Jurnal Riset Kimia

ISSN (print) : 1978-628X
ISSN (online) : 2476-8960

# Struktur dan Sifat Dielektrik Senyawa Aurivillius $CaBi_3LaTi_4O_{15}$ yang Disintesis dengan Teknik Hidrotermal

**Zulhadjri[1]*, Firmanul Qadri Amir[1], Marsal Mahmud[1], Upita Septiani[1] dan Syukri Arief[1]**

[1]Laboratorium Kimia Material, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Andalas

Corresponding Author:
Zulhadri
zulhadjri@sci.unand.ac.id

Received: January 2020
Accepted: March 2020
Published: March 2020

©Zulhadjri et al. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

**Abstract**

Synthesis of four-layer Aurivillius $CaBi_3LaTi_4O_{15}$ has been successfully carried out by hydrothermal technique using NaOH 4 M as mineralizer. The reaction was carried out at 220 °C for 72 h. Crystal structure, morphology, and dielectric properties were analyzed in this study. X-ray diffraction confirmed that the single-phase product was successfully obtained. The *refinement* result shows the product has orthorhombic crystal structure with space group A21am. The morphology analyzed using SEM shows plate-like grains are observed, which is characteristic of Aurivillius phase. Dielectric curves show peaks at 585 °C which indicate ferroelectric transition temperature.

**Keywords**: *Aurivilius phase, hydrothermal, space group A21am, dielectric*

## Pendahuluan

Senyawa feroelektrik telah menarik perhatian peneliti disebabkan karena senyawa ini menunjukkan banyak sifat fisika yang menarik seperti piezoelektrik, piroelektrik, konstanta dielektrik yang tinggi dan stabil sehingga berpotensi diaplikasikan sebagai material penyimpanan penyimpan data, transduser, modulator amplitudo, dan perangkat gelombang optik[1]. Senyawa feroelektrik yang berpotensi salah satunya adanya senyawa berfasa Aurivillius[2].

Senyawa berfasa Aurivillius merupakan senyawa dengan rumus umum $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$, dimana *A* merupakan kation bervalensi satu, dua, tiga, atau kombinasi dari ketiga kation tersebut dengan koordinasi dodekahedral, sedangkan *B* merupakan kation dengan koordinasi oktrahedral, dan *m* menunjukkan jumlah struktur oktahedral $BO_6$ diantara lapisan $(Bi_2O_2)^{2+}$ yang berdekatan disepanjang sumbu *c*[3]. Lapisan oksida bismut berperan sebagai lapisan insulator dan lapisan perovskit menimbulkan polarisasi listrik akibat adanya kation $d^0$ dan menyebabkan terjadinya distorsi oktahderal $BO_6$[4].

$CaBi_4Ti_4O_{15}$ (CBT) merupakan salah satu material berfasa Aurivillius yang potensial diaplikasikan dalam perangkat elektroknik pada suhu tinggi dikarenakan memiliki suhu transisi yang tinggi ($T_c$ = 790 °C) dan resistivitas yang tinggi[5]. Peningkatan sifat dielektrik dari senyawa Aurivillius telah banyak dilakukan dengan substitusi pada kation sisi-*A* dan sisi-*B* atau keduanya. Subtitusi kation $La^{3+}$ pada sisi-*A* telah banyak dipelajari dan dilaporkan dapat

meningkatkan sifat dielektrik dari senyawa Aurivillius lapis tiga $Bi_4Ti_3O_{12}$. Peningkatan sifat dielektrik ini dikaitkan dengan menurunkan penguapan kation $Bi^{3+}$ pada suhu tinggi dan mencegah terbentuknya kekosongan oksigen pada struktur kristal [6]. Hasil ini juga dilaporkan menurunkan nilai *dielectric loss* dari senyawa Aurivillius $CaBi_4Ti_4O_{15}$-$Bi_4Ti_3O_{12}$[7].

Senyawa Aurivillius telah umum disintesis dengan metode reaksi kimia padatan, namun penggunaan suhu yang terlalu tinggi, homogenitas campuran reaktan yang rendah, difusi ionik yang lambat yang dapat menyebabkan terbentuknya fasa pengotor[8]. Oleh karena itu, teknik sintesis hidrotermal dengan penggunaan suhu reaksi yang rendah lebih menguntungkan dalam mengatasi kekurangan tersebut[9]. Lebih jauh, teknik hidrotermal diketahui dapat menghasilkan produk dengan distribusi ukuran partikel yang homogen, berbeda dengan metode reaksi padatan, yang juga berpengaruh dalam sifat fisika dari senyawa Aurivillius. Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan sintesis senyawa Aurivillius lapis empat $CaBi_4Ti_4O_{15}$ yang tersubstitusi kation $La^{3+}$ sebanyak 1 mol menggunakan teknik hidrotermal. Sintesis senyawa $CaBi_3LaTi_4O_{15}$ dengan teknik hidrotermal belum pernah dilakukan sebelumnya. Struktur kristal, morfologi, dan sifat dielektrik dari senyawa ini dipelajari pada penelitian ini.

## Metode Penelitian

### Bahan kimia

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini yaitu $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ (99% Aldrich), $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ (98% Aldrich), $La(NO_3)_3.6H_2O$ (99.9% Aldrich), $Ti(OC_3H_7)_4$ (99.5% Aldrich), $Mn(CH_3COO)_2.4H_2O$ (99.9% Aldrich), NaOH (Aldrich), PVA (Aldrich), akuades, dan pasta perak.

### Peralatan

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini yaitu neraca analitis, seperangkat peralatan gelas, autoklaf, magnetik bar-stirrer, oven (YENACO YNC-OV), mortar dan pestel, krus alumina, dan tungku pemanas. Alat karakterisasi yang digunakan yaitu *X-Ray Diffractometer* (PANalytical Cubic3), *Scanning Electron Microscope* (INSPECT S50) , *Fourier Transform Infra Red* (FTIR), dan LCR-Meter (BK Precision 891).

### Prosedur penelitian

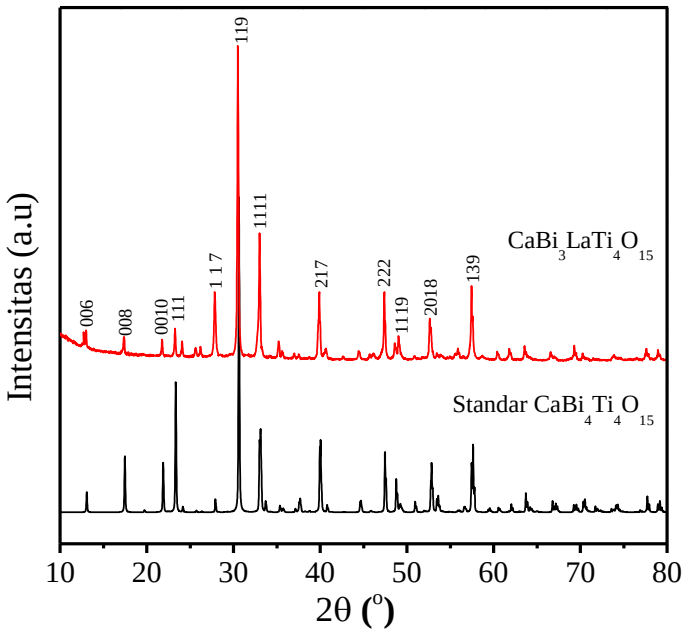
Prekursor $Ca(NO_3)_2.4H_2O$, $Bi(NO_3)_3.5H_2O$, $La(NO_3)_3.6H_2O$, $Ti(OC_3H_7)_4$, dan $Mn(CH_3COO)_2.4H_2O$ ditimbang sesuai dengan stoikiometri mol untuk formula $CaBi_3LaTi_4O_{15}$. Prekursor dicampur dan diaduk dalam larutan NaOH 4 M selama 2 jam pada suhu ruang. Larutan dipindahkan ke dalam teflon dan dimasukkan ke dalam autoklaf dan selanjutnya dipanaskan selama 72 jam pada suhu 220 °C. Endapan hasil reaksi dicuci menggunakan akuabides hingga pH netral untuk menghilangkan sisa basa. Endapan dikeringkan pada suhu 110 °C selama 4 jam dan kemudian digerus dengan menggunakan mortar. Untuk mendapatkan produk dengan kristalinitas tinggi, bubuk dikalsinasi pada suhu 550 °C selama 5 jam dan dilanjutkan pada suhu 950 °C selama 4 jam. Kemurnian dan struktur kristal produk akhir ditentukan dengan menggunakan XRD. Morfologi dan ukuran butiran dianalisis menggunakan SEM. Mode vibrasi ikatan atom dianalisis menggunakan analisis FTIR. Untuk pengukuran sifat dielektrik, produk dibentuk menjadi pelet dan disintering pada suhu 800 °C selama 5 jam. Kedua sisi pelet dilapisi pasta perak sebagai elektroda. Nilai kapasitansi dan *dielectric loss* diukur menggunakan LCR-meter pada variasi frekuensi dan suhu.

## Hasil dan Diskusi

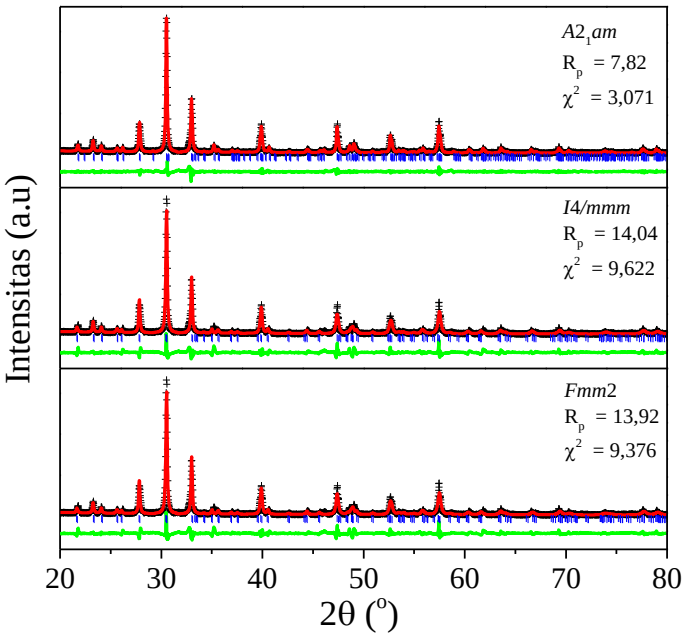
Gambar 1 adalah pola difraksi sinar-X dari produk $CaBi_3LaTi_4O_{15}$ pada suhu ruang. Pola difraksi sinar-X produk dibandingkan dengan pola difraksi sinar-X standar $CaBi_4Ti_4O_{15}$ (ICSD-99500) untuk menganalisis keberhasilan sintesis. Senyawa Aurivillius berfasa tunggal berhasil didapatkan yang diindikasikan dengan puncak yang muncul identik dengan pola difraksi standar. Hasil ini mengindikasikan bahwa kation $La^{3+}$ berhasil mensubstitusi kation $Bi^{3+}$ hingga 1 mol Selain itu, puncak


DOI: https://doi.org/10.25077/jrk.v11i1.343

dengan intensitas tertinggi dengan indeks miller (119) yang menunjukan produk yang terbentuk merupakan senyawa Aurivillius dengan lapis empat. Hasil ini sesuai dengan karakteristik nilai indeks miller yang dimiliki senyawa Aurivillius yaitu (112$m$ + 1) dengan $m$ = 4 menunjukan jumlah struktur oktahedral pada senyawa ini[9].




**Gambar 1.** Pola difraksi sinar-X dari produk $CaBi_3LaTi_4O_{15}$.



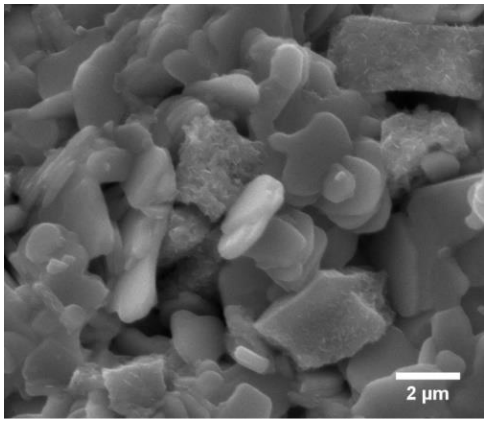

**Gambar 2.** Plot *Le Bail* hasil *refinement* senyawa $CaBi_3LaTi_4O_{15}$ menggunakan grup ruang $A2_1am$, $I4/mmm$, dan $Fmm2$.

ISSN (print) : 1978-628X
ISSN (online) : 2476-8960

Struktur kristal senyawa produk selanjutnya dilakukan *refinement* dengan teknik *Le Bail* menggunakan program RIETICA. Analisis dilakukan dengan menggunakan 3 grup ruang yang telah dilaporkan untuk senyawa Aurivillius lapis empat, yaitu *A*2$_1$*am* (ICSD-99500) dengan *a* = 5.4234 Å; *b* = 5.4021 Å; *c* = 40.5934 Å, kemudian grup ruang *I*4/*mmm* (ICSD-51864) dengan *a* = *b* = 3.87469 Å; *c* = 41.3523 Å, dan grup ruang *Fmm*2 (ICSD#154483) dengan *a* = 41.157 Å; *b* = 5.4420 Å; *c* = 5.4759 Å. Gambar 2 menunjukkan plot *Le Bail* hasil *refinement* yang dilakukan terhadap produk $CaBi_3LaTi_4O_{15}$. Hasil *refinement* menunjukkan bahwa sampel $CaBi_3LaTi_4O_{15}$ memiliki struktur kristal ortorombik dengan grup ruang *A*2$_1$*am* yang dibuktikan berdasarkan nilai *residu profile* ($R_p$) dan *chi square* ($\chi^2$) dibandingkan grup ruang *I*4/*mmm* dan *Fmm*2. Nilai parameter kisi hasil *refinement* dari senyawa produk $CaBi_3LaTi_4O_{15}$ yang dibandingkan dengan senyawa induk $CaBi_4Ti_4O_{15}$ ditampilkan pada Tabel 1. Hasil menunjukan bahwa volume sel produk mengalami peningkatan dibandingkan senyawa $CaBi_4Ti_4O_{15}$. Subtitusi kation $La^{3+}$ terhadap $Bi^{3+}$ menyebabkan peningkatan volume sel ini dikarenakan kation $La^{3+}$ (1.36 Å) memiliki jari-jari ionik yang lebih besar dibandingkan kation $Bi^{3+}$ (1.31 Å)[10]. Nilai keortorombikan |b–a| dari sampel mengalami penurunan dibandingkan dengan $CaBi_4Ti_4O_{15}$ mengindikasikan penurunan distorsi struktur dengan adanya substitusi kation $La^{3+}$.

**Tabel 1.** Perbandingan parameter kisi senyawa $CaBi_4Ti_4O_{15}$ (ICSD-99500) dan senyawa $CaBi_3LaTi_4O_{15}$ dengan grup ruang *A*2$_1$*am*

| Parameter Kisi | $CaBi_4Ti_4O_{15}$ | $CaBi_3LaTi_4O_{15}$ |
|---|---|---|
| a (Å) | 5.4234 (2) | 5.4156 (2) |
| b (Å) | 5.4021 (5) | 5.4116 (4) |
| c (Å) | 40.5935 (3) | 40.7036 (1) |
| V (Å$^3$) | 1189.3 | 1192.9150 (1) |
| \| b – a \| (Å) | 0.0213 | 0.0040 |

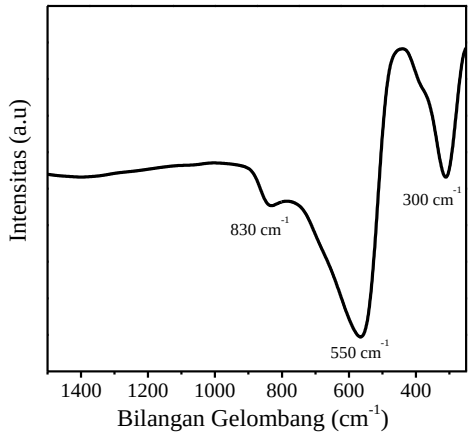



**Gambar 3.** Morfologi dari produk $CaBi_3LaTi_4O_{15}$ dengan perbesaran 20.000 kali.

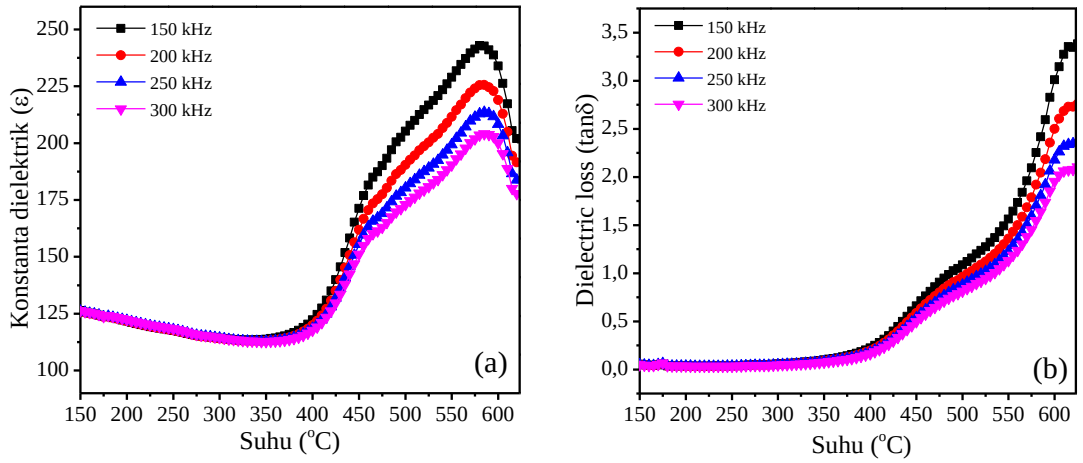
Gambar 3 menunjukan morfologi butiran dari senyawa $CaBi_3LaTi_4O_{15}$. Morfologi dari produk terlihat berbentuk seperti lempengan yang merupakan karakteristik morfologi dari senyawa Aurivillius[4]. Partikel dari produk terlihat relatif homogen dengan rentang ukuran 0.8 – 1.2 μm.

Spektrum FTIR dari produk $CaBi_3LaTi_4O_{15}$ pada suhu ruang ditunjukkan pada Gambar 4. Mode vibrasi oktahedral $BO_6$ diamati pada bilangan gelombang 300 $cm^{-1}$ dan 550 $cm^{-1}$. Mode vibrasi pada bilangan gelombang 300 $cm^{-1}$ merupakan vibrasi regangan Ti-O dan pada bilangan gelombang 550 $cm^{-1}$ merupakan vibrasi tekuk Ti-O[4]. Selain itu, mode vibrasi juga dapat diamati pada bilangan gelombang 830 $cm^{-1}$ yang merupakan vibrasi regangan Bi-O pada lapisan bismut[10][2].

Gambar 5(a) dan 5(b) menunjukkan konstanta dielektrik dan *dielectric loss* dari sampel $CaBi_3LaTi_4O_{15}$ yang diukur dengan variasi frekuensi pada rentang suhu 150 - 625 °C. Konstanta dielektrik diukur pada frekuensi tinggi (150, 200, 250, dan 300 kHz) yang dipengaruhi sifat polarisasi intrinsik dari produk[8]. Gambar 5a menunjukan adanya puncak dari nilai dielektrik pada suhu 585 °C yang menunjukkan suhu transisi fasa feroelektrik ke paraelektrik ($T_c$).




**Gambar 4.** Spektrum FTIR senyawa Aurivillius $CaBi_3LaTi_4O_{15}$ pada suhu ruang.




**Gambar 5.** Ketergantungan (a) konstanta dielektrik dan (b) *dielectric loss* terhadap suhu dari senyawa $CaBi_3LaTi_4O_{15}$ pada variasi frekuensi.

Suhu $T_c$ ini mengindikasikan produk ini memiliki sifat feroelektrik di bawah suhu transisi tersebut. Suhu $T_c$ produk mengalami penurunan yang signifikan dibandingkan dengan senyawa induk $CaBi_4Ti_4O_{15}$ yang memiliki suhu $T_c$ pada 790 °C[5]. Penurunan suhu $T_c$ terjadi diprediksi karena kation $La^{3+}$ mensubtitusi kation $Bi^{3+}$. Kation $Bi^{3+}$ yang memiliki pasangan elektron bebas $6s^2$ menghasilkan struktur yang lebih terdistorsi. Substitusi kation $La^{3+}$ terhadap $Bi^{3+}$ mengurangi efek pasangan elektron bebas $6s^2$, sehingga terjadinya penurunan distorsi dan suhu $T_c$ [12]. Penurunan distorsi ini konsisten dengan nilai faktor toleransi *Goldschmidt* (*t*) yang mengalami peningakatan yaitu 0.93 untuk senyawa $CaBi_4Ti_4O_{15}$ menjadi 0.94 untuk senyawa $CaBi_3LaTi_4O_{15}$[13]. Penurunan distorsi juga dapat dibuktikan dengan rendahnya nilai keortorombikan (|*b*-a|) hasil *refinement* seperti yang diberikan pada Tabel 1. Lebih lanjut, nilai *dielectric loss* meningkat seiring dengan peningkatan suhu sehingga menyebabkan konsentrasi kekosongan oksigen semakin meningkat dan senyawa menjadi lebih konduktor[14].

## Kesimpulan

Senyawa Aurivillius berlapis empat $CaBi_3LaTi_4O_{15}$ telah berhasil disintesis dengan teknik hidrotermal. Produk yang dihasilkan merupakan senyawa Aurivillius berfasa tunggal dengan puncak intensitas tertinggi terdapat pada indeks miller (119). Analisis *refinement* menunjukkan senyawa $CaBi_3LaTi_4O_{15}$ memiliki grup ruang $A2_1am$ dengan struktur ortorombik. Morfologi dari produk berbentuk seperti pelat dengan rentang ukuran butir 0.8 – 1.2 μm. Suhu transisi fasa dari sampel adalah 585°C, sedangkan *dielectric loss* meningkat seiring meningkatnya suhu akibat peningkatan konsentrasi kekosongan oksigen.

## Ucapan Terima Kasih

Ucapan terimakasih kepada Kementerian Riset, Teknologi dan Perguruan Tinggi (Kemenrsitekdikti) Republik Indonesia yang telah mendanai penelitian ini dalam Hibah Penelitian Dasar Unggulan Perguruan Tinggi (PDUPT) dengan nomor kontrak 051/SP2H/LT/DRPM/2019

## Daftar Pustaka

1. Fukunaga, M., Takesada, M. & Onodera, A., Ferroelectricity in Layered Perovskites as a Model of Ultra-Thin Films. *World J. Condens. Matter Phys.*, **06(03)**: 224–243 (2016).
2. Reddyprakash, M., Rout, S. K., Satapathy, A., Sinha, T. P. & Sariful, S. M., Dielectric and ferroelectric properties of samarium substituted $BaBi_4Ti_4O_{15}$ Aurivillius oxides. *Ceram. Int.*, **42(7)**: 8798–8803 (2016).
3. Badapanda, T., Harichandan, R., Nayak, S., Mishra, A. & Anwar, S., Frequency and temperature dependence behaviour of impedance, modulus and conductivity of $BaBi_4Ti_4O_{15}$ aurivillius ceramic. *Process. Appl. Ceram.*, **8(3)**: 145–153 (2014).
4. Wendari, T. P., Arief, S., Mufti, N., Suendo, V., Prasetyo, A., Ismunandar., Baas, J.,Blake, G.R., Zulhadjri., Synthesis, structural analysis and dielectric properties of the double-layer Aurivillius compound $Pb_{1-2x}Bi_{1.5+2x}La_{0.5}Nb_{2-x}Mn_xO_9$. *Ceram. Int.*, **45(14)**: 17276–17282 (2019).
5. Sivanagi Reddy, E., Sukumaran, S. & James Raju, K. C., Microwave assisted synthesis, sintering of lead-free ferroelectric $CaBi_4Ti_4O_{15}$ ceramics. *Mater. Today Proc.*, **3(6)**: 2213–2219 (2016).
6. Pavlović, N., Koval, V., Dusza, J. & Srdić, V. V., Effect of Ce and La substitution on dielectric properties of bismuth titanate ceramics. *Ceram. Int.*, **37(2)**: 487–492 (2011).
7. Fei, L., Zhou, Z., Hui, S. & Dong, X., Effects of $La^{3+}$ substitution on structure and temperature dependence of electrical properties of $CaBi_4Ti_4O_{15}$–$Bi_4Ti_3O_{12}$ ceramics. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **26(9)**: 6843–6847 (2015).
8. Zulhadjri., Prijamboedi, B., Nugroho, A. A., Mufti, N., Fajar, A., Palstra, T. T. M. & Ismunandar., Aurivillius phases of $PbBi_4Ti_4O_{15}$ doped with $Mn^{3+}$ synthesized

 DOI: https://doi.org/10.25077/jrk.v11i1.343

by molten salt technique: Structure, dielectric, and magnetic properties. *J. Solid State Chem.*, **184(5)**: 1318–1323 (2011).

9. Xu, Z., Chu, R., Hao, J., Yao, Z. & Li, H., Hydrothermal preparation and electrical properties of Aurivillius phase $SrBi_4Ti_4O_{15}$ ceramic. *Ferroelectrics*, **516(1)**: 148–155 (2017).
10. Shannon, R. D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A*, **32(5)**: 751–767 (1976).
11. Tanwar, A., Verma, M., Gupta, V. & Sreenivas, K., A-site substitution effect of strontium on bismuth layered $CaBi_4Ti_4O_{15}$ ceramics on electrical and piezoelectric properties. *Mater. Chem. Phys.*, **130(1–2)**: 95–103 (2011).
12. Zeng, J., Li, Y., Wang, D. & Yin, Q., Electrical properties of neodymium doped $CaBi_4Ti_4O_{15}$ ceramics. *Solid State Commun.*, **133(9)**: 553–557 (2005).
13. Suárez, D. Y., Reaney, I. M. & Lee, W. E., Relation between tolerance factor and Tc in Aurivillius compounds. *J. Mater. Res.*, (2001). doi:10.1557/JMR.2001.0433
14. Diao, C. L., Zheng, H. W., Gu, Y. Z., Zhang, W. F. & Fang, L., Structural and electrical properties of four-layers Aurivillius phase $BaBi_{3.5}Nd_{0.5}Ti_4O_{15}$ ceramics. *Ceram. Int.*, **40(4)**: 5765–5769 (2014).