

EFEK *DOPING* Bi_2O_3 PADA KARAKTERISTIK ELEKTRIK BAHAN FERROELEKTRIK $\text{Ba}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{TiO}_3$

Puji Hariati Winingsih¹ dan Suasmoro²

¹Program Studi Pendidikan Fisika-FMIPA

Universitas Sarjanawiyata Tamansiswa (UST), Yogyakarta

²Jurusan Fisika-FMIPA, Institut Teknologi Sepuluh November

Kampus Sukolilo Surabaya

e-mail: jfisika_ust@yahoo.co.id

Diterima: 15 Januari 2014

Diperbaiki: 30 April 2014

Disetujui: 12 Mei 2014

ABSTRAK

EFEK *DOPING* Bi_2O_3 PADA KARAKTERISTIK ELEKTRIK BAHAN FERROELEKTRIK $\text{Ba}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{TiO}_3$. Artikel ini membahas perilaku karakteristik elektrik bahan $\text{Ba}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{TiO}_3$ dengan *doping* Bi_2O_3 pada rentang suhu 300 °C hingga 650 °C dan atmosfer campuran N_2 dan O_2 dengan kadar oksigen 20 %, 40 %, 60 %, 80 %, 100 %. Sampel berupa pelet $\text{Ba}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{TiO}_3$ dengan *doping* Bi_2O_3 (0 % mol, 0,5 % mol dan 1,2 % mol). Kajian difusi oksigen menunjukkan saturasi dicapai setelah 30 menit, terutama pada suhu di atas 400 °C. *Cole-Cole plot* menunjukkan adanya respon *granular* dan *intergranular* yang dipengaruhi oleh suhu. Diketahui bahwa $\text{Ba}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{TiO}_3$ merupakan semikonduktor tipe p. *Doping* menyebabkan kenaikan konduktivitas dan mengubah semikonduktor tipe p menjadi tipe n sampai *doping* 0,5 % karena konsentrasi elektron bebas lebih besar dari pada *hole*. *Doping* yang berlebih (>1 % mol) menyebabkan konduktivitas tidak bergantung pada pO_2 karena adanya vakansi oksigen yang menetralkan elektron bebas. Pada suhu ≤ 500 °C impedansi kompleks didominasi oleh *grain boundary*. Pada suhu > 500 °C *grain boundary* sudah tidak dominan lagi. Besarnya energi aktivasi kurang sensitif terhadap tekanan oksigen, tetapi dipengaruhi oleh adanya *doping* dalam bahan.

Kata kunci: Dielektrik, Impedansi, Konduktivitas, Tekanan Oksigen

ABSTRACT

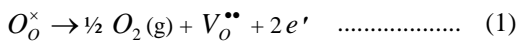
ELECTRICAL CHARACTERISTICS OF A FERROELECTRIC MATERIALS OF $\text{Ba}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{TiO}_3$ DOPED WITH Bi_2O_3 . This article discuss the behaviour of electrical characteristic of a ferroelectric materials of $\text{Ba}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{TiO}_3$ doped with Bi_2O_3 under controlled atmosphere of the mixture of N_2 and O_2 with oxygen content of 20 %, 40 %, 60 %, 80 % and 100 % at temperature range of 300 - 650 °C. Samples in the form of pellets Bi^{3+} doped $\text{Ba}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{TiO}_3$ with doping percentage (0,5; 1 and 2 mole %). The study showed that oxygen diffusion saturation was achieved after 30 minutes, especially at temperatures above 400 °C. Cole-Cole plot shows the response of granular and intergranular which affected by temperature. $\text{Ba}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{TiO}_3$ is p type semiconductor. The dopant makes conductivity increase and changes p type semiconductor to n type for 0.5 % doping. For samples doped > 1 mol % the conductivity less sensitive to the pO_2 due to the presence of oxygen vacancies that neutralize space charge. At temperatures ≤ 500 °C grain boundary is longer dominant impedance complex. At temperatures > 500 °C grain boundary is no longer dominant. Further analysis shows that activation energy less sensitive to the oxygen atmosphere and largely influenced by the presence of doping.

Keywords: Dielectric, Impedance, Conductivity, Oxygen Pressure

PENDAHULUAN

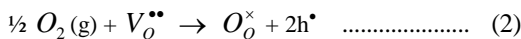
BaTiO₃ merupakan bahan feroelektrik yang mempunyai resistansi dan permitivitas yang tinggi. BaTiO₃ dapat menjadi oksida semikonduktor pada suhu tinggi yang dipengaruhi oleh tekanan oksigen dari luar. Pada rentang suhu 600 °C hingga 1200 °C, pada kurva konduktivitas sebagai fungsi tekanan oksigen untuk bahan BaTiO₃, terdapat tiga daerah yang memiliki kemiringan berbeda yaitu $-\frac{1}{6}$, $-\frac{1}{4}$ dan $+\frac{1}{4}$ yang menunjukkan adanya *defect* struktur yang berbeda pada bahan. Hasil serupa diperoleh peneliti sebelumnya untuk bahan Ba_{0,03}Sr_{0,97}TiO₃ dimana perubahan kemiringan kurva yang dieksplorasi di atas bergantung pada suhu [1].

Pada tekanan oksigen rendah ($pO_2 < 10^{-10}$ Pa), oksigen dalam bahan dapat lepas meninggalkan vakansi oksigen dan untuk menjaga keseimbangan elektronik, timbul elektron bebas [2]. Hal ini dapat dilihat melalui persamaan kesetimbangan reduksi sesuai Persamaan (1):



Pada tekanan oksigen sedang ($10^{-10} < pO_2 < 10^0$ Pa), vakansi oksigen ditentukan oleh faktor eksternal (pengotor), tidak dipengaruhi oleh tekanan oksigen dan menyebabkan kemiringan kurva menjadi $-\frac{1}{4}$.

Dalam kondisi tekanan oksigen tinggi (10^{-5} - 10^5 Pa) kurva mempunyai kemiringan $\frac{1}{4}$ terkait dengan oksigen masuk ke dalam bahan melalui pengisian vakansi oksigen sebagaimana ditunjukkan pada persamaan reaksi *defect* sesuai Persamaan (2):



Respon dielektrik dari bahan di dalam medan listrik sesuai Persamaan (3):

$$k^* = k' - jk'' \dots\dots\dots (3)$$

Dimana :

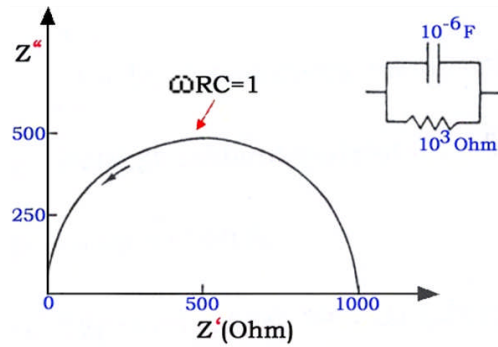
- k^* = Permitivitas kompleks,
- k' = Permitivitas imajiner
- k'' = Permitivitas riil

Faktor disipasi dapat ditentukan sesuai dengan Persamaan (4):

$$\tan \delta = k''/k' \dots\dots\dots (4)$$

Relaksasi dipol dalam medan listrik AC dapat teramati dari persamaan $k^* = f(\nu)$ maupun $\tan \delta = f(\nu)$.

Bila sumber listrik AC dikenakan pada poli kristalin, respon elektrik sampel dapat dipandang sebagai rangkaian seri paralel dari R_g, C_g dan R_{gb}, C_{gb} (Gambar 1). Pada umumnya R_{gb} lebih besar dari R_g , karena di dalam



Gambar 1. Kombinasi rangkaian RC grain dan grain boundary [2]

R_{gb} terdapat 'mismatch' kristalin. Respon tersebut sesuai dengan Persamaan (5).

$$Z^* = \left[\frac{R_g}{1 + (\omega R_g C)^2} - j \frac{R_g^2 C}{1 + (\omega R_g C)^2} \right] + \left[\frac{R_{gb}}{1 + (\omega R_{gb} C)^2} - j \frac{R_{gb}^2 C}{1 + (\omega R_{gb} C)^2} \right] \dots\dots (5)$$

Dimana :

- R_g = Resistansi grain
- C_g = Kapasitansi grain
- R_{gb} = Resistansi grain boundary
- C_{gb} = Kapasitansi grain boundary
- ω = Frekuensi sudut

Analisis impedansi kompleks banyak digunakan dalam mengeksplorasi sifat La-doped BaTiO₃, dan Fe-doped SrTiO₃ [2-6]. Dalam hal ini rangkaian seri paralel RC grain dan grain boundary bersesuaian antara model dua loop dengan respons percobaan.

Dengan membuat kurva ReZ (real) terhadap Im-Z (imaginer) (Cole-Cole plot) akan diperoleh kurva setengah lingkaran. Setiap setengah lingkaran merupakan respon dari satu rangkaian paralel RC. Oleh karena itu dalam model yang diberikan akan berkaitan dengan jumlah kurva setengah lingkaran yang muncul dari pengukuran dan konduktivitas dapat dideduksi dari kurva ini. Ketergantungan konduktivitas terhadap suhu dari setiap sampel menuruti hubungan Archenius seperti Persamaan (6).

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \dots\dots\dots (6)$$

Kajian penempatan bismut dalam BaTiO₃ menggunakan analisis X-Ray Diffractometer (XRD), menunjukkan bahwa atom Bi³⁺ akan mensubstitusi atom Ba²⁺ sehingga memaksa pembentukan vakansi Ti untuk menjadikan komposisi (Ba_{1-x}Bi_x)Ti_{1-x/4}(V_{Ti}^{x/4})O₃ (x<0.015) [5].

Dalam penelitian ini akan dipelajari bagaimana Bi³⁺ mempengaruhi karakteristik listrik bahan yang meliputi permitivitas, impedansi, konduktivitas dan defect yang terbentuk.

METODE PERCOBAAN

Bahan dan Alat

Dalam penelitian ini digunakan sampel berupa *pellet* $\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$ dengan *doping* Bi_2O_3 . Pendopingan dilakukan dengan menambahkan hingga 2 % mol Bi_2O_3 ke $\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$ dengan menggunakan *planetary mill* yang merupakan proses pencampuran dan pemecahan partikel. Proses *milling* ini menggunakan media etenol dan *stabilized zirconia* yang diputar dengan kecepatan 250 rpm selama 1 jam. Selanjutnya bubuk dicetak membentuk *green pellet* berdiameter 13 mm dan ditekan 100 Mpa. *Green pellet* kemudian disinter pada suhu 1300 °C selama 2 jam.

Cara Kerja

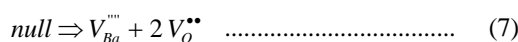
Karakteristik listrik yang diukur meliputi dielektrik/ *losses*, dengan memasukkan sampel dalam tabung gelas kemudian dipanaskan dalam tungku pada suhu 300 °C hingga 650 °C dan atmosfer campuran N_2 dan O_2 dengan kadar oksigen 20 %, 40 %, 60 %, 80 %, 100 %. Kemudian dilakukan pengukuran impedansi dan konduktivitas dengan LCR meter FLUKE PM 6306 pada frekuensi 50 Hz hingga 1 MHz.

HASIL DAN PEMBAHASAN

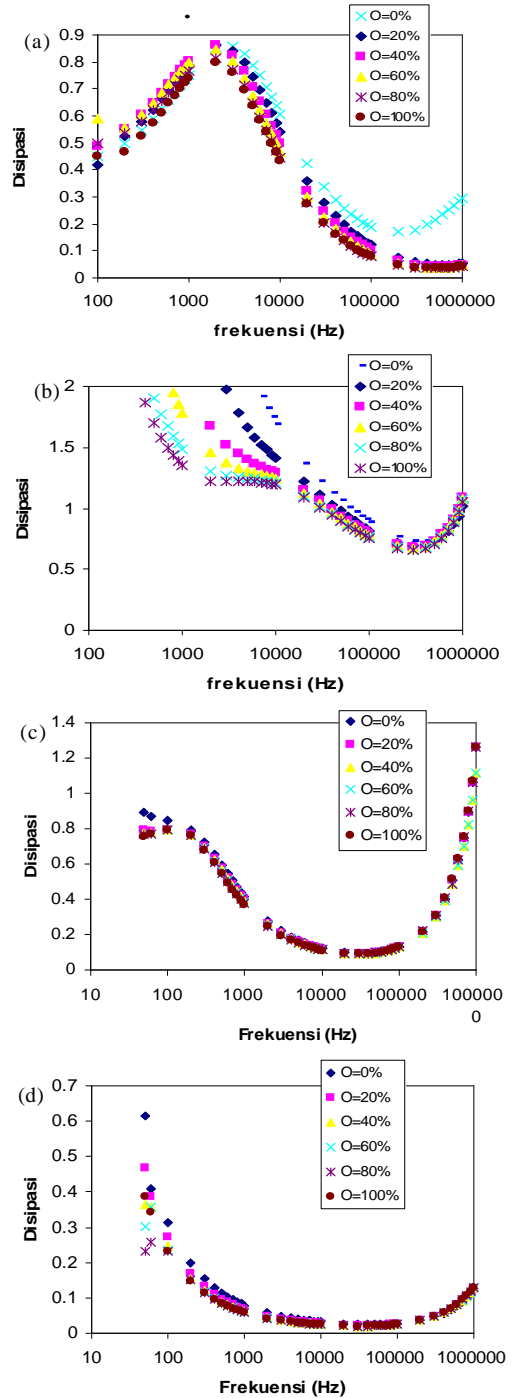
Plot Cole-Cole Permittivitas

Pada suhu tinggi ($T > T_c$) yaitu $T = 300$ °C hingga 650 °C dan $T_c \rightarrow \infty$, sampel berstruktur kubik sehingga dalam hal ini tidak ada dipol permanen kisi. Gambar 2 (a), menunjukkan adanya fenomena relaksasi yaitu pada frekuensi 1,2 kHz. Ini menandakan adanya dipol *granular* dari *defect*. Gambar 2 (b) teramati disipasi yang bertambah besar dan terjadi pergeseran frekuensi relaksasi ~ 10 kHz. Gambar 2 (c) dan 2 (d) yang teramati dominan adalah *losses*. Terhadap tekanan oksigen teramati bahwa disipasi tidak sensitif, kecuali pada *doping* 0,5 % pada frekuensi rendah. Hal ini menandakan adanya perubahan yang signifikan dengan adanya *doping* Bi^{3+} .

Plot dan (*Cole-Cole plot*), menunjukkan adanya relaksasi *losses* dan jari-jari semisirkel (setengah lingkaran) 3 kilo yang disebabkan oleh dipol *defect* (Gambar 3(a)). Penambahan tekanan oksigen pada suhu tinggi menyebabkan sampel semakin konduktif [6]. Dengan reaksi *defect* adalah:



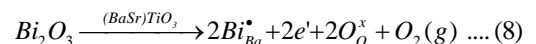
Bila dibandingkan dengan penelitian sebelumnya terdapat kesesuaian yaitu pada jumlah ion $(\text{Ba}+\text{Sr})/\text{Ti} \sim 1,01$. Sehingga kemungkinan terdapat vakansi Ti karena jumlah ion Ti lebih sedikit, sehingga terbentuk $(\text{Ba},\text{Sr})\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ [7] Kemungkinan pasangan vakansi Ti adalah vakansi oksigen karena dengan

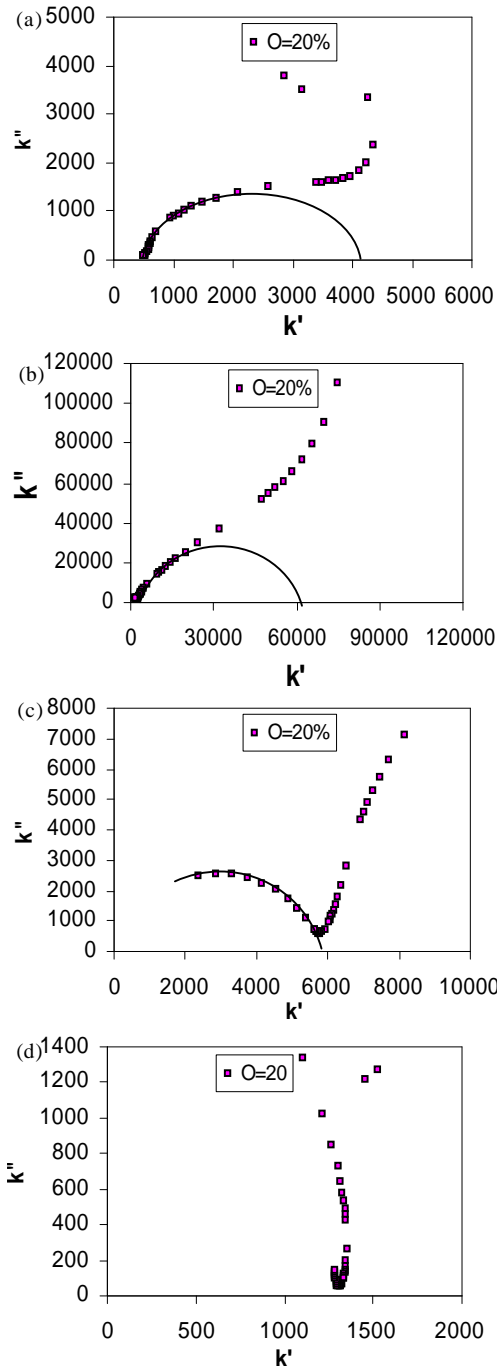


Gambar 2. Pengaruh disipasi terhadap frekuensi $\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$ pada $T=300$ °C dan $p\text{O}_2$ 40 % (a). Tanpa *doping*, (b). 0,5 % Bi_2O_3 , (c). 1 % Bi_2O_3 dan (d). 2 % Bi_2O_3

penambahan tekanan oksigen pada suhu tinggi menyebabkan sampel semakin konduktif [8].

Pada Gambar 3(b) teramati *losses* yang semakin besar dan jari-jari semisirkel (setengah lingkaran) yang disebabkan oleh elektronik karena ion Bi^{3+} mulai menempati Ba^{2+} . Adapun reaksinya seperti pada Persamaan (8):





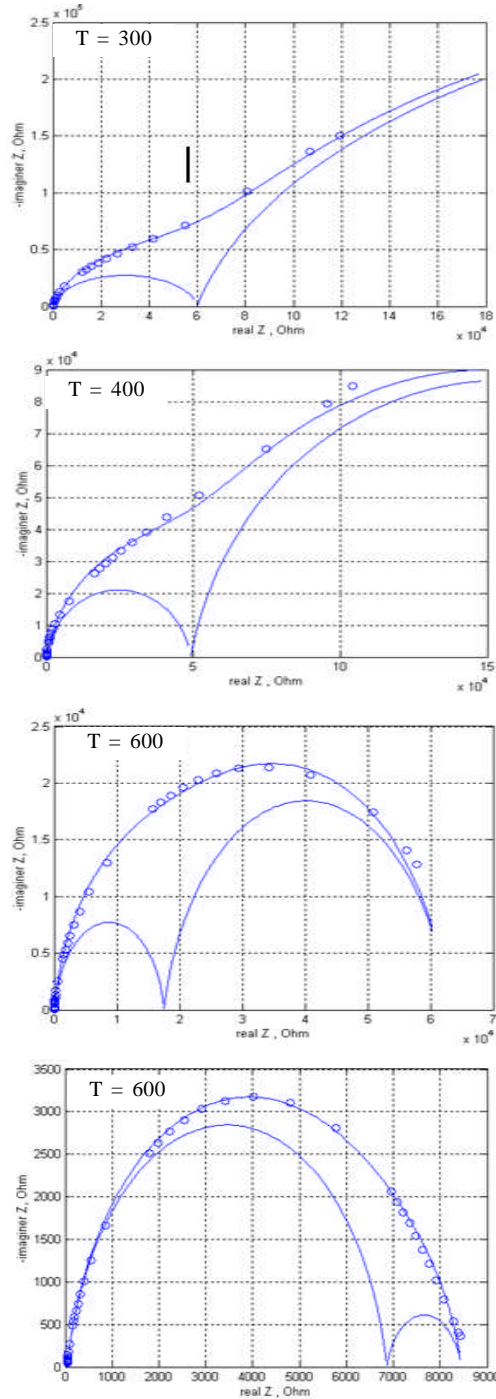
Gambar 3. Cole-Cole plot pada suhu 400 °C dan pO₂ 20 % (a). Tanpa doping, (b). 0,5 % Bi₂O₃, (c). 1 % Bi₂O₃, (d). 2 % Bi₂O₃

Gambar 3(c) teramati adanya kombinasi dipol defect dan long range dipole yang ditunjukkan oleh adanya jari-jari semisirkel (setengah lingkaran). Teramatinya jari-jari semisirkel (setengah lingkaran) tersebut menandakan adanya relaksasi dari dipol granular (dipol yang terjadi di dalam grain). Pengaruh medan listrik mengakibatkan muatan akan terperangkap dipermukaan grain (R_g kecil) dan tidak dapat menembus grain boundary (R_{gb} besar). Pada Gambar 3 (d) tidak teramati adanya jari-jari semisirkel (setengah lingkaran)

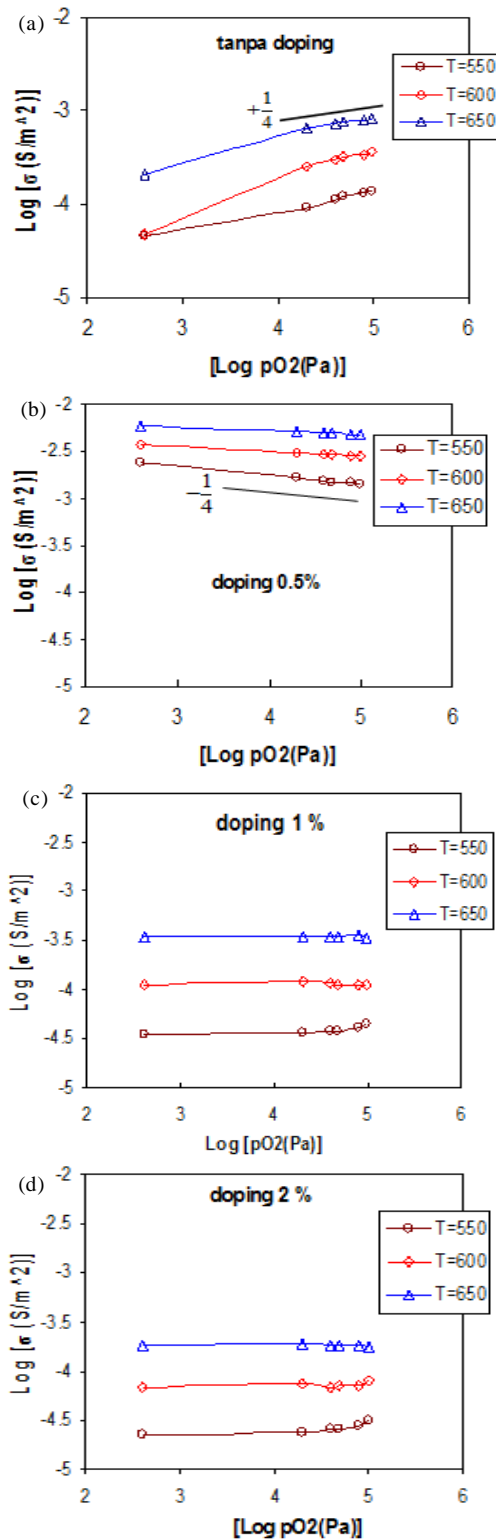
hal ini disebabkan adanya penempatan Bi pada Ba dan juga grain boundary sudah mulai rusak sehingga yang terlihat losses.

Plot Cole-Cole Impedansi

Bentuk kristalin dari keramik dapat dipandang sebagai rangkaian RC paralel bila diberi medan listrik [9]. Hubungan impedansi riil dan imajiner diberikan oleh Persamaan 4. Plot Cole-Cole pada sampel tanpa doping,



Gambar 4. Cole-Cole plot impedansi kompleks dengan doping 1 % pada pO₂ 20 % dan variasi suhu



Gambar 5. Konduktivitas listrik bahan $\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$ sebagai fungsi pO_2 pada variasi suhu, (a). tanpa *doping*, (b). 0.5 % Bi_2O_3 , (c). 1 % Bi_2O_3 dan (d). 2 % Bi_2O_3

dan doping 0,5 % mol hingga 2% mol dengan konsentrasi oksigen 20 % ditunjukkan oleh Gambar 4.

Karakteristik umum sampel tanpa *doping* pada variasi suhu, tekanan oksigen dan jumlah *doping* adalah bahwa resistansi total sampel menurun dengan

naiknya suhu untuk atmosfer yang sama. Semakin kecil kandungan oksigen, sampel semakin konduktif dan semakin besar kandungan oksigen, sampel semakin resistif. Tetapi untuk sampel tanpa *doping* menunjukkan kebalikannya.

Pada suhu rendah terdapat dua semisirkel (setengah lingkaran) yang bersifat lebih resistif dibandingkan pada suhu tinggi (konduktif). Terhadap kandungan *doping*, sampel memberikan respon yang berbeda, yaitu pada *doping* 0,5 % mol bahan semakin konduktif sedangkan pada kandungan *doping* 1 % mol dan 2 % mol bahan semakin resistif.

Pada suhu tinggi ($T > T_c$), kurva impedansi riil dan imajiner menunjukkan dua semisirkel (setengah lingkaran) besar yang merepresentasikan R_g dan R_{gb} seperti ditunjukkan pada Gambar 4. Teramati pada suhu ≤ 500 °C impedansi kompleks didominasi oleh *grain boundary*. Perlu dicatat bahwa untuk suhu ≤ 500 °C memberikan respon yang kurang konsisten karena peran *grain boundary* masih dominan bila atmosfer bervariasi. Pada suhu > 500 °C *grain boundary* sudah tidak dominan.

Analisis selanjutnya adalah menghitung konduktivitas dari Persamaan (9):

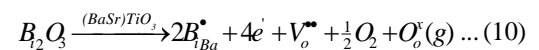
$$\sigma = \frac{1}{R_g + R_{gb}} \dots\dots\dots (9)$$

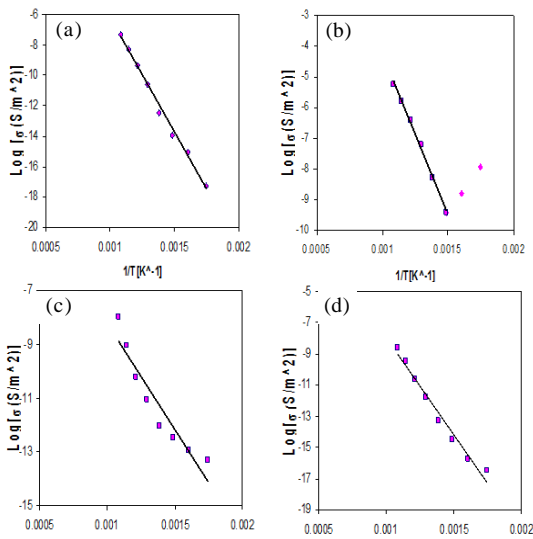
Selanjutnya dibuat grafik \ln terhadap $\ln \text{pO}_2$ dan \ln terhadap $1/T$, dimana hasil perhitungan ditunjukkan oleh Gambar 4 dan Gambar 5.

Gambar 5 menunjukkan bahwa untuk sampel tanpa *doping* pada $\text{pO}_2 \sim 10^0$ Pa hingga 10^5 Pa tangen arah grafik merupakan semikonduktor tipe p. Jika dibandingkan dengan penelitian sebelumnya menunjukkan perubahan arah tangen terjadi pada $\text{pO}_2 > 10^{-5}$ Pa, maka pada percobaan ini sudah sesuai dengan penelitian sebelumnya yaitu tipe p teramati pada $\text{pO}_2 > 10^{-5}$ Pa [2].

Pada sampel dengan *doping* Bi^{3+} terlihat tangen arah \log terhadap variasi $\log \text{pO}_2$ berubah menjadi negatif pada 10^0 Pa hingga 10^5 Pa. Ini menunjukkan bahwa bahan merupakan semikonduktor tipe n. Hal ini dapat diterangkan oleh adanya peranan elektron bebas yang dominan.

Bila kadar Bi^{3+} diperbesar (1 % mol dan 2 % mol) terlihat kurva hampir horizontal dimana terjadi adanya perubahan karakterisasi dari tipe-n menjadi tidak bergantung pada pO_2 . Dalam keadaan ini timbul sejumlah *hole* dengan adanya vakansi Ba yang menetralsir elektron bebas hingga reaksi *defectnya* sesuai dengan Persamaan (10). Pada *pendopingan* rendah 0,5 mol % reaksi *defect* pada saat diberi tekanan oksigen rendah seperti Persamaan (10):



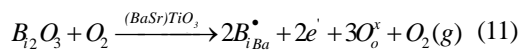


Gambar 6. Konduktivitas listrik terhadap suhu dengan pO₂ 20 % (a). Tanpa doping, (b). 0,5 % Bi₂O₃, (c). 1 % Bi₂O₃, (d). 2 % Bi₂O₃

Tabel 1. Energi aktivasi BaSrTiO₃ yang didoping Bi₂O₃

Bi ³⁺	E _a =f(pO ₂ (%)),eV					
	0	20	40	60	80	100
0 %	1,02(5)	1,29(5)	1,22(5)	1,26(5)	1,26(5)	1,26(5)
0,5 %	0,53(5)	0,49(5)	0,42(5)	0,83(5)	0,87(5)	0,89(5)
1 %	0,68(5)	0,67(5)	0,67(5)	0,68(5)	0,68(5)	0,68(5)
2 %	1,05(5)	1,07(5)	1,09(5)	1,06(5)	0,97(5)	1,14(5)

Reaksi defect pada saat diberi tekanan oksigen tinggi ditunjukkan oleh Persamaan (11):



Pada pendopingan tinggi (1 % mol dan 2 % mol) (Gambar 5) diketahui kurva horizontal pada pO₂ 10⁰ Pa hingga 10⁵ Pa tidak ada vakansi oksigen sehingga reaksi defectnya seperti Persamaan (12):



Dari persamaan Arrhenius [4,10] bila diplot ln terhadap 1/T (Gambar 6) maka diperoleh energi aktivasi pada sampel tanpa dan dengan doping tidak berpengaruh terhadap pO₂ (Tabel 1).

KESIMPULAN

Analisis Cole-cole plot menunjukkan bahwa terjadi penurunan relaksasi losses pada penambahan doping Bi karena jumlah elektron bebas yang menurun. Resistansi total menurun dengan naiknya suhu untuk atmosfer yang sama. Pengaruh pO₂ pada suhu tinggi menunjukkan bahan merupakan semikonduktor tipe p dalam rentang atmosfer yang dicobakan. Pemberian

bahan doping merubah jenis bahan semikonduktor dari tipe p menjadi tipe n akibat adanya elektron bebas sampai dengan doping 0,5 %. Defek menyebabkan timbulnya elektron bebas yang konsentrasinya lebih besar daripada hole, sehingga bahan menjadi tipe n. Doping yang berlebih menyebabkan konduktivitas tidak bergantung pada oksigen karena doping tinggi (> 1 %) menyebabkan vakansi Ba yang menetralsir elektron bebas. Energi aktivasi pada sampel tanpa dan dengan doping tidak begitu sensitif terhadap perubahan pO₂.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penelitian ini dibiayai oleh RUT XI, oleh karena itu penulis mengucapkan banyak terimakasih kepada Kementerian Riset dan Teknologi atas kepercayaannya.

DAFTARACUAN

- [1]. K. Uchino, *Ferroelectric Devices*. Taylor & Francis, 2000.
- [2]. A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. Wiley, 2003.
- [3]. G. M. Choi and H. L. Tuller, "Defect Structure and Electrical Properties of Single-Crystal Ba_{0.03}Sr_{0.97}TiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 71, no. 4, pp. 201–205, 1988.
- [4]. F. D. Morrison, D. C. Sinclair, and A. R. West, "Characterization of Lanthanum Doped Barium Titanate Ceramics Using Impedance Spectroscopy," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, no. 3, pp. 531–538, 2001.
- [5]. A. R. West, T. B. Adams, F. D. Morrison, and D. C. Sinclair, "Novel high capacitance materials: La-BaTiO₃ and CaCu₃Ti₄O₁₂," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 6, pp. 1439–1448, 2004.
- [6]. J. Qi, W. Chen, Y. Wu, and L. Li, "Improvement of the PTCR Effect in Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ Semiconducting Ceramics by Doping of Bi₂O₃ Vapor during Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, no. 2, pp. 437–438, Feb. 1998.
- [7]. Suasmoro, "Karakteristik Permittivitas dan Resistivitas Terhadap Perubahan Temperatur Ferroelektrik Ba_{1-x}Sr_xTiO₃," *Kappa*, vol. 2, no. 1, pp. 21–30, 2001.
- [8]. E. Hastuti, "Analisis Sifat Listrik dan Jenis Cacat Kristal Pada Bahan Dielektrik Ba_{0.95}Sr_{0.05}TiO₃ dengan Doping Y₂O₃," *J. Neutrino*, vol. 3, no. 2, pp. 189 – 198, 2011.
- [9]. M. W. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics*. Taylor & Francis, 2002.
- [10]. E. Hastuti and Suasmoro, "Pengaruh Pendopingan Y₂O₃ Terhadap Struktur dan Relaksasi Dipole Ba_{0.95}Sr_{0.05}TiO₃," *Jurnal Sains Materi Indonesia*, vol. 7, no. 2, pp. 10 – 14, 2006.