

ANALISIS SIFAT LISTRIK DAN JENIS CACAT KRISTAL PADA BAHAN DIELEKTRIK $Ba_{0,95}Sr_{0,05}TiO_3$ DENGAN DOPING Y_2O_3

Erna Hastuti*

PENDAHULUAN

$BaTiO_3$ adalah prototipe bahan feroelektrik yang resistif dan mempunyai permitivitas tinggi. Bahan ini banyak dipelajari karena mempunyai aplikasi yang luas dalam elektronika, diantaranya: kapasitor, sensor panas, pembatas arus listrik dsb. Barium Titanat mempunyai struktur perovskite yang polimorf terhadap suhu, yaitu kubik untuk suhu lebih dari $130\text{ }^\circ\text{C}$, tetragonal pada suhu $0\text{ }^\circ\text{C}$ sampai $130\text{ }^\circ\text{C}$, orthorhombik untuk suhu $-90\text{ }^\circ\text{C}$ sampai $0\text{ }^\circ\text{C}$ dan rhombohedral untuk suhu kurang dari $-90\text{ }^\circ\text{C}$. Diketahui bahwa bahan ini mempunyai dipol spontan dibawah suhu Curie T_c $130\text{ }^\circ\text{C}$. Penyebabnya adalah struktur kristalinya perovskite tetragonal dimana ion titan didalam oktahedron oksigen bergeser sedikit kearah sumbu c, sementara oksigen bergeser berlawanan dengan titan. Pemberian bahan doping Sr^{2+} pada kristal *perovskite* barium titanat akan mempengaruhi sifat fisis yang ditimbulkan olehnya. Dengan cara ini akan dapat mengubah suhu *Curie*, permitivitas, resistansi dan lainnya.

KAJIAN TEORI

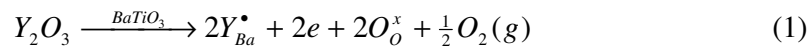
Barium titanat merupakan salah satu bahan dielektrik dari jenis feroelektrik yang memiliki struktur perovskite ABO_3 dengan A menyatakan atom Ba^{2+} dan B menyatakan ion Ti^{4+} . Masing-masing ion barium dikelilingi oleh 12 ion oksigen. Ion-ion barium dan oksigen ini membentuk kisi kubus pusat muka (*face centered cubic*). Atom-atom titanium terletak di posisi interstisi oktahedral dikelilingi oleh 6 ion oksigen. Akibat penambahan maupun penggantian pada posisi atom Ba^{2+} dan Ti^{4+} sebagian atau seluruhnya dengan ion-ion lain dapat menyebabkan (Moulson, 1990) :

- Perubahan suhu Curie menyebabkan puncak permitivitas dapat bergeser posisinya. Penggantian Sr^{2+} pada posisi Ba^{2+} dalam $BaTiO_3$ akan menurunkan T_c sedangkan penggantian dengan Pb^{2+} akan meningkatkan T_c .
- Ion-ion (Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{3+}) yang menempati posisi Ti^{4+} dapat mereduksi faktor disipasi.
- Penambahan senyawa seperti $CaZrO_3$ pada $BaTiO_3$ dapat menyebabkan pelebaran puncak permitivitas terhadap temperatur. Bahan tersebut juga akan mempengaruhi suhu Curie, dan diharapkan permitivitas bahan yang tinggi dapat diperoleh.

*) Jurusan Fisika Fakultas Sains dan Teknologi UIN Maulana Malik Ibrahim Malang

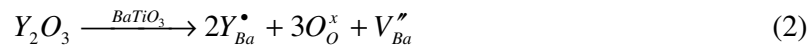
- d. Kation-kation dengan valensi lebih tinggi dari ion-ion yang digantikan, pada konsentrasi tinggi (> 0.5 % kation) seperti La^{3+} pada Ba^{2+} atau Nb^{5+} pada posisi Ti^{4+} , mengakibatkan terhambatnya pertumbuhan kristal.
- e. Substituen dengan valensi yang lebih tinggi seperti La^{3+} pada Ba^{2+} pada konsentrasi rendah (< 0.2 % kation) menyebabkan resistivitasnya menurun. Tetapi bila substituen memiliki valensi lebih rendah seperti Mn^{3+} pada posisi Ti^{4+} , maka substituen akan bertindak sebagai akseptor dan dapat meningkatkan resistivitas bahan dielektrik.

Y_2O_3 sebagai bahan doping $BaSrTiO_3$ menarik untuk dipelajari. Hal ini disebabkan yitrium memiliki elektron valensi 3 dan berjari-jari antara Ba^{2+} dan Ti^{4+} . Hal inilah yang menyebabkan ion Y^{3+} dapat menempati posisi Ba^{2+} atau Ti^{4+} (Chiang, 1997). Pendopongan dengan jumlah donor yang bervariasi, memiliki jumlah doping maksimum, D_m^o . Penambahan Y_2O_3 dengan ion Y^{3+} pada $BaTiO_3$ dengan jumlah doping kurang dari D_m^o , maka didapatkan *defect* dengan keseimbangan elektronik (Jianquan, 1998) :

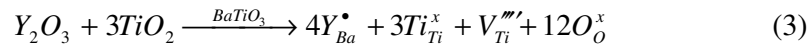


Dimana ion Y^{3+} menempati posisi ion Ba^{2+} dan terbentuk elektron bebas.

Jika jumlah doping lebih besar dari D_m^o , maka akan terbentuk vakansi Ba^{2+} dengan keseimbangan elektronik :



Atau terbentuk vakansi Ti^{4+} dengan reaksi *defect* :



Fenomena ini dikenal dengan '*donor-dop*' sehingga memberikan formula umum $Ba_{1-x}Y_xTiO_3$. Mekanisme '*donor-dop*' dapat terjadi pula pada doping dengan ion 5+ yang ukurannya $\sim Ti^{4+}$, misalnya dengan Nb^{5+} melalui mekanisme kompensasi elektronik:



sehingga memberikan formula umum $BaTi_{1-x}Nb_xO_3$.

Apabila didoping dengan kation dengan valensi yang sama, keseimbangan elektronik tidak berubah, akan tetapi dapat merubah suhu Curie, seperti pada dopan Sr^{2+} ,



sehingga membentuk $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$. Dalam hal ini akan merubah suhu Curie (Suasmoro dkk, 2000). Pergeseran suhu Curie diamati pula pada sistem $BaTiO_3$ didop dengan MgO (T.Nagai dkk, 2000). Dalam kedua kasus diatas menurunnya suhu Curie berkaitan dengan tetragonalitas (c/a) yang mendekati satu.

Dalam polikristalin, resistansi sample dapat dikombinasikan dengan resistansi *grain* (R_g) dan resistansi *grain boundary* (R_{gb}). Sangat sulit menentukan R_{gb} , karena biasanya resistansi *grain boundary* lebih besar daripada resistansi *bulk*. Nilai resistansi

grain boundary dan resistansi *bulk* sangat bergantung pada variasi temperatur yang digunakan.

Pengukuran konduktivitas arus searah dapat digunakan dengan metode arus bolak-balik yang dilakukan pada jangkauan frekuensi terendah sampai tertinggi, sehingga dapat memberikan informasi tentang resistansi dan kapasitansi *grain boundary* (R_{gb}) dan (C_{gb}) serta besar konduktivitasnya. Resistansi mempengaruhi konduktivitas dalam bahan, dimana $\sigma = R^{-1}$. Konduktivitas bergantung suhu, yang dinyatakan dalam persamaan Arrhenius (Morrison, 2001) :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (6)$$

dimana E_a adalah energi aktivasi dan k adalah tetapan Boltzman

Pemakaian keramik sebagai resistor PTC merupakan terobosan besar untuk material teknik. Resistor PTC merupakan resistor dengan suhu kritis karena dalam banyak pemakaian, koefisien relative ini berkorelasi dengan titik Curie.

Resistivitas $BaTiO_3$ pada suhu ruang yang diberi donor mencapai nilai terendah pada jumlah doping sama dengan D_m^o . Ketika jumlah donor lebih kecil, resistivitas menurun dan meningkat pada penambahan doping secara terus menerus. Hal ini disebabkan konduktivitas elektron meningkat. Untuk bahan polikristalin teramatinya adanya anomali resistansi terhadap suhu, yaitu mempunyai *increament jump* positif (PTCR) diatas suhu Curie. Keadaan ini menurut (Heywang, 1991) dan (Moulson, 1990) diakibatkan oleh adanya potensial penghalang (*barrier*) dari batas antar butir (*grain boundary*), sehingga elektron dari pita konduksi berpindah dari dalam butiran menuju ke batas butir dengan melewati potensial penghalang dengan tinggi ϕ_0 .

METODE PENELITIAN

Penelitian ini diawali dengan sintesa prekursor $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ dengan $x=0$ dan 0.05 melalui teknik kopresipitasi oksalat. Bahan dasar yang digunakan terdiri dari $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $SrCl_2 \cdot 2H_2O$, $TiCl_4$ dan $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ disuplai dari E.Merck dengan tingkat kemurnian "*reagent grade*". Kalsinasi prekursor dilakukan pada suhu $700^\circ C$ selama 2 jam dan didapatkan bubuk yang berstruktur tetragonal *perovskite* ABO_3 .

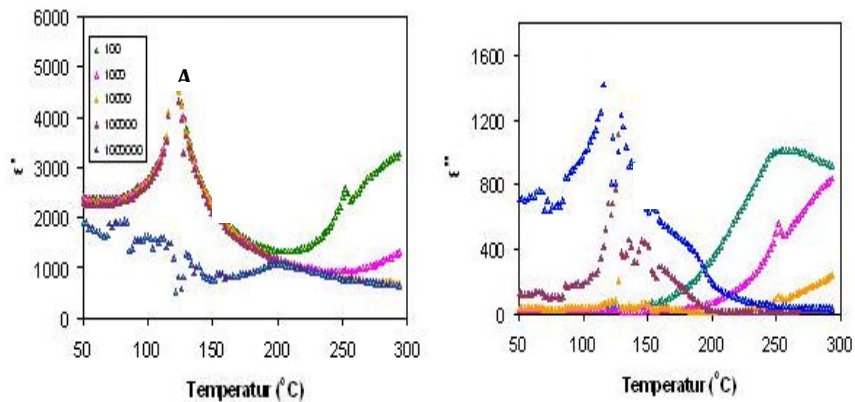
Pendopingan dilaksanakan dengan menambahkan $0,2 - 0,6$ mol % Y^{3+} dengan menggunakan planetary mill yang merupakan proses pencampuran dan pemecahan partikel. Proses *milling* ini menggunakan media etanol dan *stabilized Zirconia* yang diputar sebanyak 250 rpm selama 1 jam. Selanjutnya bubuk dicetak membentuk *green pellet* berdiameter 13 mm dengan tekanan 100 MPa. *Green pellet* kemudian disinter pada suhu $1300^\circ C$ selama 2 jam.

Karakterisasi listrik dilakukan dengan RCL meter *FLUKE PM 6306*. Permittivitas dan temperatur transisi dihitung dengan mengukur kapasitansi sampel yang diukur

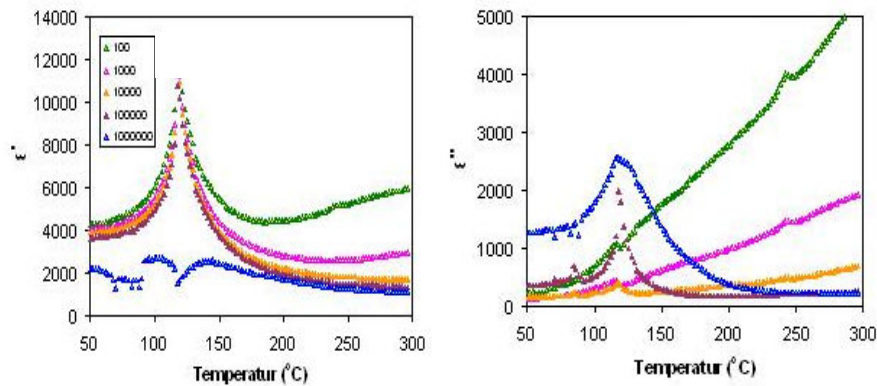
sampai suhu 300 °C pada tegangan 1,5 volt. Dari hasil pengukuran didapatkan Resistansi (R), Kapasitansi (C) dan Disipasi (D) sebagai fungsi frekuensi dan suhu. Dari hasil diatas selanjutnya dibuat grafik dengan membuat grafik fungsi ϵ_r' dan ϵ_r'' terhadap suhu dan frekuensi. Untuk mengetahui pengaruh konduktivitas grain terhadap kandungan dopan dilakukan dengan mengukur impedansi Z' dan Z'' pada temperatur bervariasi. Selanjutnya dianalisa sehingga didapatkan konduktivitas dan energi aktivasi *grain* dan *grain boundary*. Karakteristik PTCR dilakukan untuk melihat perubahan resistansi grain boundary diatas T_c akibat adanya doping, dilakukan dengan membuat grafik fungsi resistansi terhadap frekuensi dan suhu.

ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

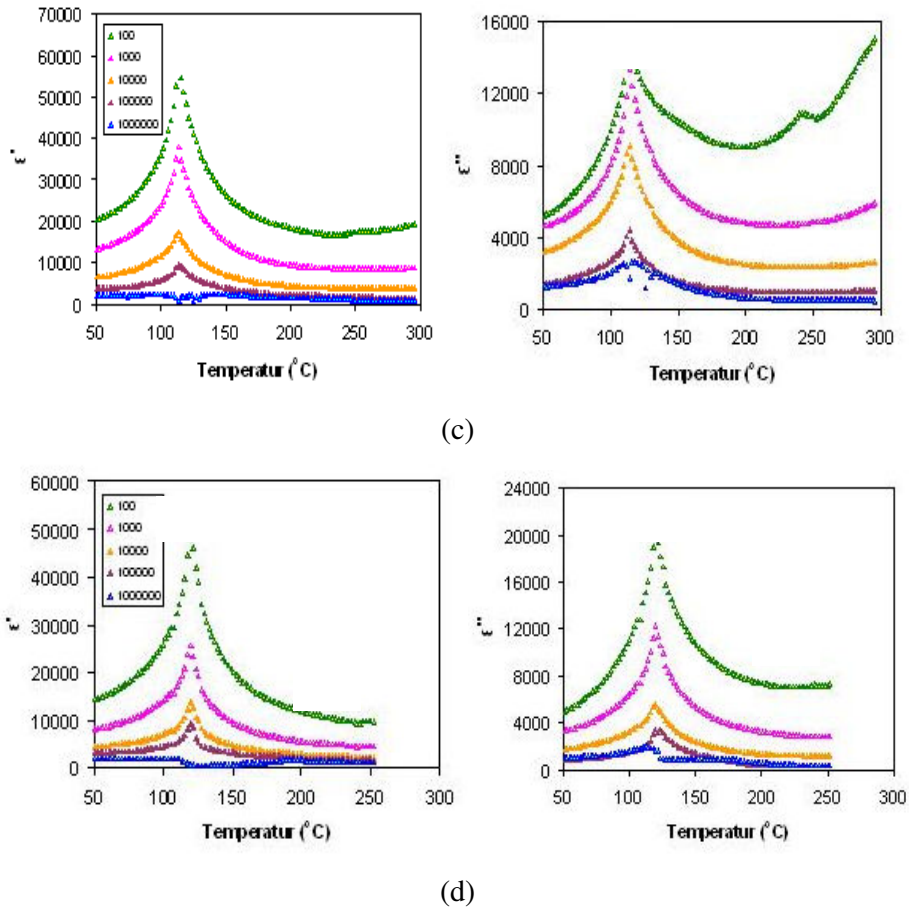
Permitivitas sangat dipengaruhi oleh banyaknya muatan yang tersimpan dalam bahan dielektrik. Jika kapasitor diisi dengan bahan dielektrik, kemudian dirangkaikan pada arus bolak-balik (AC), maka sifat yang terjadi dapat dianalisa dengan menggunakan permitivitas kompleks.



(a)



(b)



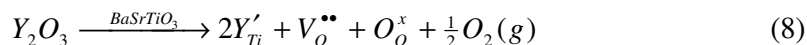
Gambar 1. Grafik fungsi suhu terhadap permitivitas riil dan imajiner
 a) tanpa doping; b) Y₂O₃ 0,2%; c) Y₂O₃ 0,4%; d) Y₂O₃ 0,6%

Pada sampel tanpa doping terlihat adanya puncak-puncak permitivitas mode A dan mode B pada T_m 120 °C dan 250 °C pada frekuensi rendah dan mode C pada T_m 200 °C pada frekuensi tinggi. Hal ini menunjukkan adanya fasa non stoichiometri pada sampel tanpa doping.

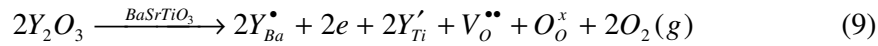
Berdasarkan penelitian sebelumnya (Suasmoro dkk, 2000) jumlah ion (Ba+Sr)/Ti ~ 1,01. Sehingga kemungkinan terdapat vakansi Ti karena jumlah ion Ti lebih sedikit, sehingga terbentuk (Ba,Sr)Ti_{1-x}O₃. Kemungkinan pasangan vakansi Ti adalah vakansi oksigen karena dengan penambahan tekanan oksigen pada temperatur tinggi menyebabkan sampel semakin konduktif. Dengan reaksi defect Scotky :



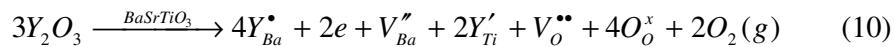
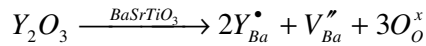
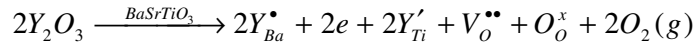
Pendopingan rendah (0,2% Y₂O₃) pada sampel menyebabkan mulai menghilangnya mode B pada frekuensi tinggi, yang mengindikasikan adanya interstisi ion Y³⁺ pada ion Ti⁴⁺. Reaksi defectnya dapat dituliskan sebagai berikut :



Pendopongan 0,4% Y_2O_3 menunjukkan mulai menurunnya intensitas mode C pada permitivitas riil dan imajiner pada frekuensi rendah, karena ion Y^{3+} mulai menempati ion Ba^{2+} . Reaksi defectnya :

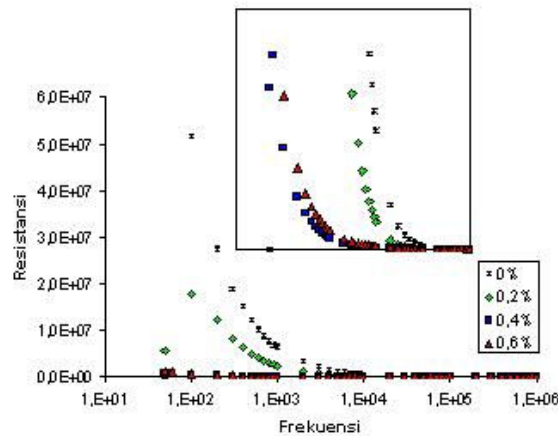


Pada pendopongan tinggi (0,6% Y_2O_3) muncul vakansi Ba karena terjadi kelebihan doping Y^{3+} sehingga kemungkinan reaksi defectnya :



Pengaruh Bahan Doping terhadap Resistansi

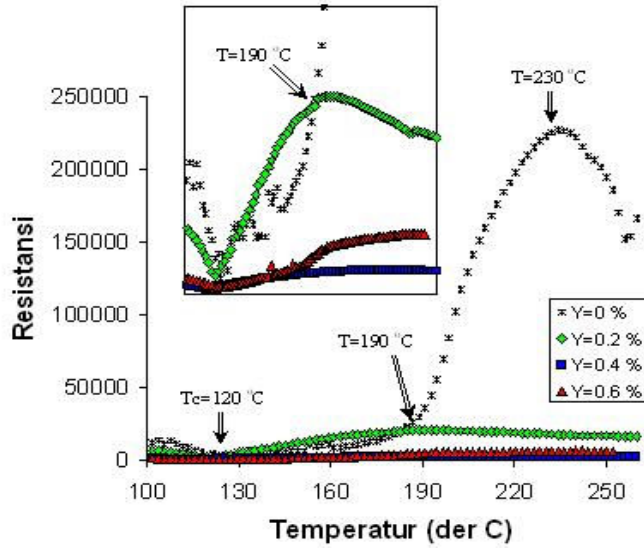
Dari gambar 2 dapat dilihat bahwa resistansi akan semakin kecil bahkan mendekati nol sampai pada frekuensi 10^5 Hz. Hal itu disebabkan pada frekuensi 10^5 - 10^6 Hz terjadi polarisasi dipolar, dimana molekul dalam zat dipolar mempunyai medan permanen, dan polarisasi total dan polarisasi total dapat diabaikan sehingga polarisasi secara keseluruhan saling meniadakan, sehingga resistansi mendekati nol. Pada frekuensi 10^0 Hz – 10^4 Hz sampel dengan doping tinggi terjadi polarisasi *space charge* akibat adanya elektron donor dari pendopongan ion Y^{3+} .



Gambar 3 Grafik fungsi resistansi terhadap frekuensi pada suhu ruang

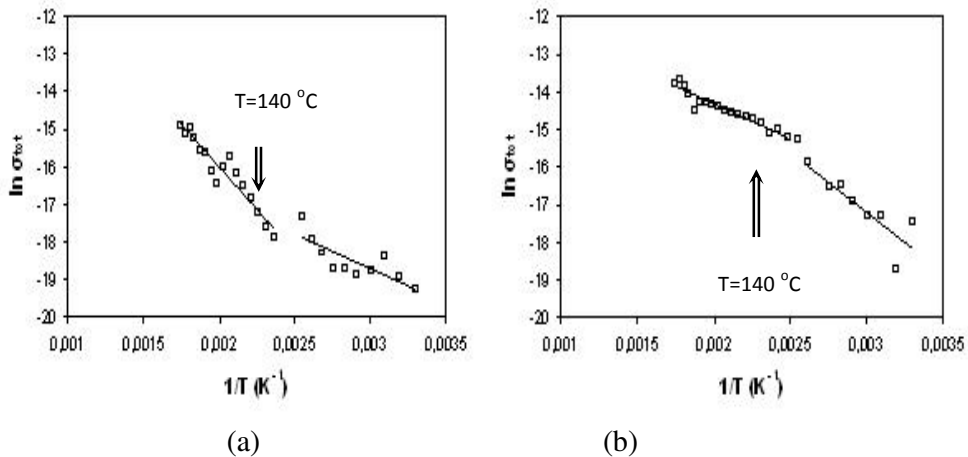
Dari grafik fungsi resistansi terhadap suhu, pada bahan tanpa doping, tampak adanya kenaikan resistansi yang sangat tinggi pada suhu di atas T_c . Tetapi mengalami penurunan pada suhu diatas 210 °C. Hal ini menunjukkan adanya barrier yang sangat tinggi pada grain boundary. Penambahan doping menyebabkan menurunnya efek PTC dari $2,5 \times 10^5$ menjadi 2×10^4 untuk doping 0,2 %, 2×10^2 untuk doping 0,4 % dan 5×10^3 untuk doping 0,6%. Efek ini sejalan dengan defek yang terbentuk, yaitu pada penambahan Y_2O_3 dengan konsentrasi doping tinggi menimbulkan pembawa muatan

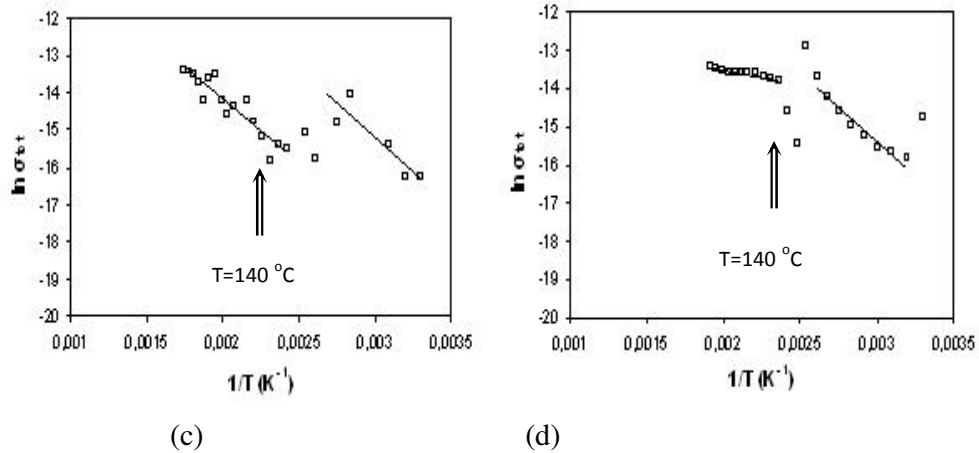
vakansi dan elektron yang bergerak lebih bebas dibandingkan dengan pada konsentrasi doping rendah. Sehingga pada sampel dengan doping rendah, bersifat lebih resistif.



Gambar 4 Grafik fungsi resitansi terhadap suhu

Terdapat dua daerah pada suhu yaitu dibawah T_c dan diatas T_c yang memberikan konduktivitas dan energi aktivasi yang berbeda. Hal ini disebabkan adanya sifat PTCR dalam bahan. Sampel tanpa doping memiliki konduktivitas paling kecil dan bertambah dengan penambahan doping. Pada sampel tanpa doping dan doping 0,2 % Y^{3+} besarnya konduktivitas lebih kecil, karena pembawa muatannya adalah vakansi O dan vakansi Ti. Sedangkan pada doping 0,4 % Y^{3+} pembawa muatannya adalah vakansi O dan elektron bebas, sehingga konduktivitasnya paling besar dan menurun pada doping 0,6 % Y^{3+} karena konsentrasi pembawa muatannya lebih kecil.

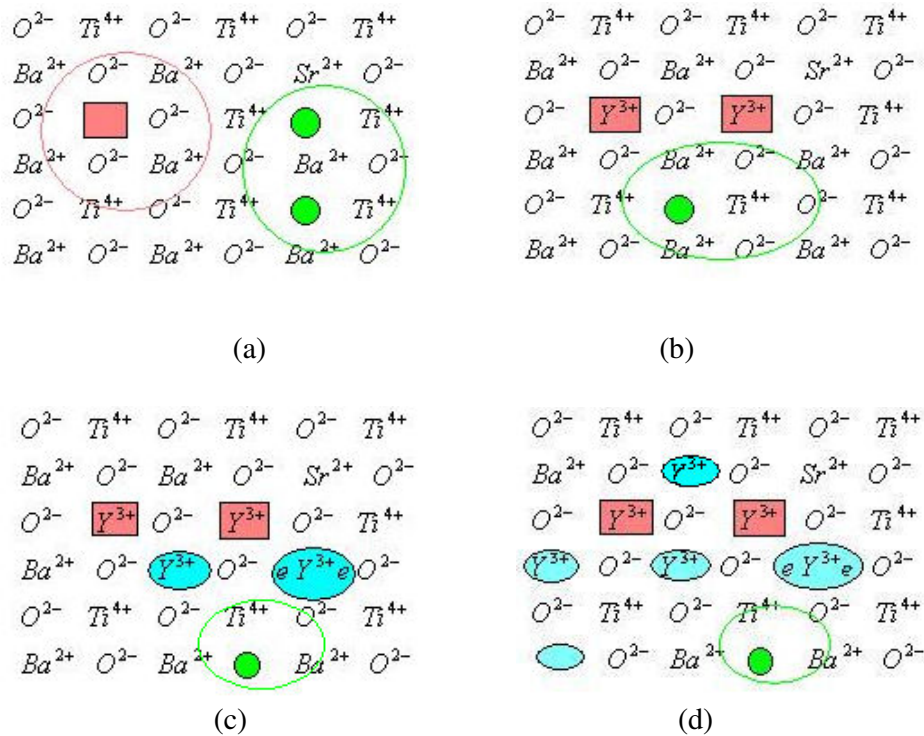




Gambar 5 Grafik fungsi konduktivitas terhadap suhu
 a) tanpa doping; b) Y_2O_3 0,2%; c) Y_2O_3 0,4%; d) Y_2O_3 0,6%

Posisi Ion Y^{3+}

Dari diskusi yang telah dikemukakan di atas, dapat ditunjukkan model penempatan ion Y^{3+} di dalam bahan. Terdapat tiga kategori, yaitu doping rendah, doping sedang dan doping berlebihan yang dapat digambarkan pada gambar 6.



Gambar 6. Gambar perkiraan *cluster defect* pada sampel
 a) tanpa doping; b) Y_2O_3 0,2%; c) Y_2O_3 0,4%; d) Y_2O_3 0,6%

Pada sampel tanpa doping terdapat vakansi Ti yang kemudian berpasangan dengan 2 vakansi O. Sehingga terbentuk dua daerah yaitu daerah B dan C. Pada daerah B terdapat vakansi Ti yang bergerak dengan frekuensi tinggi karena Ti memiliki jari-jari ion yang kecil. Daerah C terdapat dua vakansi O yang bergerak pada frekuensi rendah karena memiliki jari-jari ion besar. Hal inilah yang menyebabkan kenaikan permitivitas pada Tm 200 °C dan 250 °C.

Pada konsentrasi doping rendah, 2 ion Y^{3+} menempati 1 vakansi Ti dan terbentuk 1 vakansi O pada daerah C. Karena jumlah vakansi berkurang, maka intensitas permitivitas pada mode C mengalami penurunan, bahkan hampir hilang pada permitivitas riil. Pada doping yang lebih tinggi, 2 ion Y menempati 1 vakansi Ti dan mensubstitusi 1 ion Ba dan terbentuk 2 elektron bebas. *Defect* inilah yang menyebabkan besarnya permitivitas pada bahan.

Pada konsentrasi doping tinggi, 4 ion Y^{3+} mensubstitusi 4 ion Ba dan membentuk vakansi Ba, karena terjadi kelebihan pendopingan. Elektron bebas masih ada tapi dengan konsentrasi yang lebih kecil dibanding pada doping sedang. Hal ini menyebabkan terjadinya penurunan permitivitas dan konduktivitas pada bahan.

DAFTAR PUSTAKA

- Chiang, Y.M, Birnie, D.P dan Kingery, W.D (1997), *Physical Ceramics*, J. Wiley & Sons
- Hench, L.L dan West, J.K (1990), *Principles of Electronic Ceramics*, J.Wiley & Sons
- Heywang, W dan Thomann, H (1991), Positive Temperature Coefficient Resistors, in: *Electronic Ceramics*, edited by: B.C.H.Steele, *Elsevier Applied Science*
- Jianquan, dkk (1997), Acceptor compensation in (Sb,Y) doped semiconducting $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, *J.Mater.Sci.* **32** pp 713-717
- Jianquan, dkk (1998), Improvement of the PTCR Effect in $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ Semiconducting Ceramics by Doping of Bi_2O_3 Vapor during Sintering, *Journal American Ceramic Society.* **81**(2) pp 437-438
- Morison, F.D, Sinclair, D.C dan West, A.R (2001), Characterization of Lanthanum-doped Barium Titanate Ceramics Using Impedance spectroscopy, *J.Amer.Ceram.Soc.* **84**(3), pp 531-538
- Moulson, A, Herbert, J (1990), *Electroceramics*, Chapman and Hall

Nagai, T, dkk, Effect of MgO doping on Phase Transition of BaTiO₃ (2000),
J.Amer.Ceram Soc. **83**(1) pp107-112

Suasmoro (2000), Karakteristik permitivitas dan resistivitas bahan dielektrik Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ terhadap perubahan temperatur, *Kappa* **Vol.1 no.2**.

Suasmoro, S, dkk (2000), The characterization of mixed titanate Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ phase formation from oxalate coprecipitated precursor, *J.Eur.Ceram.Soc.* **20** pp 309-314