sifat dielektrik yang sangat tinggi, penyelidikan sebelum ini turut berbahas mengenai variasi nilai pemalar dielektrik yang diukur. Pemalar dielektrik bernilai daripada 478 – 300000 telah diukur melalui teknik penghasilan yang berbeza. Kajian terawal dilakukan oleh Subramaniam et. al., (2005) dan Ramirez et. al., (2000) melalui kaedah pencampuran lazim, memberikan nilai pemalar dielektrik sebanyak 10000 – 20000. Penyelidik lain yang turut menggunakan kaedah sama melaporkan pemalar dielektrik bernilai 478, 2400 dan 18700 (Jha et. al., 2003, Sinclair et. al., 2002). Cann et. al., (2003) pula melaporkan nilai 7600, melalui penggunaan mesin pengisar getar. Teknik filem tipis juga dilakukan melalui *pulse laser ablation* dan pemalar dielektrik yang diukur adalah 1500 – 10000 (Chen et. al., 2006, Lin et. al., 2002). Nilai pemalar dielektrik bagi kristal tunggal CCTO adalah 80000 (Ramirez et. al., 2000). Bender dan Pan, (2005) berpendapat sifat dielektrik CCTO sangat sensitif kepada pemrosesannya.

Pelbagai teknik pemrosesan telah dilaporkan untuk menghasilkan CCTO. Dalam kajian terdahulu, kebanyakan para penyelidik telah menggunakan teknik keadaan pepejal untuk mensintesis bahan seramik CCTO (Prakash et. al., 2006, Wu et. al., 2005, Yang et. al., 2005, Capsoni et. al., 2004, Ramirez et. al., 2000). Nanokristal CCTO turut dihasilkan melalui proses

pengalioan mekanikal (Almeida et. al., 2002). Hanya beberapa kaedah daripada larutan kimia dijalankan untuk menghasilkan CCTO (Fritsh et. al., 2006, Brize et. al., 2006, Jha et. el., 2003, Hassini et. al., 2001). Jha et. al., (2003) melaporkan dalam kajiannya bahawa saiz butir yang diperolehi didapati lebih kecil daripada yang dihasilkan melalui teknik keadaan pepejal, tetapi nilai pemalar dielektrik pula adalah lebih rendah. Teknik *pulse laser deposition* digunakan bagi menghasilkan filem tipis CCTO (Fang et. al., 2006a, Kafadaryan et. al., 2004, Tselev et. al., 2004, Litvinchuk et. al., 2003, Lin et. al., 2002).

Sebelum ini, Subramaniam et. al., (2005) pernah mencadangkan salah satu punca yang mungkin menyumbang kepada pemalar dielektrik yang tinggi adalah disebabkan oleh pengaruh mikrostruktur. Calvert et. al., (2006) turut menyatakan yang walaupun telah banyak kajian dibuat, namun masih tiada maklumat yang berasaskan mikroskopi untuk menghubungkaitkan dengan sifat elektrik yang dimiliki oleh CCTO. Untuk menguji dan mengkaji kesahihan pendapat ini, kajian telah dijalankan dengan tujuan utama untuk mengkaji hubungan antara mikrostruktur terhadap pemalar dielektrik. Teknik penghasilan sampel adalah melalui kaedah keadaan pepejal. Namun, kajian terdahulu tidak menetapkan satu parameter pemprosesan, terdapat pelbagai tempoh serta suhu yang digunakan bagi proses pengkalsinan dan pensinteran. Maka, parameter rujukan telah dipilih iaitu pengkalsinan pada 900 °C selama 12 jam dan pensinteran pada 1050 °C selama 24 jam (Almeida et. al., 2002). Pemerhatian mikrostruktur menunjukkan pencirian mikrostruktur yang tidak jelas, iaitu hanya kelihatan butir-butir yang mencair serta tumbesaran yang luar biasa. Oleh itu, kajian ini turut difokuskan kepada pencarian satu parameter

pemrosesan baru yang bakal menghasilkan mikrostruktur yang dikehendaki. Ini kerana perubahan kepada parameter proses, terutamanya pensinteran dapat menghasilkan mikrostruktur yang pelbagai, sekaligus mempengaruhi sifat dielektrik.

Keseluruhannya, kajian ini lebih fokus kepada pemerhatian mikrostruktur yang dijangkakan memberi kesan terhadap sifat pemalar dielektrik gergasi yang dimiliki oleh CCTO. Selain itu, kebanyakan penyelidik sebelum ini melaporkan CCTO yang dikaji adalah berfasa tunggal. Hanya Subramaniam et. al., (2005) menyatakan tentang kewujudan fasa kedua CuO.

## **1.2 Objektif Penyelidikan**

- (i) Menghasilkan bahan fasa tunggal CCTO yang mempunyai pemalar dielektrik yang tinggi melalui kaedah keadaan pepejal.
- (ii) Mencirikan suhu dan tempoh pensinteran yang paling optimum bagi menghasilkan CCTO yang mempunyai butiran mikrostruktur yang jelas dan sifat dielektrik yang baik.
- (iii) Mengenal pasti kesan pengkalsinan dan pensinteran yang berbeza ke atas mikrostruktur sekaligus ke atas sifat dielektrik CCTO.
- (iv) Mengenal pasti kesan pengubahsuaian kandungan TiO<sub>2</sub> terhadap sifat dielektrik CCTO.

## **1.3 Pendekatan Projek**

CCTO mempunyai nilai pemalar dielektrik yang sangat tinggi, dan penyebab kepada sifat ini masih menjadi persoalan di kalangan para penyelidik.

Salah satu sumber penyelidikan (Subramanian et. al., 2005) mencadangkan kelakuan ini adalah disebabkan pengaruh mikrostruktur. Oleh itu, dalam kajian ini, kesan mikrostruktur yang berbeza pada CCTO terhadap nilai pemalar dielektrik diperhatikan. Untuk mendapatkan kepelbagaian mikrostruktur, parameter pemrosesan terutamanya proses pensinteran diubah.

Keseluruhan perjalanan ujikaji dirujuk kepada carta alir Rajah 1.1. Untuk kajian awal, pencirian bahan mentah  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  dan  $\text{TiO}_2$  dilakukan. Campuran bahan mentah dikisar selama 1 jam, seterusnya analisis terma (TG dan DTA) dilakukan ke atas campuran tersebut.

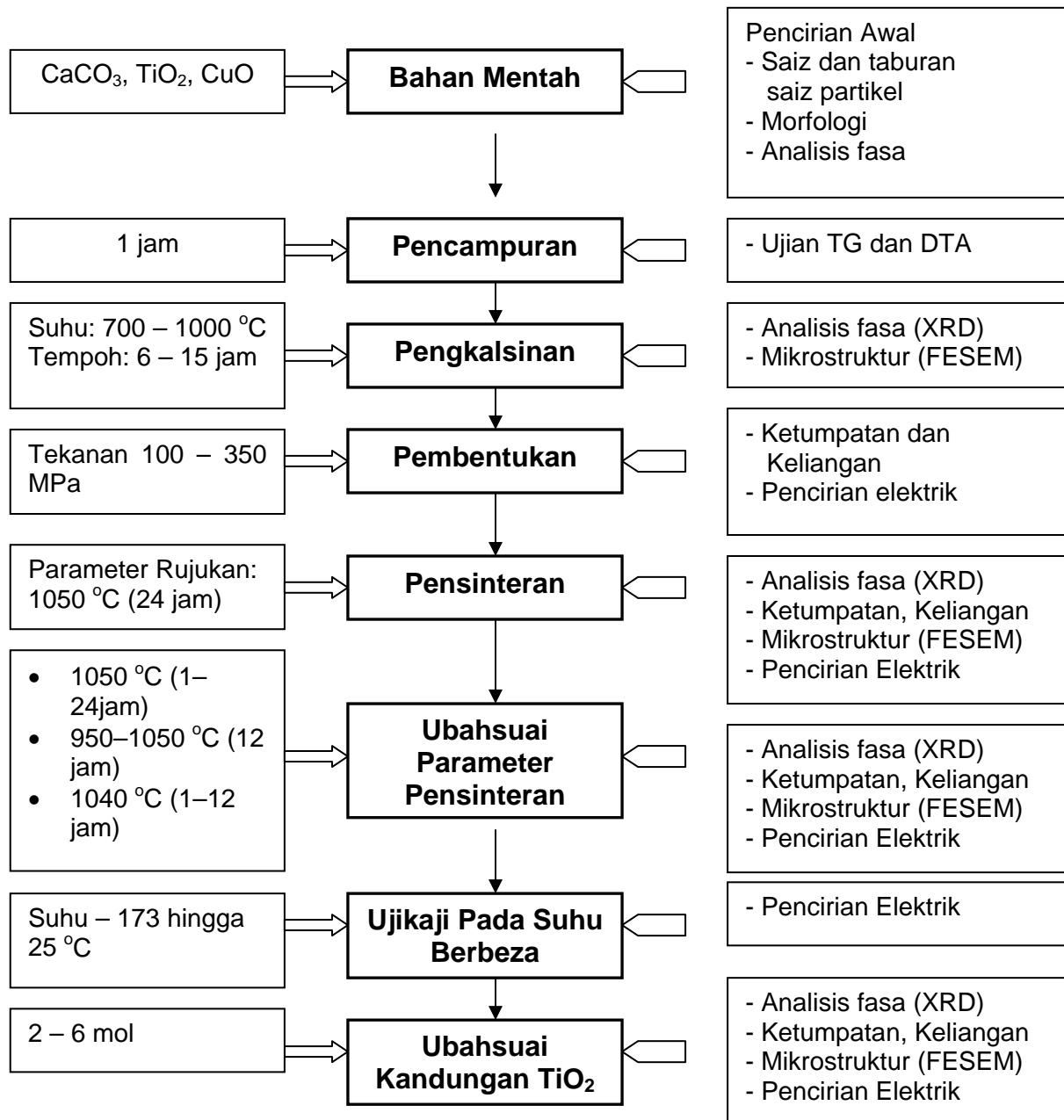
Berdasarkan analisis terma, parameter pengkalsinan dipilih iaitu pada suhu  $700 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$  dengan tempoh  $6 - 15$  jam bagi membentuk sebatian fasa tunggal CCTO. Serbuk yang dikalsin dilakukan analisis fasa dan pemerhatian mikrostruktur. Dalam proses pembentukan, tekanan pepadatan yang berbeza ( $100 - 350\text{ MPa}$ ) dikenakan bagi memilih parameter tekanan yang paling optimum untuk menghasilkan jasad anum CCTO yang tumpat dan boleh memberikan sifat yang dikendaki selepas pensinteran.

Untuk proses pensinteran, kajian dimulakan dengan mensinter sampel CCTO pada suhu rujukan (Almeida et. al., 2002) iaitu pada suhu  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  selama 24 jam. Seterusnya, tempoh pensinteran diubah kepada  $1 - 24$  jam. Peringkat selanjutnya, sampel disinter pada suhu  $950 - 1050\text{ }^\circ\text{C}$  selama 12 jam, dan akhirnya, parameter pensinteran diubah kepada suhu  $1040\text{ }^\circ\text{C}$  dengan tempoh  $3 - 12$  jam. Kesemua sampel yang disinter dilakukan analisis fasa,

pengukuran ketumpatan dan keliangan, pemerhatian mikrostruktur serta pencirian elektrik. Kajian pencirian elektrik pada suhu – 173 °C hingga 27 °C difokuskan kepada sampel yang disinter pada suhu 1040 °C dengan tempoh 8, 10 dan 12 jam.

Akhir sekali, kandungan TiO<sub>2</sub> dalam stoikiometri CCTO diubah (2 – 6 mol). Ini bagi mengkaji kesan kandungan TiO<sub>2</sub> ke atas sifat hasilan CCTO. Sampel turut dilakukan analisis fasa, pengukuran ketumpatan dan keliangan, pemerhatian mikrostruktur serta pencirian elektrik.

## CARTA ALIR UJIKAJI



Rajah 1.1: Carta alir keseluruhan ujikaji bermula daripada pencirian bahan mentah, penghasilan sampel sehingga kepada ujian yang dijalankan.

## **BAB 2 KAJIAN PERSURATAN**

### **2.1 Pendahuluan**

Bab ini mengandungi maklumat dan teori yang berkaitan dengan penyelidikan yang dijalankan. Antaranya adalah pengenalan kepada elektroseramik, latar belakang CCTO, pemprosesan yang digunakan dan pencirian bahan.

### **2.2 Sifat Elektrik Dalam Seramik**

Seramik adalah kumpulan bahan yang banyak digunakan sebagai penebat elektrik. Dalam kebanyakan keadaan, seramik adalah penebat elektrik, namun bahan seramik juga boleh mengalirkan elektrik. Bahan seramik adalah pengalir elektrik yang lemah kerana elektron dalam atomnya dikongsi dalam ikatan kovalen atau ionik yang kuat. Logam merupakan pengalir yang baik disebabkan oleh elektron valensnya tidak terikat, tetapi bergerak bebas dalam jasad bahan.

Sesetengah jenis bahan seramik merupakan pengalir elektrik, dan dalam masa yang sama mempunyai kerintangan yang tinggi, contohnya grafit. Namun kedua-dua sifat ini ada kebaikannya. Contohnya penggunaan silikon karbida sebagai elemen pemanas di dalam relau. Silikon karbida mengalirkan arus, dan sifat kerintangannya yang tinggi menjadikan bahan ini sebagai elemen pemanas yang baik. Sesetengah seramik bersifat semikonduktor, iaitu boleh bertindak sebagai pengalir atau bukan pengalir, bergantung kepada arus yang dikenakan.



Kebanyakan bahan boleh menjadi pengalir jika punca arus mencukupi untuk mengubah sesuatu bahan daripada sifat penebat kepada pengalir. Ini dinamakan kekuatan dielektrik. Kekuatan dielektrik merupakan ukuran di mana arus akan memusnahkan sifat penebat dan menjadikannya sebagai pengalir. Seramik mempunyai kekuatan dielektrik yang rendah, tidak seperti plastik. Ini kerana penyerapan kelembapan, kemas permukaan, bendasing dan banyak lagi faktor lain yang boleh mengurangkan kekuatan dielektrik seramik, sekaligus menjadikan seramik sebagai penebat yang lemah berbanding dengan barangan plastik.

Pemalar dielektrik, atau juga dikenali sebagai ketelusan (*permittivity*) dan kapasitan, adalah ukuran kapasiti bahan penebat untuk menyimpan tenaga elektrik. Secara umumnya, pengukuran pemalar dielektrik dilakukan dengan membina kapasitor daripada bahan yang ingin diukur dan membandingkannya dengan kapasitor yang dibina dengan keadaan vakum di antara dua plat pengalir.

Faktor kehilangan adalah nisbah antara bahagian tenaga elektrik yang tidak boleh pulih (*irrecoverable*) dan boleh pulih apabila medan elektrik dikenakan. Bahan seramik yang digunakan sebagai bahan penebat dalam arus ulang-alik akan menghasilkan faktor kehilangan yang rendah. Tenaga dalam bentuk tidak boleh pulih dibebaskan dalam bentuk haba. Jika sesuatu bahan itu mempunyai faktor kehilangan yang tinggi, banyak haba akan dibebaskan semasa penggunaan, dan ini tidak baik untuk dijadikan sebagai penebat. Nilai

faktor kehilangan dalam seramik banyak dipengaruhi oleh suhu, bendasing, keliangan dan frekuensi. Contoh bahan penebat yang mampu mengekalkan faktor kehilangan pada pelbagai frekuensi adalah polietilena, polisterina dan silika terlakur.

Untuk menggunakan seramik dalam aplikasi elektrik, adalah perlu untuk mengkaji sifat-sifat ini apabila digunakan pada suhu dan persekitaran yang berbeza. Umumnya, seramik adalah penebat yang baik untuk kegunaan pada suhu melebihi 150 °C.

### **2.3 Bahan Dielektrik**

Bahan dielektrik merupakan bahan yang sifat asalnya tidak mengalirkan elektrik tetapi mempunyai kebolehan untuk menyimpan cas (Raju, 2003). Bahan dielektrik juga ditakrifkan sebagai suatu penebat elektrik dan dihasilkan untuk mempamerkan struktur dwikutub elektrik, iaitu terdapat suatu pengasingan entiti bercas positif dan negatif secara elektrik pada suatu paras molekul atau atom. Kesan interaksi dwikutub dengan medan elektrik membolehkan bahan dielektrik digunakan dalam komponen elektronik seperti kapasitor (Callister, 1996).

Seramik dielektrik kebiasaannya digunakan untuk meningkatkan sifat kapasitan di dalam sebuah kapasitor, yang mana dapat menyimpan cas elektrik. Bahan-bahan dielektrik akan mengalami pengutuban elektrik apabila medan elektrik dikenakan ke atasnya. Percubaan menghadkan luas permukaan, dijangka akan meningkatkan kapasitan iaitu dengan mengurangkan ketebalan

lapisan atau dengan menggunakan bahan yang mempunyai sifat pemalar dielektrik yang lebih tinggi.

Bahan dielektrik yang baik umumnya adalah penebat. Dengan erti kata lain, bahan dielektrik yang digunakan dalam penghasilan kapasitor, perlu mempunyai dua keperluan atau sifat ketelapannya (*permittivity*) hendaklah :

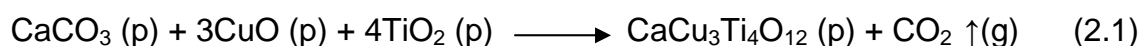
- a) tinggi pada keadaan suhu bilik
- b) berada di dalam keadaan stabil pada julat suhu yang besar (Brook et. al., 1991)

Sifat dielektrik bahan seramik terhasil melalui atau dihasilkan untuk memberikan struktur kekutuban elektrik menyebabkan bilangan elektron bebas yang mengalir melaluinya adalah rendah di bawah kenaaan medan elektrik berbanding bahan konduktor. Apabila aliran arus antara kutub cas elektrik yang berlawanan adalah rendah sementara garisan elektrostatik fluks tidak terganggu, medan elektrostatik dapat menyimpan tenaga. Bahan dielektrik mempunyai cas elektrostatik dan akan mengalami pengutuban elektrik apabila suatu medan elektrik dikenakan ke atasnya. Pengutuban ini akan menjadikan bahan dielektrik bersifat seperti kapasitor. Oleh kerana bahan dielektrik dihasilkan untuk memberikan struktur kekutuban elektrik, maka bilangan elektron bebas yang mengalir adalah rendah di bawah kenaaan medan elektrik berbanding bahan konduktor.

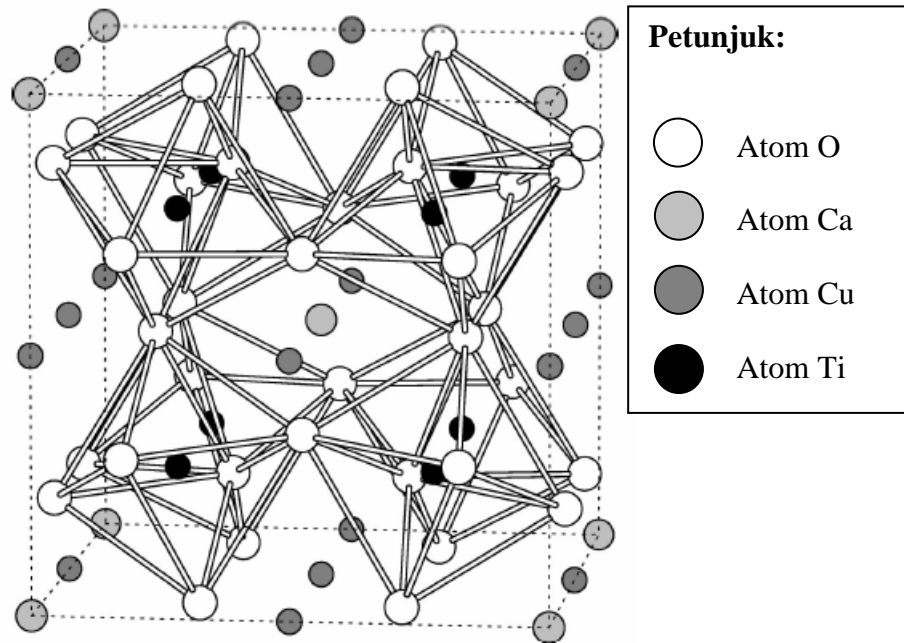
Bahan berstrukturkan perovskit yang diubahsuai seperti BaTiO<sub>3</sub> dan yang terbaru adalah CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>(CCTO) mempunyai sifat dielektrik. Nilai pengutuban elektrik yang tinggi yang kebiasaannya terhasil pada bahan perovskit, mengukuhkan lagi bahawa bahan ini mempunyai ketelapan relatif atau pemalar dielektrik relatif yang tinggi. Kajian terbaru menemui, perovskit dapat menghasilkan pemalar dielektrik ( $\epsilon_0$ ) setinggi  $30 \times 10^3$  (Kingon & Davis, 1991). CCTO merupakan antara bahan dielektrik yang semakin mendapat perhatian para penyelidik di seluruh dunia memandangkan sifat-sifatnya yang agak istimewa.

## 2.4 Sebatian CCTO

CCTO adalah sebatian elektroseramik yang terbentuk daripada tindakbalas 3 jenis bahan iaitu CaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> dan CuO mengikut nisbah stoikiometri. (Jha et al., 2003, Zhang & Tang, 2004 dan Lunkenheimer et al., 2004). Tindakbalas yang terhasil adalah seperti persamaan (2.1) :



CCTO yang pertama telah disintesiskan oleh Bochu dan rakan-rakan (Brizé et al., 2006). Struktur kristal bagi CCTO adalah kubik berpusat jasad dengan empat struktur perovskit ATiO<sub>3</sub> (A sama ada Ca atau Cu) (He et al., 2002). Rajah 2.1 menunjukkan struktur atom bagi CCTO.



Rajah 2.1: Struktur sel unit CCTO (He et al., 2002).

Rajah 2.1 menunjukkan struktur atom bagi CCTO. Sel unitnya adalah kubik berpusat jasad dalam kumpulan ruang  $Im\bar{3}$  yang mengandungi dua formula unit. Atom Ti berada pada pusat oktahedra  $TiO_6$  (sudut condong  $141^\circ$ ) dengan Cu terikat pada oksigen dan atom Ca pada pepenjur dan pusat sel unit (Homes et al., 2003). Struktur kubik bahan CCTO berhubungkait dengan perovskit ( $CaTiO_3$ ), dengan struktur oktahedra  $TiO_6$  condong untuk menghasilkan persekitaran satah segi empat untuk  $Cu^{2+}$  (Subramaniam et al., 2005).

CCTO telah menarik minat ramai penyelidik kerana sifat pemalar dielektriknya yang sangat tinggi, iaitu  $\epsilon \sim 10^4$  pada frekuensi yang rendah dan tetap dalam keadaan stabil di antara suhu  $-173$  hingga  $327^\circ C$  (Brizé et al., 2006). Disebabkan sifat istimewa ini, banyak kajian dibuat agar aplikasi dan

pengoptimuman sifat-sifatnya dapat ditingkatkan. Pada suhu bilik, pemalar dielektrik untuk CCTO yang diukur pada frekuensi 1 kHz adalah 12000 (Bender & Pan, 2005). Kebiasaannya, pemalar dielektrik yang tinggi diperolehi pada bahan ferroelektrik.

Kebanyakan kajian mengenai CCTO dijalankan ke atas bahan seramik kristal tunggal bagi mengenal pasti mekanisma yang menjadikan CCTO bersifat luar biasa (Litvinchuk et al., 2003). Apabila suhu persekitaran berubah kepada lebih rendah daripada  $-173\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pemalar dielektrik jatuh secara mendadak serendah 100 (Ramirez et al., 2000). Ini disebabkan oleh terjadinya perubahan struktur fasa, yang akan menyebabkan perubahan sifat dielektrik yang dimiliki. Namun, perubahan ini tidak berlaku pada CCTO dalam julat suhu tertentu  $-173$  hingga  $327\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Homes et al., 2003).

Telah banyak andaian dibuat untuk menerangkan tentang nilai pemalar dielektrik yang tinggi pada CCTO, namun sehingga sekarang, punca sebenarnya masih belum diketahui. Antaranya adalah kebolehkutuban dan peningkatan pemalar dielektrik kerana terikan pada ikatan Ti-O, mikrostruktur dan nisbah Cu/Ca (Subramaniam et. al., 2005). Cohen et. al., 2003 mencadangkan pemalar dielektrik yang sangat tinggi yang diperhatikan dalam kristal tunggal CCTO adalah disebabkan oleh ketakhomogenan ruang respon dielektrik tempatan, seperti kembar, susunan Ca dan sempadan antifasa. Hassini et. al., 2001 menyatakan pemalar dielektrik yang tinggi tidak berkaitan dengan fonon tetapi lebih kepada pergerakan santai jenis Debye. Sinclair et. al., 2002 pula dengan berpandukan kajian spektroskopi impedan, menyatakan

yang pemalar dielektrik yang tinggi adalah berhubung dengan kapasitans lapisan halangan dalaman (*internal barrier layer capacitance*). Pelbagai tanggapan dan bukti yang menyokong penyelidikan masing-masing telah dikemukakan. Kajian ini turut mengetengahkan pendapat bahawa mikrostruktur turut dapat mempengaruhi sifat dielektrik luar biasa yang dimiliki oleh CCTO.

## **2.5 Mikrostruktur CCTO**

Mikrostruktur merupakan antara faktor penting yang menentukan sifat dielektrik seramik polikristal CCTO (Kim et. al., 2007). Kajian persuratan pada awal 2000 sehingga 2005 banyak tertumpu kepada pencirian stuktur atom dan sifat dielektrik CCTO. Kebanyakan teknik penyediaan CCTO pada masa tersebut adalah melalui kaedah tindak balas pepejal. Dari segi mikrostruktur, Ramirez et. al, 2000 ada mencadangkan tentang kewujudan bendasing CuO dalam CCTO yang dihasilkan, namun tiada pemerhatian mikrostruktur dilaporkan. Jha et. al., 2003 telah memperkenalkan teknik penghasilan CCTO melalui kaedah sol-gel, dan mereka telah melampirkan mikrostruktur butiran yang terhasil melalui teknik tersebut. Butiran CCTO yang dilaporkan adalah berbentuk sfera dengan saiz 2 – 4  $\mu\text{m}$ .

Seterusnya, Fang et. al., 2004 melaporkan tentang mikrostruktur filem tipis CCTO di atas substrat Platinum, Titanium, silica dan Silikon yang dihasilkan melalui teknik PLD (*pulse laser deposition*). Butiran yang diperolehi adalah berbentuk bersegi dengan saiz > 1  $\mu\text{m}$ , dan bentuk butiran ini adalah berlainan dengan apa yang dilaporkan oleh Jha et. al., 2003. Kumpulan penyelidik Fang meneruskan lagi kajian pembentukan filem tipis di atas substrat

berlapis, dan hasil mikrostruktur yang diperolehi adalah sama dengan kajian mereka terdahulu (Fang et. al., 2006). Manik dan Pradhan, 2006 menjalankan kajian mengenai pencirian mikrostruktur CCTO yang dihasilkan melalui kaedah *Rietveld*. Namun mikrostruktur yang dikaji adalah dari segi struktur atom, bukannya secara mikroskopik.

Bermula tahun 2006, kebanyakan para penyelidik telah mula memberi perhatian kepada pemerhatian mikrostruktur CCTO. Brize et. al., 2006 melakukan kajian kesan saiz butir terhadap sifat dielektrik CCTO. Saiz butiran berbeza dihasilkan melalui ubahsuai parameter suhu dan tempoh pengkalsinan. Dalam kajian tersebut, didapati peningkatan suhu pengkalsinan mengurangkan saiz butiran. Butiran CCTO yang dihasilkan mempunyai bentuk bersegi, dengan saiz 1 – 5  $\mu\text{m}$ , dan pemerhatian ini adalah sama dengan yang diperolehi oleh kumpulan penyelidik Fang (Fang et. al., 2006, Fang et. al., 2006).

Shao et. al., 2007 telah mengkaji kesan kandungan Cu dalam stoikiometri CCTO terhadap sifat dielektrik dan elektrik bahan tersebut. Pemerhatian mikrostruktur yang dilaporkan menunjukkan yang kandungan Cu kurang daripada nisbah stoikiometri menghasilkan butiran bersaiz kecil yang seragam. Manakala, pada keadaan stoikiometri dan Cu berlebihan, perubahan yang sangat ketara berlaku iaitu butiran mengalami tumbesaran secara mendadak dan taburan saiznya tidak sekata. Kesan pengubahsuaian kandungan Cu terhadap mikrostruktur dan sifat dielektrik CCTO turut dikaji oleh Kim et. al., 2007. Mereka turut melaporkan pemerhatian mikrostruktur yang sama. Didapati pembesaran lebih 5 kali ganda berlaku kepada sampel yang



mengandungi lebih Cu (bersaiz 30 – 50  $\mu\text{m}$ ), jika dibandingkan dengan sampel yang mengandungi kurang Cu (bersaiz 4 – 5  $\mu\text{m}$ ). Di samping butiran besar, terdapat juga butiran-butiran kecil bersaiz 4 – 5  $\mu\text{m}$ , dan ini menjadikan taburan saiz yang tidak seragam bagi CCTO yang mengandungi lebih Cu.

Tumbesaran butir yang tidak normal boleh mempengaruhi sifat dielektrik hasil CCTO. Oleh sebab itu, pengawalan terhadap fenomena ini penting bagi mendapatkan pemalar dielektrik yang tinggi. Kim et. al., 2007 berpendapat yang kehadiran fasa cecair CuO di celah butiran dan struktur antara muka butiran CCTO memainkan peranan dalam tumbesaran tidak normal. Selain itu, Liu et. al., 2007 yang menyediakan CCTO melalui proses sol-gel, dan pensinteran dilakukan pada suhu 1060°C selama 48 jam, melaporkan yang butiran yang terhasil adalah sangat besar (>100  $\mu\text{m}$ ). Terdapat juga kumpulan butiran bersaiz lebih kecil, serta wujudnya fasa CuO di kawasan sempadan butiran. Kehadiran liang-liang juga diperhatikan, mungkin diakibatkan oleh tumbesaran butir yang tidak normal dan pergerakan pantas sempadan butir semasa proses pensinteran. Suhu pensinteran yang digunakan adalah agak tinggi, dan ini mungkin menjadi punca kehadiran fasa CuO, yang boleh menyebabkan saiz butir meningkat secara mendadak.

Bagi mendapatkan CCTO yang mempunyai pencirian dielektrik yang baik, pengawalan terhadap mikrostruktur butiran perlu dilakukan. Butiran CCTO seharusnya mempunyai saiz yang kecil dan seragam, serta tiada kehadiran fasa cecair CuO, sekaligus mengelakkan berlakunya tumbesaran butir yang tidak normal. Bagi stoikiometri CCTO, pengawalan yang perlu dilakukan adalah

melalui penghasilan CCTO pada parameter suhu dan tempoh pensinteran yang paling sesuai. Dengan itu, dalam kajian ini, kesan mikrostruktur butiran yang terhasil daripada suhu dan tempoh pensinteran yang berbeza dikaji terhadap sifat dielektrik CCTO. Mikrostruktur yang berbeza telah dihasilkan melalui ubahsuai pada parameter pensinteran semasa penghasilan CCTO. Bahan seramik CCTO dalam kajian ini disediakan melalui tindak balas keadaan pepejal.

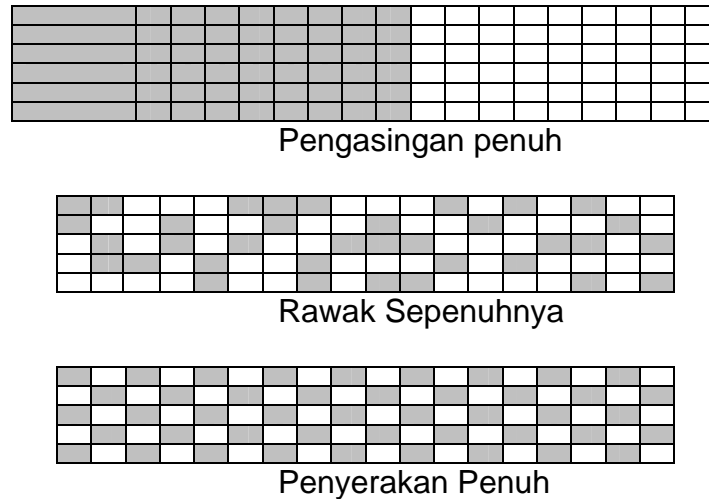
## **2.6 Tindak Balas Keadaan Pepejal**

Kaedah tindak balas keadaan pepejal adalah suatu tindak balas penguraian kimia yang mana bahan pepejal dipanaskan untuk menghasilkan bahan baru dan boleh juga mengeluarkan gas. Tindak balas ini adalah endotermik dan biasa digunakan dalam penghasilan bahan beroksida daripada karbonat dan hidroksida (Halloran, 1991). Tindak balas keadaan pepejal memainkan peranan yang penting dalam pensinteran komponen seramik seperti CCTO.

### **2.6.1 Pencampuran**

Proses pencampuran melibatkan proses serakan dan agihan bahan yang mempunyai sifat kimia dan fizikal yang berlainan. Proses ini adalah proses yang digunakan untuk memperbaiki keseragaman campuran. Apabila dua komponen digabungkan, suatu penyusunan tak tercampur akan wujud dan proses percampuran akan menghasilkan suatu campuran rawak. Walau bagaimanapun, campuran rawak mempunyai darjah pengasingan yang lebih tinggi berbanding

dengan campuran yang diserak penuh, seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 2.2.



Rajah 2.2: Penyusunan partikel dalam campuran dua dimensi.

Pencampuran boleh berlaku disebabkan oleh mekanisma perolakan, ricihan dan resapan. Perolakan memindahkan komponen dari satu kawasan ke kawasan yang lain. Ricihan pula meningkatkan kawasan sentuhan komponen dengan mengubah bentuknya. Resapan akan menukarkan molekul dan partikel secara rawak antara kawasan berdekatan campuran tersebut.

Antara teknik yang biasa digunakan dalam proses pencampuran adalah pengisaran bebola menggunakan mesin pencampuran, seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 2.3. Kaedah ini senang digunakan dan boleh diaplikasi kepada pelbagai jenis serbuk. Pengisaran bertujuan untuk menghasilkan suatu pencampuran yang homogen sebelum tindak balas keadaan pepejal dilakukan agar pengagihan yang betul dapat dicapai. Pencampuran sedemikian pada tahap fizikal akan menyebabkan bilangan titik sentuhan antara bahan tindak balas meningkat. Tindak balas dalam larutan pepejal berlaku pada titik

sentuhan antara partikel. Oleh itu, kadar tindak balas adalah dikawal oleh bilangan titik sentuhan antara partikel yang terhasil semasa pengisaran. Jika kadar peresapan dalam pepejal adalah perlahan, tindak balas kimia mungkin akan terhenti walaupun terdapat kawasan sentuhan antara partikel. Proses pengisaran boleh dilakukan samada dalam keadaan kering ataupun basah.



Rajah 2.3: Mesin pencampuran yang digunakan.

Penggumpalan partikel boleh dikurangkan dengan menggunakan cecair pengisaran dalam keadaan basah. Untuk pengisaran ini, suatu bahantara cecair yang biasa digunakan ialah etanol kerana cecair ini mempunyai kadar penyejatan yang tinggi berbanding air suling. Walau bagaimanapun, air lebih banyak digunakan sebagai cecair bahantara disebabkan oleh kekurangan kesannya terhadap persekitaran. Pengisaran basah juga mempunyai beberapa kelebihan seperti pengurangan penggunaan serbuk, kehomogenan yang baik dan saiz partikel yang lebih kecil berbanding dengan pengisaran kering.

Dalam kajian ini, pengisaran kering dipilih kerana keupayaannya menghapuskan masalah pengeringan serbuk, iaitu tiada tindak balas antara

serbuk dengan cecair, kehausan media pengisar yang rendah, boleh dimulakan atau ditamatkan pada bila-bila masa serta lebih senang dioptimumkan berbanding dengan pengisaran basah.

Jenis dan saiz medium juga memainkan peranan yang penting dalam menentukan keberkesanan campuran dan pengurangan saiz. Medium yang berlainan jenis dan saiz akan mempengaruhi kadar penyerakan saiz produk (Malghan, 1991). Jumlah bendasing pula akan turut meningkat dengan tempoh pengisaran disebabkan oleh kehausan partikel yang pecah daripada medium yang digunakan. Bebola zirkonia adalah medium yang paling biasa digunakan dalam beberapa kajian bahan seramik. Ini disebabkan oleh kekerasannya yang tinggi dan kadar kehausannya yang rendah (Jeon et al., 2001).

Kelajuan pengisaran akan menentukan input tenaga yang diberikan dalam pengisaran dan seterusnya akan mempengaruhi tindak balas yang berlaku. Input tenaga meningkat dengan peningkatan kelajuan pengisaran, tetapi ini juga bergantung kepada rekabentuk pengisar kerana terdapat batasan kelajuan yang boleh diaplikasi. Contohnya, dalam pengisaran bebola konvensional, peningkatan kelajuan putaran akan meningkatkan kelajuan pergerakan medium pengisar. Pada suatu tahap melebihi kelajuan putaran kritikal, media pengisar akan melekat pada dinding bekas pengisar dan tidak jatuh untuk mengenakan daya impak terhadap partikel. Oleh itu, kelajuan putaran maksimum perlulah kurang daripada kelajuan putaran kritikal supaya media pengisar dapat jatuh dari ketinggian maksimum untuk menghasilkan tenaga perlanggaran yang diperlukan.

Batasan terhadap kelajuan maksimum adalah suhu kerana suhu meningkat dengan peningkatan kelajuan putaran. Peningkatan suhu ini adalah suatu kelebihan dalam sesetengah kes kerana penyerapan adalah perlu bagi menghasilkan serbuk yang berkehomogenan tinggi. Dalam sesetengah kes, peningkatan suhu boleh menjadi suatu kelemahan kerana suhu tinggi akan meningkatkan kadar proses transformasi dan mengakibatkan penguraian bahan dalam larutan pepejal lampau tepu atau fasa metastabil yang lain yang terbentuk semasa pengisaran (Kaloshkin et al., 1997).

Satu lagi parameter yang mampu mempengaruhi keputusan kajian adalah tempoh putaran. Pemilihan tempoh putaran banyak bergantung kepada jenis pengisar yang digunakan, keamatan pengisaran, nisbah bebola kepada serbuk dan suhu pengisaran. Kombinasi parameter dan sistem serbuk yang berlainan memerlukan tempoh pengisaran yang berlainan. Walau bagaimanapun, perlu disedari bahawa tahap pencemaran bendasing akan meningkat dan sesetengah fasa yang tidak dikehendaki boleh terbentuk jika tempoh pengisaran adalah terlalu lama (Suryanarayana, 1995). Oleh itu, pemilihan tempoh pengisaran adalah sangat penting supaya serbuk dikisar hanya untuk tempoh yang diperlukan.

### **2.6.2 Pengkalsinan**

Proses pengkalsinan dalam penghasilan bahan seramik dan kaca boleh ditakrifkan sebagai tindak balas endotermik iaitu suatu oksigaram (*oxysalt*) seperti karbonat atau hidroksida, mengurai dengan meninggalkan suatu oksida sebagai hasilan yang dikehendaki dan membebaskan gas (Halloran, 1991).

Pengkalsinan ialah suatu teknik pembakaran yang sesuai untuk menghasilkan serbuk seramik boleh sinter. Keadaan pengkalsinan adalah faktor penting yang mengawal pengecutan semasa pensinteran berlaku. Luas permukaan dan saiz partikel adalah parameter-parameter yang dipengaruhi oleh suhu pengkalsinan.

Pembakaran pada suhu di atas sedikit daripada suhu penguraian menghasilkan serbuk yang sangat halus dan luas permukaan yang agak tinggi. Walau bagaimanapun, pembakaran pada suhu yang agak tinggi daripada suhu penguraian menghasilkan serbuk yang sangat kasar dan luas permukaan rendah (dengan membentuk gumpalan – gumpalan yang keras dan kasar dan saiz partikel besar (Fritsch et. al., 2006). Fasa terakhir yang diperlukan tidak terbentuk sepenuhnya tetapi baki kecerunan kimia akan membantu proses pensinteran. Keperluan utama yang sepatutnya dicapai di dalam pengkalsinan adalah memperolehi hasilan yang sangat konsisten.

Dalam sintesis CCTO, pengkalsinan adalah sangat penting untuk membenarkan campuran  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  dan  $\text{CuO}$  bertindak balas membentuk CCTO sebelum disinter. Seperti yang dilaporkan, suhu pengkalsinan bagi CCTO dengan menggunakan  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  dan  $\text{CuO}$  sebagai bahan permulaan ialah  $900^\circ\text{C}$  selama 12 jam (Almeida et al., 2002). Walau bagaimanapun, terdapat juga laporan menyatakan CCTO ini perlu dikalsin pada suhu  $1000^\circ\text{C}$  selama 12 jam (Ramirez et al., 2000). Serbuk yang dikalsin biasanya lebih kasar berbanding dengan serbuk permulaan. Serbuk kalsin biasanya akan dikisar untuk memperolehi saiz partikel yang bersesuaian untuk proses pembentukan.