

**PENGARUH PENAMBAHAN CoO TERHADAP
FAKTOR KENON-LINEARAN DAN STRUKTUR MIKRO
VARISTOR ZnO-Bi₂O₃**

Dani Gustaman Syarif¹⁾, Djoko Hadi Prajitno¹⁾, Engkir Sukirman²⁾, Bambang Ariwahjoedi³⁾

¹⁾Puslitbang Teknik Nuklir-BATAN, Jl. Tamansari 71, Bandung 40132
Telp.:(022)2503997, FaX.:(022)2504081, e-mail:danigusta@telkom.net

²⁾P3IB-BATAN, Puspipetek, Serpong, Tangerang.

³⁾Jurusan Kimia ITB, Jl. Ganesa, Bandung.

ABSTRAK

PENGARUH PENAMBAHAN CoO TERHADAP FAKTOR KENON-LINEARAN DAN STRUKTUR MIKRO VARISTOR ZnO-Bi₂O₃. Untuk mencari varistor yang efektif, studi pengaruh penambahan CoO terhadap karakteristik varistor ZnO-Bi₂O₃ telah dipelajari. Dalam studi ini dilakukan penyinteran pelet ZnO-0,8% mol Bi₂O₃ yang ditambahi 0 hingga 2 % mol CoO pada suhu 1100°C selama 1 jam, serta analisis metalografi dan difraksi sinar-X. Penambahan CoO diketahui telah meningkatkan faktor kenon-linearitas varistor ZnO-Bi₂O₃ karena CoO telah mengurangi jumlah cacat sebagai sumber elektron berenergi aktivasi rendah dan menghasilkan jebakan elektron yang dalam yang merupakan sumber elektron berenergi aktivasi tinggi. Harga faktor kenon-linearitas yang sesuai kebutuhan pasar yaitu antara 20-50 dapat diperoleh dengan menambahkan CoO dengan konsentrasi 0,5 hingga 2 % mol. Analisis metalografi dan difraksi sinar-X memperlihatkan bahwa pada struktur mikro varistor ZnO-Bi₂O₃-CoO, lapisan batas butir dibentuk oleh ZnO.24Bi₂O₃ dan butirnya dibentuk oleh larutan padat ZnO-CoO.

Kata kunci: varistor, faktor kenon-linearitas, struktur mikro, ZnO, Bi₂O₃, CoO

ABSTRACT

EFFECT OF CoO ADDITION ON NON-LINEARITY FACTOR AND MICROSTRUCTURE OF ZnO-Bi₂O₃ VARISTOR. In order to find effective varistor, study on the effect of CoO addition on non-linearity and microstructure of ZnO-Bi₂O₃ varistor had been carried out. In the study, sintering pellets of ZnO+0.8 mole % Bi₂O₃ added with 0 to 2 mole % CoO had been done at 1100°C for 1 hour. The pellets were analyzed with aid of metallographics and X-ray diffraction analyses. It was known that the addition of CoO increased the non-linearity factor of the ZnO-Bi₂O₃ varistor because the addition of CoO decreased the number of low activation energy electron source-defects and formed deep electron trap as a source of electron having

high activation energy. The non-linearity factor of market requirement of 20-50 could be provided by adding CoO with concentration of 0.5 to 2 mole %. The metallographic and X-ray diffraction analyses showed that the microstructure of ZnO-Bi₂O₃-CoO varistor consisted of grain boundary layer formed from ZnO.24Bi₂O₃ containing CoO and grains formed from ZnO-CoO solid solution.

Key words: varistor, non-linearity factor, microstructure, ZnO, Bi₂O₃, CoO

PENDAHULUAN

Dalam rangka mencari varistor yang efektif, beberapa penelitian mengenai varistor dengan bahan dasar ZnO telah dilakukan[1-8]. Salah satu varistor yang telah dibuat pada penelitian terdahulu adalah varistor ZnO-Bi₂O₃[1,2]. Dibandingkan dengan ZnO murni varistor ZnO-Bi₂O₃ memiliki faktor kenon-linearitas yang lebih tinggi yaitu antara 4 sampai 10[1,2,9], namun jika dibandingkan dengan sasaran faktor kenon-linearitas yang dicari (kebutuhan pasar) yaitu lebih besar atau sama dengan 20, faktor kenon-linearitas varistor ZnO-Bi₂O₃ masih rendah. Berbagai usaha perlu dilakukan untuk mendapatkan varistor dengan faktor kenon-linearitas sesuai sasaran. Usaha untuk meningkatkan faktor kenon-linearitas varistor ZnO-Bi₂O₃ dengan menambahkan aditif Al₂O₃[10], Nb₂O₅[10] dan Sb₂O₃[11] telah dilakukan, namun hasilnya jauh dari memuaskan karena penambahan aditif-aditif tersebut tidak menghasilkan faktor kenon-linearitas sesuai kebutuhan pasar. Untuk mendapatkan varistor dengan faktor kenon-linearitas sesuai kebutuhan pasar berbagai usaha masih perlu dilakukan.

Penelitian kami terdahulu [1,2] memperlihatkan bahwa di samping faktor kenon-linearitasnya rendah, resistivitas listrik varistor ZnO-Bi₂O₃ juga rendah pada tegangan yang relatif rendah. Padahal untuk varistor, resistivitas listrik diharapkan tinggi pada tegangan rendah sebelum mencapai tegangan patah (*breakdown voltage*) karena varistor harus pasif pada tegangan di bawah tegangan patah. Hasil penelitian kami lainnya [5] memperlihatkan bahwa CoO yang mempunyai kation bervalensi dua (sama dengan valensi kation pada ZnO) telah meningkatkan resistivitas listrik ZnO. Secara teoritis jika CoO dapat meningkatkan resistivitas listrik ZnO sebagai matriks

varistor, maka diduga dapat meningkatkan pula faktor kenon-linearitas dan resistivitas listrik tegangan rendah dari varistor ZnO-Bi₂O₃. Penggunaan CoO sebagai aditif minor juga telah dilakukan oleh banyak peneliti [12-16], namun umumnya mereka menambahkan CoO dengan konsentrasi 0,5 % mol, sementara Bi₂O₃ yang mereka tambahkan umumnya juga hanya 0,5 % mol, sedangkan pada penelitian ini CoO ditambahkan dengan konsentrasi 0,5-2% mol dan Bi₂O₃ dengan konsentrasi 0,8 % mol. Di samping itu pada varistor mereka peran CoO tidak terlihat jelas karena keberadaan aditif lainnya selain Bi₂O₃. Sejauh ini studi secara khusus mengenai varistor ZnO-Bi₂O₃-CoO relatif jarang. Berdasarkan latar belakang tersebut, maka pengaruh penambahan CoO terhadap faktor kenon-linearitas dan struktur mikro varistor ZnO-Bi₂O₃ dibahas pada makalah ini.

PERCOBAAN

(100-0,8-X) % mol serbuk ZnO, 0,8 % mol serbuk Bi₂O₃ dan X % mol serbuk CoO, dengan X = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 1 dan 2, dicampur secara homogen di dalam media aseton. Setelah kering (melalui pemanasan pada suhu 60°C selama 24 jam), serbuk campuran kemudian digerus dan diaduk di dalam mortar untuk menjamin homogenitas. Serbuk ini dipres dengan tekanan 3,9 ton/cm² untuk mendapatkan pelet mentah. Pelet mentah yang dihasilkan disinter pada suhu 1100°C selama 1 Jam di dalam atmosfer udara. Pelet hasil sinter dianalisis menggunakan difraksi sinar-X dengan target Cu. Pelet sinter juga dianalisis secara metalografi menggunakan mikroskop elektron (SEM/EDAX). Penyiapan sampel untuk metalografi dilakukan dengan mengampelas pelet sinter secara berjenjang dengan ampelas kasar (No.400) hingga halus (No. 1500), memoles dengan bantuan pasta intan dan mengetsa menggunakan larutan campuran CH₃COOH dan H₂O dengan perbandingan 1 : 500. Karakteristik E-J (Medan listrik-Rapat arus listrik) pelet ditentukan dengan melakukan pengukuran tegangan (V) pada berbagai arus (I). E diperoleh dengan membagi V dengan tebal pelet dan J diperoleh dengan membagi I dengan luas penampang pelet. Harga faktor kenon-linearitas

diperoleh dari kurva karakteristik E-J dengan menggunakan persamaan (1) pada J antara 0,1 dan 10 mA/cm² [2].

$$\alpha = \frac{dJ / J}{dE / E} = \frac{d \log J}{d \log E} \approx \frac{\log J_2 - \log J_1}{\log E_2 - \log E_1} \dots\dots\dots(1)$$

dengan E1 dan E2 = medan listrik pada rapat arus J1 dan J2.

HASIL DAN DISKUSI

Karakteristik E-J Varistor ZnO-Bi₂O₃ Yang Ditambahi CoO

Pengaruh penambahan CoO terhadap kenon-linearitas kurva karakteristik E-J varistor ZnO-Bi₂O₃ dapat dilihat pada Gambar 1 dan Tabel 1. Dengan penambahan CoO, pada daerah J kecil tampak bahwa kurva cenderung bergeser ke atas. Faktor kenon-linearitas semakin besar pula seiring dengan peningkatan konsentrasi CoO. Dapat dilihat bahwa penambahan CoO telah menaikkan tahanan (resistivitas) varistor yang ditandai dengan naiknya kurva pada J rendah. Sampel dengan kandungan CoO lebih tinggi, membutuhkan medan listrik yang lebih besar dari pada sampel dengan kandungan CoO lebih rendah untuk menghasilkan arus yang sama. Menurut Levinson et.al. [12] transpor listrik (*electrical transport*) pada varistor mengikuti dua pola yaitu pola persamaan (2) untuk medan listrik rendah (*pre-breakdown region*) dan pola persamaan (3) untuk medan listrik tinggi (*breakdown region*). Persamaan (2) memperlihatkan bahwa transpor listrik didominasi oleh efek Schottky sedangkan persamaan (3) memperlihatkan bahwa transpor listrik didominasi oleh efek Fowler-Nordheim Tunneling [12]. Berdasarkan kedua pola tersebut, dan data Gambar 2 dan 3, tampak bahwa sampel dengan kandungan CoO relatif lebih tinggi cenderung menjadi varistor dengan kualitas lebih baik. Garis lurus pada Gambar 2 memperlihatkan titik-titik yang bersesuaian dengan efek Schottky (persamaan (2)) dan garis lurus pada Gambar 3 memperlihatkan titik-titik yang bersesuaian dengan efek Fowler-Nordheim tunneling (persamaan (3)). Sampel yang tidak mengandung CoO hanya mengikuti pola

persamaan (1). Ini memperlihatkan bahwa pembentukan varistor yang baik terjadi ketika CoO ditambahkan ke dalam sampel. Untuk daerah medan listrik rendah, penambahan konsentrasi CoO mengurangi jumlah atau konsentrasi pembawa muatan. Hal ini dapat dilihat dari perbedaan letak garis linear pada Gambar 2. Pada penelitian ini harga penghalang Schottky belum dapat ditentukan.

Terjadinya pengurangan konsentrasi pembawa muatan disebabkan oleh berkurangnya jumlah cacat yang menjadi sumber elektron berenergi aktivasi rendah. Sejauh ini secara pasti jenis cacat yang telah berkurang dengan masuknya CoO ke dalam kristal ZnO belum dapat diidentifikasi, namun kemungkinan besar di antaranya adalah interstisi seng (*Zn interstition*). Secara teoritis selain terjadi pengurangan jumlah cacat penghasil elektron berenergi aktivasi rendah (efeknya sangat terlihat di daerah medan rendah), terjadi pula pembentukan sumber elektron baru yang menghasilkan elektron berenergi aktivasi tinggi (efeknya terlihat jelas di daerah medan listrik tinggi). Kemungkinan besar telah terbentuk jebakan elektron yang dalam (*deep electron trap*) di dalam celah pita (*band gap*) varistor yang harga energi aktivasinya relatif besar tetapi lebih kecil dari pada celah energi untuk ZnO (3,2 eV). Pada medan listrik tinggi, elektron-elektron yang dibangkitkan dari jebakan elektron ini akan mengalir setelah menerobos penghalang Schottky (*tunneling effect*) yang terbentuk di batas butir. Oleh karena itu, pada daerah medan listrik tinggi, besar arus listrik tidak lagi mengikuti pola persamaan Schottky (persamaan (2)), tetapi lebih cenderung mengikuti pola persamaan (3) (Fowler-Nordheim).

$$J \propto \exp[-(E_B - \beta E^{1/2})/kT] \dots\dots\dots(2)$$

Dengan J = Rapat arus listrik (mA/cm²), E_B = Tinggi penghalang Schottky (eV),

E = Medan listrik (V/cm), K = Konstanta Boltzmann (eV/°K),

T = Suhu dalam derajat Kelvin dan β = konstanta yang berkaitan dengan lebar penghalang Schottky (eV.cm^{1/2}.V^{-1/2})

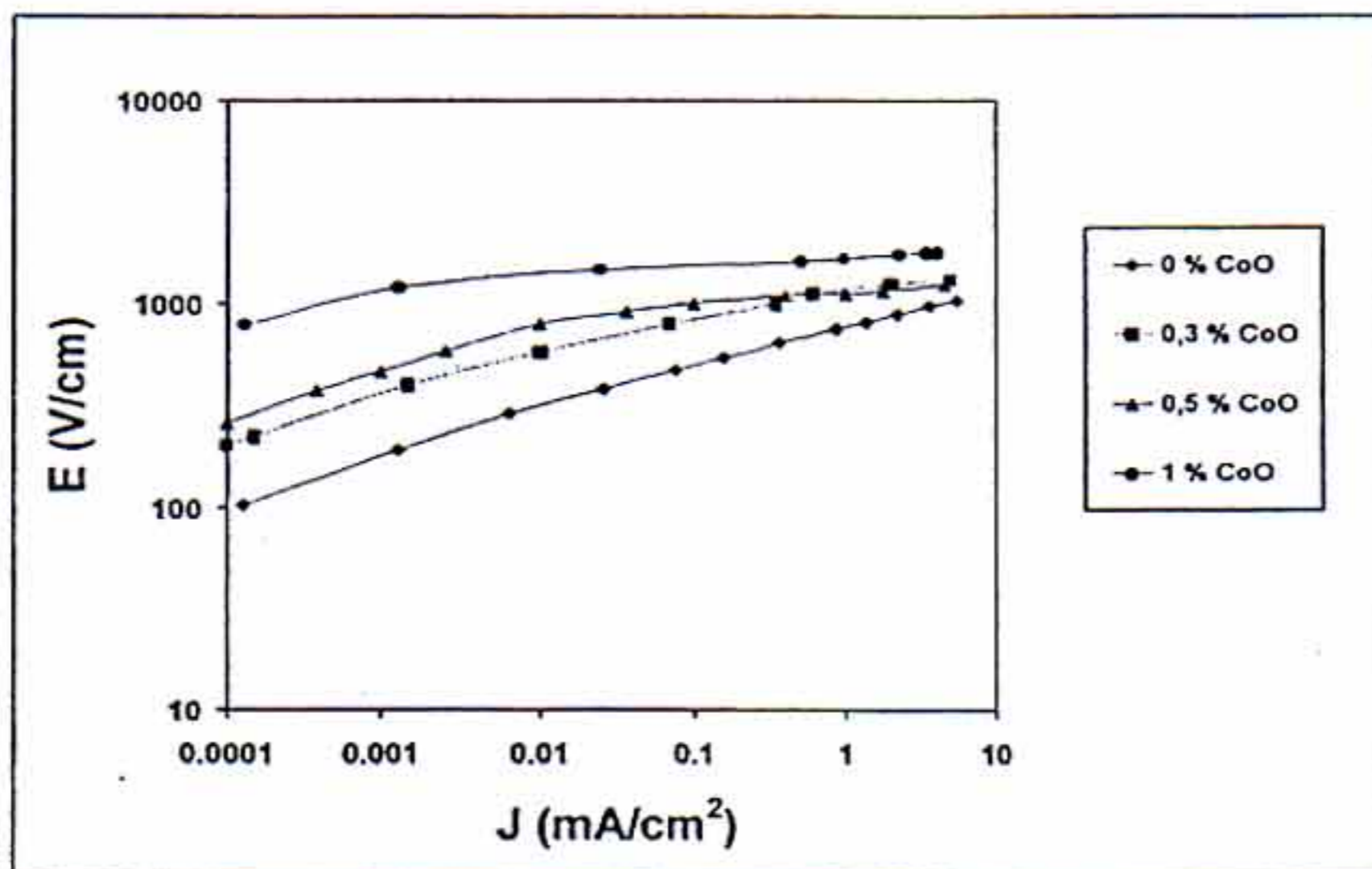
$$J \propto eXp (- \gamma/E) \dots\dots\dots(3)$$

Dengan, J = Rapat arus listrik (mA/cm^2), γ = Konstanta (cm/V),
 E = Medan listrik. (V/cm)

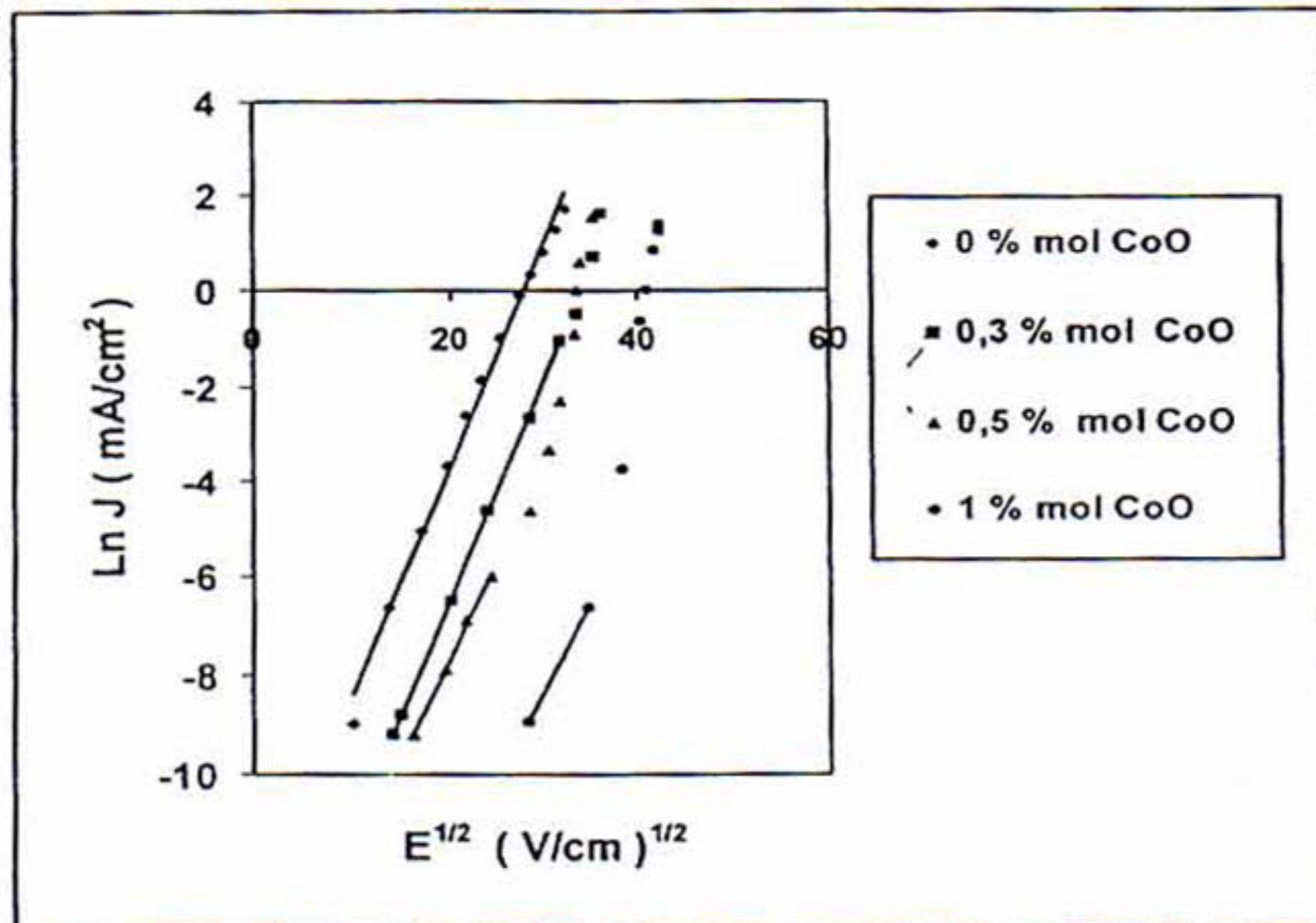
Seperti diperlihatkan pada Tabel 1 faktor kenon-linearitas masuk ke dalam daerah harga kebutuhan pasar yaitu lebih besar sama dengan 20 mulai konsentrasi CoO sebesar 0,5 % mol. Apakah CoO membentuk larutan padat di dalam ZnO dikonfirmasi oleh data struktur mikro dan difraksi sinar-X yang dibahas berikut ini.

Tabel 1. Faktor kenon-linearitas varistor ZnO-Bi₂O₃-CoO

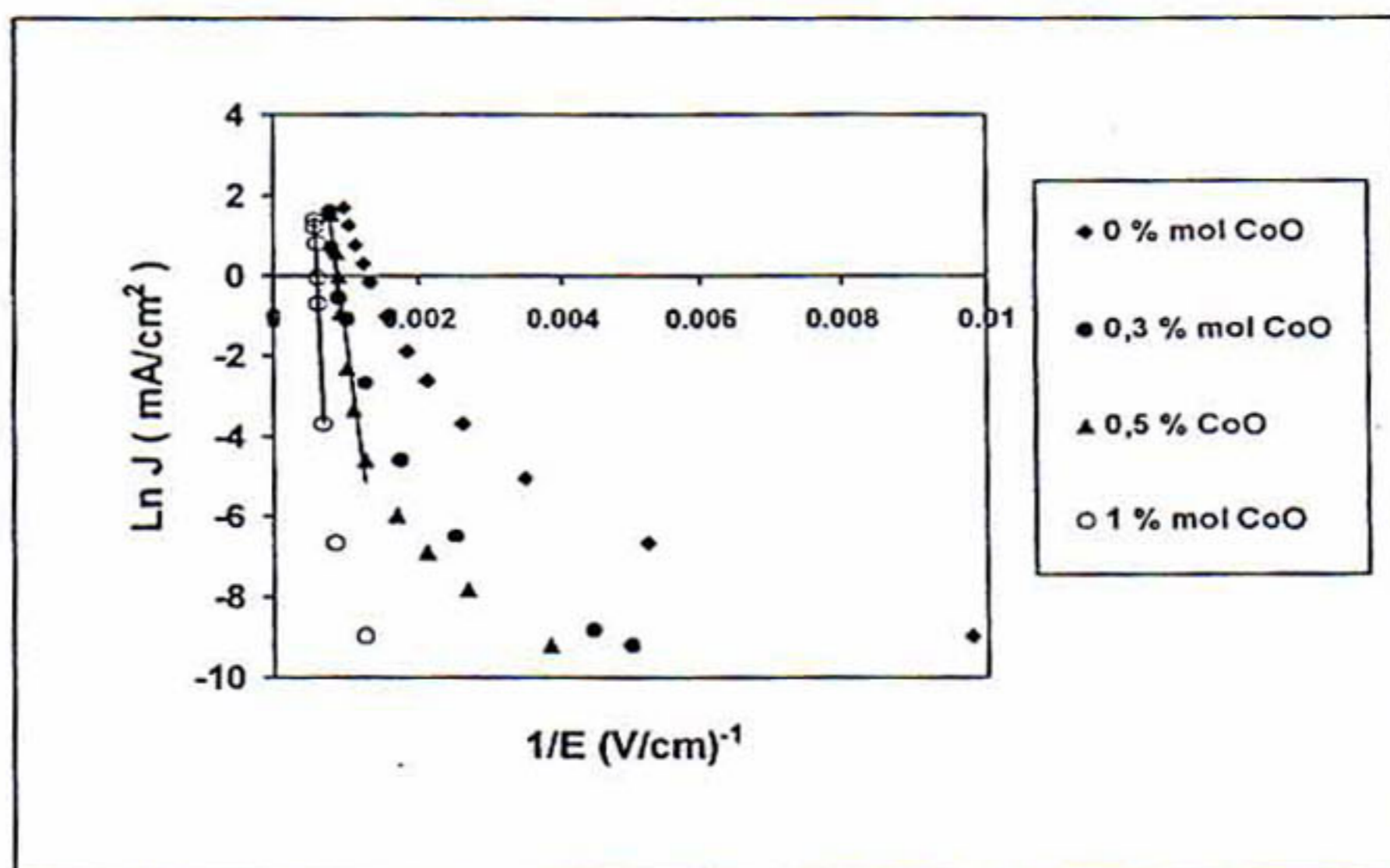
No.	Bi ₂ O ₃ (%mol)	CoO (%mol)	α
1.	0,8	0	6
2.	0,8	0,3	14
3.	0,8	0,5	25
4.	0,8	1	26
5.	0,8	2	36



Gambar 1. Karakteristik E-J varistor ZnO-0,8 % mol Bi₂O₃ yang ditambah CoO dengan konsentrasi berbeda.



Gambar 2. Ln J vs E^{1/2} dari varistor ZnO-0,8%mol Bi₂O₃ yang ditambah CoO dengan konsentrasi berbeda.



Gambar 3. Ln J vs 1/E dari varistor ZnO-0,8%mol Bi₂O₃ yang ditambah CoO dengan konsentrasi berbeda.

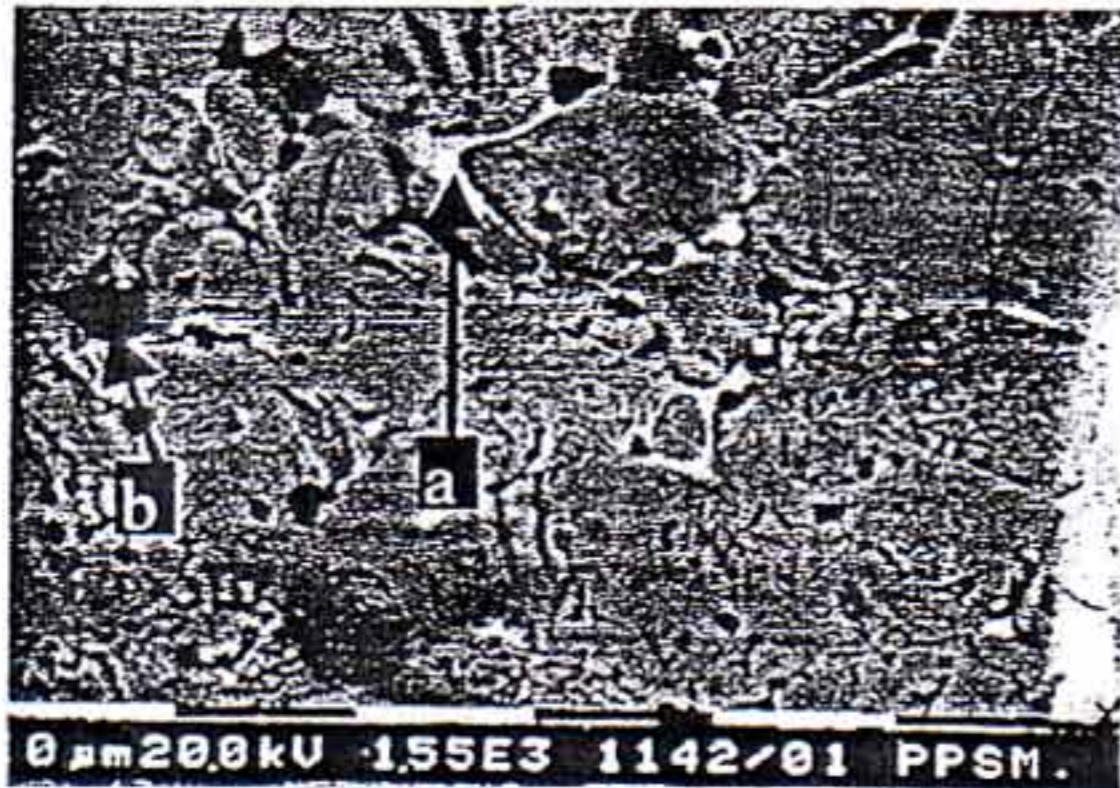
Struktur Mikro dan Analisis Difraksi Sinar-X

Struktur mikro dari beberapa pelet sinter varistor ZnO-Bi₂O₃-CoO diperlihatkan pada Gambar 4. Dua bagian utama dari struktur mikro ini adalah lapisan batas butir yang berwarna putih dan butir yang berwarna abu-abu. Meskipun kandungan CoO pada masing-masing sampel berbeda, tetapi ukuran butir sampel-sampel tersebut relatif sama (sekitar 10 μm). Dari data ini peran CoO terhadap kecepatan pertumbuhan butir tidak terlihat. Kemungkinan hanya Bi₂O₃ saja yang berperan dalam percepatan pertumbuhan butir, dan karena konsentrasi Bi₂O₃ yang ditambahkan sama untuk setiap sampel, maka masuk akal jika ukuran butir untuk masing-masing sampel relatif sama. Data Gambar 5 memperlihatkan bahwa CoO larut padat di dalam ZnO (butir) dan lapisan batas butir sementara Bi₂O₃ tersegregasi di batas butir. Bi yang tersegregasi adalah lapisan batas butir yang berwarna putih pada Gambar 4. Untuk mengetahui jenis material yang terdapat pada butir dan batas butir serta untuk mengkonfirmasi hasil Gambar 5, maka dilakukan analisis difraksi sinar-X berikut ini.

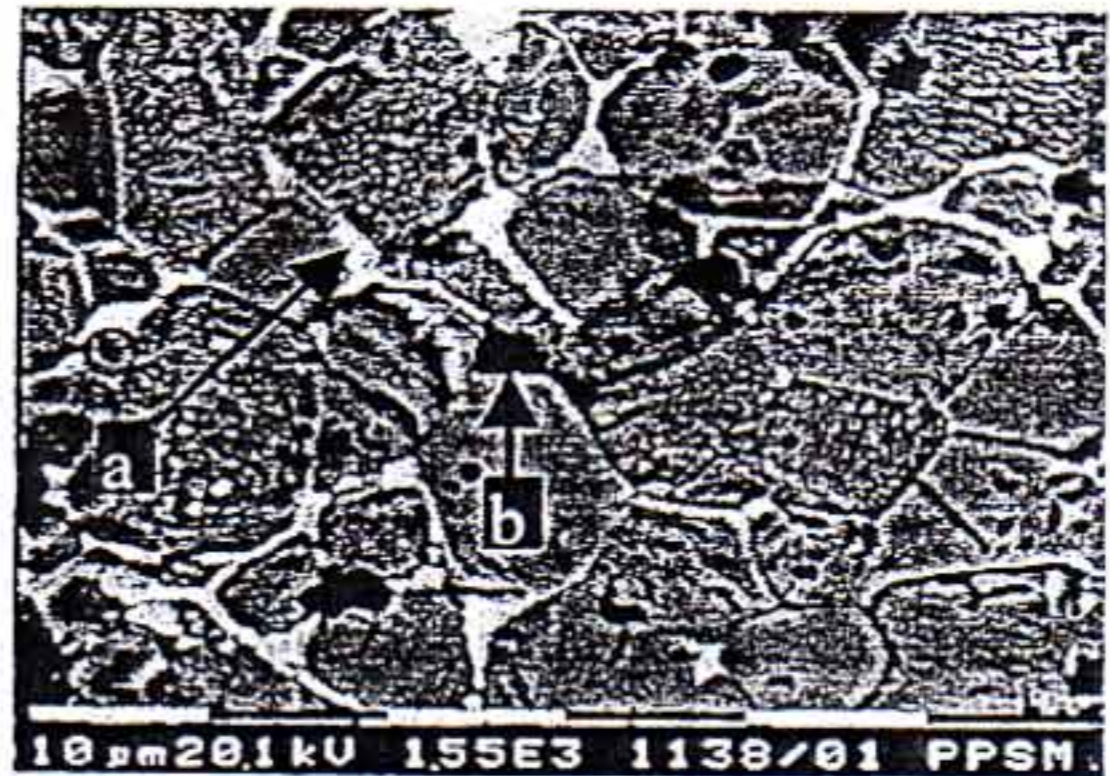
Pola difraksi sinar-X untuk sampel ZnO + Bi₂O₃ + CoO dengan konsentrasi CoO berbeda diperlihatkan pada Gambar 6 dan 7. Dari kedua pola difraksi tersebut dapat dilihat bahwa puncak difraksi dari CoO tidak muncul. Sementara tampak dengan jelas kehadiran puncak difraksi dari ZnO.24Bi₂O₃. Puncak ini sangat mirip dengan puncak dari Bi₂O₃ fasa beta, tetapi hasil analisis DTA (*Differential thermal analyses*) pada Tabel 2 memperlihatkan bahwa puncak pada Gambar 6 dan 7 itu adalah ZnO.24Bi₂O₃. Jika puncak tersebut berasal dari Bi₂O₃ fasa beta seharusnya puncak endotermis sampel tersebut terletak pada harga sekitar 825°C (titik leleh Bi₂O₃) dan bukan pada harga sekitar 760°C. Salah satu contoh hasil analisis DTA untuk sampel dengan konsentrasi CoO 0,1 % mol diperlihatkan pada Gambar 9. Data-data ini memperlihatkan bahwa kemungkinan besar CoO larut padat di dalam lapisan batas

butir ZnO.24Bi₂O₃ namun konsentrasinya sangat kecil sehingga tidak dapat dideteksi oleh difraksi sinar-X.

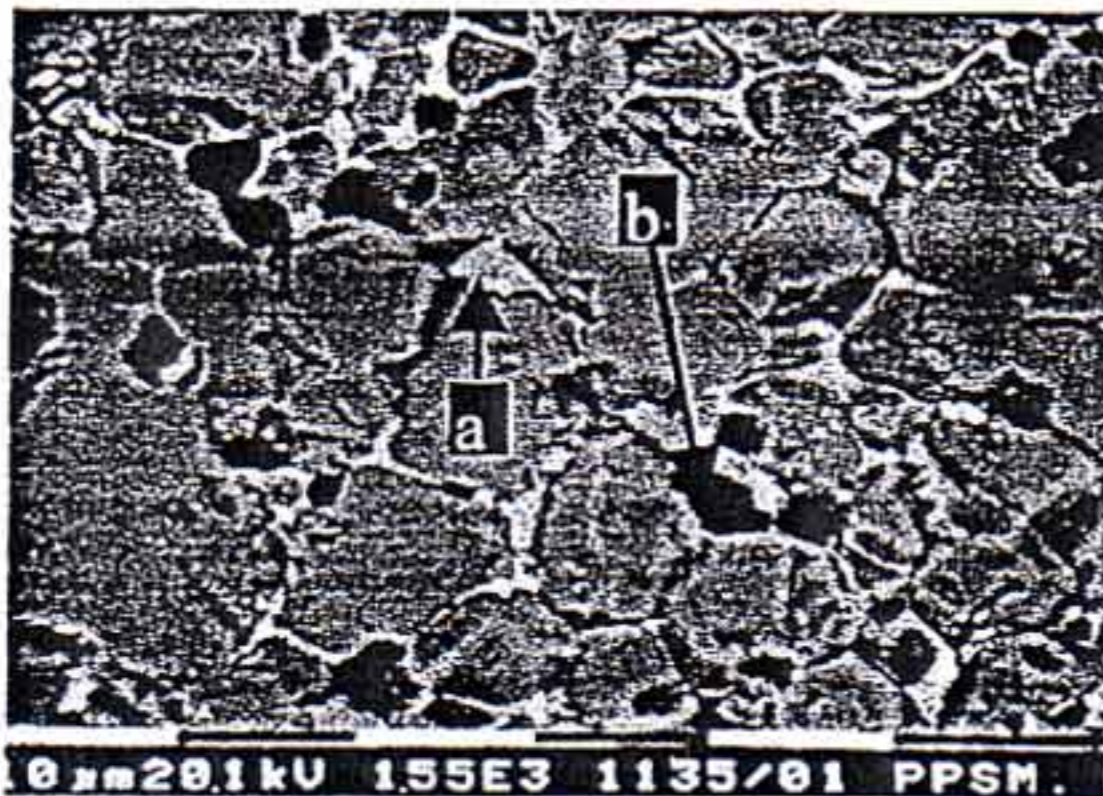
Pola difraksi ZnO-Bi₂O₃-CoO pada Gambar 6 dan 7 sangat identik dengan pola difraksi sampel ZnO-Bi₂O₃ Gambar 8. Dari data ini diketahui bahwa CoO telah larut padat di dalam ZnO sementara Bi₂O₃ tersegregasi di batas butir dan membentuk eutektik dengan ZnO. Tidak larut padatnya dan tersegregasinya Bi₂O₃ di batas butir disebabkan oleh perbedaan jari-jari ion yang sangat besar antara jari-jari ion Bi³⁺ (1,17Å)[17] and Zn²⁺(0,88Å)[17]. Sementara itu pembentukan larutan padat CoO di dalam ZnO relatif mudah terjadi karena jari-jari ion Co²⁺(0,79Å) [17] hampir sama dengan jari-jari ion Zn²⁺. Larutnya CoO di dalam ZnO dengan konsentrasi hingga 2 % mol sangat bersesuaian dengan penelitian terdahulu [6] yang telah memperlihatkan bahwa CoO dapat larut padat hingga 15% mol pada suhu 1100°C. Hasil analisis difraksi sinar-X ini memperkuat hasil analisis menggunakan EPMA (Mapping sinar-X) yang telah dibahas sebelum ini. Pola difraksi ZnO-Bi₂O₃-CoO Gambar 6 dan 7 seolah merupakan gabungan dari pola difraksi sinar-X sampel ZnO+Bi₂O₃ Gambar 7 dan pola difraksi sinar-X ZnO-CoO[6]. Hasil analisis difraksi sinar-X ini dan data mapping sinar-X dengan EPMA memperlihatkan bahwa lapisan batas butir pada Gambar 4 adalah ZnO.24Bi₂O₃ yang mengandung CoO yang larut padat di dalamnya dan butirnya adalah larutan padat ZnO-CoO. Larutnya CoO di lapisan batas butir (*interface*) kemungkinan besar juga menjadi sumber terjadinya jebakan elektron dalam (*deep electron trap*) yang sangat berpengaruh dalam pembentukan varistor berfaktor kenon-linearitas tinggi.



A



B



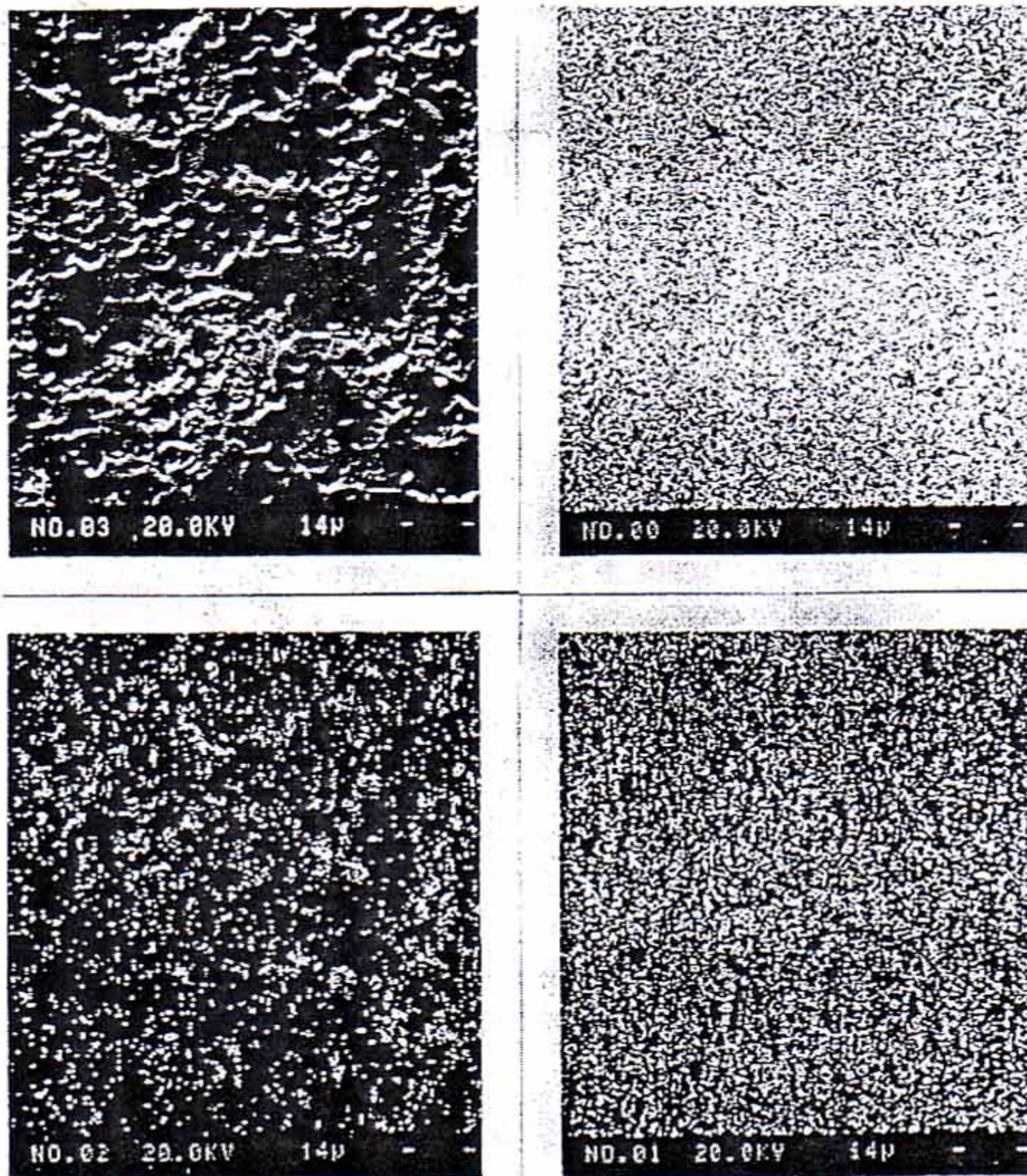
C



D

Gambar 4. Struktur mikro varistor $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-CoO}$.
A. 0 % mol CoO, B. 0,3%mol CoO,
C. 0,5% mol CoO dan D. 1%mol CoO.

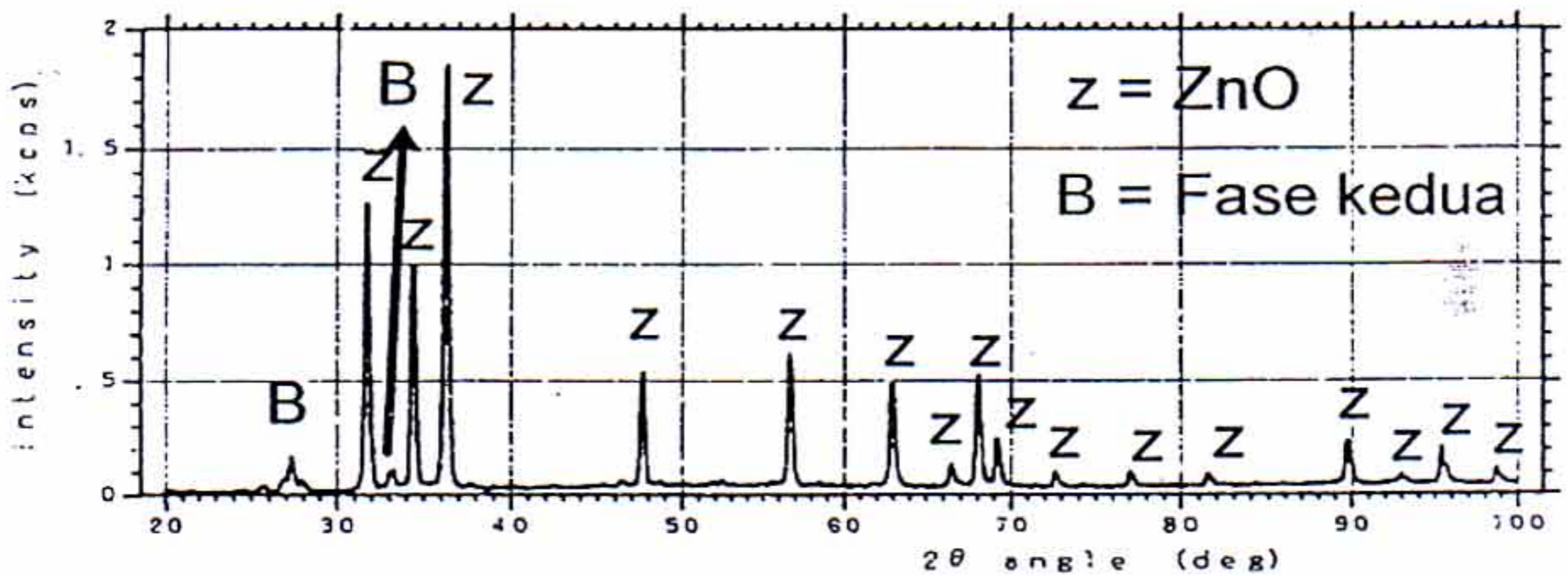
Keterangan : Warna abu-abu adalah butiran ZnO (matriks), warna putih mengelilingi butiran (panah a) adalah lapisan batas butir dan warna hitam (bercak-bercak, panah b) adalah pori-pori.



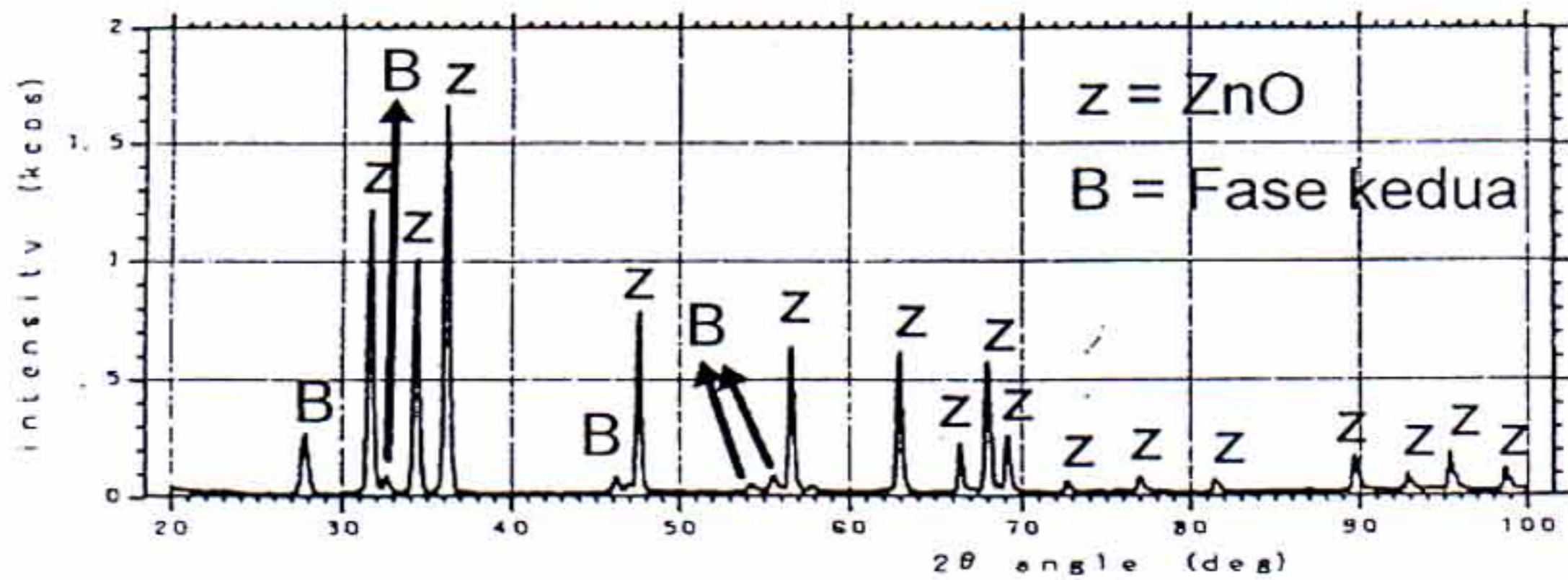
Gambar 5. Hasil pemotretan menggunakan EPMA sampel ZnO - 0,8 % mol Bi₂O₃-2 % mol CoO. A. Mode SE, B. Mapping unsur Zn, C. Mapping unsur Bi, D. Mapping unsur Co. Warna terang memperlihatkan kehadiran Zn (Gambar 5B), Bi (Gambar 5C) dan Co (Gambar 5D).

Tabel 2. Data analisis DTA cuplikan ZnO-Bi₂O₃-CoO.

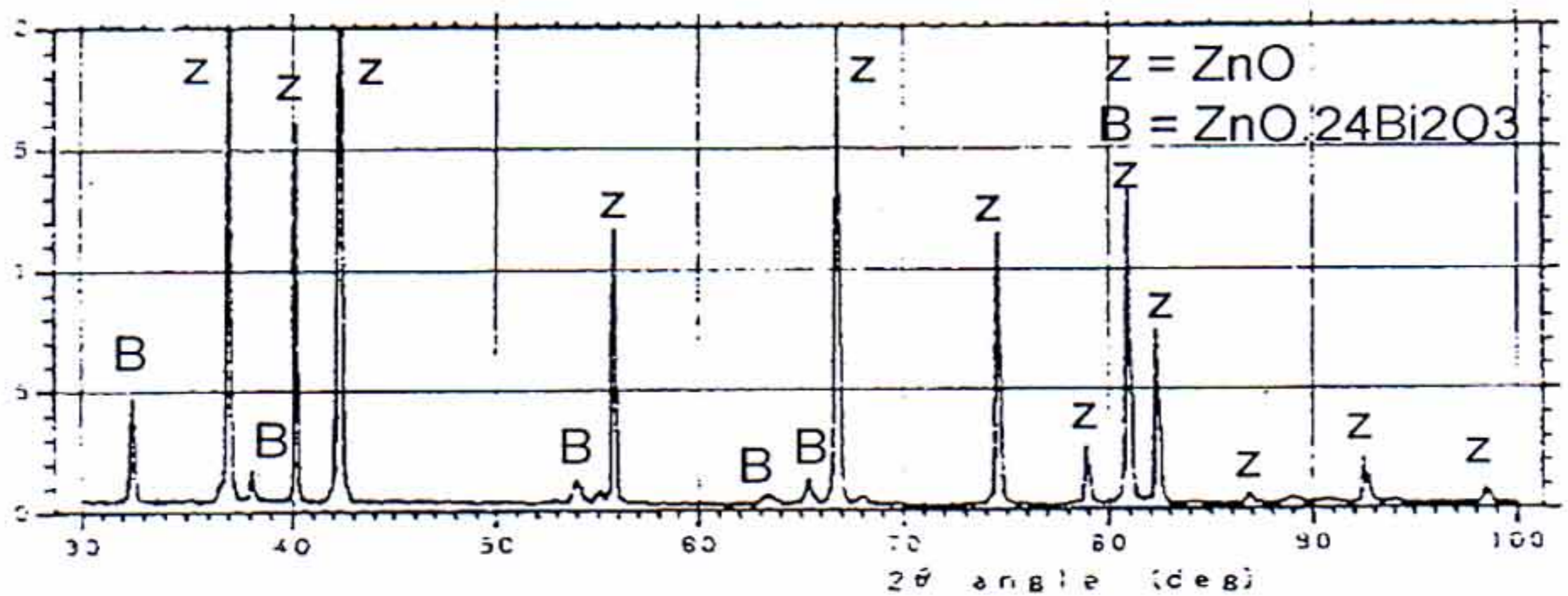
No.	ZnO (%mol)	Bi ₂ O ₃ (%mol)	CoO (%mol)	Puncak endeterminis (°C)
1.	99,2	0,8	0	757
2.	98,7	0,8	0,5	760
3.	98,2	0,8	1	763
4.	97,2	0,8	2	760



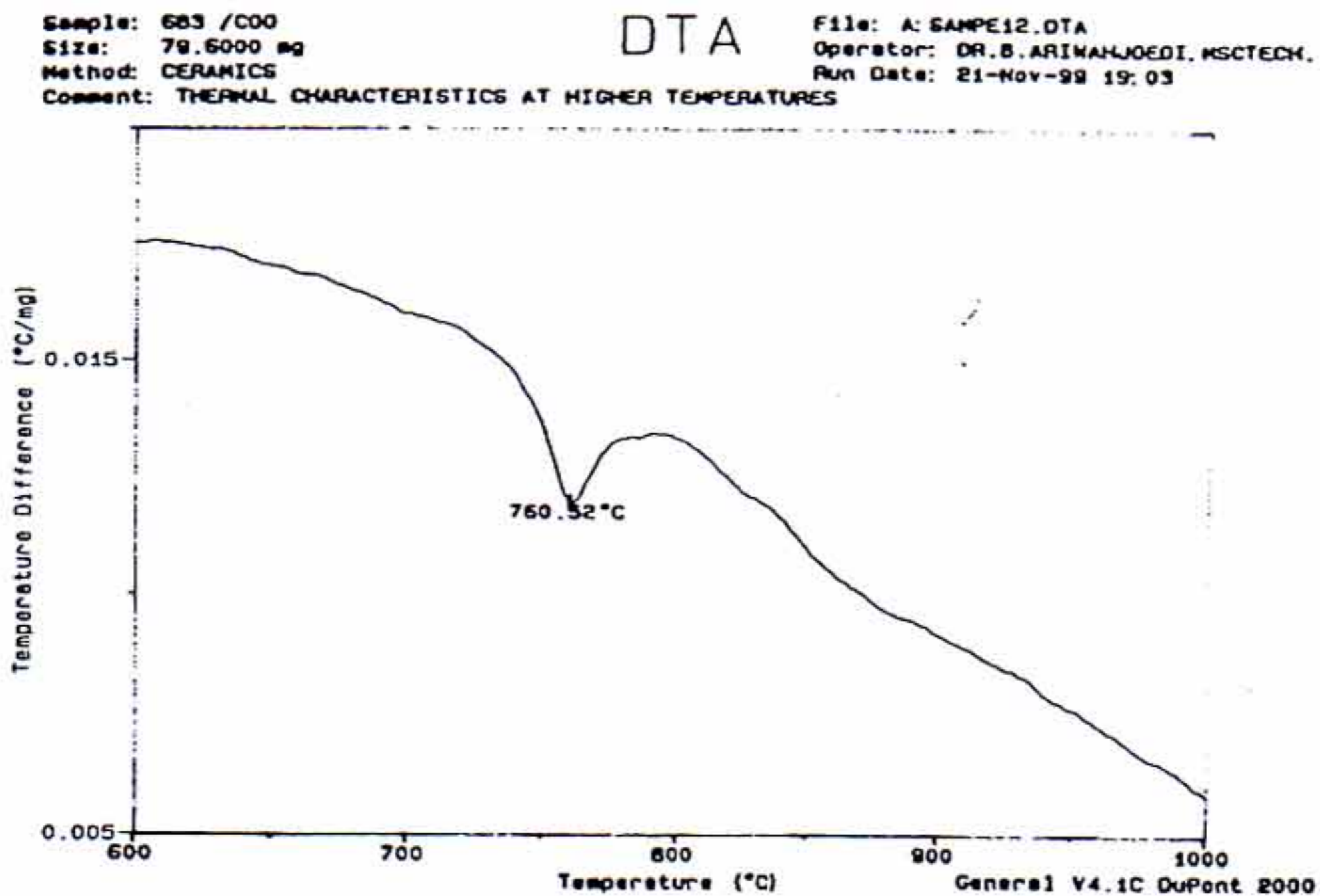
Gambar 6. Pola difraksi sinar-X varistor ZnO-0,8%mol Bi₂O₃-0,5%mol CoO. Memerlihatkan adanya fase kedua ZnO.24Bi₂O₃ (B).



Gambar 7. Pola difraksi sinar-X varistor ZnO-0,8%mol Bi₂O₃-2%mol CoO. Memperlihatkan adanya fase kedua ZnO.24Bi₂O₃ (B).



Gambar 8. Pola difraksi ZnO-Bi₂O₃ memperlihatkan kehadiran ZnO.24Bi₂O₃ (B). (Khusus data ini menggunakan berkas sinar-X dari target Co).



Gambar 9. Data DTA sampel varistor $\text{ZnO} + 0,8\% \text{mol Bi}_2\text{O}_3 + 0,1\% \text{mol CoO}$.

KESIMPULAN

Penambahan CoO telah meningkatkan faktor kenon-linearitas varistor $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ karena diduga penambahan CoO telah menghasilkan jebakan elektron dalam (*deep electron trap*). Harga faktor kenon-linearitas sesuai kebutuhan pasar yaitu antara 20-50 dapat diperoleh dengan menambahkan CoO dengan konsentrasi 0,5 hingga 2 % mol.

Pada struktur mikro varistor $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-CoO}$, lapisan batas butir dibentuk oleh $\text{ZnO} \cdot 24\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{ZnBi}_{48}\text{O}_{73}$) yang kemungkinan besar mengandung CoO di dalamnya dan butirnya terbentuk oleh larutan padat ZnO-CoO .