

ANALISIS KONDUKTIVITAS $Ba_{0,95}Sr_{0,05}TiO_3$ DIDOP Y^{3+} PADA 300 °C - 650 °C: PERAN TEKANAN PARSIAL OKSIGEN

E. Hastuti, A. Yunus Roheidi dan Suasmoro

Jurusan Fisika, FMIPA - ITS
Kampus ITS Sukolilo, Surabaya 60111

ABSTRAK

ANALISIS KONDUKTIVITAS $Ba_{0,95}Sr_{0,05}TiO_3$ DIDOP Y^{3+} PADA 300 °C - 650 °C: PERAN TEKANAN PARSIAL OKSIGEN. Bahan dielektrik $Ba_{0,95}Sr_{0,05}TiO_3$ didoping dengan Y_2O_3 dengan kadar % mol : 0; 0,2; 0,4 dan 0,6 dianalisis konduktivitasnya untuk mengeksplorasi *defect*. Karakterisasi listrik dilakukan pada suhu 300 °C sampai dengan 650 °C dengan variasi tekanan parsial oksigen 0%, 20%, 40%, 60%, 80% dan 100%. Kajian difusi oksigen menunjukkan saturasi dicapai setelah 30 menit, terutama pada suhu diatas 400 °C. Disamping itu *Cole-Cole plot* menunjukkan adanya respon *granular* dan *intergranular* yang dipengaruhi oleh suhu. Diketahui bahwa bahan tanpa *doping* merupakan semikonduktor tipe p dan yang *didoping* $\geq 0,4$ % merupakan semikonduktor tipe n. Pada suhu diatas 400 °C penambahan tekanan oksigen pada bahan tanpa *doping* menyebabkan kenaikan konduktivitas karena adanya *hole* dan untuk bahan yang diberi *doping* Y_2O_3 terjadi penurunan konduktivitas yang disebabkan adanya elektron bebas dalam sampel. Besarnya energi aktivasi kurang sensitif terhadap tekanan parsial oksigen tapi dipengaruhi oleh adanya *doping* dalam bahan.

Kata kunci : Defect, dielektrik, impedansi, konduktivitas, difusi oksigen

ABSTRACT

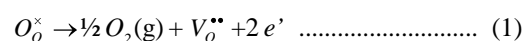
CONDUCTIVITY ANALYSIS OF Y^{3+} DOPED $Ba_{0,95}Sr_{0,05}TiO_3$ AT THE TEMPERATURE RANGE 300 °C - 650 °C : ROLE OF OXYGEN PARTIAL PRESSURE. Dielectric material Y^{3+} doped $Ba_{0,95}Sr_{0,05}TiO_3$ with doping percentage 0; 0,2; 0,4 and 0,6 mole % has been characterized through conductivity to explore defect existing in the sample. The characterization were done in the temperature range 300 °C - 650 °C and under oxygen partial pressure 0%, 20%, 40%, 60%, 80% and 100%. Oxygen diffusion shows a saturation after 30 minutes isothermal, especially for $T \geq 400$ °C. Cole-Cole plot analysis shows granular and intergranular response furthermore it depend on temperature. The analysis conclude that non doped sample is p type semiconductor while for doped sample $\geq 0,4$ % become n type semiconductor. At the temperature $T \geq 400$ °C, when the oxygen partial pressure was increased, the non doped sample become conductive due to the existence of hole, while for Y^{3+} doped sample become resistive due to existence of space charge in the sample. Further analysis shows that activation energy less sensitive to the oxygen atmosphere but depends on doping.

Key words : Defect, dielectric, impedance, conductivity, oxygen diffusion

PENDAHULUAN

$BaTiO_3$ dapat menjadi oksida semikonduktor pada suhu tinggi yang dipengaruhi oleh tekanan oksigen dari luar. Smyth[1] pada rentang suhu (600 °C-1000 °C) mengemukakan bahwa pada kurva konduktivitas sebagai fungsi tekanan oksigen untuk bahan $BaTiO_3$, terdapat tiga daerah yang memiliki kemiringan berbeda yaitu $-\frac{1}{6}$, $-\frac{1}{4}$, $+\frac{1}{4}$ yang menunjukkan adanya *defect* struktur yang berbeda pada bahan. Hasil sejenis diperoleh G.M Choi[2] untuk bahan $Ba_{0,03}Sr_{0,97}TiO_3$. Perubahan kemiringan kurva yang dieksplorasi diatas bergantung pada suhu.

Pada tekanan oksigen rendah ($pO_2 < 10^{-10}$ Pa atau $10^{-13}\%$), oksigen dalam bahan dapat lepas meninggalkan *vakansi* oksigen dan untuk menjaga keseimbangan elektronik, timbul elektron bebas. Hal ini dapat dilihat melalui persamaan kesetimbangan reduksi berikut :

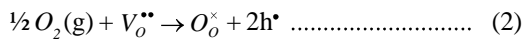


Dengan konsentrasi $n = k P_{O_2}^{-1/6}$ sehingga menyebabkan kemiringan kurva $-\frac{1}{6}$.

Pada tekanan oksigen sedang ($10^{-10} < pO_2 < 10^0$ Pa atau $10^{-13}\% - 10^{-3}\%$), *vakansi* oksigen pada

persamaan (1) ditentukan oleh faktor eksternal (impuritas), sehingga tidak dipengaruhi tekanan oksigen, dengan $n = k P_{O_2}^{-1/4}$ dan menyebabkan kemiringan kurva menjadi $-\frac{1}{4}$.

Dalam kondisi tekanan oksigen tinggi (10^{-5} - 10^5 Pa atau 10^{-3} % - 100%) kurva mempunyai kemiringan $+\frac{1}{4}$ berkaitan dengan oksigen masuk ke dalam bahan melalui pengisian *vakansi* oksigen sebagaimana ditunjukkan pada persamaan reaksi *defect* berikut:



dengan $p = k P_{O_2}^{+1/4}$.

Untuk mengetahui respon elektrik, salah satu yang lazim digunakan adalah impedansi. Bila sumber AC dikenakan pada poli kristalin, respon elektrik sampel dapat dipandang sebagai rangkaian seri paralel dari R_g, C_g dan R_{gb}, C_{gb} . Pada umumnya R_{gb} lebih besar dari R_g , karena di dalam R_{gb} terdapat 'mismatch' kristalin. Respon tersebut dapat dituliskan sebagai berikut [3]:

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

dimana R_g adalah resistansi *grain*, C_g adalah kapasitansi *grain*, R_{gb} adalah resistansi *grain boundary*, C_{gb} adalah kapasitansi *grain boundary* dan ω adalah frekuensi sudut.

Dengan membuat kurva ReZ terhadap ImZ (*Cole-Cole plot*) akan memberikan 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. Ketergantungan konduksi terhadap suhu dari setiap sampel akan mengikuti hubungan Arrhenius [4].

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \dots\dots\dots (4)$$

Kajian penempatan Yttrium dalam $BaTiO_3$ menggunakan XRD, J.Zhi et.al[5] menunjukkan ketika Y^{3+} mensubstitusi Ba^{2+} , akibatnya memaksa pembentukan vakansi Ti untuk menjadikan komposisi $(Ba_{1-x}Y_x)Ti_{1-x/4}(n_{Ti})_{x/4}O_3$ ($x < 0,015$). Disamping itu ketika Y^{3+} mensubstitusi Ti^{4+} , vakansi oksigen dibentuk untuk membentuk komposisi $BaTi_{1-y}Y_yO_{3-d}$ ($y < 0,059$).

Dalam penelitian ini analisis *Cole-Cole* impedansi kompleks akan dieksploitasi untuk menerangkan konduktivitas $BaSrTiO_3$ didoping Y_2O_3 sebesar 0,2 % mol, 0,4 % mol dan 0,6 % mol, pada variasi tekanan parsial oksigen yang berbeda, yaitu 0%, 20%, 40%, 60%, 80% dan 100%. Selanjutnya akan digunakan untuk menganalisis defek yang ada dalam sampel.

METODE PERCOBAAN

Bahan $Ba_{0,95}Sr_{0,05}TiO_3$ yang didoping Y^{3+} , disiapkan dengan menambahkan 0 - 0,6 % mol Y_2O_3 menggunakan *planetary mill*. Proses *milling* ini menggunakan media etanol dan *stabilized zirconia* yang diputar sebanyak 250 rpm selama 1 jam. Adonan yang terbentuk dikeringkan pada suhu $\sim 60^{\circ}C$. Bubuk kemudian dicetak membentuk *green pellet* berdiameter 13 mm dengan tekanan 40 MPa. *Green pellet* kemudian *disinter* pada suhu $1300^{\circ}C$ selama 2 jam.

Karakterisasi listrik dilaksanakan dengan RCL meter FLUKE PM 6306. Sampel dipanaskan dalam *tubular furnace* dengan atmosfer campuran nitrogen dan oksigen dengan variasi oksigen 0 %, 20 %, 40 %, 60 %, 80 % dan 100 %. Pengukuran dilakukan pada suhu $300^{\circ}C - 650^{\circ}C$. Pertama, suhu tungku dinaikkan sampai $650^{\circ}C$ sambil mengalirkan gas N_2 100 mL/min (100%). Setelah mencapai $650^{\circ}C$, ditunggu selama sekitar 30 menit, lalu suhu tungku diturunkan sampai $300^{\circ}C$ dalam kondisi gas N_2 tetap 100%. Suhu $300^{\circ}C$ pada tungku ditunggu sampai benar-benar stabil kemudian pengukuran dilakukan. Kemudian kondisi atmosfer langsung diubah (*di-switch*) ke gas campuran O_2 20 mL/min (20%) dan gas N_2 80 mL/min (80%) pada menit ke 30. Kemudian tekanan oksigen dinaikkan menjadi 40% dan nitrogen 60%, demikian seterusnya. Untuk pengukuran suhu yang berbeda, terlebih dahulu sampel dibawa pada $T=650^{\circ}C$ dalam atmosfer N_2 mengalir selama 30 menit.

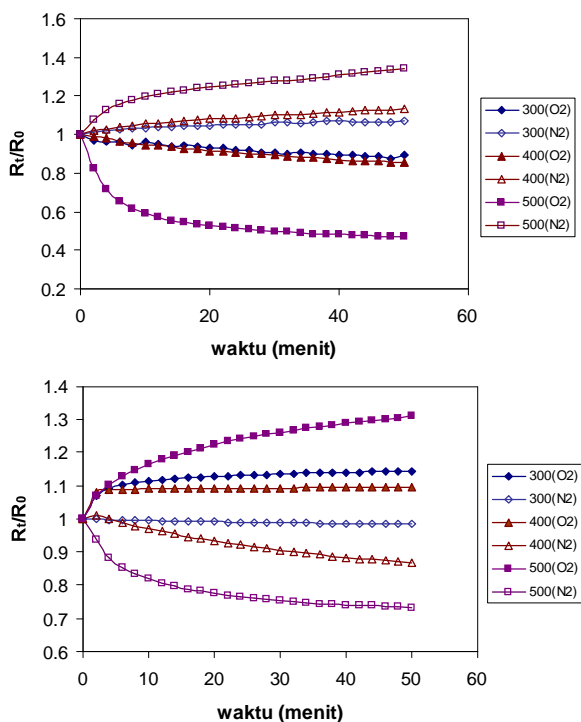
HASIL DAN PEMBAHASAN

Kinetika Oksidasi

Laju oksidasi dipelajari dengan pengambilan harga relatif resistansi awal saat pergantian (*switching*) tekanan oksigen $R(0)$ dan resistansi pada saat t $R(t)$, $R_{relatif} = R(t)/R(0)$. Dari Gambar 1 dapat dilihat bahwa suhu mempunyai pengaruh penting dalam proses difusi. Makin tinggi suhunya, laju difusi oksigen makin cepat dan waktu yang diperlukan untuk mencapai kondisi setimbang menjadi lebih cepat pula. Pada umumnya setelah 30 menit menunjukkan saturasi, terutama pada suhu tinggi ($>400^{\circ}C$). Sedangkan pada suhu rendah belum tampak adanya saturasi karena pada suhu tersebut oksigen berdifusi dengan laju yang relatif rendah sehingga tidak cukup signifikan dalam mengubah resistansi.

Untuk sampel tanpa *doping*, penambahan tekanan oksigen menyebabkan resistivitasnya menurun. Hal ini dapat disebabkan oleh oksigen yang masuk dalam bahan akan mengurangi konsentrasi vakansi oksigen sedangkan vakansi kation yang ada diimbangi oleh adanya *hole* (persamaan 1). Sebaliknya, pengurangan tekanan oksigen (penambahan nitrogen) menyebabkan resistivitasnya meningkat. Pada sampel yang *didoping* Y_2O_3 0,4 %, penambahan tekanan oksigen menyebabkan

resistivitas meningkat karena penambahan oksigen akan menempati V_o^{**} sehingga akan mengurangi jumlah vakansi oksigen dan elektron bebas dalam bahan.

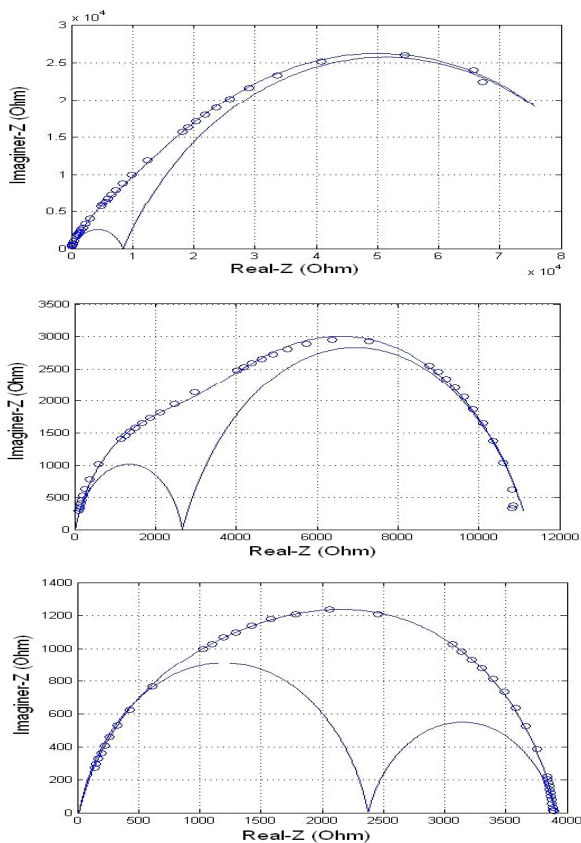


Gambar 1. Resistansi relatif $R_{relatif} = R(t)/R(0)$ untuk masing-masing sampel $Ba_{0.95}Sr_{0.05}TiO_3$ yang dibuat sebagai fungsi suhu.

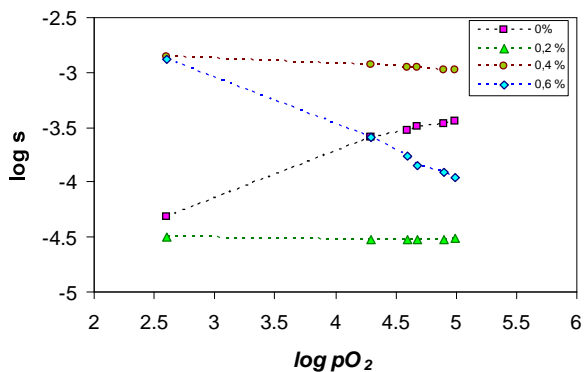
Analisis Impedansi Kompleks

Plot $Re-Z$ vs $Im-Z$ (Cole-Cole plot) menunjukkan adanya respon *granular* pada daerah frekuensi tinggi dan *intergranular* pada daerah frekuensi rendah (Gambar 2). Dari gambar tersebut terlihat bahwa sampel pada suhu rendah didominasi oleh resistansi *grain boundary* yang ditunjukkan oleh jari-jari kurva setengah lingkaran pada daerah frekuensi rendah. Sebaliknya pada suhu tinggi, resistansi *grain* lebih mendominasi, menunjukkan bahwa R_{gb} sangat dipengaruhi suhu.

Untuk analisis secara menyeluruh, maka dibuat kurva konduktivitas terhadap tekanan oksigen dengan mengambil $\sigma = 1/(R_g + R_{gb})$ yang diperoleh pada bagian riil Z dengan $\omega = 0$, Gambar 3. Pada sampel tanpa *doping*, penambahan oksigen (rentang $10^{2.5} - 10^5$) memberikan kurva dengan kemiringan $\sim +1/4$ yang merupakan karakteristik semikonduktor tipe p. Hal ini disebabkan karena oksigen menempati vakansi oksigen atau menyebabkan vakansi kation atau menyebabkan adanya *hole*, yang sesuai dengan persamaan (1). Pada sampel yang *didop* 0,2 % dan 0,4 % terlihat bahwa konduktivitasnya tidak sensitif terhadap tekanan parsial oksigen. Penambahan *doping* Y^{3+} akan menempati $V_{Ba}^{''}$ atau $V_{Ti}^{''}$ sehingga pada akhirnya konsentrasi V_o^{**}



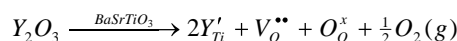
Gambar 2. Grafik fungsi impedansi riil dan imajiner pada sampel dengan *doping* Y_2O_3 0,6 % dengan tekanan oksigen 20 %, lingkaran = data eksperimental; garis = pecocokan kurva (*curve fitting*) dengan *matlab*.



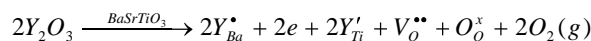
Gambar 3. Grafik konduktivitas pada variasi tekanan oksigen pada suhu 600 °C.

sangat rendah akibatnya konduktivitas sampel ini praktis tidak bergantung pada pO_2 .

Sampel dengan *doping* 0,2 % terlihat lebih resistif dari yang *didoping* 0,4 % disebabkan pada *doping* 0,2 % Y^{3+} menempati posisi Ti^{4+} :

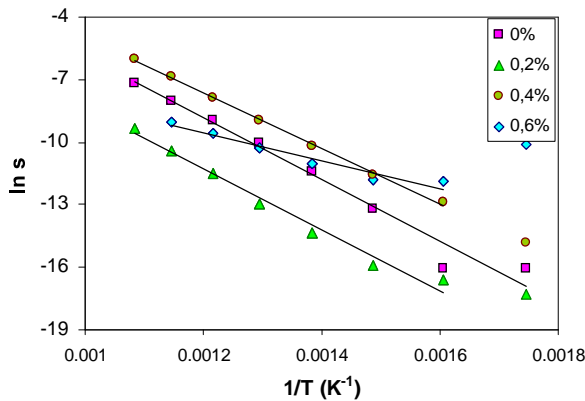


Sedangkan pada *doping* 0,4 % sebagian Y^{3+} menempati Ba^{2+} dan menyebabkan elektron bebas (kemiringan $-\frac{1}{7}$), dengan reaksi *defect* :



Selain itu juga disebabkan densitas sampel yang didoping 0,2 % lebih kecil ($D_{0,2} = 89,67$ % dan $D_{0,4} = 93$ %) [6].

Untuk mendapatkan energi aktivasi pembawa muatan, dari persamaan Arrhenius (4) dibuat *plot* $\ln \sigma$ terhadap $1/T$ (Gambar 4). Dalam menghitung energi aktivasi, mengingat pada suhu rendah (< 400 °C) difusi oksigen dalam bahan sangat lambat, sehingga dalam waktu 30 menit bahan belum menunjukkan saturasi (Gambar 1) maka, pada perhitungan energi aktivasi, pada suhu rendah diabaikan. Data lengkap untuk semua tekanan oksigen ditunjukkan pada Tabel 1.



Gambar 4. Plot $\ln \sigma$ vs $1/T$ BaSrTiO₃ didop Y³⁺ pada tekanan oksigen 80 %.

Tabel 1. Energi aktivasi $Ba_{0,95}Sr_{0,05}TiO_3$ didoping Y^{3+}

Doping Y_2O_3	Energi Aktivasi (eV)					
	0 %	20 %	40 %	60 %	80 %	100 %
Tanpa doping	1,02	1,29	1,22	1,26	1,28	1,27
0,2 %	0,97	1,00	1,03	1,06	1,09	1,04
0,4 %	0,77	0,88	0,98	1,07	1,14	1,22
0,6 %	0,67	0,52	0,77	0,56	0,57	0,62

Dari tabel, terlihat bahwa pada penambahan tekanan oksigen secara umum tidak mempengaruhi besarnya energi aktivasi dalam sampel. Tabel tersebut juga menunjukkan bahwa energi aktivasi berbeda untuk sampel tanpa dan diberi doping Y_2O_3 . Hal ini disebabkan pembawa muatan dipengaruhi oleh adanya impuritas dalam bahan.

KESIMPULAN

Laju difusi oksigen sangat dipengaruhi oleh suhu. Setelah 30 menit, difusi mengalami saturasi terutama pada suhu diatas 400 °C. Kurva *Cole-Cole plot* menunjukkan adanya respon *granular* dan *intergranular*. Pada suhu rendah didominasi oleh resistansi *grain boundary* dan pada suhu tinggi didominasi resistansi *grain*. Pada sampel tanpa doping, penambahan tekanan oksigen memberikan kurva dengan kemiringan $+\frac{1}{4}$ yang merupakan karakteristik semikonduktor tipe p karena pembawa muatannya adalah *hole*. Pada sampel yang

didoping $Y_2O_3 \geq 0,4$ %, pembawa muatannya adalah elektron bebas sehingga menunjukkan karakteristik semikonduktor tipe n. Secara umum, penambahan tekanan oksigen tidak sensitif terhadap energi aktivasi. Besarnya energi aktivasi yang berbeda pada masing-masing sampel disebabkan adanya pembawa muatan dalam sampel.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penelitian ini dibiayai oleh RUT XI dengan Kontrak No. 23/Perj/DepIII/RUT/PPKI/II/2005

DAFTARACUAN

- [1]. CHOI, G-M dan TULLER, H.L. *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(4), (1988) 201
- [2]. SMYTH, D.M. *Prog. Solid State Chem.*, **15**, (1984) 145-171
- [3]. WANG, D.J., et. al., *J. Mater. Res.*, **14**(1), (1999) 120-123
- [4]. HASTUTI, E dan SUASMORO, *Indonesian Journal of Materials Science.*, **7** (2), (2006) 10
- [5]. ZHI, J., CHEN, A., ZHI, Y., VILARINKO, P.M., BAPTISTA, J.L., *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(5), (1999) 1345-1348
- [6]. MORISON, F.D., SINCLAIR, D.C., WEST, A.R., *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**(3), (2001) 531-538