

Penentuan Parameter Optimum bagi Rawatan Pengutuban Elektrik ke atas Seramik-Piezo (BaTiO_3) menggunakan Sistem Buatn Sendiri (Determination of Optimum Parameter for Electrical Poling Treatment on BaTiO_3 Piezo-Ceramic using Home-Built System)

NOR HUWAIDA BINTI JANIL @ JAMIL, MOHAMMAD HAFIZUDDIN BIN HAJI JUMALI*, ZALITA BINTI ZAINUDDIN, IZURA BINTI IZZUDDIN & SOODKHET POJPRAPAI

ABSTRAK

Kajian ini dijalankan bertujuan untuk menentukan nilai optimum bagi parameter rawatan pengutuban BaTiO_3 sebagai bahan seramik-piezo dengan menggunakan sistem pengutuban DC buatan sendiri. Tiga parameter pengutuban utama yang telah dikaji adalah medan elektrik (E_p), suhu (T_p) dan masa (t_p) rawatan. Fasa tunggal seramik-piezo BaTiO_3 yang stabil dalam struktur hablur tetragon berjaya disediakan melalui persinteran keadaan pepejal konvensional. Pemilihan julat E_p dan T_p untuk rawatan pengutuban masing-masing adalah berdasarkan ujian awal pengukuran histeresis feroelektrik dan penentuan suhu Curie, T_c . Keputusan kajian mendapati BaTiO_3 mempunyai nilai medan paksaan, E_c yang kecil (~ 2.42 kV/cm), pengutuban baki, $P_r \sim 4.90$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ dan pengutuban maksimum, P_m yang besar (~ 17.59 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) dengan T_c pada 139°C . Berdasarkan julat parameter kajian, nilai pemalar piezoelektrik, d_{33} tertinggi ~ 190 pC/N diperoleh dengan magnitud medan elektrik pengutuban iaitu $1.5E_c$ pada suhu 60°C selama 10 min. Struktur dan morfologi BaTiO_3 selepas rawatan pengutuban juga dikaji. Sistem pengutuban yang dibangunkan menyusun semula penjajaran domain secara efektif dan parameter rawatan optimum didapati setanding dengan kajian BaTiO_3 lain.

Kata kunci: BaTiO_3 ; feroelektrik; piezoelektrik; seramik bebas plumbum

ABSTRACT

This study has been conducted to determine the optimum value for poling treatment parameters of BaTiO_3 as piezo-ceramic material using a home-built DC poling system. The three main poling parameters that has been studied were electric field (E_p), temperature (T_p) and time (t_p) treatments. Single phase BaTiO_3 piezo-ceramic stabilized in tetragonal structure was successfully prepared using conventional solid-state sintering. The selection range of E_p and T_p for poling treatment were based on prior ferroelectric hysteresis measurement and determination of Curie temperature, T_c tests, respectively. The results showed that BaTiO_3 has low coercive field, E_c (~ 2.42 kV/cm), remanent polarization, $P_r \sim 4.90$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and large maximum polarization, P_m (~ 17.59 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) values with T_c of 139°C . Based on the studied parameter ranges, the highest piezoelectric constant, d_{33} value ~ 190 pC/N was obtained with poling electric field magnitude of $1.5E_c$ at 60°C for 10 min. Structure and morphology BaTiO_3 after poling treatment were also investigated. Developed poling system effectively reorient the domain alignments and the optimum treatment parameters were comparable with other BaTiO_3 studies.

Keywords: BaTiO_3 ; ferroelectric; lead-free ceramics; piezoelectric

PENGENALAN

Bahan seramik-piezo berasaskan plumbum, Pb seperti plumbum zirkonium titanat (PZT) mempunyai penggunaan yang meluas sebagai transduser (Sangawar et al. 2015), aktuator (Shin et al. 2015), sensor (Takpara et al. 2017) dan penjana (Okayasu & Watanabe 2016). Hal ini disebabkan PZT mempunyai sifat feroelektrik dan piezoelektrik yang cemerlang (Jaffe et al. 1971). Walau bagaimanapun, kehadiran unsur Pb di dalam seramik PZT merupakan suatu ancaman kepada alam sekitar dan kesihatan manusia. Terdapat pelbagai kelompok bahan bebas Pb yang dikenal pasti berpotensi untuk menggantikan PZT sebagai bahan seramik-piezo seperti natrium bismut titanat (NBT) (Jumali et al. 2010), kalium natrium niobat (KNN) (Izzuddin et al.

2016) dan BaTiO_3 (Jamil et al. 2015; Zolkepli & Zainuddin 2017). Kesemua kelompok bahan yang dinyatakan saling bersaing sehingga sekarang dalam usaha memperbaiki pencapaian sifat elektrik masing-masing.

Sejak dahulu, BaTiO_3 terkenal sebagai bahan seramik dielektrik. Kelebihan yang ada pada bahan ini adalah ia mempunyai nilai pemalar dielektrik, κ yang tinggi iaitu $\sim 10\,000$ (Jaffe et al. 1971). Bahan ini juga menunjukkan sifat feroelektrik yang menarik antaranya nilai P_m setinggi ~ 20 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ dan E_c yang kecil (Zhao et al. 2015). Ciri feroelektrik tersebut berguna bagi penghasilan seramik untuk peranti ingatan capaian rawak (RAM). Namun begitu, BaTiO_3 kurang dikenali sebagai seramik-piezo kerana nilai d_{33} yang dimilikinya tidak setanding dengan PZT. Cabaran

lain yang perlu dihadapi apabila bekerja dengan BaTiO₃ adalah sifat fizikal bahan yang rapuh dan menyebabkannya sukar dikutubkan (Dong et al. 2012). Maka, tidak hairanlah mengapa kajian ke atas bahan seramik-piezo bebas Pb sebelum tahun 2010 lebih tertumpu kepada kelompok bahan NBT (Gao et al. 2007; Xu et al. 2005) dan KNN (Bernard et al. 2008; Birol et al. 2006) berbanding BaTiO₃. Meskipun demikian, kajian oleh Liu dan Ren (2009) telah membuktikan bahawa BaTiO₃ juga mempunyai potensi yang baik untuk dikembangkan sebagai bahan seramik-piezo. Lonjakan ketara pada nilai d_{33} dicapai melalui penggabungan dua bahan berasaskan BaTiO₃ yang berjaya mewujudkan fasa peralihan. Selain ketumpatan relatif, saiz butiran dan ketetragonan, kewujudan fasa peralihan juga mempengaruhi sifat piezoelektrik BaTiO₃. Menurut Liu dan Ren (2009), fasa peralihan merupakan salah satu keadaan domain mudah berubah serta memberi kesan positif terhadap peningkatan nilai d_{33} bahan. Sejak daripada itu, kajian ke atas BaTiO₃ sebagai bahan seramik-piezo mula kembali mencuri perhatian para penyelidik di seluruh dunia.

Secara am, kajian berkaitan seramik-piezo tertumpu kepada tiga aspek utama iaitu pengoptimuman parameter penyediaan bahan secara konvensional (Ma et al. 2012; Zhao et al. 2015), penerokaan kaedah baru penyediaan sampel bagi ubah suai morfologi dan mikrostruktur (Özen et al. 2016; Xue et al. 2017) serta modifikasi stoikiometri kimia bagi kawalan struktur hablur dan kestabilan (Izzuddin et al. 2016; Jamil et al. 2015). Selain itu, penjajaran domain melalui proses rawatan pengutuban yang optimum juga adalah kritikal bagi mencapai sifat piezoelektrik yang terbaik. Terdapat dua jenis rawatan pengutuban yang pernah dilaporkan iaitu pengutuban mekanik dan elektrik (Marsilius et al. 2011). Namun, rawatan pengutuban elektrik didapati lebih popular berbanding jenis mekanik kerana terbukti lebih berkesan untuk menyusun semula jajaran domain dan nilai d_{33} yang lebih besar dipamerkan.

Kelazimannya, rawatan pengutuban elektrik dilakukan dengan mengenakan medan elektrik luaran yang tinggi pada suhu dan tempoh masa tertentu. Seringkali pemilihan nilai magnitud untuk ketiga-tiga parameter ini adalah berdasarkan kemampuan instrumen sedia ada dan sampel yang dihasilkan. Terdapat sebahagian penyelidik menggunakan nilai parameter rawatan yang dilaporkan oleh penyelidik terdahulu walaupun terdapat perbezaan antara satu sama lain (Huan et al. 2013; Wang et al. 2015; Zheng et al. 2012). Meskipun begitu, perbezaan ini tidaklah terlalu besar ataupun bertentangan.

Magnitud medan elektrik, suhu dan masa yang optimum bagi proses rawatan pengutuban juga amat bergantung kepada kualiti, dimensi dan ciri mikroskopik sampel seperti kecacatan dan pemerangkapan cas (Kumar et al. 2015; Wang et al. 2017). Penggunaan E_p yang terlalu tinggi perlu dielakkan kerana penjajaran tepu yang berjaya diperolehi boleh menjadi sia-sia malahan berpotensi menyebabkan kerosakan kekal pada sampel (Kumar et al. 2015). Hubung kait antara t_p dan penjajaran juga

penting kerana pendedahan pada tempoh masa yang lama akan menyebabkan kesan yang serupa serta peningkatan kekonduksian pada sampel (Du et al. 2006; Kumar et al. 2015). Selain itu, aspek lain adalah suhu semasa proses rawatan pengutuban. Oleh kerana kelincihan pergerakan dinding domain dipengaruhi oleh haba, proses pengutuban kerap dijalankan pada T_p yang lebih tinggi bertujuan untuk merangsang ketertiban susunan domain. Namun demikian, penggunaan T_p yang terlampau tinggi akan menyebabkan peningkatan keaktifan fonon, entropi dan bilangan pusat pengepunan akibat daripada kecacatan struktur (Schmitt et al. 2014). Kesannya, penjajaran domain menjadi lebih sukar dan hasilnya diterjemahkan melalui sifat piezoelektrik yang lemah.

Terdapat banyak faktor yang mempengaruhi rawatan pengutuban di samping proses tersebut turut bergantung kepada kelompok bahan yang dikaji. Justeru, kajian ini dijalankan untuk menentukan parameter rawatan pengutuban optimum untuk seramik BaTiO₃ yang sediakan melalui kaedah persinteran keadaan pepejal konvensional. Proses rawatan pengutuban dijalankan dengan menggunakan sistem pengutuban elektrik buatan sendiri yang dibangunkan di Makmal Impedans, Pusat Pengajian Fizik Gunaan, Fakulti Sains dan Teknologi, UKM. Sistem pengutuban terbabit mempunyai kemampuan beza keupayaan dan suhu maksimum masing-masing pada 5 kV dan 300°C. Tumpuan khusus diberikan kepada tiga parameter sahaja iaitu magnitud medan elektrik luaran, suhu dan masa pengutuban. Penentuan tahap keberkesanan rawatan pengutuban ditentukan dengan mengukur nilai d_{33} bahan kajian.

KAEDAH KAJIAN

PEMBINAAN SISTEM RAWATAN PENGUTUBAN

Satu sistem ringkas (Rajah 1) untuk rawatan pengutuban telah dibina sendiri menggunakan komponen-komponen berkos rendah. Sistem ini terdiri daripada tiga bahagian utama iaitu pemegang sampel, kebuk keselamatan dan pembekal kuasa arus terus (DC). Pembinaan sistem adalah berkonsepkan pengutuban berelektrod atau plat berapit iaitu elektrod yang terletak pada kedua-dua permukaan sampel berbentuk pelet bertindak seperti plat dan beza keupayaan secara terus disalurkan merentasi sampel mengikut arah yang telah ditetapkan. Pelet diletakkan pada pemegang sampel jenis keluli tahan karat dan direndam sepenuhnya dalam minyak silikon seperti pada Rajah 1(a). Kebuk keselamatan diperbuat daripada perspeks dan berfungsi untuk melindungi pengguna semasa proses rawatan dijalankan (Rajah 1(b)). Minyak silikon berperanan sebagai medium penebat bagi menghalang arus elektrik yang tinggi serta merbahaya daripada bocor ke persekitaran. Semasa rawatan pengutuban berlangsung, medan elektrik dibekalkan oleh pembekal kuasa DC (Leybold 521 70) manakala penduga termogandingan diletakkan berhampiran dengan pelet. Pemegang sampel boleh laras direka supaya pelbagai dimensi sampel dapat

dikutubkan. Sistem pengutuban ini dilengkapi dengan alat pemanas yang membolehkan rawatan pengutuban dijalankan pada suhu tertentu serta kipas penyejuk yang membantu menyejukkan sistem. Seluruh sistem diletakkan di atas sebuah pentas penebat dan dilengkapi dengan lampu amaran bertujan memberi amaran bahaya sekiranya ada, kepada pengguna sepanjang proses rawatan berlaku. Gambar sebenar sistem rawatan pengutuban DC yang telah siap dibina ditunjukkan pada Rajah 1(c).

PENYEDIAAN SAMPEL DAN PENENTUAN PARAMETER RAWATAN PENGUTUBAN

Bahan pelopor yang digunakan adalah barium karbonat, BaCO_3 (Sigma-Aldrich: 99.0%) dan titanium oksida, TiO_2 (Aldrich: 99.9%). Sebatian BaTiO_3 terlebih dahulu dikisar secara keadaan pepejal basah dalam pelarut etil alkohol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (System: 95.0%) dan diikuti pula kisaran kering masing-masing selama 24 jam. Seterusnya, sebatian menjalani proses kalsinasi pada suhu 1000°C selama 4 jam. Seramik BaTiO_3 yang terhasil dibentuk menjadi pelet berdiameter ~ 1.30 cm dan disinter pada suhu 1350°C selama 2 jam.

Pelet BaTiO_3 dicirikan menggunakan meter pembelauan sinar-X, XRD (Bruker D8 Advance) untuk pengenalpastian fasa serta struktur bahan sebelum dan selepas menjalani rawatan pengutuban. Pelet kemudiannya dinipiskan serta digilap sehingga mencapai ketebalan $0.10 (\pm 0.02)$ cm menggunakan kertas las silikon karbida, SiC. Diameter pelet diukur dan nilai ketumpatan dihitung secara teori. Cecair argentum, Ag disapu pada kedua-dua permukaan pelet dan dikeringkan pada suhu 500°C selama 30 min bagi membentuk elektrod. Maklumat asas untuk penentuan julat rawatan pengutuban diperoleh berdasarkan pengukuran sifat feroelektrik dan dielektrik pelet yang dihasilkan. Sifat feroelektrik diukur berdasarkan nilai pengutuban melawan medan elektrik (P - E) mengikut prinsip litar Sawyer-Tower. Medan elektrik 25 kV/cm dikenakan ke atas pelet BaTiO_3 menggunakan amplifer beza keupayaan tinggi (TREK 20/20C) dan penjana fungsi

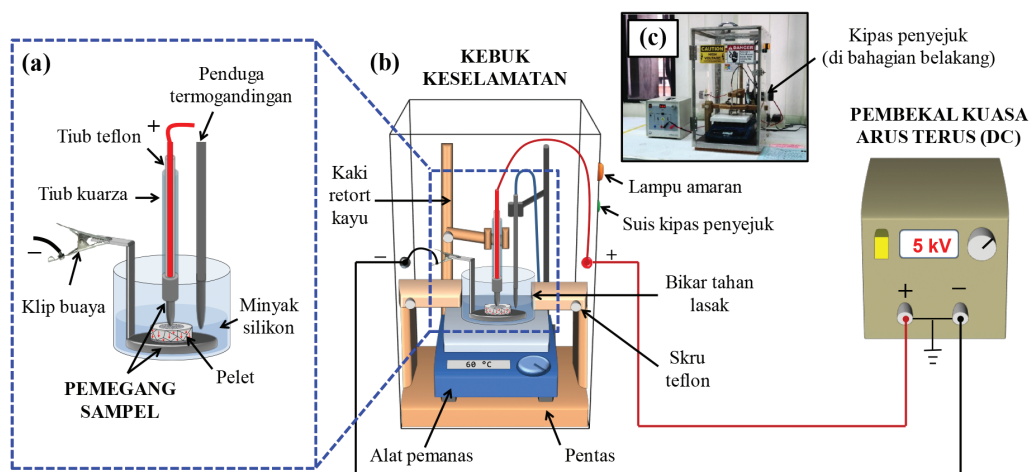
(MCP Lab Electronics-MPF 2010). Sifat dielektrik dan T_c pula ditentukan dengan menggunakan sistem ujian dielektrik buatan sendiri yang dilengkapi meter LCR (GW-Instek 819) daripada suhu bilik hingga 220°C .

Rawatan pengutuban dijalankan ke atas pelet BaTiO_3 dengan julat medan elektrik antara 0 hingga $1.5E_c$ manakala suhu daripada 30 sampai 150°C . Kesan masa rawatan pula dikaji dari 3 sehingga 60 min. Setiap kali selepas pelet dirawat, pelet terbabit dibiarkan berehat selama 24 jam untuk memastikan orientasi domain stabil dan nilai d_{33} yang dicerap lebih jitu. Nilai d_{33} dicerap menggunakan meter piezo (APC International, Ltd-YE27330A). Akhir sekali, pelet dipatahkan serta proses punaran secara kimia dilakukan dengan larutan campuran 5% asid hidroklorik, HCl dan sedikit asid hidrofluorit, HF (Nisbah masing-masing adalah 20 mL HCl:3 titis HF selama 120 s). Permukaan keratan rentas pelet diperhati melalui mikroskop elektron imbasan, SEM (Zeiss SUPRA 55 VP) untuk melihat morfologi.

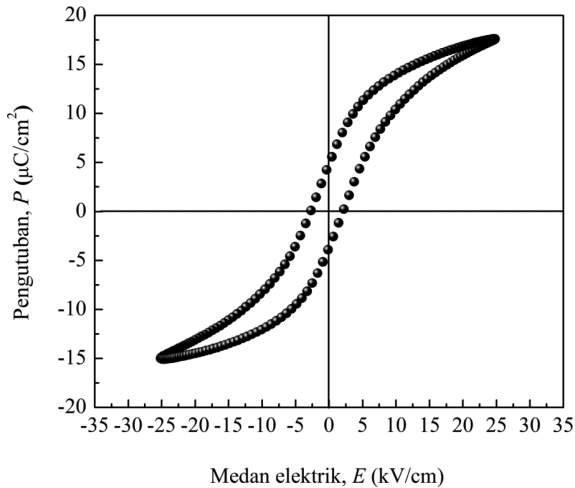
KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

SIFAT FEROELEKTRIK DAN DIELEKTRIK

Rajah 2 menunjukkan gelung histeresis dwikutub P - E untuk seramik BaTiO_3 berketumpatan 5.44 g/cm³ ($> 90.4\%$). Pengukuran P - E dijalankan pada frekuensi 50 Hz menggunakan bentuk gelombang sinus. Keseluruhan gelung histeresis mempamerkan bentuk daun sempit dengan hujung yang runcing. Kewujudan gelung histeresis dengan bentuk demikian menandakan bahawa seramik BaTiO_3 yang disediakan mempunyai sifat feroelektrik semula jadi. Sifat feroelektrik dan perubahan arah domain sangat bergantung kepada perubahan medan elektrik. Apabila magnitud medan elektrik meningkat, perubahan arah domain juga bertambah sehingga mencapai penajajaran maksimum. Dalam pencirian P - E ini, medan elektrik dikenakan untuk menjajarkan domain dan mencapai pengutuban maksimum pada medan elektrik ~ 25 kV/cm.



RAJAH 1. (a) Kedudukan pelet pada pemegang sampel (b) skema konfigurasi dan (c) gambar sebenar sistem rawatan pengutuban



RAJAH 2. Gelung histeresis P - E seramik BaTiO_3

Walau bagaimanapun, pertambahan medan elektrik yang lebih tinggi telah menyebabkan gelung histeresis dwikutub berubah bentuk. Perubahan ini merupakan satu manifestasi awal kemusnahan sifat feroelektrik seramik sebelum diikuti dengan kebocoran arus (Jaffe et al. 1971). Selain itu, pengukuran sifat feroelektrik juga mendapati nilai E_c adalah kecil iaitu ~ 2.42 kV/cm, $P_r \sim 4.90$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ dan P_m yang besar bernilai ~ 17.59 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Ketiga-tiga nilai ini dilihat sebanding dengan laporan-laporan kajian berkaitan BaTiO_3 (Arlt 1990; Ma et al. 2012). Berdasarkan pendebatan terdahulu, sebahagian penyelidik percaya bahawa medan elektrik rawatan pengutuban perlu dikenakan melebihi nilai E_c (Guo et al. 2013) manakala sebahagian lagi menyatakan pendirian sebaliknya (Li et al. 2017). Nilai E_c ditentukan daripada nilai pintasan paksi- E pada gelung histeresis dan dihitung berdasarkan persamaan berikut;

$$E_c = -\left(\frac{E_+ + E_-}{2}\right)$$

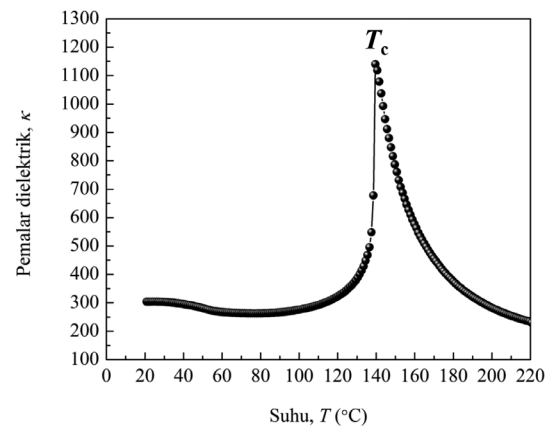
dengan E_+ dan E_- masing-masing merupakan pintasan gelung pada medan elektrik positif dan negatif. Justeru, nilai E_c diperlukan bagi tujuan pengesahan salah satu pendapat tersebut dan menentukan julat parameter E_p . Tambahan pula, nilai keputusan P_m serta P_r masing-masing menunjukkan bilangan penjajaran domain seramik yang boleh bertukar arah adalah besar dan sebahagian arah domain terbabit didapati kekal walaupun medan elektrik telah kembali kepada sifar. Gabungan ketiga-tiga maklumat ini memberi gambaran bahawa BaTiO_3 akan mudah dikutubkan kerana nilai E_c yang kecil di samping berkemungkinan mempamerkan sifat piezoelektrik yang tinggi disebabkan nilai P_r dan P_m yang memberangsangkan.

Rajah 3 menunjukkan lengkung nilai κ melawan suhu, T yang ditentukan melalui ujian dielektrik pada frekuensi 1 kHz. Hubungan κ melawan T didapati mengikut corak normal dengan T_c pada satu puncak tajam iaitu 139°C . Pada suhu bilik, seramik BaTiO_3 diketahui berfasa tetragon manakala kewujudan puncak tajam tersebut membuktikan

terdapatnya peralihan fasa tetragon kepada kubus. Fasa kubus merupakan fasa hablur paling stabil dengan susunan atom-atom berada pada simetri tertinggi. Selain fasa, puncak tajam itu juga menandakan berlakunya perubahan sifat elektrik seramik daripada sifat feroelektrik kepada sifat paraelektrik seperti yang dilaporkan oleh Jaffe et al. (1971). Kewujudan fasa kubus dan sifat paraelektrik sering dielak kerana dikhuatiri memusnahkan pengutuban spontan, P_s serta sifat piezoelektrik pada seramik. T_c dan titik perubahan tersebut juga jelas menunjukkan bahawa pemanasan pada suhu yang tinggi tidak diperlukan ketika rawatan pengutuban dan memberi maklumat asas untuk pemilihan parameter T_p . Sementara itu, nilai κ dikira berdasarkan persamaan berikut;

$$C = \frac{\kappa \epsilon_0 A}{d}$$

dengan C adalah nilai kapasitans; ϵ_0 merupakan pemalar ketelusan ruang bebas (8.85×10^{-12} F/m); A pula adalah luas permukaan elektrod dan d merujuk kepada ketebalan pelet. Melihat kepada lengkung tersebut, nilai κ meningkat daripada ~ 304 pada suhu bilik sehingga nilai tertinggi iaitu ~ 1140 pada T_c . Walau bagaimanapun, nilai κ yang diperoleh lebih rendah berbanding nilai-nilai pemalar dielektrik seramik BaTiO_3 lain (Ma et al. 2012; Wang et al. 2015). Hal ini mungkin disebabkan saiz butiran seramik besar atau kesan ralat pada sistem ujian dielektrik.



RAJAH 3. Sifat dielektrik dan suhu Curie seramik BaTiO_3

PENENTUAN PARAMETER OPTIMUM DAN SIFAT PIEZOELEKTRIK

Nilai d_{33} seramik BaTiO_3 selepas menjalani tiga parameter rawatan pengutuban diukur dan keputusan pengukuran dipaparkan pada Rajah 4. Parameter pertama melibatkan perubahan E_p daripada 0 hingga $1.5E_c$ yang dikenakan terhadap pelet dalam masa 10 min pada suhu bilik. Pemilihan julat E_p ini adalah berdasarkan nilai E_c yang diperoleh daripada pengukuran sifat feroelektrik dan keupayaan pembekal kuasa DC sistem pengutuban. Nilai d_{33} seramik BaTiO_3 sebelum dikutubkan adalah ~ 4 pC/N. Merujuk kepada Rajah 4(a), nilai d_{33} seramik meningkat

dengan mendadak sehingga ~ 80 pC/N meskipun medan elektrik yang dikenakan masih kecil. Peningkatan mendadak sifat piezoelektrik seramik berlaku kerana perubahan orientasi dan penjajaran domain oleh medan elektrik luaran. Semakin bertambah nilai E_p , semakin meningkat nilai pemalar piezoelektrik. Graf nilai d_{33} melawan E_p dilihat meningkat secara linear selepas $0.25E_c$ dengan persamaan graf iaitu $y = 42.66x + 67.31$ dan nilai pekali penentuan, $R^2 = 0.98$ yang baik. Medan elektrik rawatan yang paling optimum adalah $1.5E_c$ dengan nilai d_{33} tertinggi yang dicatatkan adalah ~ 134 pC/N. Medan elektrik yang besar sangat membantu rawatan pengutuban kerana bilangan dwikutub-dwikutub yang sejajar mengikut arah medan tersebut adalah yang paling banyak. Menurut Guo et al. (2013), rawatan pengutuban hanya perlu dilakukan pada medan elektrik lebih kecil daripada nilai E_c . Namun berbeza dalam kajian ini, medan elektrik yang kecil terbukti masih tidak mencukupi dan menyokong pendapat Li et al. (2017). E_p yang lebih besar daripada nilai E_c didapati amat diperlukan untuk memaksa lebih banyak bilangan dwikutub serta jajaran domain berubah arah.

Selain medan elektrik, kesan perubahan suhu ke atas rawatan pengutuban seramik BaTiO₃ juga dikaji. Pelet BaTiO₃ dikutubkan pada pelbagai T_p antara 30 hingga 150°C dengan medan elektrik $1.5E_c$ dan tempoh masa 10 min. Pemilihan julat T_p ini dibuat berdasarkan keputusan ujian awal pencirian sifat dielektrik dan T_c . Keputusan rawatan dipaparkan dalam Rajah 4(b). Berdasarkan rajah ini, perubahan d_{33} boleh dibahagikan kepada tiga rantau suhu utama. Rantau 1 menunjukkan peningkatan nilai d_{33} apabila suhu pengutuban ditingkatkan. Keputusan kajian ini membuktikan bahawa haba memainkan peranan penting sewaktu proses rawatan pengutuban. Apabila haba dikenakan, atom-atom mula bergetar lebih aktif. Semakin meningkat suhu, semakin kuat getaran lalu mengganggu keseimbangan susunan atom dalam unit sel dan ketertiban domain (Schmitt et al. 2014). Medan elektrik luaran yang tinggi dibantu oleh haba akan meningkatkan kelincihan atom dan menyusun domain terarah pada arah tertentu. Kesannya menyumbang kepada pertambahan nilai d_{33} . Bacaan nilai d_{33} tertinggi yang dicapai adalah ~ 190 pC/N pada T_p optimum 60°C. Tambahan pula, suhu operasi bagi sesuatu seramik piezoelektrik secara amnya adalah terhad kepada kira-kira separuh ($\frac{1}{2}$) daripada T_c kerana pengutuban mula terhapus apabila melebihi suhu tersebut (Chen et al. 2009; ShROUT et al. 2002). Maka, suhu optimum 60°C yang dicapai dalam kajian ini menepati pendapat terbabit.

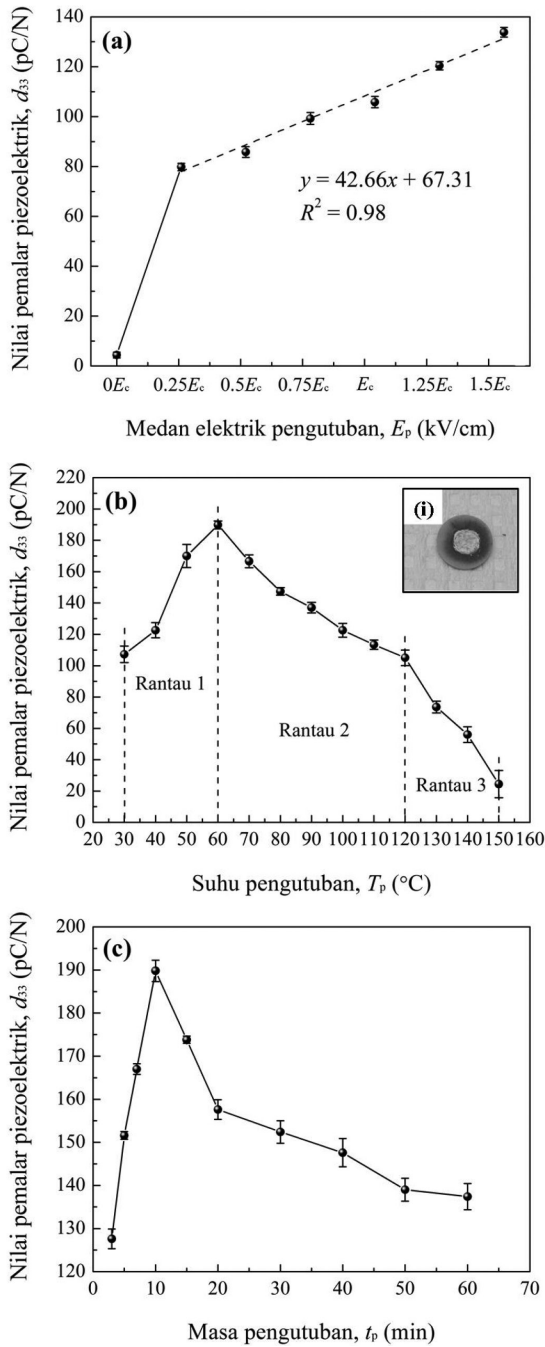
Walau bagaimanapun, keperluan haba untuk pergerakan domain masih mempunyai batasnya. Perkara ini dapat diterjemahkan melalui Rantau 2 dengan nilai d_{33} semakin berkurangan apabila T_p terus meningkat. Hal tersebut berlaku mungkin disebabkan sebahagian kecil ketertiban domain mula musnah dan kembali rawak. Semakin tinggi suhu rawatan pengutuban iaitu menghampiri T_c , semakin merosot nilai d_{33} yang menandakan kemungkinan kebocoran arus mula berlaku dan kewujudan keadaan paraelektrik pada pelet. Kemerosotan ketara sifat

piezoelektrik dapat dilihat pada Rantau 3 dan keputusan ini menyokong suhu Curie yang telah ditentukan. Proses rawatan pengutuban diteruskan sehingga suhu 150°C untuk tujuan pengesahan. Sifat paraelektrik disahkan wujud pada seramik apabila bacaan nilai d_{33} kian menjunam dengan ralat bacaan dan kebocoran arus yang lebih besar. Kebocoran arus tersebut dibuktikan dengan kewujudan bintik-bintik hitam dan kesan terbakar pada permukaan sampel seperti sisipan gambar pada Rajah 4(b)(i).

Pada peringkat akhir rawatan, medan elektrik dan suhu dimalarkan masing-masing pada $1.5E_c$ dan 60°C bertujuan melihat kesan perubahan masa pengutuban. Rajah 4(c) menunjukkan graf nilai d_{33} melawan t_p . Merujuk kepada graf, masa optimum bagi rawatan adalah 10 min dengan nilai d_{33} tertinggi masih kekal iaitu ~ 190 pC/N. Menurut Du et al. (2006) dan Kumar et al. (2015), rawatan pengutuban pada tempoh permulaan lebih memudahkan domain 180° berubah arah berbanding domain bukan-180°. Terdapat dua jenis domain pada seramik iaitu domain 180° dan bukan-180° seperti sudut 60°, 90° atau 120°. Domain 180° mempunyai kelebihan kerana perubahan orientasi domain jenis ini sangat berpengaruh terhadap sifat piezoelektrik. Pengaruh besar domain 180° terhadap perubahan orientasi membolehkan domain berubah pada masa yang lebih singkat. Meskipun demikian, rawatan pengutuban pada masa yang lama boleh meningkatkan peluang kebocoran arus pada pelet (Kamel et al. 2007; Kumar et al. 2015). Medan elektrik luaran tinggi yang dikenakan pada pelet untuk tempoh masa panjang akan menyebabkan elektron bebas yang terjana meningkat dan mempunyai lebih tenaga untuk memecut sehingga melanggar atom-atom lain. Pelanggaran atom yang berulang meningkatkan penghasilan pembawa cas serta kekonduksian elektrik sehingga menyebabkan suhu persekitaran akhirnya bertambah. Oleh itu, kesan ini merencatkan pencapaian sifat piezoelektrik seramik. Kesemua ciri-ciri elektrik dan parameter optimum rawatan pengutuban DC kajian ini diringkaskan dalam Jadual 1. Keputusan kajian turut mendapati bahawa seramik BaTiO₃ dapat dikutubkan dengan parameter optimum yang lebih rendah berbanding laporan BaTiO₃ terdahulu (Huan et al. 2013; Ma et al. 2012; Wang et al. 2015).

STRUKTUR DAN MORFOLOGI

Di samping sifat piezoelektrik, rawatan pengutuban turut menyebabkan perubahan pada struktur dan morfologi seramik BaTiO₃. Rajah 5 memaparkan perbandingan difraktogram XRD seramik dari sudut pembelauan, 2θ antara 20° hingga 80°. Difraktogram polihablur telah dipadankan dengan difraktogram piawai kad JCPDS bernombor PDF 01-074-1965 (Rajah 5(a)) menggunakan perisian Diffraction Suite EVA (Bruker). Secara keseluruhan, kedua-dua difraktogram tersebut menunjukkan fasa seramik polihablur tunggal dan tulen tanpa sebarang puncak bendasing. Ciri fasa seramik sebelum rawatan (Rajah 5(b)) yang diperolehi membuktikan bahawa tindak balas kimia telah lengkap berlaku semasa proses penyediaan. Tindak



RAJAH 4. Nilai d_{33} seramik BaTiO₃ melawan (a) medan elektrik, (b) suhu dengan sisipan (i) gambar kesan kebocoran arus dan (c) masa rawatan pengutuban

balas kimia dikelaskan lengkap apabila ion-ion Ba²⁺ dan Ti⁴⁺ benar-benar meresap ke dalam struktur perovskit ABO₃ membentuk BaTiO₃. Selain itu, tiada perubahan fasa berlaku meskipun selepas dikutubkan (Rajah 5(c)). Fasa tunggal masih kekal mengesahkan bahawa proses rawatan pengutuban tidak mencemarkan ketulenan seramik. Pelet juga dilihat tidak bertindak balas dengan minyak silikon sungguhpun terendam dalam tempoh masa yang lama semasa proses rawatan dijalankan.

Hasil padanan turut mendapati seramik yang belum terkutub berstruktur tetragon dengan kumpulan ruang

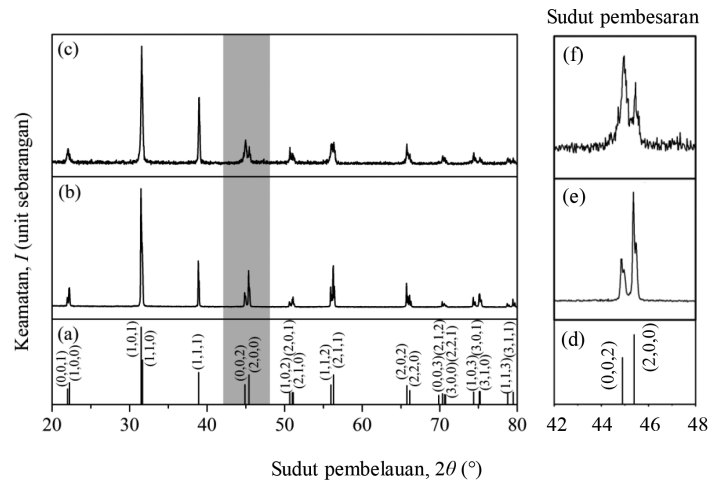
JADUAL 1. Ciri-ciri elektrik dan parameter optimum rawatan pengutuban DC

Parameter	Nilai
Medan paksaan, E_c	~2.42 kV/cm
Pengutuban baki, P_r	~4.90 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
Pengutuban maksimum, P_m	~17.59 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
Suhu Curie, T_c	139°C
Pemalar dielektrik, κ	~1140
Medan elektrik pengutuban, E_p optimum	1.5 E_c
Suhu pengutuban, T_p optimum	60°C
Masa pengutuban, t_p optimum	10 min
Nilai pemalar piezoelektrik, d_{33} tertinggi	~190 pC/N

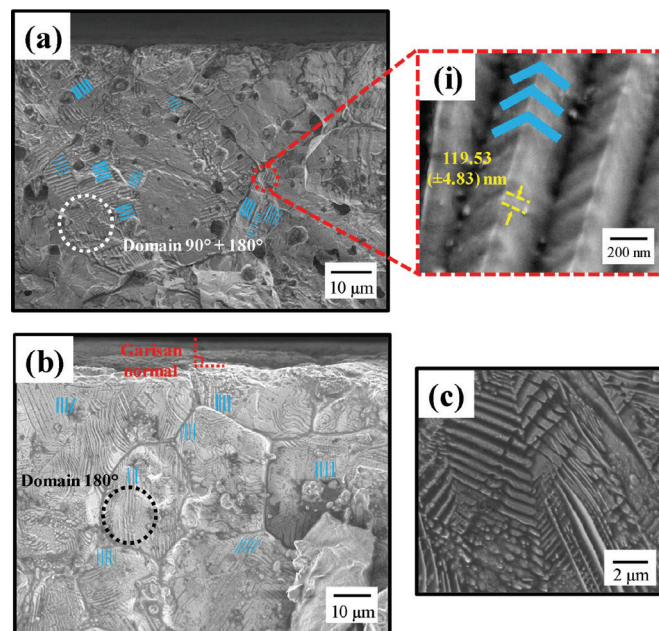
$P4/mmm$ (123). Struktur tetragon jelas kelihatan apabila wujudnya puncak-puncak terpisah (0,0,2) dan (2,0,0) pada sudut 2θ antara 42° hingga 48° (Rajah 6(d)-6(f)). Keamatan puncak pembelauan (2,0,0) yang lebih tinggi daripada puncak (0,0,2) membuktikan struktur tetragon adalah dominan. Akan tetapi, perubahan drastik struktur berlaku selepas menjalani proses rawatan apabila keamatan puncak (0,0,2) bertukar menjadi lebih tinggi berbanding puncak (2,0,0). Perubahan keamatan puncak ini terjadi disebabkan orientasi semula kekisi hablur (Izzuddin et al. 2016). Setelah E_p dikenakan, jajaran orientasi dwikutub akan mengikut arah medan elektrik terbabit. Namun, tidak semua dwikutub kembali kepada orientasi asal apabila E_p dihentikan. Kegagalan orientasi semula dwikutub ini menyebabkan terhasilnya kesan pengepinaan dan kecacatan pada kekisi hablur. Kecacatan kekisi hablur mengganggu nilai pemalar kekisi serta mengubah struktur seramik. Puncak difraktogram XRD seramik yang telah dikutubkan turut kelihatan melebar dan keamatan puncak berkurangan. Kesan terbabit mungkin terjadi akibat daripada tegasan mikro daripada penukaran agresif arah domain yang dipaksa oleh E_p (Cao et al. 2016).

Rajah 6 menunjukkan imej SEM morfologi seramik sebelum dan selepas rawatan pengutuban. Sebelum dikutubkan (Rajah 6(a)), garisan-garis domain (garisan biru) kelihatan tersusun secara rawak. Pelbagai arah domain pendek yang berbeza dilihat tertabur dalam satu butiran. Antara jenis domain yang jelas kelihatan dalam seramik BaTiO₃ adalah domain 90° dan 180°, yang ditunjukkan dalam lingkaran putus berwarna putih. Apabila seramik dikutubkan, garisan-garis domain tersebut terjajar selari mengikut arah garisan medan elektrik yang telah dikenakan normal pada permukaan seramik (Rajah 6(b)). Selain arah domain menjadi selari, rawatan pengutuban juga dilihat mengubah ukuran garisan domain menjadi lebih panjang dan ringkas. Perubahan ukuran garisan domain mungkin disebabkan oleh gabungan kekal beberapa domain pendek menjadi domain panjang bersudut 180° (lingkaran putus berwarna hitam).

Pemerhatian terperinci ke atas domain seramik terkutub menunjukkan kewujudan domain berbentuk tulang hering di beberapa bahagian lain. Imej pembesaran



RAJAH 5. Perbandingan difraktogram XRD (a) piawai kad JCPDS no. PDF 01-074-1965 (b) sebelum dan (c) selepas rawatan pengutuban seramik BaTiO₃ dengan sudut pembesaran 42° hingga 48° masing-masing pada (d), (e) serta (f)



RAJAH 6. Perbandingan imej SEM seramik BaTiO₃ (a) sebelum dengan pembesaran (i) domain bersaiz nano dan (b) selepas rawatan pengutuban serta (c) serpihan domain tulang hering

domain tulang hering tersebut dipaparkan pada Rajah 6(c). Kelazimannya, domain jenis ini sering kelihatan pada seramik yang belum terkutub (lingkaran putus berwarna putih). Walau bagaimanapun, serpihan domain tulang hering masih ditemui pada seramik yang telah dikutubkan kerana kesan pengepinaan. Kesan ini boleh berlaku antaranya mungkin disebabkan oleh kekosongan oksigen seperti yang dilaporkan oleh Zheng et al. (2012). Kekosongan oksigen merupakan masalah kecacatan yang sering dihadapi oleh seramik BaTiO₃ yang disinter pada suhu tinggi. Kesan pengepinaan terbabit telah menyebabkan orientasi semula domain 90° tidak mencukupi dan meningkatkan tegasan spontan (feroelastik) pada dinding domain. Penemuan domain

tulang hering ini turut menyokong perubahan struktur disebabkan kesan pengepinaan yang telah disyorkan untuk keputusan XRD.

Pembesaran sehingga 30 000 kali dibuat pada beberapa garisan domain (lingkaran putus berwarna merah) untuk melihat sekiranya terdapat domain bersaiz lebih kecil pada seramik yang belum dikutubkan. Imej pembesaran yang diperolehi ditunjukkan pada Rajah 6(a)(i) dan domain bersaiz lebih kecil didapati wujud serta jelas kelihatan. Lebar domain diukur menggunakan perisian ImageJ dan purata saiz lebar adalah 119.53 (±4.83) nm. Menurut Ma et al. (2012) dan Shao et al. (2008), kewujudan domain bersaiz nano menyumbang kepada peningkatan sifat piezoelektrik. Peningkatan ini berlaku kerana domain

bersaiz nano mempunyai jisim inersia semula jadi yang lebih kecil dan kelebihan tersebut membolehkan domain bertindak balas dengan lebih aktif pada medan elektrik luaran yang dikenakan. Oleh itu, tidak hairanlah mengapa seramik BaTiO₃ berketumpatan kurang daripada 98.0% dalam kajian ini masih mampu mempamerkan nilai d_{33} yang tinggi. Saiz butiran seramik yang diperolehi bagi BaTiO₃ juga adalah besar dan melebihi 10 μm . Pendedahan saiz butiran menguatkan lagi perolehan nilai pemalar dielektrik seramik yang rendah. Nilai κ yang tinggi dilaporkan sering didapati apabila saiz butiran seramik BaTiO₃ $\sim 1 \mu\text{m}$ (Jaffe et al. 1971; Zheng et al. 2012).

KESIMPULAN

Kesimpulannya, seramik-piezo BaTiO₃ yang disediakan telah dirawat dengan tiga parameter berbeza menggunakan sistem rawatan pengutuban DC buatan sendiri. Maklumat asas E_p dan T_p masing-masing telah ditentukan berdasarkan nilai E_c pencirian sifat feroelektrik serta T_c daripada pencirian sifat dielektrik. Orientasi domain serta sifat piezoelektrik seramik telah dapat diperbaiki dengan E_p lebih tinggi daripada nilai E_c dan T_p lebih rendah berbanding T_c . Nilai d_{33} tertinggi iaitu $\sim 190 \text{ pC/N}$ dicapai setelah pelet dirawat pada parameter yang optimum iaitu medan elektrik $1.5E_c$ dan suhu 60°C selama 10 min. Selain sifat piezoelektrik, rawatan pengutuban elektrik DC juga telah mengubah struktur dan morfologi seramik BaTiO₃. Perubahan keamatan antara puncak (0,0,2) dengan (2,0,0) dan susunan garisan domain merupakan bukti jelas rawatan pengutuban telah berjaya dilakukan. Meskipun begitu, serpihan domain tulang hering pada beberapa bahagian seramik terkutub menerangkan kewujudan kesan pengepitan. Penemuan domain bersaiz nano dan sumbangannya terhadap peningkatan sifat piezoelektrik seramik BaTiO₃ juga telah dibincangkan. Sistem pengutuban yang telah dibangunkan terbukti dapat membantu menyusun semula penjajaran domain seramik BaTiO₃ secara efektif dengan parameter optimum yang lebih rendah berbanding laporan BaTiO₃ lain. Kajian lanjut boleh dijalankan untuk melihat kebolehan sistem ini untuk rawatan pengutuban sampel dalam dimensi berbeza seperti filem tebal dan nipis.

PENGHARGAAN

Kajian ini didokong oleh geran penyelidikan DLP-2013-012 daripada Kementerian Pendidikan Malaysia. Penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada Pusat Pengajian Fizik Gunaan, Fakulti Sains dan Teknologi, UKM untuk sokongan penyelidikan dan Pusat Kejuruteraan Seramik, Institut Kejuruteraan, Suranaree University of Technology, Thailand untuk kemudahan pencirian sifat feroelektrik.

RUJUKAN

Arlt, G. 1990. The influence of microstructure on the properties of ferroelectric ceramics. *Ferroelectrics* 104: 217-227.

- Bernard, J., Benčan, A., Rojac, T., Holc, J., Malič, B. & Kosec, M. 2008. Low-temperature sintering of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 91(7): 2409-2411.
- Birol, H., Damjanovic, D. & Setter, N. 2006. Preparation and characterization of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 26(6): 861-866.
- Cao, L., Zhou, C., Xu, J., Li, Q., Yuan, C. & Chen, G. 2016. Effect of poling on polarization alignment, dielectric behavior and piezoelectricity development in polycrystalline BiFeO_3 - BaTiO_3 ceramics. *Physica Status Solidi A* 213(1): 52-59.
- Chen, J., Tan, X., Jo, W. & Rödel, J. 2009. Temperature dependence of piezoelectric properties of high- T_c $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - PbTiO_3 . *Journal of Applied Physics* 106: 034109.
- Dong, L., Stone, D.S. & Lakes, R.S. 2012. Enhanced dielectric and piezoelectric properties of $x\text{BaZrO}_3$ - $(1-x)\text{BaTiO}_3$ ceramics. *Journal of Applied Physics* 111: 084107.
- Du, H.L., Tang, F.S., Li, Z.M., Zhou, W.C., Qu, S.B. & Pei, Z.B. 2006. Effect of poling condition on piezoelectric properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 16: s462-s465.
- Gao, F., Zhang, C.S., Liu, X.C., Cheng, L.H. & Tian, C.S. 2007. Microstructure and piezoelectric properties of textured $(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 27(12): 3453-3458.
- Guo, H., Ma, C., Liu, X. & Tan, X. 2013. Electric poling below coercive field for large piezoelectricity. *Applied Physics Letters* 102(9): 092902.
- Huan, Y., Wang, X., Fang, F. & Li, L. 2013. Grain size effects on piezoelectric properties and domain structure of BaTiO_3 ceramics prepared by two-step sintering. *Journal of the American Ceramic Society* 96(11): 3369-3371.
- Izzuddin, I., Jumali, M.H.H., Zalita, Z., Huwaida, J.N. & Awang, R. 2016. Influence of crystal structural orientation on impedance and piezoelectric properties of KNN ceramic prepared using sol-gel method. *Sains Malaysiana* 45(8): 1281-1287.
- Jaffe, B., Cook, W.R. & Jaffe, H. 1971. *Piezoelectric Ceramics*. London. Academic Press Inc.
- Jamil, N.H.J., Izzuddin, I., Zainuddin, Z. & Jumali, M.H.H. 2015. Microstructural studies of nanocrystalline barium zirconium titanate (BZT) for piezoelectric applications. *UKM FST Postgraduate Colloquium: Proceedings* 1678: 040008.
- Jumali, M.H.H., Mohd, M.R., Wee, N.Y., Yahaya, M. & Salleh, M.M. 2010. Kelakuan pengesanan tekanan bagi seramik natrium bismut titanat. *Sains Malaysiana* 39(4): 621-626.
- Kamel, T.M., Kools, F.X.N.M. & de With, G. 2007. Poling of soft piezoceramic PZT. *Journal of the European Ceramic Society* 27: 2471-2479.
- Kumar, A., Prasad, V.V.B., Raju, K.C.J. & James, A.R. 2015. Optimization of poling parameter of mechanically processed PLZT 8/60/40 ceramics based on dielectric and piezoelectric studies. *The European Physical Journal B* 88: 2871-2879.
- Li, Q., Zhang, M.H., Zu, Z.X., Wang, K., Zhou, J.S., You, F.Z. & Li, J.F. 2017. Poling engineering of $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ -based lead free piezoceramics with orthorhombic-tetragonal coexisting phases. *Journal of Materials Chemistry C* 5: 549-556.
- Liu, W. & Ren, X. 2009. Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics. *Physical Review Letters* 103: 257602.
- Ma, N., Zhang, B.P., Yang, W.G. & Guo, D. 2012. Phase structure and nano-domain in high performance of BaTiO_3 piezoelectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 32(5): 1059-1066.

- Marsilius, M., Granzow, T. & Jones, J.L. 2011. Effect of electrical and mechanical poling history on domain orientation and piezoelectric properties of soft and hard PZT ceramics. *Science and Technology of Advanced Materials* 12(1): 015002.
- Okayasu, M. & Watanabe, K. 2016. A study of the electrical power generation properties of a lead zirconate titanate piezoelectric ceramic. *Ceramics International* 42(12): 14049-14060.
- Özen, M., Mertens, M., Snijkers, F. & Cool, P. 2016. Hydrothermal synthesis and formation mechanism of tetragonal barium titanate in a highly concentrated alkaline solution. *Ceramics International* 42(9): 10967-10975.
- Sangawar, S.R., Praveenkumar, B., Divya, P. & Kumar, H.H. 2015. Fe doped hard PZT ceramics for high power SONAR transducers. *Materials Today: Proceeding* 2: 2789-2794.
- Schmitt, L.A., Kungl, H., Hinterstein, M., Riekehr, L., Kleebe, H.J., Hoffmann, M.J., Rüdiger, A.E. & Fuess, H. 2014. The impact of heat treatment on the domain configuration and strain behavior in Pb[Zr,Ti]O₃ ferroelectrics. *Journal of the American Ceramic Society* 98(1): 269-277.
- Shao, S., Zhang, J., Zhang, Z., Zheng, P., Zhao, M., Li, J. & Wang, C. 2008. High piezoelectric properties and domain configuration in BaTiO₃ ceramics obtained through the solid-state reaction route. *Journal of Physics D: Applied Physics* 41: 125408.
- Shin, D.J., Jeong, S.J., Seo, C.E., Cho, K.H. & Koh, J.H. 2015. Multi-layered piezoelectric energy harvesters based on PZT ceramic actuators. *Ceramics International* 41(1): S686-S690.
- Shrout, R., Eitel, R.E. & Randall, C.A. 2002. *Piezoelectric Materials in Devices*, edited by Setter, N. Switzerland: EPFL Swiss Federal Institute of Technology.
- Takpara, R., Duquennoy, M., Ouafthouh, M., Courtois, C., Jenot, F. & Rguiti, M. 2017. Optimization of PZT ceramic IDT sensors for health monitoring of structure. *Ultrasonics* 79: 96-104.
- Wang, J.C., Zheng, P., Yin, R.Q., Zheng, L.M., Du, J., Zheng, L., Deng, J.X., Song, K.X. & Qin, H.B. 2015. Different piezoelectric grain size effects in BaTiO₃ ceramics. *Ceramics International* 41(10)B: 14165-14171.
- Wang, T., He, L., Deng, Y., Zheng, Q., Xie, F., Xu, C. & Lin, D. 2017. Defect-driven evolution of piezoelectric and ferroelectric properties in CuSb₂O₆-doped K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ lead-free ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 100(12): 5610-5619.
- Xu, Q., Chen, X., Chen, W., Chen, S., Kim, B. & Lee, J. 2005. Synthesis, ferroelectric and piezoelectric properties of some (Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃ system compositions. *Materials Letters* 59(19-20): 2437-2441.
- Xue, P., Hu, Y., Xia, W., Wu, H. & Zhu, X. 2017. Molten-salt synthesis of BaTiO₃ powders and their atomic-scale structural characterization. *Journal of Alloys and Compounds* 695: 2870-2877.
- Zhao, X., Liu, W., Chen, W. & Li, S. 2015. Preparation and properties of BaTiO₃ ceramics from the fine ceramic powder. *Ceramics International* 41(1): S111-S116.
- Zheng, P., Zhang, J.L., Tan, Y.Q. & Wang, C.L. 2012. Grain-size effects on dielectric and piezoelectric properties of poled BaTiO₃ ceramics. *Acta Materialia* 60(13-14): 5022-5030.
- Zolkepli, M.F.A.B. & Zainuddin, Z. 2017. Structural, magnetic and electrical properties of barium titanate and magnesium ferrite composites. *Sains Malaysiana* 46(6): 967-973.
- Nor Huwaida Binti Janil @ Jamil, Mohammad Hafizuddin Bin Hj Jumali*, Zalita Binti Zainuddin & Izura Binti Izzuddin
 Pusat Pengajian Fizik Gunaan
 Fakulti Sains dan Teknologi
 Universiti Kebangsaan Malaysia
 43600 UKM Bangi, Selangor Darul Ehsan
 Malaysia
- Soodkhet Pojprapai
 Pusat Kejuruteraan Seramik
 Institut Kejuruteraan
 Suranaree University of Technology
 Nakhon Ratchasima 30000
 Thailand
- *Pengarang untuk surat-menyurat; email: hafizhj@ukm.edu.my
- Diserahkan: 18 Julai 2018
 Diterima: 9 Oktober 2018