

Struktur, Sifat Dielektrik dan Optik Senyawa Aurivillius $(\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ yang Disintesis dengan Teknik Lelehan Garam

Silvi Veronita, Upita Septiani, dan Zulhadjri*

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Andalas, Kampus Unand Limau Manis, Padang, Sumatra Barat, Indonesia

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

Received: September 2021
Accepted: December 2021
Published: March 2022

©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 ferroelectric material based on Aurivillius phases, $(\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (CBBT), have been done using a molten salts technique. The results of X-ray diffraction (XRD) analysis showed the characteristic peaks at $2\theta = 12.93^\circ, 17.31^\circ, 21.64^\circ, 23.23^\circ, 27.71^\circ, 30.33^\circ,$ and 32.90° which was correspond to the four-layers of Aurivillius phase. Refinement structure using the Le Bail method, the sample is suitable for orthorhombic structures with the $A2_1am$ space group. The orthorhombicity of the CBBT is small and nearer to tetragonal symmetry. Fourier Transform Infra-red (FTIR) spectra show distortion of TiO_6 octahedral at 847 cm^{-1} and strain vibrations of TiO_6 octahedra at 545 cm^{-1} due to A-O bonds. Analysis using Scanning Electron Microscopy (SEM) shows the morphology of the sample in the form of plate-like which is characteristic of Aurivillius phase. The ferroelectric to paraelectric phase transition temperature (T_c) was obtained at 635°C . The band gap value of the CBBT compound was 3.17 eV , relatively the same with the $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (CBT) compound.

Keywords: *Aurivillius phase; molten salts technique; ferroelectric; dielectric*

Pendahuluan

Perkembangan ilmu pengetahuan telah banyak menghasilkan material baru dengan bahan yang berkualitas tinggi dan hemat biaya serta dapat digunakan dalam berbagai bidang karena bersifat multifungsi dan memiliki sifat yang unik atau disebut juga dengan *smart materials*. *Smart materials* merupakan generasi bahan yang berdasarkan struktur dan fungsinya melebihi bahan sederhana yang sudah ada^[1] serta dapat bersifat piezoelektrik, ferroelektrik, feromagnetik, magnetoelektrik maupun multiferroik^[2].

Bahan ferroelektrik merupakan bahan yang memiliki banyak aplikasi dalam berbagai bidang industri, karena efisiensi yang tinggi dan sebagai kapasitor dielektrik dengan permittivitas tinggi. Bahan ferroelektrik dapat digunakan dalam pembuatan bahan yang bersifat piezoelektrik, piroelektrik, perangkat elektro-optik, dan elektrokalorik^[3] serta telah mendapat perhatian khusus karena berpeluang digunakan sebagai sel surya serta untuk sistem pendingin elektrokalorik (EC)^[4]. Aurivillius merupakan kelompok oksida logam^[5] yang memiliki sifat ferroelektrik dan memiliki potensi dalam pembuatan memori non-volatil (FeRAM: *Ferroelectric Random Access Memory*)^[6]

dengan polarisasi remanen yang besar, bersifat bebas timbal, suhu pemrosesan yang relatif rendah, suhu *Curie* (T_c) yang tinggi, dan memiliki sifat piezoelektrik^[7].

Struktur kristal Aurivillius secara umum dirumuskan dengan $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+} (\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m-1})^{2-}$ yang disebut juga dengan *Bismuth Layer-Structured Ferroelectrics* (BLSFs). BLSFs terdiri dari bagian menyerupai perovskit $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m-1})^{2-}$ yang dipisahkan oleh lapisan $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ disepanjang sumbu c ^{[5],[8]-[10]}. Bagian yang menyerupai struktur perovskit terdiri dari situs-A dan situs-B, dimana situs-A berupa kation logam monovalen, divalen atau trivalen dengan koordinasi dedokahedral, sedangkan situs-B terdiri dari kation logam tetravalen, pentavalen, atau heksavalen dengan koordinasi oktahedral^{[11],[12]}. Dari lapisan oktahedral $m\text{BO}_6$ dan kation dari situs-A yang terletak di antara lapisan Bi_2O_2 memiliki banyak perhatian karena suhu *Curie* (T_c) yang tinggi dan tahan terhadap daya hantar listrik sehingga banyak digunakan untuk aplikasi memori non-volatil dan sensor piezoelektrik suhu tinggi^[10].

Modifikasi sifat listrik dari material BLSFs dapat dilakukan dengan cara pendopingan pada situs-A atau situs-B dan *co-doping* situs A/B dengan membentuk suatu ikatan satu dengan yang lain. Tujuan pendopingan pada lapisan BLSFs ini untuk meningkatkan sifat listrik, terutama sifat ferroelektrik^{[8],[10]}, karena material BLSFs memiliki ikatan kovalen yang kuat antara lapisan perovskit dan terdapat interaksi Van der Waals diantara lapisan material BLSFs^[13]. Studi kristalografi telah menunjukkan peran penting pendopingan kation disitus-A untuk sifat feroelektrik karena jari-jari ion kation disitus-A akan mempengaruhi suhu transisi feroelektrik-paraelektrik (T_c). Selain perbedaan jari-jari kation, kemiringan dari struktur oktahedra BO_6 juga mempengaruhi struktur dan sifat ferroelektrik senyawa Aurivillius^[14].

Calcium bismuth titanate, $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (CBT) merupakan senyawa Aurivillius berlapis empat^{[15],[16]}. Ion Ca^{2+} berada pada situs-A dan ion Ti^{4+} pada situs-B dalam struktur perovskit

$(\text{CaBi}_2)\text{Ti}_4\text{O}_{13})^{2-}$ ^{[5],[6],[9]} yang memiliki sifat ferroelektrik dengan *space group* $A2_1am$ ^[14], suhu *Curie* (T_c) 790°C, *dielectric loss* yang rendah^[15] dan koefisien piezoelektrik yang tinggi^[17]. Sintesis CBT menggunakan metode *mechanical activation* pada suhu ruangan dengan atmosfer nitrogen menghasilkan suhu *Curie* (T_c) 774°C dengan konstanta dielektrik maksimum (ϵ) pada nilai 1094^[18]. Pendoping kation Co menggunakan metode *solid state* pada senyawa CBT menghasilkan ukuran partikel yang kecil, bersifat ferroelektrik dan peningkatan sifat listrik dari CBT. Efek pendopingan kation Co terhadap struktur CBT menghasilkan suhu *Curie* (T_c) 782°C dan tahan terhadap panas yang tinggi sehingga jika semua sifat ini bekerja bersamaan akan menjadi kandidat yang baik untuk aplikasi bahan bersifat piezoelektrik pada suhu tinggi^[19]. Sintesis CBT dengan pendopingan kation Ba^{2+} menghasilkan suhu *Curie* 495°C dengan struktur ortorombik dengan *space group* $A2_1am$ dan bersifat relaxor ferroelektrik menggunakan metode *solid state*^[20]. Metode lelehan garam mampu secara efektif menghasilkan fasa tunggal dalam proses sintesis senyawa Aurivillius CBT^[21].

Metode lelehan garam merupakan salah satu metode sintesis senyawa Aurivillius yang menggunakan suhu yang rendah jika dibandingkan dengan metode *solid state* dan hemat biaya karena menggunakan alat yang sederhana dan campuran garam yang relatif murah^[22] jika dibandingkan dengan metode *mechanical activation*. Penggunaan metode *solid state* akan mengakibatkan penguapan atom bismuth yang bersifat mudah menguap sehingga menyebabkan terbentuknya fasa pengotor^[23]. Teknik lelehan garam menghasilkan fasa tunggal dengan struktur ortorombik dengan ukuran butiran senyawa CBT 1,00 – 2,75 μm yang bersifat ferroelektrik menggunakan campuran garam KCl dan NaCl^[15]. Campuran garam $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ dalam sintesis CBT berhasil menghasilkan fasa tunggal yang bersifat ferroelektrik serta menghasilkan suhu transisi ferroelektrik-paraelektrik yang rendah (T_c) dan sifat listrik yang lebih baik dengan penambahan kation La^{3+} ^[21].

Pada penelitian itu dilakukan sintesis dan karakterisasi senyawa Aurivillius $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ yang terdoping kation Ba^{2+} dengan formula $(\text{Ca}_{0,5}\text{Ba}_{0,5})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ menggunakan metode lelehan garam serta dilaporkan sifat dielektrik dan optik, efek dari pendopongan kation Ba^{2+} tersebut. Perubahan struktur dan suhu transisi fasa akibat pendopongan kation Ba^{2+} ini juga dipelajari.

Metodologi Penelitian

Bahan kimia

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Bi_2O_3 , BaCO_3 , La_2O_3 , TiO_2 , CaCO_3 , Na_2SO_4 , dan K_2SO_4 semuanya produk Sigma Aldrich dengan kemurnian 99,9%.

Peralatan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah peralatan gelas, spatula, krusibel alumina, Erlenmeyer, mortar agate, batang pengaduk, neraca analitik, oven, *furnace* dan desikator. Instrumen pendukung adalah *X-Ray Diffraction* (XRD) (PANalytical type X'Pert PRO), *Scanning Electron Microscope* (SEM) (HITACHI FLEXSEM 1000), *Fourier Transform Infra-Red* (FTIR) (PerkinElmer type FT-IR Spectrometer Frontier), *UV-Diffuse Reflectance* (UV-DR) (AnalytikJena type SPECORD 210 PLUS), dan *Inductance, Capacitance, dan Resistance* (LCR meter) (Motech MT 4099).

Prosedur penelitian

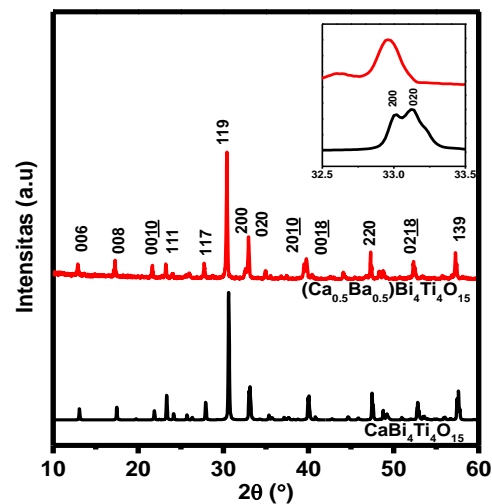
Sejumlah prekursor Bi_2O_3 , CaCO_3 , BaCO_3 , dan TiO_2 ditimbang sesuai stoikiometri berdasarkan formula $(\text{Ca}_{0,5}\text{Ba}_{0,5})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ kemudian dicampurkan dan digerus lebih kurang selama 2 jam. Penggerusan dilanjutkan dengan penambahan campuran garam Na_2SO_4 dan K_2SO_4 (perbandingan mol 1:1). Perbandingan mol prekursor dengan campuran garam yang digunakan adalah 1:7. Campuran prekursor dan garam yang telah digerus dimasukkan ke dalam krusibel alumina yang selanjutnya dipanaskan pada suhu 750°C selama 10 jam, 850°C dan 950°C masing-masing selama 5 jam^[24]. Setelah pemanasan suhu 950°C sampel digerus dan dicuci beberapa kali dengan

akuades yang telah dipanaskan untuk membuang lelehan garam kemudian dipisahkan antara filtrat dan endapan. Endapan yang diperoleh dikeringkan pada suhu 110°C selama 5 jam sehingga didapatkan serbuk sampel $(\text{Ca}_{0,5}\text{Ba}_{0,5})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ^[25]. Setelah dipanaskan sampel kemudian dicampurkan dengan 5% polivinil alkohol (PVA) sebagai binder untuk membentuk pelet. Pelet kemudian dipanaskan pada suhu 500°C selama 3 jam dan dilanjutkan pada suhu 950°C selama 5 jam sehingga terbentuk keramik. Pasta *silver conductive* (Aldrich, 99%) dioleskan pada kedua sisi keramik sehingga membentuk elektroda yang akan digunakan untuk pengukuran sifat dielektrik menggunakan alat LCR meter (Motech MT 4099) pada tegangan listrik 1 V dalam rentangan frekuensi 50 kHz hingga 300 kHz dan variasi suhu ($30\text{-}800^\circ\text{C}$)^[24].

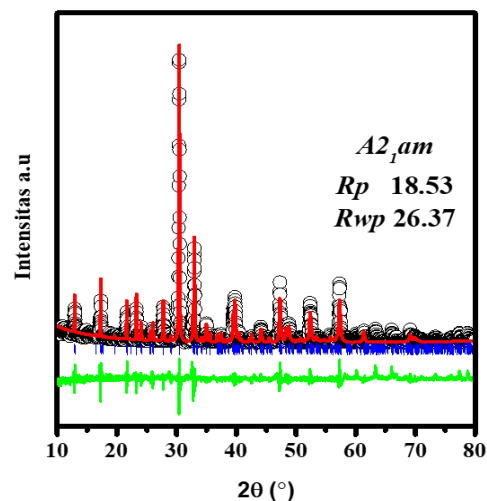
Karakterisasi XRD dilakukan untuk menganalisis kemurnian produk hasil sintesis dan fasa (struktur) kristal $(\text{Ca}_{0,5}\text{Ba}_{0,5})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. Pengukuran dilakukan pada rentang $2\theta = 10\text{-}80^\circ$. Hasil difraktogram XRD dianalisis (*refinement*) menggunakan perangkat lunak *Rietica* dengan metode *Le-Bail* untuk menentukan struktur dan parameter sel-nya. Karakterisasi SEM dilakukan untuk menganalisis morfologi permukaan sampel dan analisis FTIR dilakukan untuk mengetahui interaksi ikatan antar atom.

Hasil dan Diskusi

Gambar 1 adalah pola difraksi sinar-X (XRD) sampel $(\text{Ca}_{0,5}\text{Ba}_{0,5})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (CBBT) yang disintesis menggunakan metode lelehan garam dan dibandingkan dengan data standar $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (CBT) berstruktur ortorombik dengan *space group* $A2_1am$ (ICSD-99500). Intensitas tertinggi pada puncak $2\theta = 30,33^\circ$ dengan $h\ k\ l$ (1 1 9) menunjukkan bahwa senyawa CBBT yang dihasilkan berfasa tunggal dan merupakan senyawa Aurivillius berlapis empat. Semua puncak difraksi sesuai untuk senyawa BLSF dengan tipe $(1\ 1\ 2_{m+1})$ ^[20] serta berstruktur ortorombik dengan *space group* $A2_1am$ ^[26].



Gambar 1. Pola difraksi sinar-X senyawa $(\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ pada suhu kamar.



Gambar 2. Plot *Le Bail* senyawa $(\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dari data difraksi sinar-X yang dibandingkan dengan grup ruang $A2_{1am}$.

Pendopingan kation Ba^{2+} mengakibatkan pergeseran puncak pada 2θ yang lebih kecil, hal ini dikarenakan jari-jari kation Ba^{2+} (1,35 Å) memiliki ukuran yang lebih besar dari pada kation Ca^{2+} (1,00 Å). Adanya dua puncak pada pola XRD dengan $2\theta = 32\text{--}33^\circ$ dan hkl (200/020) pada senyawa CBT merupakan karakteristik senyawanya berstruktur kristal orthorhombik dengan *space group* $A2_{1am}$ ^[21]. Namun pada sampel CBBT kedua puncak tersebut bergabung. Pengabungan dua puncak tersebut mengindikasikan pendopingan Ba^{2+}

menyebabkan penurunan distorsi pada struktur ortorombik yang mengarah kepada tetragonal^[20].

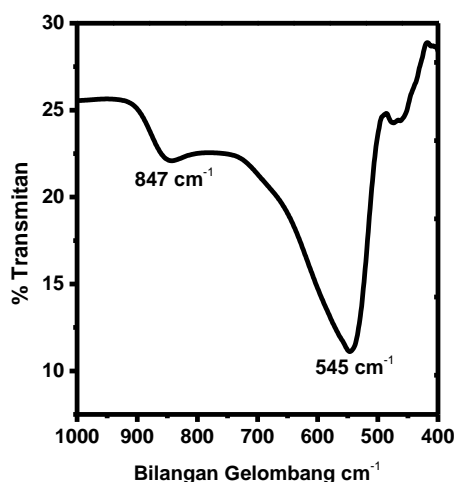
Analisis data XRD lebih lanjut dilakukan dengan teknik *refinement* menggunakan metode *Le Bail* untuk mendapatkan parameter sel dari senyawa CBBT. Parameter data awal yang digunakan untuk *refinement* adalah sampel CBT berstruktur ortorombik dengan *space group* $A2_{1am}$ pada $a = 5,4698$ Å, $b = 5,4389$ Å, $c = 41,197$ Å^[21].

Gambar 2 adalah profil *Le Bail* hasil *refinement* senyawa CBBT dengan nilai $R_p = 18,53\%$ dan $R_{wp} = 26,37\%$. Berdasarkan hasil *refinement* (Tabel 1), volume sel senyawa CBBT mengalami peningkatan dibandingkan dengan senyawa CBT dan hasil ini sesuai dengan teori karena kation Ba^{2+} memiliki ukuran jari-jari yang lebih besar yaitu (1,35 Å) sedangkan kation Ca^{2+} (1,00 Å). Nilai keortorombikan $2(a-b)/(a+b)$ sampel CBBT mengalami penurunan dibandingkan dengan CBT yang menandakan penurunan distorsi pada struktur karena adanya pendopongan kation Ba^{2+} dan struktur lebih mendekati tetragonal.

Perilaku perubahan fasa dengan pendopongan Ba^{2+} dapat dilihat melalui mode peregangan dari struktur oktahedral TiO_6 menggunakan interaksi antar atom menggunakan *Fourier Transform Infra-Red* (FTIR). Gambar 3 merupakan pola spektrum FTIR akibat pendopongan kation Ba^{2+} pada senyawa Aurivillius $CaBi_4Ti_4O_{15}$. Puncak yang tajam dan sempit pada bilangan gelombang 847cm^{-1} menandakan struktur oktahedral TiO_6 mengalami sedikit distorsi pada senyawa $(Ca_{0,5}Ba_{0,5})Bi_4Ti_4O_{15}$ (CBBT)^[21].

Tabel 1. Parameter sel satuan hasil *refinement* dengan metode *Le Bail* dari senyawa Aurivillius $CaBi_4Ti_4O_{15}$ (ICSD-99500) dan $(Ca_{0,5}Ba_{0,5})Bi_4Ti_4O_{15}$

Parameter sel	$CaBi_4Ti_4O_{15}$	$(Ca_{0,5}Ba_{0,5})Bi_4Ti_4O_{15}$
<i>Space group</i>	$A2_1am$	$A2_1am$
a (Å)	5,4698	5,4839
b (Å)	5,4389	5,4301
c (Å)	41,197	41,241
V (Å ³)	1189,3	1229,9
$2(a-b)/(a+b)$	0,0213	0,0049



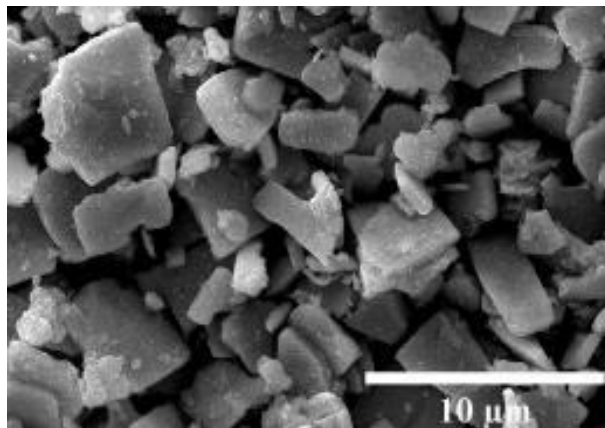
Gambar 3. Spektrum FTIR senyawa $(Ca_{0,5}Ba_{0,5})Bi_4Ti_4O_{15}$ pada suhu ruang.

Puncak pada daerah 545 cm^{-1} semakin meruncing yang menandakan kation Ba^{2+} berhasil terdoping dalam struktur CBT karena terjadi distorsi akibat vibrasi regangan pada struktur oktahedral BO_6 akibat ikatan A-O. Hal ini disebabkan oleh perbedaan jari-jari atom yang terletak pada situs A yang mempengaruhi stabilitas struktur ortorombik dari CBT

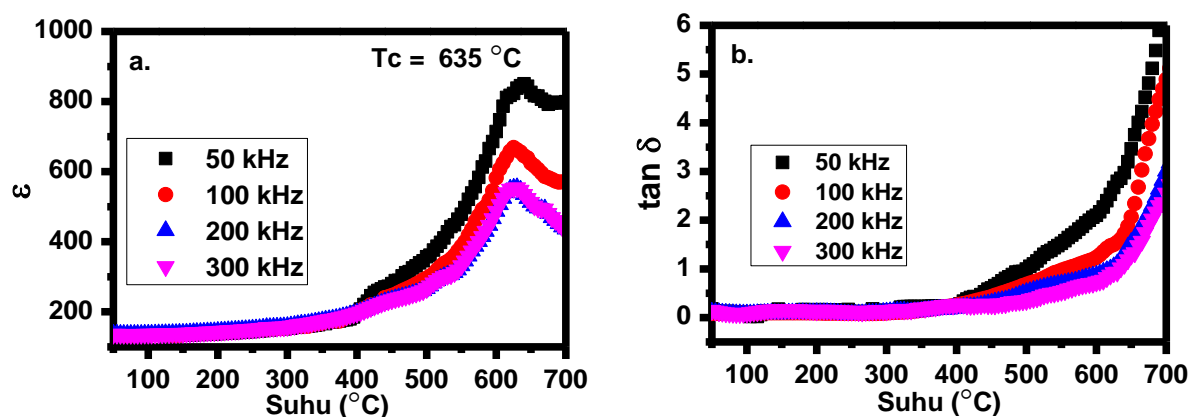
Analisis *Scanning Electron Microscopy* (SEM) memperlihatkan morfologi permukaan senyawa CBBT berupa lempengan yang merupakan ciri khas senyawa Aurivillius^[27]. Gambar 4 merupakan hasil SEM dari senyawa $(\text{Ca}_{0,5}\text{Ba}_{0,5})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, dimana morfologi

permukaan lempengan kristal senyawa CBBT mengalami penebalan karena jari-jari kation Ca^{2+} jauh lebih kecil dari Ba^{2+} ^[20]. Ukuran butiran dari senyawa CBBT relatif bervariasi dengan rentang ukuran $0,350 - 0,758\ \mu\text{m}$.

Pengukuran sifat dielektrik senyawa CBBT menggunakan alat LCR meter. Berdasarkan sifat feroelektrik senyawa CBBT yang dapat diamati dari perubahan fasa feroelektrik menjadi fasa paraelektrik pada suhu transisi atau disebut suhu *Curie* (T_c). Gambar 5 merupakan grafik ketergantungan konstanta dielektrik (ϵ) terhadap perubahan suhu dan frekuensi senyawa CBBT.



Gambar 4. Hasil SEM dari permukaan senyawa Aurivillius $(\text{Ca}_{0,5}\text{Ba}_{0,5})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dengan perbesaran 5000 kali.



Gambar 5. Grafik ketergantungan a.) konstanta dielektrik (ϵ) dan b.) *dielectric loss* ($\tan \delta$) terhadap perubahan suhu dan frekuensi senyawa $(\text{Ca}_{0,5}\text{Ba}_{0,5})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$.

Suhu transisi fasa diamati pada kisaran 635°C yang menunjukkan suhu perubahan fasa feroelektrik-paraelektrik atau temperatur *Curie* (T_c) ini lebih rendah dibanding senyawa CBT yaitu 790°C. Sifat feroelektrik pada suatu senyawa berkaitan dengan perpindahan ionik yang akan mempengaruhi suhu *Curie* (T_c). Perpindahan ion dipengaruhi oleh beberapa faktor termasuk ukuran ion, faktor toleransi (t), dan polarisasi ionik^[20]. Faktor toleransi Goldschmidt (t) merupakan parameter geometri yang menggambarkan ketidakcocokan ion pada situs-*A* atau situs-*B* dalam struktur kristal suatu senyawa. Faktor toleransi dirumuskan oleh Victor Moritz Goldschmidt pada tahun 1926 untuk menghitung faktor toleransi senyawa perovskite menggunakan rumus di bawah ini^{[28][29]}.

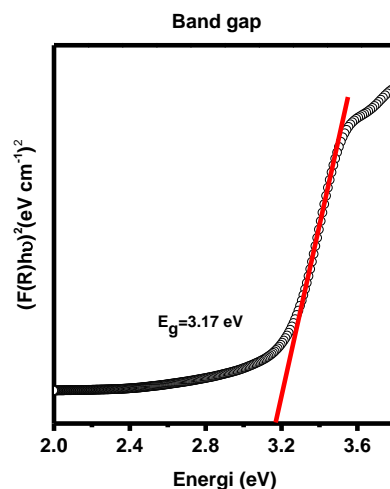
$$t = \frac{RA + RO}{2\sqrt{(RB + RO)}}$$

dimana RA , RB dan RO merupakan jari-jari kation masing-masing pada situs-*A*, situs-*B* dan ion oksigen^[30]. Penurunan suhu *Curie* (T_c) dengan penambahan doping Ba^{2+} berkaitan dengan penurunan faktor toleransi yang mengurangi distorsi pada struktur CBT. Jari-jari ionik dan polarisasi memiliki pengaruh

penting pada sifat feroelektrik dimana substitusi ion Ba^{2+} pada situs-*A* yang akan menggantikan kation yang lebih kecil sehingga dalam struktural mengurangi distorsi dan menurunkan suhu *Curie* (T_c)^[20]. Penurunan sifat dielektrik senyawa CBT dengan penambahan kation Ba^{2+} dan *dielectric loss* ($\tan \delta$) mengalami kenaikan disebabkan polarisasi dari kation Ba^{2+} yang mengakibatkan distorsi pada struktur. Peningkatan polarisasi kemungkinan besar terkait dengan penggantian kation Ca^{2+} yang memiliki polarisasi rendah jika dibandingkan dengan kation Ba^{2+} yang sangat terpolarisasi.

Sifat optik dari senyawa CBBT dianalisis menggunakan teknik UV-diffuse reflectance (UV-DR) dimana nilai *band gap* dihasilkan dari perpotongan 2 garis singgung dari fungsi $(F(R_\infty)hv)^2$ dan didapatkan nilai *band gap* (E_g)^[31]. Gambar 6 merupakan *band gap* dihasilkan dari perpotongan 2 garis singgung dari fungsi $(F(R_\infty)hv)^2$ dan didapatkan nilai *band gap* (E_g) sekitar 3,17 eV dimana nilai ini relatif sama dengan E_g CBT yaitu 3,18 eV^[21].

Penentuan nilai energi celah pita menggunakan metode *Tauc's plot* menggunakan nilai transisi yang dihasilkan dengan menarik ekstrapolasi pada daerah linier dari grafik hubungan hv dan $(h\nu\alpha)^{1/2}$.



Gambar 6. *Tauc's plot* sampel $(Ca_{0.5}Ba_{0.5})Bi_4Ti_4O_{15}$ untuk menentukan energi *band gap* (E_g).

Koefisien absorpsi optik (α) untuk energi foton $h\nu$ lebih besar dari energi *band gap* dari senyawa semikonduktor sehingga $(h\nu\alpha)^2 = A((h\nu - E_g)^n)$ dimana h merupakan konstanta Planck, ν merupakan frekuensi dengan $\nu = c/\lambda$, E_g merupakan *band gap*, A merupakan konstanta yang sesuai dengan mobilitas elektron atau *hole* dan n merupakan tipe transisi ($n = 2, 1/2, 2/3$ dan $1/3$ untuk *allowed indirect*, *allowed direct*, *forbidden direct* dan *forbidden indirect*)^[32].

Pendopongan kation Ba^{2+} pada Ca^{2+} untuk senyawa $(Ca_{0,5}Ba_{0,5})Bi_4Ti_4O_{15}$ mengakibatkan sedikit peningkatan nilai *band gap* (E_g) yang menunjukkan efek pelebaran celah pita yaitu transisi elektron dari akseptor ke pita konduksi^[33]. Nilai *band gap* (E_g) yang meningkat dengan pendopongan kation Ba^{2+} diakibatkan oleh transfer elektron dari valensi sub kulit anion sehingga jarak antara pita konduksi dan pita valensi mengalami pelebaran karena interaksi elektron-elektron^[34] sehingga mengakibatkan suhu *Curie* (T_c) dari senyawa CBT mengalami penurunan dengan pendopongan kation Ba^{2+} .

Kesimpulan

Senyawa Aurivillius $(Ca_{0,5}Ba_{0,5})Bi_4Ti_4O_{15}$ (CBBT) telah berhasil disintesis menggunakan metode lelehan garam membentuk fasa tunggal. Analisis XRD puncak khas senyawa Aurivillius lapis empat yaitu pada $2\theta = 30,330^\circ$ ($1\ 1\ 9$) dengan struktur ortorombik dan *space group* $A2_1am$. Spektra *Fourier Transform Infra-Red* (FTIR) memperlihatkan distorsi ikatan TiO_6 pada bilangan gelombang 847 cm^{-1} dan vibrasi regangan dari ikatan BO_6 pada 545 cm^{-1} akibat ikatan A-O. Morfologi senyawa CBBT berbentuk lempengan khas senyawa Aurivillius dengan ukuran butiran $0,350\text{--}0,758\ \mu\text{m}$. Pendopongan kation Ba^{2+} pada Ca^{2+} menyebabkan berkurangnya distorsi struktural mendekati tetragonal sehingga turunnya suhu transisi ferroelektrik-paraelektrik (T_c) yaitu 635°C dan terjadi sedikit peningkatan energi *band gap* (E_g) untuk sampel CBBT yaitu $3,17\text{ eV}$.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terimakasih kepada Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Andalas yang telah mendanai penelitian ini dalam Hibah Dana PNBP FMIPA Unand dengan nomor kontrak 11/UN.16.03.D/PP/FMIPA/2020.

Daftar Pustaka

1. Ghareeb, N. & Farhat, M., Smart materials and structures: State of the art and applications. *Nano Res. Appl.*, **1(2)**: 1–5 (2018).
2. Aksel, E. & Jones, J. L., Advances in lead-free piezoelectric materials for sensors and actuators. *Sensors*, **10(3)**: 1935–1954 (2010).
3. Peláiz-Barranco, A. & González-Abreu, Y., Ferroelectric ceramic materials of the Aurivillius family. *J. Adv. Dielectr.*, **3(4)**: 1330003 (2013).
4. Zhang, T. F., Huang, X. X., Tang, X. G., Jiang, Y. P., Liu, Q. X., Lu, B. & Lu, S. G., Enhanced electrocaloric analysis and energy-storage performance of lanthanum modified lead titanate ceramics for potential solid-state refrigeration applications. *Sci. Rep.*, **8(1)**: 1–12 (2018).
5. Moure, A., Review and perspectives of Aurivillius structures as a lead-free piezoelectric system. *Appl. Sci.*, **8(1)**: 62 (2018).
6. Rosyidah, A., Onggo, D., Khairurrijal, K. & Ismunandar, I., Ferroelectric properties of $BaBi_4Ti_4O_{15}$ doped with Pb^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Ta^{5+} Aurivillius phases. *Indones. J. Chem.*, **9(3)**: 398–403 (2010).
7. Diao, C. L., Xu, J. B., Zheng, H. W., Fang, L., Gu, Y. Z. & Zhang, W. F., Dielectric and piezoelectric properties of cerium modified $BaBi_4Ti_4O_{15}$ ceramics. *Ceram. Int.*, **39(6)**: 6991–6995 (2013).
8. Zhang, H., Yan, H. & Reece, M. J., Microstructure and electrical properties of Aurivillius phase $(CaBi_2Nb_2O_9)_{1-x}(BaBi_2Nb_2O_9)_x$ solid solution. *J. Appl. Phys.*, **108(1)**: (2010).

9. Wu, B., Ma, J., Wu, W. & Chen, M., Evolution of microstructure and electrical properties of Aurivillius phase $(\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15})_{1-x}(\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12})_x$ ceramics. *Ceram. Int.*, **44(8)**: 9168–9173 (2018).
10. Bobić, J. D., Vijatović Petrović, M. M., Banys, J. & Stojanović, B. D., Effect of La substitution on the structural and electrical properties of $\text{BaBi}_4-x\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. *Ceram. Int.*, **39(7)**: 8049–8057 (2013).
11. Rosyidah, A., Onggo, D., Khairurrijal. & Ismunandar., Ferroelectric properties of $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ doped with Pb^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Ta^{5+} Aurivillius phases. in *AIP Conference Proceedings*, **989(1)**: 117–121 (2008).
12. Sreedhara, M. B., Prasad, B. E., Moirangthem, M., Murugavel, R. & Rao, C. N. R., Isolation and characterization of nanosheets containing few layers of the Aurivillius family of oxides and metal-organic compounds. *J. Solid State Chem.*, **224**: 21–27 (2015).
13. Tellier, J., Boullay, P., Manier, M. & Mercurio, D., 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(6)**: 1829–1837 (2004).
14. Ma, M., Jin, G., Zhang, D. & Zheng, Q., Study on the textured $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics with Sc Modification. in *Proceedings of the 2015 International Symposium on Material, Energy and Environment Engineering*, 166–169 Atlantis Press, (2015).
15. Xie, X., Zhou, Z., Wang, T., Liang, R. & Dong, X., High temperature impedance properties and conduction mechanism of W_6 -doped $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Aurivillius piezoceramics. *J. Appl. Phys.*, **124(20)**: (2018).
16. Tanwar, A., Sreenivas, K. & Gupta, V., Effect of orthorhombic distortion on dielectric and piezoelectric properties of $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics. *J. Appl. Phys.*, **105(8)**: 1–8 (2009).
17. Sim, M. H., Xue, J. M. & Wang, J., Layer structured calcium bismuth titanate by mechanical activation. *Mater. Lett.*, **58(14)**: 2032–2036 (2004).
18. Zhao, T. L., Wang, C. M., Wang, C. L., Wang, Y. M. & Dong, S., Enhanced piezoelectric properties and excellent thermal stabilities of cobalt-modified Aurivillius-type calcium bismuth titanate ($\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$). *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, **201**: 51–56 (2015).
19. Du, H., Shi, X. & Li, H., Phase developments and dielectric responses of barium substituted four-layer $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Aurivillius. *Bull. Mater. Sci.*, **34(6)**: 1201–1207 (2011).
20. Zulhadjri., Wendari, T. P., Ramadhani, R., Putri, Y. E. & 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(16)**: 23549–23557 (2021).
21. Kim, J. W., Kim, S. S., Yi, S. W. & Do, D., Conduction behaviors of $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ thin films prepared by using chemical solution deposition. *J. Korean Phys. Soc.*, **54(9)**: 835–839 (2009).
22. Xiao, J., Zhang, H., Xue, Y., Lu, Z., Chen, X., Su, P., Yang, F., *et al.*, The influence of Ni-doping concentration on multiferroic behaviors in $\text{Bi}_4\text{NdTi}_3\text{FeO}_{15}$ ceramics. *Ceram. Int.*, **41(1)**: 1087–1092 (2015).
23. Wendari, T. P., Arief, S., Mufti, N., Suendo, V., Prasetyo, A., Ismunandar., Baas, J., *et al.*, Synthesis, structural analysis and dielectric properties of the double-layer Aurivillius compound $\text{Pb}_{1-2x}\text{Bi}_{1.5+2x}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_9$. *Ceram. Int.*, **45(14)**: 17276–17282 (2019).
24. Zulhadjri., Pakpahan, E., Misfadhila, S. & Arief, S., Synthesis and characterization of four-layer Aurivillius phases $\text{SrBi}_3\text{LaTi}_4\text{O}_{15}$ Doped with Mn^{3+} . *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.*, **6(1)**: 461–465 (2015).
25. Zulhadjri, Z., Billah, A. A., Wendari, T. P., Emriadi, E., Septiani, U. & Arief, S., Synthesis of Aurivillius phase $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ doped with both La^{3+} and

- Mn³⁺ cations: Crystal structure and dielectric properties. *Mater. Res.*, **23(2)**: e20190521 (2020).
26. Bobic, J., Vijatovic-Petrovic, M. & Stojanovic, B., Aurivillius BaBi₄Ti₄O₁₅ based compounds: Structure, synthesis and properties. *Process. Appl. Ceram.*, **7(3)**: 97–110 (2013).
 27. Bartel, C. J., Sutton, C., Goldsmith, B. R., Ouyang, R., Musgrave, C. B., Ghiringhelli, L. M. & Scheffler, M., New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides. *Sci. Adv.*, **5(2)**: 1–19 (2019).
 28. Goldschmidt, V. M., Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften*, **14(21)**: 477–485 (1926).
 29. Chakrabarti, A. & Bera, J., Effect of La-substitution on the structure and dielectric properties of BaBi₄Ti₄O₁₅ ceramics. *J. Alloys Compd.*, **505(2)**: 668–674 (2010).
 30. Dias, J. A., Oliveira, J. A., Renda, C. G. & Morelli, M. R., Production of nanometric Bi₄Ti₃O₁₂ powders: From synthesis to optical and dielectric properties. *Mater. Res.*, **21(5)**: 1–14 (2018).
 31. Emani, S. R. & James Raju, K. C., Effect of substrate temperature on the optical properties of CaBi₄Ti₄O₁₅ thin films deposited by pulsed laser ablation. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **27(10)**: 10822–10832 (2016).
 32. Tauc, J., Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Mater. Res. Bull.*, **3(1)**: 37–46 (1968).