

Sintesis lapis Empat Fasa Aurivillius $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_{3,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Dengan Metode Lelehan Garam

Zulhadjri ^{a*}, Riga Oktry Silpa ^a, Rahmayeni ^a, dan Nurul Pratiwi ^a

^a Departemen Kimia, Universitas Andalas, Padang 25156, Indonesia

*Corresponding author: zulhadjri@sci.unand.ac.id

Abstract

The four-layer Aurivillius phase $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_{3,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8,$ and 1) has been synthesized by molten salt method. The effect of varying x on the structure, morphology, and dielectric properties was studied. X-ray diffraction (XRD) and Le Bail refinement revealed that the compounds with the composition $x = 0, 0.2,$ and 0.4 were single-phase product with orthorhombic $A2_1am$ structure, whereas for higher x value (composition of Ba doped), a Ba_2TiO_4 impurity is found in products. Changes in unit cell volume were investigated, and the size increased with larger x . The substitution of larger Ba^{2+} ions resulted in a shorter Ti-O bond, shifting vibration mode to higher wave number that showed in FTIR spectra. SEM images show anisotropic plate-like grain with distributed particle sizes at $1.9 - 3.1\mu\text{m}$. The dielectric constant values decrease with increasing x , otherwise the dielectric loss values increase for $x = 0$ and 0.2 , however decrease for $x = 0.4$. The resulting Aurivillius compound has potential for applications in ferroelectric and piezoelectric devices.

Keywords

Aurivillius phase
dielectric properties
structural analysis
molten salt methods
orthorhombic

Received: March 2024

Revised: June 2024

Accepted: June 2024

Available online: June 2024

1. Pendahuluan

Investigasi mengenai *smart material* sangat penting untuk aplikasi elektronik, informatika, elektro-akustik, optoelektronik, dan lain-lain[1]. Perkembangan *smart material* pada material penyimpan data dapat menghasilkan material yang berpotensi besar dalam penyimpanan data hingga *terabyte*. Potensi besar tersebut dipengaruhi oleh sifat feroelektrik yang dimiliki oleh material tersebut. Senyawa Aurivillius merupakan salah satu jenis oksida logam yang menarik untuk dikaji karena sifat feroelektriknya, selain itu konstanta dielektrik yang tinggi, *loss* dielektrik yang kecil, suhu Curie yang tinggi serta polarisasi sisa yang besar[2][3].

Senyawa Aurivillius merupakan material oksida logam dengan struktur berlapis yang mempunyai rumus umum $[\text{Bi}_2\text{O}_2] [A_{n-1}B_n\text{O}_3\text{O}_{n+1}]$ yang terdiri dari lapisan bismut $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ dan lapisan perovskit $[A_{n-1}B_n\text{O}_3\text{O}_{n+1}]^{2-}$. Kation A biasanya diisi oleh kation-kation seperti Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , dan Bi^{3+} atau campuran dari kation-kation tersebut. Kation B merupakan suatu unsur transisi seperti Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} atau Mo^{6+28} , sedangkan n merupakan jumlah oktahedral BO_6 pada

lapisan perovskit dan sebagai penunjuk jumlah lapis pada senyawa Aurivillius[4].

Jumlah lapisan pada senyawa Aurivillius mengakibatkan perbedaan sifat feroelektrik dari senyawa yang dihasilkan. Hasil penelitian menunjukkan suhu transisi fasa (T_c) senyawa Aurivillius dengan jumlah lapis lebih banyak cenderung memiliki suhu transisi yang lebih tinggi. Suhu ini menunjukkan adanya perubahan sifat feroelektrik menjadi paraelektrik sehingga kemampuan polarisasinya menurun[5]

$\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ merupakan senyawa berstruktur Aurivillius dengan $n = 4$ (lapis empat) yang memiliki suhu transisi fasa cukup tinggi yaitu 790°C , jika dibandingkan dengan senyawa Aurivillius lapis empat lainnya seperti $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (417°C), $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (570°C) dan $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (550°C). Modifikasi pada posisi A menggunakan unsur tanah jarang pada senyawa Aurivillius dapat meningkatkan sifat feroelektriknya[6]. Senyawa Aurivillius $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ yang didoping Gd/Mn dengan formula $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}/0,2\text{Mn}$ berfasa tunggal berhasil disintesis. Analisis lanjutan dengan *refinement* Rietveld menunjukkan bahwa Gd^{3+} berhasil menggantikan Ca^{2+} di situs A . Peningkatan nilai x menunjuk-

kan perilaku relaksor ferroelektrik pada material[7]. Peningkatan komposisi dopan pada senyawa Aurivillius lapis empat $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_{3+x}\text{LaTi}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$ meningkatkan nilai konstanta dielektrik yang dihasilkan akibat distorsi struktur[8]. Namun, substitusi dengan unsur tanah jarang (La^{3+}) pada senyawa $\text{BaBi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ menyebabkan nilai konstanta dielektrik turun, tetapi sifat ferroelektrik dari senyawa yang dihasilkan menjadi meningkat serta nilai *loss* dielektriknya juga akan turun[9]. Fasa tunggal dari Aurivillius berlapis empat $\text{CaBi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($x = 0, 0.5, 1, 1.5,$ dan 2) telah berhasil disintesis dengan metode lelehan garam. Peningkatan dopan La^{3+} menyebabkan penurunan suhu Curie akibat berkurangnya efek pasangan elektron bebas $6s^2$ dari Bi^{3+} , tetapi diamati pelebaran puncak dielektrik dengan peningkatan nilai x yang menunjukkan sifat relaksor ferroelektrik[10].

Pada penelitian ini dilakukan sintesis senyawa Aurivillius $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dengan substitusi unsur tanah jarang La^{3+} (12,5%) terhadap Bi^{3+} dan substitusi Ba^{2+} terhadap Ca^{2+} , sehingga diperoleh formula $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_{3,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dengan variasi komposisi $x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8,$ dan 1 mol untuk menentukan pengaruh dopan La^{3+} dan Ba^{2+} terhadap struktur, sifat dielektrik, dan ferroelektriknya. Senyawa ini disintesis dengan metode lelehan garam dengan pemanasan pada suhu $750\text{ }^\circ\text{C}, 850\text{ }^\circ\text{C},$ dan $950\text{ }^\circ\text{C}$ di dalam campuran garam K_2SO_4 dan Na_2SO_4 yang memiliki suhu eutetik pada $823\text{ }^\circ\text{C}$ [11]. Analisis senyawa produk Aurivillius yang dihasilkan dikarakterisasi dengan metode XRD (*X-Ray Diffraction*) dan SEM (*Scanning Electron Microscopy*). Sifat dielektrik dianalisis dengan variasi suhu dan frekuensi.

2. Bahan dan Metoda

2.1 Bahan Kimia

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah CaCO_3 (Aldrich, 99,9%), Bi_2O_3 (Aldrich, 99,9%), TiO_2 (Aldrich, 99,9%), BaCO_3 (Aldrich, 99,9%), La_2O_3 (Aldrich, 99,9%), Na_2SO_4 (Aldrich, 99,9%), K_2SO_4 (Aldrich, 99,9%), akuades, dan etanol.

2.2. Peralatan

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah krusibel alumina, neraca analitis, *furnace*, mortar dan pestel, dan peralatan gelas laboratorium yang diperlukan. Alat karakterisasi yang digunakan adalah XRD (Shimadzu XRD 7000), SEM-EDX (INSPECT S50), LCR-Meter (MOTTECH MT4090), FTIR (Shimadzu IRPrestige21).

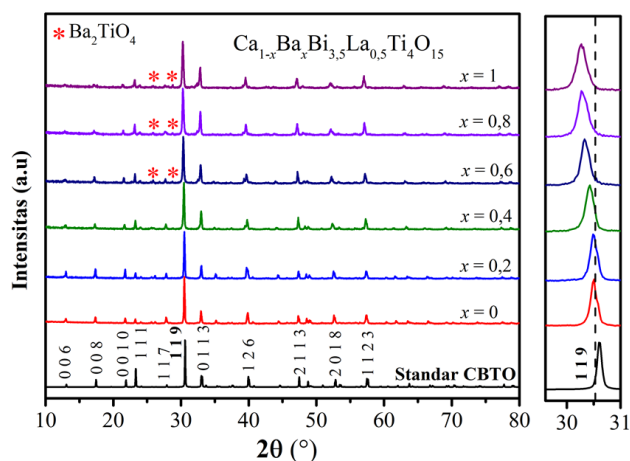
2.3 Sintesis

Semua bahan awal (prekursor) untuk sintesis $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_{3,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ditimbang sesuai perbandingan stoikiometri ($x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8,$ dan 1). Selanjutnya, prekursor dicampur dan digerus dalam agate mortar dengan penambahan etanol. Campuran prekursor yang dihasilkan dicampurkan dengan campuran garam $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ (1:1) dengan perbandingan mol 1:7. Campuran prekursor dan garam dimasukkan dalam krus alumina dan dipanaskan dalam furnace dengan suhu $750\text{ }^\circ\text{C}$ selama 10 jam kemudian suhu $850\text{ }^\circ\text{C}$ dan $900\text{ }^\circ\text{C}$ masing-masing selama 5 jam. Setelah dingin, campuran digerus kembali dan kemudian dicuci beberapa kali dengan aquadest panas untuk menghilangkan sisa garam alkali. Produk yang diperoleh dikeringkan pada suhu $110\text{ }^\circ\text{C}$ selama 12 jam. Produk yang didapat digerus kembali hingga halus dan kemudian dikarakterisasi dengan menggunakan XRD, SEM-EDX, LCR-Meter dan FTIR.

3. Hasil dan Diskusi

3.1 Hasil Analisis Pola Difraksi Sinar-X

Identifikasi struktur dan fasa senyawa Aurivillius $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_{3,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dengan komposisi $x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8,$ dan 1 dianalisis menggunakan difraksi sinar-X sebagai analisis kualitatif pertama untuk menunjukkan keberhasilan sintesis. Pada Gambar 1 terlihat bahwa pola difraksi sinar-X senyawa yang disintesis identik dengan pola difraksi standar $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (ICSD #99500) berstruktur ortorombik dengan grup ruang $A2_1am$ yang menunjukkan keberhasilan sintesis untuk semua sampel dengan variasi nilai x . Namun, untuk $x = 0,6, 0,8,$ dan 1 terbentuk puncak tambahan pada posisi 2θ $26,86^\circ$ dan $28,69^\circ$. Puncak tambahan yang muncul ini diasumsikan adalah puncak dari senyawa Ba_2TiO_4 (ICSD #15450) dengan struktur kristal monoklin dan grup ruang $P121/n1$.



Gambar 1. Pola difraksi sinar-X senyawa $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_{3,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, \text{ dan } 1$). $\text{CBTO} = \text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

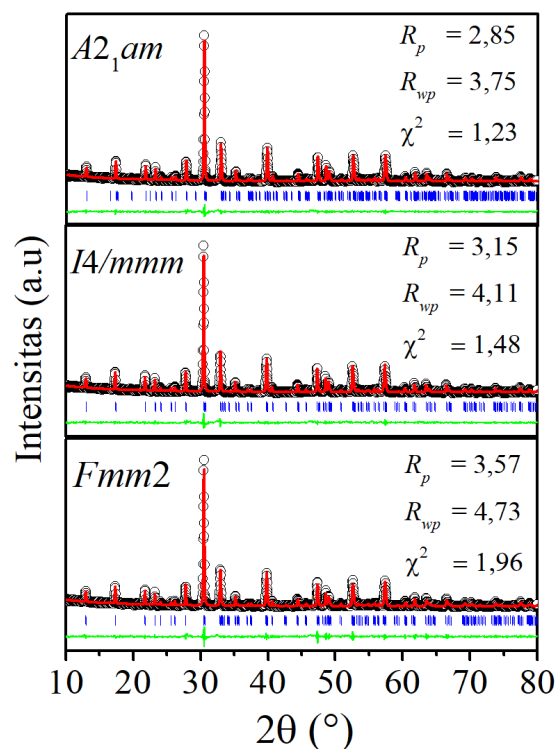
Puncak data XRD dengan intensitas tertinggi terdapat pada indeks miller (119) yang menunjukkan senyawa yang disintesis merupakan senyawa Aurivillius lapis empat. Hal ini sesuai dengan nilai indeks miller dari senyawa Aurivillius ($112m+1$) dimana m merupakan jumlah lapisan senyawa Aurivillius tersebut[12]. Peningkatan nilai x menyebabkan pergeseran puncak ke arah 2θ yang lebih kecil yang mengindikasikan peningkatan volume sel dari produk[13]. Ukuran kristal dari senyawa Aurivillius dapat ditentukan dengan persamaan *Scherrer*. Besarnya ukuran kristal dari senyawa Aurivillius $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_{3,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ditampilkan pada Tabel 1. Ukuran kristal terlihat menurun dengan kenaikan nilai x . Penurunan ukuran kristal disebabkan oleh beberapa faktor, seperti laju difusi antara ion Ba^{2+} dan Ca^{2+} mempengaruhi laju pertumbuhan kristal di berbagai arah, yang berkontribusi pada pembentukan kristal dengan ukuran yang lebih kecil[7]. Selain itu, penambahan ion Ba^{2+} dengan jari-jari ion yang lebih besar terhadap ion Ca^{2+} menghasilkan tegangan dalam kisi kristal, yang menyebabkan pembentukan lebih banyak cacat atau dislokasi dan membatasi pertumbuhan kristal[13]. Kehadiran pengotor Ba_2TiO_4 juga mengganggu pertumbuhan kristal utama, membatasi ukurannya dan menyebabkan fragmentasi.

Tabel 1 Ukuran kristal senyawa Aurivillius $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_{3,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

x	FWHM	Ukuran kristal (nm)
0	$2,75 \times 10^{-3}$	52
0,2	$2,98 \times 10^{-3}$	48
0,4	$3,39 \times 10^{-3}$	42
0,6	$3,4 \times 10^{-3}$	42
0,8	$4,02 \times 10^{-3}$	35
1	$4,1 \times 10^{-3}$	35

3.2 Hasil Refinement Struktur Kristal $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_{3,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dengan Metode *Le Bail*

Refinement struktur dilakukan dengan metode *Le Bail* menggunakan data standar Aurivillius lapis empat sebagai acuan untuk menentukan kemurnian, sistem kristal, dan nilai parameter kisi dari struktur. Senyawa Aurivillius lapis empat dilaporkan memiliki grup ruang $A2_1am$, $I4/mmm$ dan $Fmm2$ [12]. *Refinement* dilakukan dengan beberapa grup ruang untuk mengetahui grup ruang yang cocok untuk senyawa Aurivillius $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_{3,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$.



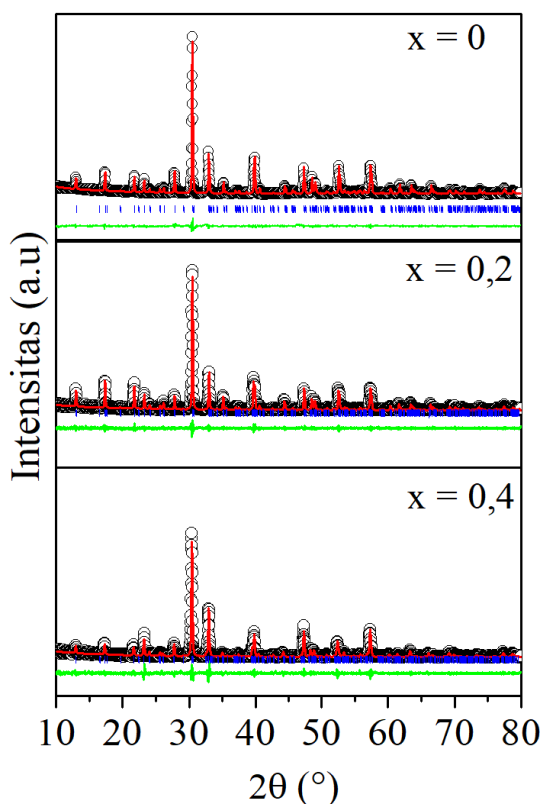
Gambar 2. Plot *Le Bail* senyawa Aurivillius $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_{3,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($x=0$) dengan grup ruang $A2_1am$, $I4/mmm$ dan $Fmm2$

Hasil *refinement* dari senyawa Aurivillius $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_{3,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($x = 0$) dari grup ruang $A2_1am$, $I4/mmm$, $Fmm2$ dari senyawa Aurivillius lapis empat ditunjukkan oleh Gambar 2. Grup ruang $A2_1am$ (ICSD #99500) memiliki parameter kisi $a = 5.4234 \text{ \AA}$, $b = 5.4021 \text{ \AA}$ dan $c = 40.5935 \text{ \AA}$ serta nilai $Z = 4$ dengan struktur ortorombik[14]. Grup ruang $I4/mmm$ (ICSD #96607) memiliki parameter kisi $a = b = 3.8640 \text{ \AA}$ dan $c = 41.8341 \text{ \AA}$ serta $Z = 2$ dengan struktur tetragonal. *Refinement* juga dilakukan untuk grup ruang $Fmm2$ (ICSD #96637) memiliki parameter kisi $a = 41.857 \text{ \AA}$, $b = 5.4551 \text{ \AA}$, dan $c = 5.4680 \text{ \AA}$ serta $Z = 4$ dengan struktur tetragonal. Dari plot hasil *refinement* di atas terdapat garis berwarna merah yang merupakan perubahan data standar yang mengalami *refinement*, garis berwarna hitam menunjukkan data dari produk, garis berwarna biru menunjukkan posisi yang ditempati oleh grup ruang dan garis berwarna hijau menunjukkan selisih dari data standar (garis merah) dengan data sampel. Hasil *plot* menunjukkan kecocokan puncak produk dengan standar. Setiap puncak pada pola XRD diikuti oleh garis berwarna biru di bawahnya yang menandakan bahwa setiap puncak merupakan fasa Aurivillius.

Tabel 2. Parameter sel satuan hasil *refinement* senyawa Aurivillius $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_{3,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($x = 0$) menggunakan grup ruang $A2_1am$, $I4/mmm$ dan $Fmm2$

Parameter sel	$\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_{3,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$		
Grup ruang	$A2_1am$	$I4/mmm$	$Fmm2$
a (Å)	5,42942	3,8372	40,8206
b (Å)	5,42283	3,8372	5,4187
c (Å)	40,7618	40,7565	5,4454
V (Å ³)	1200,143	600,125	1204,532
Z	4	2	4
R_p (%)	2,85	3,15	3,57
R_{wp} (%)	3,75	4,11	4,73
χ^2	1,23	1,48	1,96

Nilai parameter kisi dan volume unit sel dari masing-masing grup ruang senyawa Aurivillius $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_{3,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($x = 0$) ditunjukkan oleh Tabel 2. Hasil menunjukkan bahwa *refinement* dengan grup ruang $A2_1am$ memiliki nilai residu (R_p) dan profil residu berbobot (R_{wp}) yang paling kecil dibandingkan dengan grup ruang $I4/mmm$ dan $Fmm2$. Oleh karena itu dapat disimpulkan bahwa sistem kristal yang cocok dari senyawa hasil sintesis yaitu ortorombik dengan grup ruang $A2_1am$.



Gambar 3. Plot *Le Bail* senyawa Aurivillius $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_{3,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dengan $x = 0, 0,2,$ dan $0,4$ pada grup ruang $A2_1am$

Selanjutnya, analisis struktur lanjutan menggunakan *refinement* pola difraksi sinar-X dilakukan terhadap senyawa Aurivillius $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_{3,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dengan komposisi $x = 0, 0,2,$ dan $0,4$ menggunakan data standar grup ruang $A2_1am$ (ICSD #99500) karena menghasilkan senyawa Aurivillius berfasa tunggal, sedangkan untuk $x = 0,6 - 1$ tidak dilakukan analisis struktur lanjutan akibat adanya fasa tambahan pada senyawa Aurivillius yang disintesis. Nilai parameter kisi dan volume unit sel yang diperoleh ditunjukkan pada Tabel 3. Terlihat volume unit sel meningkat dengan kenaikan nilai x sesuai dengan data XRD diatas dengan pergeseran nilai 2θ ke arah yang kecil. Kenaikan volume unit sel ini disebabkan oleh bertambah banyaknya ion Ba^{2+} (kenaikan x) dengan jari-jari yang lebih besar (1,61Å) dibandingkan dengan jari-jari kation Ca^{2+} (1,34 Å).

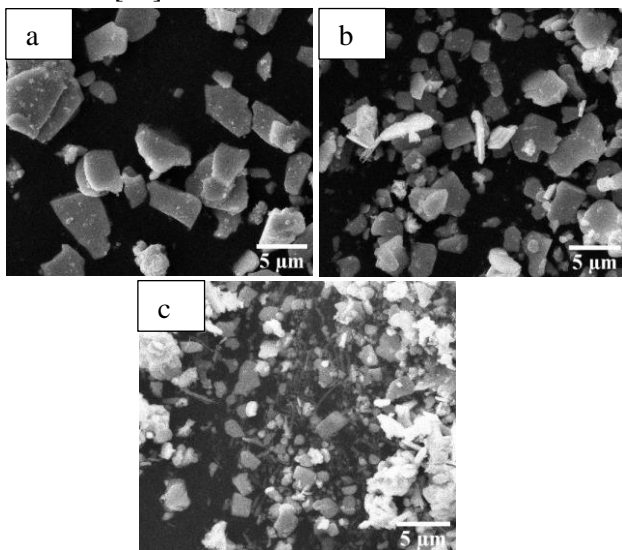
Tabel 3. Parameter kisi hasil *refinement* senyawa Aurivillius $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_{3,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($x = 0, 0,2,$ dan $0,4$) menggunakan grup ruang $A2_1am$.

Parameter kisi	$\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_{3,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$			
	Standar $A2_1am$	0	0,2	0,4
a (Å)	5,4234	5,4314	5,4287	5,5097
b (Å)	5,4021	5,4218	5,4192	5,4013
c (Å)	40,5935	40,7618	40,8483	41,0066
V (Å ³)	1189,3	1200,3	1201,7	1220,3
Z	4	4	4	4
$ b-a $	0,0213	0,0096	0,0095	0,1084
R_p	-	2,69	14,43	17,42
R_{wp}	-	3,63	21,56	24,26
χ^2	-	1,188	1,295	1,528

3.3 Hasil Analisis Morfologi Partikel Senyawa Aurivillius $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_{3,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

Senyawa yang telah disintesis dikarakterisasi dengan *Scanning Electron Microscopy* untuk analisis morfologi yang terbentuk. Gambar 3 menunjukkan morfologi dari senyawa Aurivillius $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_{3,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dengan komposisi $x = 0, 0,2,$ dan $0,4$. Pada gambar 3 dapat diamati butiran dari produk berbentuk lempengan (*plate-like*) yang merupakan ciri khas dari senyawa Aurivillius[6]. Pada gambar terlihat bahwa morfologi permukaan produk dari semua komposisi mengalami penurunan ukuran butir dengan bertambahnya komposisi Barium. Hal ini sesuai dengan yang dilaporkan oleh Du *et al* (2011) pada senyawa Aurivillius lapis empat $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. Perubahan ukuran butir dapat terlihat pada table 4. Penggantian Ca^{2+} oleh Ba^{2+} menyebabkan

terbentuknya pengotor (fasa tambahan) dan cacat pada material yang berpengaruh pada sifat statis dan dinamis dari material[13].



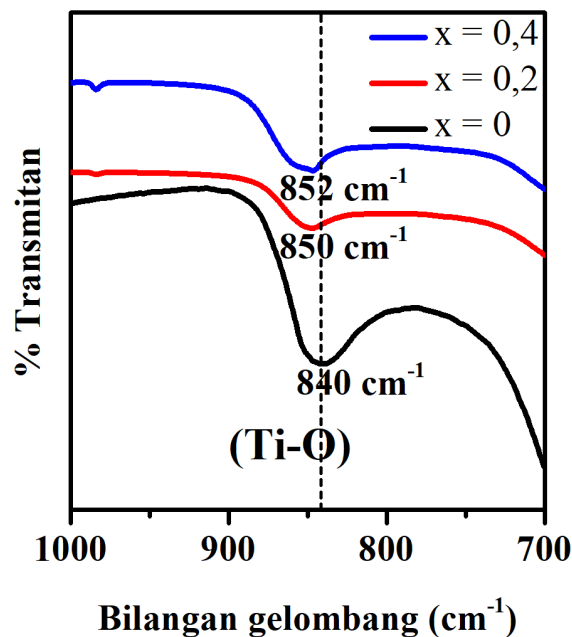
Gambar 4. Hasil SEM senyawa Aurivillius $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_{3.5}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dengan perbesaran 10.000 kali (a) $x = 0$; (b) $x = 0,2$, dan (c) $x = 0,4$

Tabel 4. Ukuran butir senyawa Aurivillius $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_{3.5}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($x = 0; 0,2$ dan $0,4$)

x (mol)	Ukuran partikel (μm)		
	Minimum	Maksimum	Rata-rata
0	0,187	7,071	3,112
0,2	1,129	6,657	2,878
0,4	0,786	3,534	1,940

3.4 Hasil Analisis Spektrum FTIR Senyawa Aurivillius $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_{3.5}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

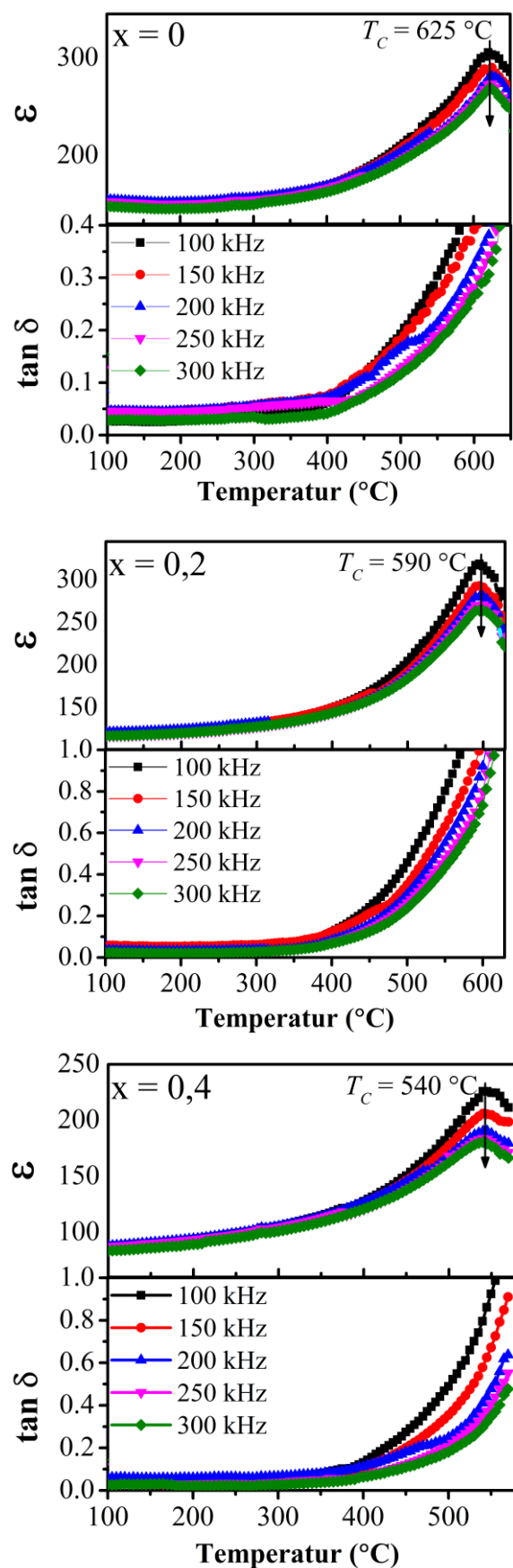
Spektrum FTIR dari senyawa Aurivillius $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_{3.5}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($x = 0, 0,2, 0,4$) dianalisis pada suhu ruang dalam rentang bilangan gelombang $650\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. Pada gambar 5 terlihat mode vibrasi tunggal pada bilangan gelombang 840 cm^{-1} yang merupakan vibrasi regangan Ti-O simetri dari struktur oktahedral TiO_6 pada lapisan perovskit. Puncak dari senyawa yang diamati mengalami pergeseran ke arah bilangan gelombang yang lebih besar dengan bertambahnya komposisi x . Pergeseran yang terjadi pada mode ini mengindikasikan bahwa kation Ba^{2+} berhasil mensubsitusi kation Ca^{2+} pada sisi-A lapisan perovskit sehingga mempengaruhi kekuatan ikatan Ti-O. Kekuatan ikatan Ba-O ($562,13\text{ kJ/mol}$) yang lebih besar dibandingkan Ca-O ($383,3\text{ kJ/mol}$) mempengaruhi vibrasi regangan ikatan Ti-O dimana ikatan Ti-O semakin pendek dan kuat dengan kenaikan nilai x .



Gambar 5. Grafik FTIR senyawa Aurivillius $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_{3.5}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($x = 0, 0,2$, dan $0,4$)

3.5 Hasil Analisis Sifat Dielektrik Senyawa Aurivillius $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_{3.5}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

Sifat dielektrik dari senyawa Aurivillius $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_{3.5}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ diukur dengan menggunakan alat LCR-meter. Gambar 6 menunjukkan nilai konstanta dielektrik dan loss dielektrik dari produk yang dihasilkan pada rentang frekuensi $100\text{ KHz} - 300\text{ KHz}$. Nilai konstanta dielektrik pada frekuensi rendah diamati lebih besar karena nilai polarisasi yang dihasilkan juga ikut dipengaruhi oleh faktor ekstrinsik dari sampel seperti polarisasi dipolar, elektronik, ionik, dan muatan ruang[15]. Peningkatan komposisi x menyebabkan penurunan nilai konstanta dielektrik dan suhu T_c yang dihasilkan yaitu 625°C , 590°C , dan 540°C berturut-turut untuk $x = 0, 0,2$, dan $0,4$. Penurunan nilai ini disebabkan oleh subsitusi kation Ca^{2+} oleh kation Ba^{2+} menurunkan distorsi struktur yang dihasilkan sehingga nilai polarisasinya lebih rendah[8]. Nilai konstanta dielektrik yang lebih tinggi pada komposisi x yang lebih kecil disebabkan oleh polarisasi yang ditingkatkan dari ion-ion induk dan interaksi yang kuat antara momen dipol dalam struktur berlapis[13].



Gambar 6 Variasi konstanta dielektrik (ϵ) dan loss dielektrik ($\tan \delta$) sebagai fungsi temperatur dan pada frekuensi yang berbeda pada senyawa $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_{3.5}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

Nilai *dielectric loss* ditunjukkan oleh Gambar 6. untuk $x = 0$ dan $0,2$ mengalami kenaikan sedangkan untuk $x = 0,4$ nialinya mengalami penurunan. Penurunan nilai *dielectric loss* disebabkan karena kekuatan ikatan La-O (798 kJ/mol) yang lebih kuat dibandingkan ikatan Bi-O (337 kJ/mol) sehingga substitusi kation ini mencegah terjadinya penguapan bismut dan pembentukan kekosongan oksigen (*vacancy*) oksigen terutama pada suhu tinggi[16]. Adanya kekosongan oksigen berkontribusi sebagai pembawa muatan sehingga menyebabkan peningkatan nilai *dielectric loss*[17].

4. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan maka dapat disimpulkan bahwa sintesis senyawa Aurivillius lapis empat $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_{3.5}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dengan variasi komposisi $x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8,$ dan 1 mol berhasil disintesis dengan metode lelehan garam. Untuk produk $x = 0, 0,2,$ dan $0,4$ merupakan senyawa berfasa tunggal sedangkan untuk $x = 0,6, 0,8,$ dan 1 terdapat adanya tambahan fasa lain. Hasil *refinement* menunjukkan bahwa senyawa Aurivillius hasil sintesis memiliki sistem kristal ortorombik dengan grup ruang $A2_1am$ sehingga diperkirakan bahwa senyawa Aurivillius hasil sintesis dapat memiliki sifat feroelektrik. Analisis dengan SEM menunjukkan bahwa morfologi sampel berbentuk seperti lempengan yang merupakan ciri khas dari senyawa Aurivillius. Pengukuran dengan FTIR memperlihatkan bahwa terjadinya pergeseran spektrum ke bilangan gelombang yang lebih tinggi seiring dengan peningkatan variasi komposisinya. Nilai T_c mengalami penurunan dengan bertambahnya nilai x .

Ucapan Terima Kasih

Terimakasih kepada seluruh pihak yang telah membantu baik materil maupun materil dari awal penelitian hingga artikel ini ditulis.

Kontribusi Penulis

Konseptualisasi: Z.

Kurasi Data: R.O.S, Z.

Formal Analysis: R.O.S, Z, R

Akuisisi Pendanaan: Z., R.O.S.

Investigasi: R.O.S., Z.Z.Z.

Metodologi: Z., R.O.S.

Administrasi Proyek: R.O.S, Z, R.

Sumber: R.O.S, Z.

Sumber: R.O.S, Z.

Perangkat Lunak: R.O.S, Z, R.

Validasi: Z., R.

Visualisasi: R.O.S., N.P., Z.

Penulis draft-asli: R.O.S., N.P., Z.

Penulisan-mengulas dan menyunting: N.P., Z.

Konflik Kepentingan

Penulis menyatakan bahwa tidak terdapat konflik kepentingan pada penerbitan artikel ini.

Daftar Pustaka

- [1] Z. Surowiak, D. Bochenek, Multiferroic materials for sensors, transducers and memory devices (review article), *Arch. Acoust.* 33 (2008) 243–260.
- [2] A.Y. Birenbaum, C. Ederer, Potentially multiferroic Aurivillius phase $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$: Cation site preference, electric polarization, and magnetic coupling from first principles, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 90 (2014) 1–12. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.214109>.
- [3] T.P. Wendari, S. Arief, N. Mufti, A. Insani, J. Baas, G.R. Blake, Zulhadjri, Structure-property relationships in the lanthanide-substituted $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Aurivillius phase synthesized by the molten salt method, *J. Alloys Compd.* 860 (2021) 158440. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158440>.
- [4] N.M. Sammes, G.A. Tompsett, H. Näfe, F. Aldinger, Bismuth based oxide electrolytes - Structure and ionic conductivity, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 1801–1826. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00009-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00009-6).
- [5] D.Y. Suárez, I.M. Reaney, W.E. Lee, Relation between tolerance factor and T_c in Aurivillius compounds, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 3139–3149. <https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0433>.
- [6] Z. Zulhadjri, R. Ramadhani, A.A. Billah, S. Arief, E. Emriadi, Sintesis Senyawa Aurivillius $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_{3,5+x}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$: Struktur dan Sifat Dielektrik, *ALCHEMY J. Penelit. Kim.* 14 (2018) 143. <https://doi.org/10.20961/alchemistry.14.1.14476.143-151>.
- [7] D. Wu, H. Zhou, L. Li, Y. Chen, Gd/Mn Co-Doped $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Aurivillius-Phase Ceramics: Structures, Electrical Conduction and Dielectric Relaxation Behaviors, *Materials (Basel)*. 15 (2022). <https://doi.org/10.3390/ma15175810>.
- [8] Z. Zulhadjri, A.A. Billah, T.P. Wendari, E. Emriadi, U. Septiani, S. Arief, Synthesis of aurivillius phase $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ doped with bot^{3+} and Mn^{3+} cations: Crystal structure and dielectric properties, *Mater. Res.* 23 (2020) 2–6. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0521>.
- [9] A. Khokhar, P.K. Goyal, O.P. Thakur, A.K. Shukla, K. Sreenivas, Influence of lanthanum distribution on dielectric and ferroelectric properties of $\text{BaBi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics, *Mater. Chem. Phys.* 152 (2015) 13–25. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.11.074>.
- [10] Zulhadjri, T.P. Wendari, R. Ramadhani, Y.E. Putri, Imelda, La^{3+} substitution induced structural transformation in $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Aurivillius phases: Synthesis, morphology, dielectric and optical properties, *Ceram. Int.* 47 (2021) 23549–23557. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.072>.
- [11] N.E. Mealy, M. Bayés, K-111, *Drugs Future*. 29 (2004) 1161.
- [12] B.J. Kennedy, Q. Zhou, Ismunandar, Y. Kubota, K. Kato, Cation disorder and phase transitions in the four-layer ferroelectric Aurivillius phases $\text{ABi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (A=Ca, Sr, Ba, Pb), *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 1377–1386. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.02.015>.
- [13] H. Du, X. Shi, H. Li, Phase developments and dielectric responses of barium substituted four-layer $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ aurivillius, *Bull. Mater. Sci.* 34 (2011) 1201–1207. <https://doi.org/10.1007/s12034-011-0236-8>.
- [14] J. Tellier, P. Boullay, M. Manier, D. Mercurio, A comparative study of the Aurivillius phase ferroelectrics $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ and $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 1829–1837. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.01.008>.
- [15] J. Xiao, H. Zhang, Y. Xue, Z. Lu, X. Chen, P. Su, F. Yang, X. Zeng, The influence of Ni-doping concentration on multiferroic behaviors in $\text{Bi}_4\text{NdTi}_3\text{FeO}_{15}$ ceramics, *Ceram. Int.* 41 (2015) 1087–1092. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.033>.

- [16] Y.-R. Luo, Comprehensive_Handbook_of_Chemical_Bond_Energies_0849373662.pdf, (2002) 1–1687.
- [17] S. Kumar, K.B.R. Varma, Influence of lanthanum doping on the dielectric, ferroelectric and relaxor behaviour of barium bismuth titanate ceramics, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 42 (2009). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/7/075405>.