

PENGARUH WAKTU TAHAN KALSINASI TERHADAP KOMPOSISI FASA DAN UKURAN KRISTALIT SERBUK $\text{Mg}(\text{Ti}_{0,99}\text{Sn}_{0,01})\text{O}_3$ HASIL SINTESIS DENGAN METODE PENCAMPURAN LARUTAN

¹⁾Syadza Aisyah Hermadianti, ^{2)*}Frida U Ermawati

^{1), 2)} Program Studi Fisika, FMIPA, Universitas Negeri Surabaya

*The Corresponding Author, Email: frida.ermawati@unesa.ac.id

Abstrak

Pada penelitian ini, serbuk $\text{Mg}(\text{Ti}_{0,99}\text{Sn}_{0,01})\text{O}_3$ (disingkat MTS001) disintesis menggunakan metode pencampuran larutan yang dikalsinasi pada suhu 800 °C. Sintesis serbuk MTS001 dilakukan dengan bahan awal berupa serbuk logam Mg, Ti, dan Sn (*Merck*) dan HCl 12 M (37 %). Serbuk MTS001 hasil sintesis kemudian dikalsinasi selama 2, 4, dan 6 jam untuk menganalisis pengaruh waktu tahan kalsinasi terhadap %molar, %berat, densitas atom, parameter kisi, volume sel satuan, dan ukuran kristalit. Data struktural menunjukkan bahwa fasa utama adalah MgTiO_3 (86,61-92,10 %berat) dan fasa *impurity* TiO_2 , diikuti dengan ekstra fasa MgO khususnya pada waktu tahan 4 jam. Data volume sel satuan dan parameter kisi mengalami kenaikan dari waktu tahan 2 jam menuju 4 jam, kemudian menurun pada 6 jam. Kenaikan kedua data tersebut dipengaruhi oleh terbentuknya fasa *impurities* yang lebih banyak dibandingkan waktu tahan yang lain, yaitu fasa TiO_2 dan MgO, sehingga mempengaruhi transformasi pembentukan fasa MgTiO_3 . Perubahan data tersebut membuktikan bahwa telah terbentuk larutan padat substitusi MTS001. Seiring dengan naiknya waktu tahan kalsinasi 2-6 jam, nilai densitas atom dan ukuran kristalit mengalami kenaikan, sehingga menyebabkan terjadinya pelebaran puncak.

Kata Kunci: serbuk $\text{Mg}(\text{Ti}_{0,99}\text{Sn}_{0,01})\text{O}_3$, komposisi fasa, ukuran kristalit, densitas atom, waktu tahan kalsinasi

Abstract

In this study, $\text{Mg}(\text{Ti}_{0,99}\text{Sn}_{0,01})\text{O}_3$ powders (abbreviated as MTS001) were synthesized using a liquid mixing method calcined at 800 °C. The synthesis of MTS001 powders were carried out with raw materials in the form of Mg, Ti, and Sn metal powders (*Merck*) and 12 M HCl (37 %). The synthesized MTS001 powders were then calcined for 2, 4, and 6 hours to analyze the effect of calcination holding time on %molar, %weight, atomic density, lattice parameters, unit cell volume, and crystallite size. The structural data showed that the main phase was MgTiO_3 (86.61-92.10 wt%) and TiO_2 impurity phase, followed by extra MgO phase especially at 4 h holding time. Unit cell volume data and lattice parameters increased from 2 hours to 4 hours, then decreased at 6 hours. The increase of both data is influenced by the formation of more impurities compared to other holding times, namely the TiO_2 and MgO phases, thus affecting the transformation of the formation of the MgTiO_3 . The change in data proves that the MTS001 substitution solid solution has been formed. Along with the increase in calcination holding time 2-6 hours, the value of atomic density and crystallite size has increased, thus causing peak broadening.

Keywords: $\text{Mg}(\text{Ti}_{0,99}\text{Sn}_{0,01})\text{O}_3$ powders, phase composition, crystallite size, atomic density, holding time calcination

I. PENDAHULUAN

Teknologi komunikasi pada gelombang mikro berbasis magnesium titanat (MgTiO_3) banyak diaplikasikan pada sistem antena, radar, atau penentuan posisi global (Santhosh Kumar *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2018; Ermawati, Ahfa dan Supardiyono, 2019; Liu *et al.*, 2021). MgTiO_3 memiliki nama mineral *geikielite* dengan struktur *ilmenite*, *space group* R-3, parameter kisi $a = b \neq c$, dan memiliki file difraksi serbuk *Powder Diffraction File* (PDF) dengan No. 06-494.

Secara umum, sintesis serbuk $MgTiO_3$ dilakukan menggunakan metode standar, yaitu pencampuran padat (*solid-state*) yang disertai dengan metode *ball milling* karena metode ini mampu memenuhi kebutuhan industri, yaitu jumlah serbuk yang dihasilkan banyak (Tang *et al.*, 2010). Tang *et al.*, 2010 melaporkan hasil sintesis serbuk $MgO: TiO_2 = 1,06: 1$ dengan bahan awal $Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot 5H_2O$ dan TiO_2 yang dikalsinasi pada suhu $1100^\circ C$ selama 3 jam dan menghasilkan fasa $MgTiO_3$, Mg_2TiO_4 , dan MgO . Namun, metode tersebut memiliki beberapa kelemahan, yaitu: 1) suhu kalsinasi yang relatif tinggi ($1000-1100^\circ C$). Selain itu, *furnace* yang mampu menjangkau suhu tinggi tidak mudah ditemukan di laboratorium-laboratorium. 2) Proses *grinding* yang lama menghasilkan aglomerasi kristalit dengan ukuran yang beragam sehingga distribusi ukuran partikel yang dihasilkan tidak seragam dan morfologinya tidak teratur. 3) Pada proses kalsinasi menghasilkan fasa intermediat ($MgTi_2O_5$ *karroite* atau Mg_2TiO_4 *qandilite*) sehingga menyebabkan ketidakmurnian yang berpotensi menurunkan sifat dielektrik material $MgTiO_3$ (Xue, Yu dan Xu, 2013) dan perlambatan pada proses penyusutan keramik (*delay in shrinkage process*) (Bernard *et al.*, 2004). Oleh karena itu, keberadaan fasa intermediat akan merugikan bagi penggunaannya pada skala industri. Selain itu, terdapat beberapa metode sintesis lainnya, seperti metode *optimizing mixing* (Bernard *et al.*, 2008); *stearic acid gel* (SAG) (Kang *et al.*, 2008); kopresipitasi (Nikzad *et al.*, 2018); dan sol-gel (Tuval *et al.*, 2020). Metode *optimizing mixing* digunakan oleh Bernard *et al.*, 2008 untuk menyintesis serbuk oksida MgO dan TiO_2 yang dikalsinasi pada suhu $1000^\circ C$ selama 2 jam sehingga menghasilkan fasa $MgTiO_3$ sebagai fasa utama disertai fasa $MgTi_2O_5$ sebagai fasa sekunder. Kang *et al.*, 2008 melaporkan sintesis $MgTiO_3$ menggunakan metode *stearic acid gel* (SAG) dengan bahan awal *grade magnesium stearate*, *tetrabutyl titanate*, dan *stearic acid* yang menghasilkan fasa $MgTiO_3$ sebagai fasa tunggal setelah dikalsinasi pada suhu $500-900^\circ C$ selama 2 jam. Metode ini dapat menyebabkan sisa asam sitrat yang mempengaruhi stabilitas monopartikel. Prekursor yang digunakan (*tetrabutyl titanate*) memiliki harga yang relatif lebih mahal. Nikzad *et al.*, 2018 menggunakan metode kopresipitasi dengan bahan dasar $Mg(NO_3)_2$, $TiCl_4$, dan $NaOH$ sebagai prekursor dikalsinasi pada suhu 1000 dan $1200^\circ C$ selama 2 jam sehingga menghasilkan fasa $MgTiO_3$ sebagai fasa utama dan fasa Mg_2TiO_4 sebagai fasa sekunder. Metode ini menggunakan bahan awal yang relatif mahal serta menghasilkan fasa intermediat. Tuval *et al.*, 2020 menyintesis $MgTiO_3$ menggunakan metode sol-gel dengan bahan awal *metallation of diethyl malonate* (1), *titanium* (IV), *tetra-tert-butoxide* (Aldrich), dan *anhydrous 2-propanol* pada suhu kalsinasi $1200^\circ C$ selama 5 jam menghasilkan $MgTiO_3$ sebagai fasa utama dan Mg_2TiO_4 sebagai fasa sekunder. Metode ini menggunakan bahan awal yang relatif lebih mahal, serta prekursor yang digunakan lebih sensitif terhadap kelembaban sehingga dapat mempengaruhi proses sintesis. Pada metode *optimizing mixing*, kopresipitasi, dan sol-gel ternyata masih muncul fasa intermediat $MgTi_2O_5$ dan Mg_2TiO_4 yang berpotensi menurunkan densitas *bulk* keramik sehingga mempengaruhi sifat dielektrik fasa $MgTiO_3$.

Guna meniadakan fasa intermediat tersebut, beberapa peneliti telah melaporkan metode sintesis $MgTiO_3$ yang relatif baru yaitu metode pencampuran larutan dengan menggunakan bahan awal yang relatif murah serta mudah didapat, prosesnya sederhana (tidak memerlukan teknologi tinggi), namun mampu menghasilkan fasa $MgTiO_3$ dengan fasa tunggal atau hampir tunggal tanpa disertai fasa intermediat dengan suhu kalsinasi yang jauh lebih rendah. Beberapa hasil sintesis $MgTiO_3$ menggunakan metode pencampuran larutan tersebut adalah seperti yang telah dilaporkan oleh (Angela dan Pratapa, 2012; Pratapa *et al.*, 2014; Ermawati *et al.*, 2016). (Angela dan Pratapa, 2012) melaporkan bahwa sintesis $MgTiO_3$ dengan serbuk Mg dan Ti yang telah dikalsinasi pada suhu $600, 700$, dan $800^\circ C$ selama 1 jam berhasil ditemukan fasa $MgTiO_3$ pada temperatur optimal $800^\circ C$. (Pratapa *et al.*, 2014) juga melaporkan fasa $MgTiO_3$ dan TiO_2 ditemukan pada suhu 700 dan $800^\circ C$ sedangkan pada suhu $600^\circ C$ terdapat fasa ekstra MgO . Selain itu, (Ermawati *et al.*, 2016) melaporkan bahwa pada sampel $(Mg_{0,8}Zn_{0,2})TiO_3$ dengan serbuk awal Mg , Zn , dan Ti telah terbentuk fasa $MgTiO_3$ yang hampir tunggal pada suhu kalsinasi $220, 380, 500$, dan $600^\circ C$. Penelitian (Angela dan Pratapa, 2012; Pratapa *et al.*, 2014) mensintesis $MgTiO_3$ tanpa doping, sedangkan (Ermawati *et al.*, 2016) menggunakan doping ion Zn^{2+} pada ion Mg^{2+} dengan tujuan untuk menurunkan suhu kalsinasi, namun belum banyak publikasi yang melaporkan penggunaan ion Sn^{4+} sebagai doping dari ion Ti^{4+} dengan tujuan yang sama.

Sebelumnya, (Ermawati, Ahfa dan Supardiyono, 2019) telah melaporkan sintesis $MgTiO_3$ dengan doping ion Sn^{4+} untuk menggantikan sebagian ion Ti^{4+} pada sistem serbuk $Mg(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$ dengan nilai $x = 0; 0,01; 0,02; 0,03$; dan $0,04$. Tujuan pemberian doping tersebut adalah untuk memperoleh fasa $MgTiO_3$ yang hampir tunggal tanpa disertai fasa intermediat Mg_2TiO_4 atau $MgTi_2O_5$ untuk meningkatkan karakteristik material dielektrik. Ion Sn^{4+} dipilih karena jari-jari kedua ion Sn^{4+} dan Ti^{4+} bermiripan satu sama lain, bilangan koordinasi juga sama, yaitu koordinasi oktahedral (6), serta keduanya memiliki elektron valensi yang sama sehingga doping tersebut diharapkan tidak akan mengubah struktur dari fasa $MgTiO_3$ yang dihasilkan. Serbuk $Mg(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$ tersebut dikalsinasi pada suhu $800^\circ C$ selama 2 jam. Hasil yang dilaporkan adalah analisis terhadap komposisi fasa dan distribusi ukuran partikel. (Gong *et al.*, 2013; Singh dan Bahel, 2019, 2021)

juga melaporkan hasil sintesis $MgTiO_3$ dengan doping ion Sn^{4+} namun menggunakan metode berbeda, yaitu metode pencampuran padat (*solid state reaction*) dan diperoleh fasa $MgTiO_3$ yang masih disertai fasa intermediat $MgTi_2O_5$ dan Mg_2TiO_4 .

Pada penelitian ini, Peneliti berinisiatif untuk melakukan sintesis serbuk MTS001 dengan doping ion Sn^{4+} untuk ion Ti^{4+} menggunakan suhu kalsinasi sama seperti yang dilaporkan oleh (Ermawati, Ahfa dan Supardiyono, 2019), namun dengan variasi waktu tahan 2, 4, dan 6 jam. Tujuannya adalah: 1) untuk memperoleh fasa $MgTiO_3$ yang dominan (antara 78-87 %), 2) juga untuk mengkaji lebih lanjut tentang bagaimana pengaruh variasi waktu tahan tersebut terhadap komposisi fasa $MgTiO_3$ (berupa %berat, %molar, densitas atom, parameter kisi, dan volume sel satuan. 3) Korelasi antara ukuran kristalit pada semua orientasi bidang kristal (*hkl*) milik fasa $MgTiO_3$ sebagai akibat variasi waktu tahan kalsinasi dengan densitas atom milik fasa $MgTiO_3$ tersebut.

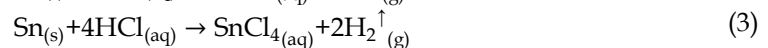
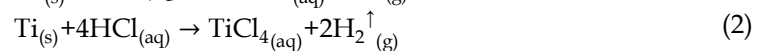
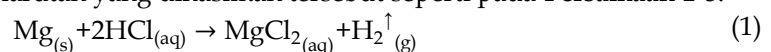
II. METODE

A. Rancangan Penelitian

Penelitian ini dilakukan melalui beberapa tahapan yang meliputi sintesis serbuk dan kalsinasi, karakterisasi sampel uji beserta analisisnya.

1. Sintesis serbuk MTS001

Kegiatan sintesis dimulai dengan menimbang massa bahan awal (*raw material*) berupa serbuk logam Mg, Ti, dan Sn dengan kemurnian tinggi (> 98 %) “Merck” sesuai dengan stoikiometri dari MTS001 dan masing-masing dilarutkan di dalam HCl 12 M (37 %) menggunakan *hotplate stirrer* (Cimarec) sehingga membentuk larutan homogen. Ketiga larutan yang dihasilkan tersebut seperti pada **Persamaan 1-3**:



Gas H_2 yang dihasilkan (pada ruas kanan **Persamaan 1-3**) berasal dari HCl yang digunakan yaitu HCl 12 M (37%) dan proses reaksi tersebut terjadi pada lingkungan udara. Selanjutnya, ketiga larutan hasil (pada **Persamaan 1-3**) dicampur menjadi satu dan diaduk hingga homogen pada suhu ruang, kemudian dipanaskan pada suhu 100-110 °C hingga terbentuk endapan kering (*dried slurry*). Endapan kering tersebut dihaluskan secara manual sehingga terbentuk serbuk amorf dengan ukuran partikel yang homogen. Selanjutnya serbuk amorf tersebut dikalsinasi pada suhu 800 °C dengan waktu tahan 2, 4, 6 jam sehingga terbentuk serbuk kristalin.

b. Karakterisasi

Serbuk kristalin tersebut masing-masing dilakukan karakterisasi struktur menggunakan teknik *X-Ray Diffraction* (XRD). Selanjutnya hasil XRD dianalisis secara kualitatif dan kuantitatif. Hasil XRD juga dilakukan *fitting* kurva Gaussian untuk diperoleh nilai *Full Width at Half Maximum* (FWHM) yang selanjutnya dihitung menggunakan **Persamaan 4** untuk diperoleh nilai ukuran kristalit. Ukuran kristalit sendiri merupakan hamparan bidang yang tersusun secara teratur dan saling koheren pada arah (*hkl*) tertentu dalam suatu partikel kristalin.

B. Variabel Operasional Penelitian

Variabel kontrol yang digunakan dalam penelitian ini yaitu bahan awal (serbuk logam Mg, Ti, dan Sn sesuai stoikiometri), suhu kalsinasi (800 °C), dan uji XRD. Sedangkan variabel manipulasi yang digunakan merupakan waktu tahan kalsinasi (2, 4, dan 6 jam). Variabel respon berupa %molar, %berat, densitas atom, parameter kisi, volume sel satuan, dan ukuran kristalit serbuk MTS001.

C. Teknik Pengumpulan Data

Uji XRD dilakukan menggunakan alat *PANalytical X'Pert Pro* dengan radiasi Cu-K α pada $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ dalam rentang sudut difraksi (2θ) = 15-70° dan ukuran step detektor 0,02 °/min untuk memperoleh pola XRD. Ukuran kristalit (*D*) serbuk MTS001 dihitung dengan persamaan Debye-Scherrer (**Persamaan 4**) menggunakan nilai FWHM dari puncak difraksi milik serbuk MTS001 (S. Vinila *et al.*, 2014; West, 2014; Sumadiyasa dan Manuaba, 2018).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

dengan, *D* = ukuran kristalit rata-rata (nm), λ = panjang gelombang sinar-x yang digunakan ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), θ = sudut bragg (°), *K* = konstanta berdasarkan faktor bentuk kristal serta bidang (*hkl*) difraksi (*K* = 0,94), dan β = *Full Width at Half Maximum* (FWHM).

D. Teknik Pengolahan Data

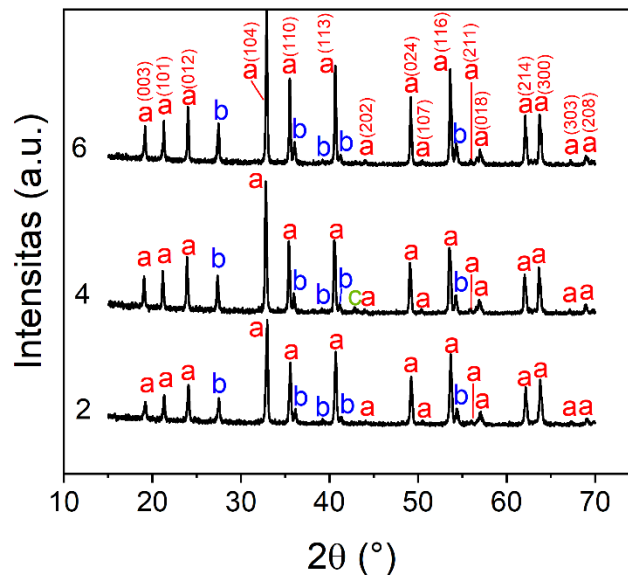
Pengolahan data struktur dilakukan dengan analisis kualitatif dan kuantitatif. Analisis kualitatif tersebut dilakukan dengan metode *search-and-match* menggunakan perangkat lunak *Match!* untuk mengidentifikasi fasa-fasa kristalin. Setelah fasa teridentifikasi dilakukan analisis kuantitatif menggunakan metode *refinement Rietveld* yang diimplementasikan pada perangkat lunak *Rietica* untuk mendapatkan data numerik komposisi fasa, yaitu %molar, %berat, densitas atom, parameter kisi, serta volume sel satuan. Seperti yang telah disebutkan sebelumnya, nilai ukuran kristalit dihitung menggunakan **Persamaan 4** menggunakan nilai FWHM. FWHM tersebut diperoleh dari fitting kurva Gaussian menggunakan perangkat lunak *Origin 2021*.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Karakterisasi Struktur Serbuk Kristalin MTS001

Analisis Kualitatif (Identifikasi Fasa)

Gambar 1 menunjukkan pola XRD dari serbuk MTS001 pada suhu 800 °C dengan variasi waktu tahan kalsinasi 2, 4, dan 6 jam beserta hasil identifikasi fasa-fasa yang terbentuk yang dilakukan menggunakan perangkat lunak *Match!*.



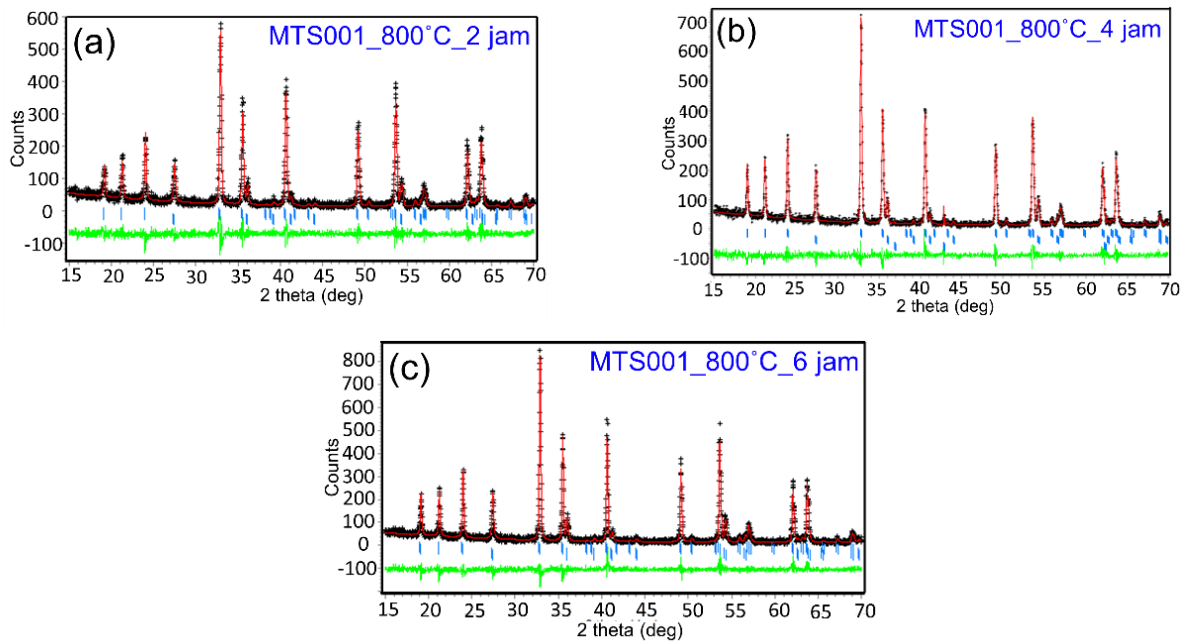
Gambar 1. Pola XRD dari serbuk MTS001 yang dikalsinasi pada suhu 800 °C dengan waktu tahan 2, 4, dan 6 jam. a = $Mg(Ti_{0,99}Sn_{0,01})O_3$ = $MgTiO_3$ *geikielite*, b = $(Ti_{0,99}Sn_{0,01})O_2$ = TiO_2 *rutile*, c = MgO *periclase*

Berdasarkan **Gambar 1**, dapat diketahui bahwa secara umum, variasi waktu tahan kalsinasi dari 2 hingga 6 jam menghasilkan fasa yang sama, yaitu fasa $MgTiO_3$ sebagai fasa yang dominan (puncak-puncak dengan indeks "a", PDF No. 06-0494) dengan fasa *impurity* TiO_2 (puncak-puncak dengan indeks "b", PDF No. 21-1276). Khusus untuk pola dengan label 4, selain kedua fasa tersebut, terdeteksi pula sebuah puncak minor pada posisi $2\theta = 42,9^\circ$ yang bersesuaian dengan puncak milik fasa MgO (PDF No. 45-0946).

Seperti telah disebutkan di atas, (Singh dan Bahel, 2021) melaporkan terbentuknya fasa sekunder $MgTi_2O_5$ yang menyertai pembentukan fasa utama $MgTiO_3$ pada sampel $Mg(Ti_{0,95}Sn_{0,05})O_3$ akibat dari penggunaan MgO sebagai bahan awal. Selain itu, (Gong *et al.*, 2013) juga melaporkan fabrikasi keramik $Mg(Sn_xTi_{1-x})O_3$ menggunakan metode *conventional solid-state* dengan bahan awal serbuk $Mg(OH)_2$, SnO_2 , dan TiO_2 yang disinter pada suhu 1330-1450 °C selama 4 jam menghasilkan 3 fasa (yaitu $MgTiO_3$, TiO_2 , dan $MgTi_2O_5$). (Ermawati dan Suasgoro, 2018) melaporkan bahwa keberadaan fasa $MgTi_2O_5$ terbentuk sebagai fasa sekunder yang menyertai fasa utama $MgTiO_3$ pada sampel keramik $(Mg_{1-x}Zn_x)TiO_3$ untuk nilai $x = 0,1$; $0,2$; $0,3$; $0,4$; dan $0,5$ telah memperlambat proses penyusutan keramik pada saat sampel-sampel tersebut dipanaskan hingga suhu 1300 °C sehingga mengurangi densitas bulk keramik. Penurunan densitas tersebut berakibat pada sifat dielektrik keramik, yaitu konstanta dielektrik, ϵ_r . Atas dasar itu, maka keberadaan dari fasa sekunder $MgTi_2O_5$ *karroite* menjadi fasa detrimental, yaitu fasa yang berpotensi mengurangi sifat dielektrik dari fasa utama. Dengan demikian, metode sintesis pencampuran larutan pada penelitian ini mampu menghasilkan struktur $MgTiO_3$ sebagai fasa utama dan disertai fasa *impurity* TiO_2 serta MgO saja, tanpa keberadaan fasa sekunder $MgTi_2O_5$ (lihat kembali **Gambar 1**).

Analisis Kuantitatif (Komposisi Fasa)

Gambar 2 menunjukkan hasil penghalusan terhadap ke-3 pola XRD pada **Gambar 1** dengan metode *refinement* Rietveld dan perangkat lunak *Rietica*. **Tabel 1** merangkum output *refinement* pola XRD yang berupa komposisi fasa, yaitu densitas, %berat, %molar, parameter kisi, volume sel satuan, serta nilai parameter-parameter kesesuaian (*Figures-of-Merit*, FoM) dari semua fasa yang telah teridentifikasi.



Gambar 2. Hasil *refinement* ketiga pola XRD pada **Gambar 1** dengan metode *Rietveld* dan perangkat lunak *Rietica*

Tabel 1. Output *refinement* untuk ketiga pola XRD pada **Gambar 2**

Waktu Tahan (Jam)	FoM		Fasa	Densitas (g/cm ³)	% Berat	% Molar	Parameter Kisi (Å)		Volume Sel Satuan (Å ³)
2	R_p	13,46	MgTiO ₃	3,53	90,38 ± 17,56	87,09 ± 16,66	a=b	5,05 ± 0,00	307,31 ± 0,09
	R_{wp}	17,79					c	13,90 ± 0,00	
	R_B	3,36							
	(MgTiO ₃)	3,36	TiO ₂	4,16	9,62 ± 1,40	12,91 ± 1,83	a=b	4,59 ± 0,00	62,38 ± 0,03
	R_B (TiO ₂)	3,49					c	2,96 ± 0,00	
	R_{exp}	15,41							
	χ^2	1,33							
4	R_p	13,38	MgTiO ₃	3,92	86,61 ± 0,71	78,97 ± 0,73	a=b	5,06 ± 0,00	307,58 ± 0,03
	R_{wp}	18,15					c	13,90 ± 0,00	
	R_B	4,26							
	(MgTiO ₃)	4,26	TiO ₂	4,24	11,51 ± 0,22	15,89 ± 0,31	a=b	4,59 ± 0,00	62,49 ± 0,01
	R_B (TiO ₂)	7,01					c	2,96 ± 0,00	
	R_B (MgO)	3,69							
	R_{exp}	15,07	MgO	3,58	1,88 ± 0,17	5,14 ± 0,47	a=b=c	4,21 ± 0,00	74,74 ± 0,03
χ^2	1,45								
6	R_p	12,88	MgTiO ₃	3,92	86,87 ± 0,76	81,39 ± 0,73	a=b	5,05 ± 0,00	307,46 ± 0,06
	R_{wp}	17,25					c	13,90 ± 0,00	
	R_B	5,77							
	(MgTiO ₃)	5,77	TiO ₂	4,24	13,13 ± 0,29	18,61 ± 0,42	a=b	4,59 ± 0,00	62,52 ± 0,02
	R_B (TiO ₂)	4,48					c	2,96 ± 0,00	
	R_{exp}	14,76							
	χ^2	1,37							

Pada **Gambar 2**, simbol “+” menunjukkan pola difraksi terukur, garis merah menggambarkan pola difraksi terhitung (pola yang dimodelkan). Pola merah tersebut dibuat dengan cara mengumpulkan data-data kristalografi milik semua fasa yang teridentifikasi pada **Gambar 1**, yaitu fasa MgTiO_3 *geikielite*, TiO_2 *rutile*, dan MgO *periclase*. Data-data kristalografi tersebut diperoleh dari basis data *Powder Diffraction File* (PDF) No. 06-0494 untuk fasa MgTiO_3 , No. 21-1276 untuk fasa TiO_2 , dan No. 45-0946 untuk fasa MgO , serta dari basis data *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) No. 657954 untuk fasa MgTiO_3 , No. 64987 untuk fasa TiO_2 , dan No. 9863 untuk fasa MgO . Data kristalografi yang diumpungkan tersebut yaitu parameter kisi, *phase scale*, posisi dari masing-masing atom milik fasa yang teridentifikasi berdasarkan ketiga sumbu kristal a, b, c. Garis hijau menyatakan selisih tinggi intensitas antara puncak terukur dengan puncak terhitung, sedangkan garis vertikal biru di sebelah bawah puncak terukur dan puncak terhitung menyatakan posisi puncak-puncak Bragg milik ketiga fasa yang teridentifikasi tersebut. Seperti terlihat, garis hijau tersebut berupa garis horizontal dengan sedikit selisih puncak (*less peaks*) pada beberapa posisi 2θ , yang menunjukkan proses *refinement* tersebut berhasil.

Seperti terlihat pada **Tabel 1**, nilai parameter-parameter kesesuaian pada faktor profil (R_p), faktor profil terbobot (R_{wp}), dan *expected R-factor* (R_{exp}) menunjukkan nilai di bawah 19% serta faktor bragg (R_B) menunjukkan nilai di bawah 8%, sedangkan indeks *chi squared* (χ^2) menunjukkan nilai di bawah 2%. Hasil *refinement* tersebut sesuai dengan (Rietveld, 1969; Hunter, 2000; Toby, 2006) yang menyatakan bahwa parameter-parameter yang dinyatakan *acceptable* jika nilai parameter-parameter kesesuaian R_p dan R_{wp} kurang dari 20%, R_{Bragg} kurang dari 10%, dan nilai χ^2 kurang dari 4%. Dengan demikian, output analisis dari *refinement* dengan *Rietveld* pada **Tabel 1** berhasil dilakukan dan dapat digunakan untuk analisis lebih lanjut.

Selain itu, data parameter %berat dan %molar dari serbuk MTS001 yang dikalsinasi selama 2, 4, dan 6 jam milik fasa MgTiO_3 keduanya (%berat dan %molar) mengalami *trend* yang sama, yaitu penurunan mulai dari waktu tahan 2 jam (90,38% dan 87,09%) dan 4 jam (86,61% dan 78,97%), kemudian meningkat seiring naiknya waktu tahan 6 jam (86,87% dan 81,39%). Penurunan data %berat dan %molar tersebut akibat adanya fasa MgO yang terbentuk pada waktu tahan 4 jam, mengingat %berat total seharusnya adalah 100%. Apabila ditinjau dari nilai %berat dan %molar dari fasa MgTiO_3 , maka dapat diketahui bahwa pada waktu tahan 2 jam nilai kedua parameter tersebut paling besar dan dapat dikatakan waktu tahan optimal. Nilai-nilai %molar tersebut lebih rendah 6,01% dari sampel $\text{Mg}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{TiO}_3$ milik (Ermawati, Suasmo dan Pratapa, 2015) dengan menggunakan metode sintesis yang sama. Hal tersebut mungkin ada kaitannya dengan tingkat kemiripan jari-jari ion antara ion dopan dengan ion *host*. Dalam hal ini, kemiripan jari-jari ion Sn^{4+} (0,069 nm) dan Ti^{4+} (0,061 nm) (pada penelitian ini) lebih rendah daripada kemiripan jari-jari ion Zn^{2+} (0,074 nm) dan Mg^{2+} (0,072 nm) (pada penelitian Ermawati, Suasmo and Pratapa, 2015) (Chiang, Birnie dan Kingery, 1997).

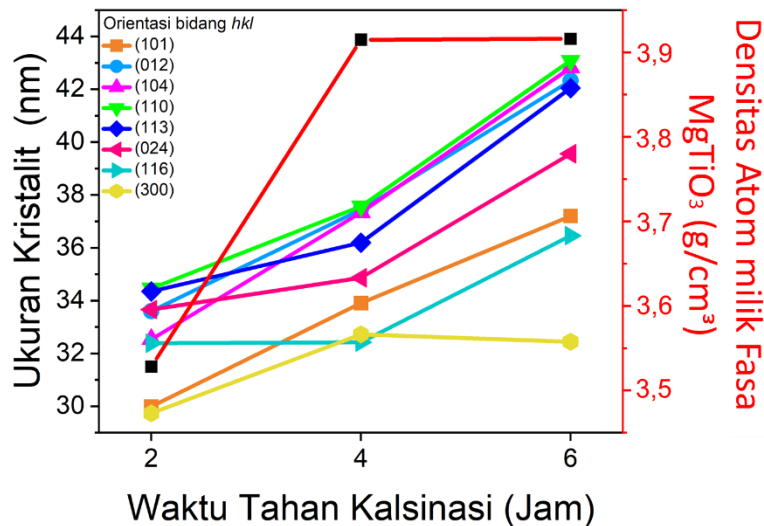
Akan tetapi *trend* yang berbeda ditunjukkan oleh data volume sel satuan dan parameter kisi. Data volume sel satuan dari fasa MgTiO_3 mengalami kenaikan dari 307,31 Å³ (2 jam) menjadi 307,58 Å³ (4 jam), kemudian sedikit menurun menjadi 307,46 Å³ (6 jam). *Trend* tersebut juga didukung oleh *trend* yang sama pada data parameter kisi (a=b, c). Kenaikan kedua nilai pada waktu tahan 4 jam tersebut disebabkan oleh terbentuknya fasa *impurities* yang lebih banyak dibandingkan dengan waktu tahan lainnya, yaitu fasa TiO_2 dan MgO , sehingga transformasi pembentukan fasa MgTiO_3 dipengaruhi oleh fasa TiO_2 dan MgO . Sedangkan pada waktu tahan 6 jam terjadi penurunan dengan fasa *impurity* hanya TiO_2 , sehingga mengindikasikan bahwa fasa MgTiO_3 mendominasi serbuk MTS001 (Khafifudin, 2017). Fakta terjadinya perubahan terhadap data-data volume sel satuan dan parameter kisi tersebut sekaligus menjadi bukti telah terbentuknya larutan padat substitusi pada sampel $\text{Mg}(\text{Ti}_{0,99}\text{Sn}_{0,01})\text{O}_3$.

B. Ukuran Kristalit dan Densitas Atom

Tabel 2 merangkum hasil *fitting* antara pola XRD pada **Gambar 1** dengan kurva Gaussian pada setiap variasi waktu tahan kalsinasi 2, 4, dan 6 jam yang berupa nilai FWHM dan posisi 2θ pada masing-masing (*hkl*) milik fasa MgTiO_3 . Sedangkan **Gambar 3** sendiri menunjukkan hubungan antara naiknya waktu tahan kalsinasi dengan nilai ukuran kristalit pada beberapa orientasi bidang *hkl* milik fasa MgTiO_3 dan densitas atom fasa tersebut. Ukuran kristalit dihitung menggunakan persamaan Debye-Scherrer (**Persamaan 4**), sedangkan nilai densitas atom tersebut diperoleh berdasarkan output *refinement Rietveld* seperti pada **Tabel 1**.

Tabel 2. Data posisi puncak dan nilai FWHM untuk setiap orientasi bidang hkl fasa MgTiO_3 berdasarkan hasil *fitting* puncak pola difraksi dengan kurva Gaussian pada serbuk MTS001 dengan variasi waktu tahan kalsinasi 2, 4, dan 6 jam

hkl	2 Jam		4 Jam		6 Jam	
	Posisi Puncak, 2θ (°)	FWHM, β (°)	Posisi Puncak, 2θ (°)	FWHM, β (°)	Posisi Puncak, 2θ (°)	FWHM, β (°)
003	19,17	0,31	19,04	0,30	19,14	0,32
101	21,31	0,28	21,18	0,25	21,27	0,23
012	24,05	0,25	23,92	0,23	24,01	0,20
104	32,93	0,27	32,80	0,23	32,89	0,20
110	35,55	0,25	35,41	0,23	35,50	0,20
113	40,69	0,26	40,56	0,24	40,65	0,21
024	49,22	0,27	49,10	0,26	49,17	0,23
116	53,68	0,29	53,58	0,29	53,65	0,26
018	57,04	0,36	56,93	0,37	57,01	0,32
214	62,15	0,29	62,05	0,30	62,11	0,28
300	63,81	0,33	63,69	0,30	63,77	0,30



Gambar 3. Hubungan antara ukuran kristalit pada beberapa orientasi bidang kristal hkl fasa MgTiO_3 dan nilai densitas atom dari output *refinement Rietveld* milik fasa MgTiO_3 (lihat **Tabel 1**) dengan variasi waktu tahan kalsinasi

Seperti yang ditampilkan pada **Tabel 2**, terlihat bahwa pada hkl yang sama untuk ketiga waktu tahan kalsinasi yang berbeda (2, 4, dan 6 jam), nilai FWHM (β) yang dihasilkan berbeda-beda. Sebagai contoh, $\beta_{(104)-2j} = 0,27^\circ$, sedangkan $\beta_{(104)-4j} = 0,23^\circ$, dan $\beta_{(104)-6j} = 0,20^\circ$. Menurut (Cullity dan Stock, 2014), perbedaan nilai FWHM pada puncak yang sama tersebut mengindikasikan terjadinya pelebaran puncak, dan pelebaran puncak mengakibatkan peristiwa *microstrain* pada serbuk MTS001. Selain pelebaran puncak, *microstrain* tersebut juga disebabkan oleh adanya *defect* pada hamparan atom kristalin. Apabila peristiwa *microstrain* tersebut dikaitkan dengan doping ion Sn^{4+} terhadap ion Ti^{4+} yang diberikan pada sampel uji ini, maka doping tersebut dapat diasumsikan sebagai penyebabnya. Seperti yang telah dijelaskan sebelumnya, nilai ukuran kristalit sendiri diperoleh menggunakan **Persamaan 4** dengan FWHM yang berasal dari *fitting* kurva Gaussian. Seiring dengan naiknya waktu tahan kalsinasi ternyata menurunkan nilai FWHM rata-rata pada semua orientasi bidang kristal hkl yaitu 0,29 (2 jam); 0,27 (4 jam); dan 0,25 (6 jam). Hal tersebut berbanding terbalik dengan adanya nilai ukuran kristalit.

Seperti terlihat pada **Gambar 3** bahwa secara umum, nilai densitas atom milik fasa MgTiO_3 mengalami kenaikan seiring dengan naiknya waktu tahan kalsinasi 2, 4, dan 6 jam, yaitu mulai dari 3,53 g/cm^3 (2 jam) menjadi 3,92 g/cm^3 (4 jam); dan 3,92 g/cm^3 (6 jam). Kenaikan densitas atom tersebut artinya terdapat atom-atom yang saling berdekatan atau lebih rapat pada volume yang sama. *Trend* yang sama tersebut ternyata juga ditunjukkan oleh data ukuran kristalit (D) seperti pada **Gambar 3**. Pada penelitian ini kenaikan kedua nilai tersebut (densitas atom dan ukuran kristalit) diindikasikan terjadi akibat adanya penambahan doping ion Sn^{4+}

sebanyak 0,01 mol terhadap ion Ti^{4+} sebanyak 0,99 mol dan juga variasi waktu tahan kalsinasi, sehingga menyebabkan terjadinya pelebaran puncak.

IV. PENUTUP

A. Simpulan

Pekerjaan sintesis serbuk larutan padat substitusi MTS001, berhasil disintesis menggunakan metode pencampuran larutan dengan variasi waktu tahan kalsinasi 2, 4, dan 6 jam pada suhu 800 °C. Ketiga variasi waktu tahan tersebut menghasilkan struktur yang terdiri dari fasa dominan $Mg(Ti_{0,99}Sn_{0,01})O_3$ atau yang bersesuaian dengan fasa $MgTiO_3$ dan fasa minor $(Ti_{0,99}Sn_{0,01})O_2$ atau yang bersesuaian dengan fasa TiO_2 , serta ekstra fasa MgO pada waktu tahan 4 jam. Penambahan doping ion Sn^{4+} terhadap ion Ti^{4+} ternyata meningkatkan nilai densitas atom serta ukuran kristalit seiring dengan naiknya waktu tahan kalsinasi 2-6 jam.

B. Saran

Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut dengan melakukan fabrikasi dan karakterisasi keramik pada MTS001. Hal ini dimaksudkan agar serbuk MTS001 dapat dimanfaatkan sebagai material dielektrik.

DAFTAR PUSTAKA

- Angela, R. dan Pratapa, S. (2012) "Sintesis $MgTiO_3$ dengan Variasi Temperatur Kalsinasi menggunakan Metode Pencampuran Larutan," *Jurnal Sains Dan Seni Its*, 1(1), hal. 73-75.
- Bernard, J. et al. (2004) " $MgTiO_3$ for Cu Base Metal Multilayer Ceramic Capacitors," *Journal of the European Ceramic Society*, 24(6), hal. 1877-1881. Tersedia pada: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00461-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00461-8).
- Bernard, J. et al. (2008) "Synthesis of Pure $MgTiO_3$ by Optimizing Mixing/Grinding Condition of $MgO + TiO_2$ Powders," *Journal of Materials Processing Technology*, 199(1), hal. 150-155. Tersedia pada: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.07.044>.
- Chiang, Y.-M., Birnie, D.P. dan Kingery, W.D. (1997) *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*. Toronto: John Wiley & Sons, Inc, hal 15-16.
- Cullity, B.D. dan Stock, S.R. (2014) *Elements of X-Ray Diffraction Third Edition, FEBS Letters*, hal 451. Tersedia pada: [https://doi.org/10.1016/0014-5793\(79\)80596-7](https://doi.org/10.1016/0014-5793(79)80596-7).
- Ermawati, F.U. et al. (2016) "Preparation and Structural Study of $Mg_{1-x}Zn_xTiO_3$ Ceramics and Their Dielectric Properties from 1 Hz to 7.7 GHz," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(7), hal. 6637-6645. Tersedia pada: <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4610-6>.
- Ermawati, F.U., Ahfa, M.H. dan Supardiyono (2019) "Phase Composition and Particle Size Distribution in $Mg(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$ Powders," *Journal of Physics: Conference Series*, 1171(1). Tersedia pada: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1171/1/012038>.
- Ermawati, F.U. dan Suasmoro, S. (2018) "Dilatometric Shrinkage Study on Magnesium Titanate-Based Ceramic Systems," *Journal of Physics: Conference Series*, 997(1). Tersedia pada: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/997/1/012005>.
- Ermawati, F.U., Suasmoro, S. dan Pratapa, S. (2015) "A Simple Dissolved Metals Mixing Route to Prepare Nanostructured $Mg_{0.8}Zn_{0.2}TiO_3$ Solid Solution," *Advanced Materials Research*, 1112, hal. 47-52. Tersedia pada: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1112.47>.
- Gong, Z. et al. (2013) "Microwave Dielectric Properties of High-Q $Mg(Sn_xTi_{1-x})O_3$ Ceramics," *Electronic Materials Letters*, 9(3), hal. 331-335. Tersedia pada: <https://doi.org/10.1007/s13391-013-2214-3>.
- Hunter, B.A. (2000) "Rietica - A Visual Rietveld Program," in *2nd AINSE Symposium on Neutron Scattering Powder Diffraction and Australian Neutron Beam users group meeting Symposium handbook*. Australia, hal. 24. Tersedia pada: http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:31059005.
- Kang, H. et al. (2008) "Synthesis of Tetragonal Flake-Like Magnesium Titanate Nanocrystallites," *Journal of Alloys and Compounds*, 460(1-2), hal. 160-163. Tersedia pada: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.06.054>.
- Khafifudin, B. (2017) *Sintesis Dan Karakterisasi Fotokatalis Titanium Dioksida (TiO_2) Anatas Dengan Metode Sonikasi Variasi Suhu Dan Waktu Kalsinasi*. Skripsi. Malang: Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang.
- Liu, L. et al. (2021) "Crystal Structure, Infrared Spectra, and Microwave Dielectric Properties of The $EuNbO_4$ Ceramic," *Ceramics International*, 47(3), hal. 4321-4326. Tersedia pada: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.176>.
- Nikzad, L. et al. (2018) "Synthesis of $MgTiO_3$ Powder Via Co-Precipitation Method and Investigation of Sintering Behavior," *Advanced Ceramics Progress*, 4(1), hal. 40-44.

- Pratapa, S. *et al.* (2014) "A Simple Dissolved Metals Mixing Method to Produce High-Purity MgTiO_3 Nanocrystals," *AIP Conference Proceedings*, 1586, hal. 39–42. Tersedia pada: <https://doi.org/10.1063/1.4866726>.
- Rietveld, H.M. (1969) "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures.," *Journal of Applied Crystallography*, 2(2), hal. 65–71.
- S. Vinila, V. *et al.* (2014) "Ceramic Nanocrystalline Superconductor Gadolinium Barium Copper Oxide (GdBaCuO) at Different Treating Temperatures," *Journal of Crystallization Process and Technology*, 04(03), hal. 168–176. Tersedia pada: <https://doi.org/10.4236/jcpt.2014.43021>.
- Santhosh Kumar, T. *et al.* (2014) "Effect of Cobalt Doping on The Structural, Microstructure and Microwave Dielectric Properties of MgTiO_3 Ceramics Prepared by Semi Alkoxide Precursor Method," *Journal of the American Ceramic Society*, 97(4), hal. 1054–1059. Tersedia pada: <https://doi.org/10.1111/jace.12851>.
- Singh, J. dan Bahel, S. (2019) "Synthesis of Single Phase MgTiO_3 and Influence of Sn^{4+} Substitution on Its Structural, Dielectric and Electrical Properties," *Journal of Alloys and Compounds*, 816, hal. 152679. Tersedia pada: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152679>.
- Singh, J. dan Bahel, S. (2021) "Rietveld Refinements, Crystal Structure and UV-Vis Spectroscopy of MgO and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Based Undoped and Sn^{4+} -Doped MgTiO_3 Ceramics," *Materials Today: Proceedings*, 45, hal. 5249–5254. Tersedia pada: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.827>.
- Sumadiyasa, M. dan Manuaba, I.B.S. (2018) "Penentuan Ukuran Kristal menggunakan Formula Scherrer, Williamson-Hull Plot, dan Ukuran Partikel dengan SEM," *Buletin Fisika FMIPA UNUD, Buleti (No. 1)*, 19, hal. 28–35.
- Tang, B. *et al.* (2010) "Preparation of Pure MgTiO_3 Powders and The Effect of The ZnNb_2O_6 -dope Onto The Property of MgTiO_3 -Based Ceramics," *Journal of Alloys and Compounds*, 492(1), hal. 461–465. Tersedia pada: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.11.140>.
- Toby, B.H. (2006) "R-Factors in Rietveld Analysis: How Good is Good Enough?," *Powder Diffraction*, 21(1), hal. 67–70. Tersedia pada: <https://doi.org/10.1154/1.2179804>.
- Tuval, T. *et al.* (2020) "Thermal Expansion of MgTiO_3 Made by Sol-Gel Technique at Temperature Range 25–890 °C," *Crystals*, 10(10), hal. 1–11. Tersedia pada: <https://doi.org/10.3390/cryst10100887>.
- West, A.R. (2014) *Solid State Chemistry and its Applications*. Wiley, hal 242. Tersedia pada: <https://books.google.co.id/books?id=e8d6EAAAQBAJ>.
- Xue, X., Yu, H. dan Xu, G. (2013) "Phase Composition and Microwave Dielectric Properties of Mg-Excess MgTiO_3 Ceramics," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24(4), hal. 1287–1291. Tersedia pada: <https://doi.org/10.1007/s10854-012-0921-4>.
- Zhang, J. *et al.* (2018) " $\text{MgTiO}_3/\text{TiO}_2/\text{MgTiO}_3$: An Ultrahigh-Q and Temperature-Stable Microwave Dielectric Ceramic through Cofired Trilayer Architecture," *Ceramics International*, 44(17), hal. 21000–21003. Tersedia pada: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.135>.