

PENGARUH PENDOPINGAN Y_2O_3 TERHADAP STRUKTUR DAN RELAKSASI *DIPOLE* $Ba_{0,95}Sr_{0,05}TiO_3$

Erna Hastuti dan Suasmoro

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

ABSTRAK

PENGARUH PENDOPINGAN Y_2O_3 TERHADAP STRUKTUR DAN RELAKSASI *DIPOLE* $Ba_{0,95}Sr_{0,05}TiO_3$. Komposisi $Ba_{0,95}Sr_{0,05}TiO_3$ disintesis melalui kalsinasi prekursor yang diperoleh melalui kopresipitasi oksalat. Bubuk *didoping* dengan Y_2O_3 dengan kadar % mol Y^{3+} : 0; 0,2; 0,4 dan 0,6. Pengaruh *doping* Y^{3+} terhadap sampel dianalisis melalui difraksi sinar X, permitivitas, resistivitas dan konduktivitas. Diperoleh data bahwa sampel yang *didoping* mempunyai tetragonalitas yang lebih kecil dibandingkan dengan sampel tanpa *doping*. Tetragonalitas sampel tanpa *doping* 1,00910, sampel dengan *doping* Y^{3+} 0,4 % 1,0083 dan *doping* Y^{3+} 0,6 % 1,00846. Karakterisasi relaksasi *dipole* menunjukkan adanya *dipole* granuler pada sampel yang *didoping* akibat adanya muatan ruang disamping *dipole* kisi.

Kata kunci : Relaksasi *dipole*, *Doping* Y_2O_3 , $Ba_{0,95}Sr_{0,05}TiO_3$

ABSTRACT

EFFECT OF Y_2O_3 DOPED TO THE STRUCTURE AND RELAXATION OF $Ba_{0,95}Sr_{0,05}TiO_3$ DIPOLE. Ferroelectric $Ba_{0,95}Sr_{0,05}TiO_3$ was synthesized via calcination of oxalate coprecipitated precursor. The powder was then Y^{3+} doped by : 0, 0.2, 0.4 and 0.6 mole %. The influences of dopant on samples were analyzed by XRD, permittivity and conductivity. The result show that doped sample behave tetragonality less than the undoped one. Tetragonality of sample that undoped is 1,00910, doped Y^{3+} 0,4 % is 1,0083 and doped Y^{3+} 0,6 % is 1,00846. Characterization on dipole relaxation shows granular dipole due to space charge and lattice dipole.

Key words : Dipole relaxtion, Y_2O_3 doped, $Ba_{0,95}Sr_{0,05}TiO_3$

PENDAHULUAN

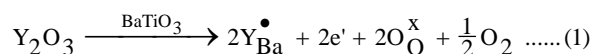
Sejak bahan keramik $BaTiO_3$ ditemukan sebagai bahan ferroelektrik yang memiliki permitivitas tinggi, riset yang intensif telah banyak dilakukan agar bahan ini mempunyai aplikasi yang luas dalam bidang elektronika diantaranya; kapasitor, sensor panas, pembatas arus listrik, dan kapasitor multi layer (MLCs) karena memiliki resistivitas dan konstanta dielektrik yang tinggi [1]. Barium titanat mempunyai struktur *perovskite* yang polimorf terhadap suhu, yaitu *rhombohedral* pada suhu lebih kecil $-90^\circ C$, *orthorombik* pada suhu $0^\circ C$ sampai dengan $(-90)^\circ C$, tetragonal pada suhu $0^\circ C$ sampai dengan $130^\circ C$, dan kubik pada suhu lebih besar $130^\circ C$.. 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.

Perubahan sifat tersebut dapat diperoleh dengan mensubstitusi kation-kationnya dengan ion-ion trivalen (La^{3+} , Sb^{3+} , Y^{3+} , Bi^{3+}) yang dapat mensubstitusi Ba^{2+} , atau ion-ion pentavalen (Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+}) yang

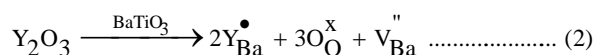
mensubstitusi Ti^{4+} yang akan memberikan electron donor (*space charge*) yang mudah dipengaruhi oleh medan listrik luar dan akan memberikan kontribusi pada polarisasi [2].

Bila La^{3+} digunakan, akan mengubah bahan yang semula isolator menjadi semi konduktor. Fenomena ini dikenal dengan *donor-dop* sehingga memberikan formula umum $Ba_{1-x}La_xTiO_3$. Akan tetapi dimungkinkan juga menjadikan terjadinya vakansi Ti [2]. Mekanisme *donor-dop* dapat terjadi pula pada *doping* dengan ion 5+ yang ukurannya $\sim Ti^{4+}$, misalnya dengan Nb^{5+} .

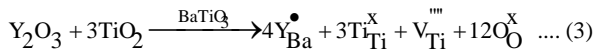
Bila $BaTiO_3$ yang *didoping* dengan Y_2O_3 akan membentuk komposisi $Ba_{1-x}Y_xTiO_3$ dengan menurut reaksi defek sebagai berikut[2] :



untuk *doping* rendah, dan untuk *doping* yang tinggi akan menurut reaksi defek :



atau



yang menjadikan bahan resistif.

Bila bahan dalam pengaruh medan listrik dengan frekuensi ω , permitivitas kompleks bahan menurut *Debye* akan memenuhi [3] :

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_{\infty} - \epsilon_s)}{(1 + \omega^2 \tau^2)} \dots \dots \dots (4)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_{\infty} - \epsilon_s) \omega \tau}{(1 + \omega^2 \tau^2)} \dots \dots \dots (5)$$

dengan ϵ_2 adalah permitivitas riil, ϵ_3 adalah permitivitas *imaginer*, $\tau = RC$ adalah waktu relaksasi dan ω adalah frekuensi sudut.

Pada penelitian sebelumnya [4] diketahui bahwa terjadi penyusutan parameter kisi dengan tetragonalitas menurun untuk substitusi Sr^{2+} lebih besar yang diikuti oleh penurunan suhu *Curie*. Pada sampel yang *didoping* dengan Nb_2O_5 mengalami kenaikan permitivitas yang diukur pada frekuensi tetap [5]. Dalam penelitian ini akan dipelajari bagaimana Y^{3+} mempengaruhi struktur, konduktivitas dan sifat dielektriknya.

METODE PERCOBAAN

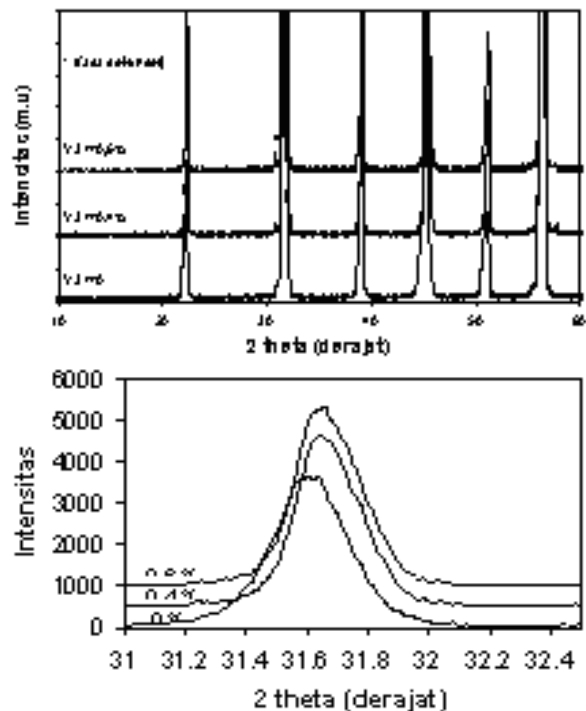
Penelitian ini diawali sintesis prekursor $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ dengan $x=0$ dan $0,05$ melalui teknik kopresipitasi oksalat [4]. Bahan dasar yang digunakan terdiri dari $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $SrCl_2 \cdot 2H_2O$, $TiCl_4$ dan $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ disuplai dari *E.Merck* dengan tingkat kemurnian *reagent grade*. Kalsinasi prekursor dilakukan pada suhu $700^{\circ}C$ selama 2 jam dan didapatkan bubuk yang berstruktur tetragonal *perovskite* ABO_3 .

Pendopongan dilaksanakan dengan menambahkan $0,2$ sampai dengan $0,6$ 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 difraksi sinar-X menggunakan perangkat *Philips X Pert* pada suhu kamar dengan panjang gelombang $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ untuk mengetahui fasa yang terbentuk dan menentukan besarnya parameter kisi yang dihitung dengan menggunakan metode *Rietveld*. Karakterisasi listrik dilakukan dengan RCL meter *FLUKE PM 6306* Permitivitas dan suhu transisi dihitung dengan mengukur kapasitansi sampel yang diukur sampai suhu $300^{\circ}C$ pada tegangan 1,5 volt.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi difraksi sinar-X terhadap sampel $Ba_{0,95}Sr_{0,5}TiO_3$ dengan penambahan $Y_2O_3 = 0; 0,4$ dan $0,6$ mol % ditunjukkan pada Gambar 1. Pada $x = 0,6$, terlihat adanya fasa sekunder yang timbul karena adanya kejenuhan pendopongan. Dari hasil *search match* fasa ini sesuai dengan Yttrium Titanium Oksida ($Y_2Ti_2O_7$). Pola difraksi juga menunjukkan adanya pergeseran posisi puncak difraksi dan perubahan bentuk pada beberapa puncak difraksi seiring dengan kenaikan Y_2O_3 . Perubahan pola difraksi ini secara kualitatif menunjukkan adanya substitusi Y^{3+} terhadap Ba^{2+} . Pergeseran puncak dari sudut $2\theta = 31,6^{\circ}$ ke $2\theta = 31,7^{\circ}$ menunjukkan adanya perubahan jarak antar bidang *Bragg* dan terjadinya perubahan parameter kisi.



Gambar 1. Grafik difraktogram difraksi sinar X $BaSrTiO_3$ dengan *doping* Y_2O_3 (atas) dan pergeseran puncak difraksi untuk $2\theta = 31^{\circ} - 32,5^{\circ}$ (bawah)

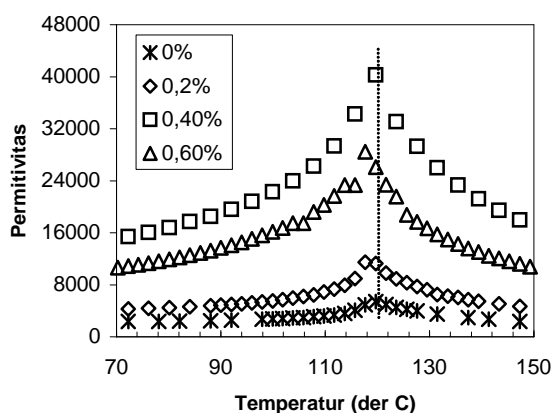
Analisis perubahan parameter kisi akibat substitusi Y^{3+} ke dalam Ba^{2+} dapat dilakukan dengan menggunakan metode *Rietveld*, Tabel 1. Diketahui hasil dari penghalusan secara umum telah memenuhi syarat yang telah ditetapkan oleh E.H Kisi [6]. Dari data penghalusan, didapatkan harga derajat tetragonalitas yang lebih kecil dibandingkan dengan sampel tanpa *doping*.

Telah diketahui bahwa dalam titanat campuran $BaSrTiO_3$, naik turunnya suhu *Curie* dipengaruhi oleh tetragonalitas struktur kristal (c/a). Untuk mengetahui pengaruh kandungan Y^{3+} terhadap suhu *Curie* (T_c), dilakukan karakterisasi permitivitas sebagai fungsi suhu. Gambar 3 menunjukkan adanya perubahan suhu *Curie* yang tidak signifikan pada penambahan Y^{3+} . Hal ini disebabkan persentase pendopongan Sr^{2+} sangat kecil

Tabel 1. Parameter kisi dan *Figure of Merit* (FoM) hasil *Refinement Rietveld* BaSrTiO₃ doping Y₂O₃.

Doping Y ³⁺	a=b (Å)	c (Å)	c/a	Figure of Merit				
				R _p	R _{wp}	R _{exp}	GoF	R _B
0 %	3,99455	4,03089	1,00910	16,08	21,31	11,77	3,27	8,33
0,4 %	3,99525	4,02853	1,00833	13,04	17,92	11,94	2,25	8,60
0,6 %	3,99423	4,02799	1,00846	13,25	18,38	11,68	2,47	8,33

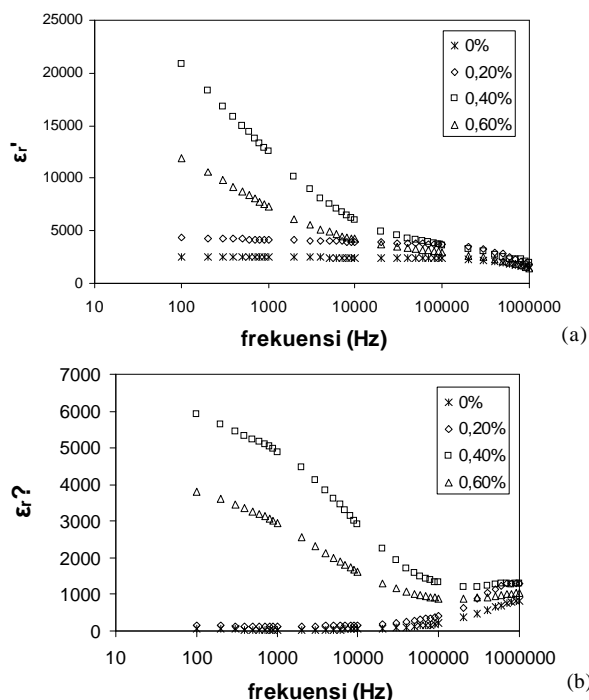
sehingga penambahan doping Y³⁺ pengaruhnya kecil terhadap suhu *Curie*. Hal ini sejalan dengan hasil doping Nb⁵⁺ ke dalam BaSrTiO₃ untuk kadar Nb⁵⁺ kurang dari 0,4 %, suhu *Curie* tidak mengalami perubahan [5].



Gambar 2. Grafik suhu *Curie* pada beberapa doping Y³⁺

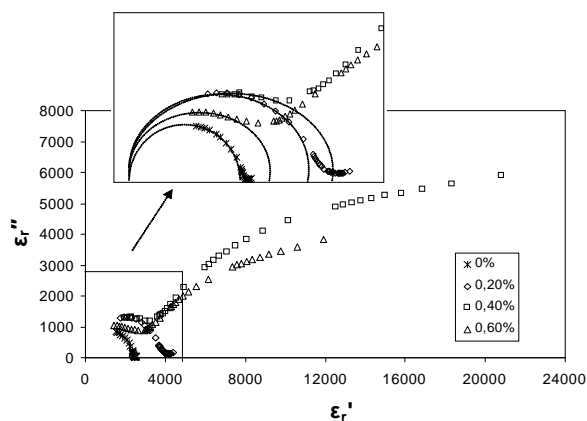
Permittivitas relatif mengalami peningkatan pada penambahan Y³⁺ sebesar 0,2 % dan 0,4 %. Tetapi peningkatan ini tidak berlangsung terus menerus, melainkan dapat mencapai titik jenuh (saturasi). Dalam keadaan ini penambahan Y³⁺ sebanyak 0,6 % tidak lagi meningkatkan permittivitas, tapi justru menurunkan nilai permittivitas dielektrik. Hal ini berkaitan dengan densitas relatif sampel, dimana untuk penambahan Y³⁺ = 0 % densitasnya 85,5 %, Y³⁺ = 0,2 % densitasnya 89,67 %, Y³⁺ = 0,4 % densitasnya 93 % dan Y³⁺ = 0,6 % densitasnya 92,4 %, perubahan densitas relatif menimbulkan kenaikan jumlah kisi kristal per satuan volume. Jika dipandang bahwa setiap kisi memberikan satu dipol maka kenaikan dipole per satuan volume akan sama dengan kenaikan densitasnya. Demikian pula semakin besar densitas suatu sample akan semakin besar pula densitasnya. Penurunan permittivitas pada penambahan Y³⁺ yang lebih tinggi disebabkan karena adanya fasa sekunder yang menyebabkan heterogenitas dalam sampel, seperti ditunjukkan oleh hasil XRD.

Dengan adanya muatan ruang mempengaruhi permittivitas bahan ferroelektrik jika diberi medan listrik. Semakin besar kandungan Y₂O₃ dalam bahan dielektrik, semakin besar pula produksi elektron bebas yang dapat memperbesar permittivitas bahan. Tetapi pada titik jenuh penambahan Y₂O₃ justru menurunkan nilai permittivitas



Gambar 3. Grafik pengaruh frekuensi terhadap : (a) permittivitas riil (b) permittivitas imajiner.

bahan dielektrik. Gambar 3 menunjukkan bahwa pada penambahan Y³⁺ 0,6 %, permittivitas mengalami penurunan.



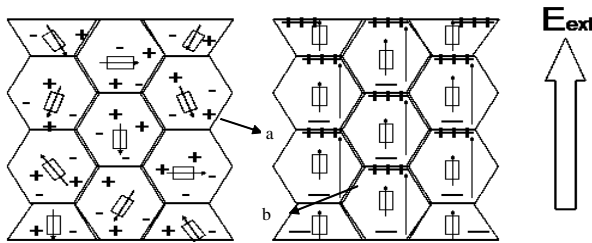
Gambar 4. Cole-cole plot dengan doping yang berbeda

Bila dibuat grafik $\epsilon_3 = f(\nu)$ akan membentuk kurva *Debye*, sebagaimana ditunjukkan dalam Gambar 4 (b). Tetapi untuk Y³⁺ = 0%, kurva *Debye* kurang terlihat dengan nyata. Untuk itu dibuat kurva $\epsilon_3 = f(\epsilon_2)$ yang akan membentuk kurva setengah lingkaran *cole-cole* (Gambar 4). Pada puncak kurva, pada $\epsilon_2 - \epsilon_\infty = \epsilon_3$, berlaku :

$$\omega\tau = 1 \text{ dan } \omega RC = 1$$

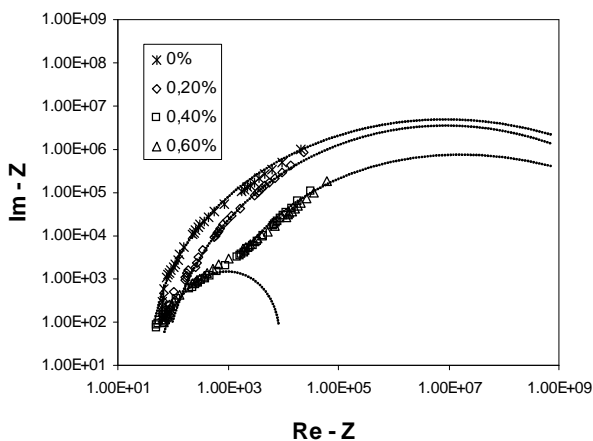
Sehingga dapat diperoleh waktu relaksasi τ dan kapasitansi C dari *grain* dan *grain boundry*.

Kurva *cole-cole* permitivitas sampel dengan *doping* 0 % dan 0,2 % Y^{3+} terbentuk semisirkel dengan ekor yang sangat kecil sehingga bisa diabaikan. Keadaan ini menyatakan dominasi polarisasi kisi yang ada di dalam bahan. Pendopingan 0,4 % dan 0,6 % terbentuk 2 semisirkel tapi disertai adanya ekor pada frekuensi rendah. Pada frekuensi tinggi bentuk semisirkelnya sejenis dengan bahan tanpa *doping*, hanya saja jari-jarinya lebih besar. Penambahan bahan *dopan* memberikan elektron donor yang di dalam *grain* memberikan *dipole* granuler dibawah pengaruh medan listrik luar, Gambar 5, dan berakibat membesarnya jari-jari semisirkel. Pada semisirkel yang besar merupakan representasi dari *dipole bulk* dan *losses*. Jadi dengan penambahan *doping* Y^{3+} menyebabkan waktu relaksasinya semakin besar tetapi menurun pada *doping* 0,6 %. Hasil perhitungan waktu relaksasi dan kapasitansi diberikan pada Tabel 2.



Gambar 5. a). Dipol kisi dan b) *dipole* granuler dari sampel yang *didoping* dengan tanpa dan dengan pengaruh medan listrik luar

Hubungan impedansi riil dan *imaginer* ditunjukkan dalam Gambar 6, pada bahan dengan *doping* 0 % dan 0,2 % Y^{3+} menunjukkan satu semisirkel besar yang mewakili R_{bulk} . Untuk bahan dengan *doping* 0,4 % dan 0,6 % terlihat dua semisirkel yang merepresentasikan R_g dan R_{gb} , yang besarnya diberikan di Tabel 2.



Gambar 6. Grafik impedansi riil terhadap impedansi *imaginer*

Semakin besar resistivitas, maka kemampuan bahan untuk menyimpan muatan semakin kecil, demikian juga semakin kecil resistivitas, semakin besar konduktivitas bahan tersebut. Artinya, bahan semakin

Tabel 2. Waktu relaksasi dan kapasitansi $BaSrTiO_3$ yang *didoping* Y_2O_3 .

Doping Y^{3+}	$\tau_1(s)$	$\tau_2(s)$	$R_1(\Omega)$	$R_2(\Omega)$	$C_1(F)$	$C_2(F)$
0 %	$1,27 \times 10^{-7}$	-	-	$\sim 4 \times 10^{11}$	-	-
0,2 %	$1,76 \times 10^{-7}$	-	-	$\sim 10^{11}$	-	-
0,4 %	$1,50 \times 10^{-6}$	$2,38 \times 10^{-4}$	$\sim 10^2$	$\sim 3 \times 10^{10}$	$1,5 \times 10^{-8}$	8×10^{-15}
0,6 %	$1,77 \times 10^{-7}$	$2,77 \times 10^{-4}$	$\sim 10^2$	$\sim 3 \times 10^{10}$	$1,8 \times 10^{-9}$	9×10^{-15}

konduktif dengan penambahan *doping* Y_2O_3 . Hal ini dapat terjadi jika dalam bahan terdapat defek yang memberikan jumlah pembawa muatan semakin banyak dengan penambahan *doping*. Tetapi peningkatan ini tidak berlangsung terus menerus. Pada penambahan *doping* 0,6 % Y^{3+} besarnya konduktivitas menurun, hal ini sejalan dengan hasil sebelumnya untuk permitivitas dan waktu relaksasi yang mengalami penurunan, dan munculnya fasa sekunder pada hasil difraksi sinar-X. Hal ini disebabkan adanya kejenuhan *pendopingan* sehingga terjadi heterogenitas dalam sampel.

KESIMPULAN

Penambahan *doping* Y_2O_3 pada $Ba_{0,95}Sr_{0,05}TiO_3$ menyebabkan penurunan parameter kisi yang ditunjukkan dengan adanya pergeseran puncak difraksi ke arah sudut yang lebih besar. Tapi penambahan Y_2O_3 secara terus menerus dapat menyebabkan kejenuhan yaitu pada *doping* 0,6 % dengan terbentuknya fasa sekunder. Hasil ini sejalan dengan permitivitas dielektrik mengalami peningkatan pada *doping* 0,2 % dan 0,4 % tapi menurun pada *doping* 0,6 %. Analisis *Cole-cole plot* menunjukkan pada bahan tanpa *doping* relaksasi didominasi oleh *dipole* kisi dan memiliki waktu relaksasi yang singkat. Penambahan *doping* menyebabkan terbentuknya *space charge* memberikan *dipole* kisi dan granuler serta relaksasi *bulk* yang terjadi pada frekuensi rendah serta terjadi kebocoran (*losses*). Disamping itu penambahan Y_2O_3 juga menyebabkan penurunan resistivitas sehingga bahan lebih konduktif.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penelitian ini dibiayai oleh RUT XI, oleh karena itu penulis mengucapkan banyak terimakasih kepada kementerian riset dan teknologi atas kepercayaannya.

DAFTARACUAN

- [1]. SEA-FUE WANG, G.D. DAYTON, *J.Am.Ceram.Soc.* **82**(10)(1999) 2677-2682
- [2]. QI. J, C.WANPING. Z.ZONGTAI, T.ZILONG, *J.Mater.Sci.*, **32** (1997)713-717
- [3]. R.A. GERHARDT, *Advances in Dielectric Ceramic Materials* **88** (1998) 41-60

- [4]. SUASMORO, S. PRATAPA, D. HARTANTO, D. SETYOKO, U.M. DANI, *J.Eur.Ceram.Soc.*, **20** (2000)
- [5]. SUASMORO, *Kappa* **1** (2) (2000)
- [6]. KISI, EH, *Material Forum.*, **18** (1994) 135-153