

**PENENTUAN TEMPERATUR CURIE SENYAWA OKSIDA LOGAM
BERSTRUKTUR AURIVILLIUS TIPE $\text{CuBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (CBT) EMPAT LAPIS**

***TEMPERATURE CURIE DETERMINATION OF THE CRYSTAL STRUCTURE
OF THE FOUR-LAYER AURIVILLIUS OXIDES $\text{CuBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$***

Edi Mikrianto^{*)}

Program Studi Kimia, Fakultas MIPA Universitas Lambung Mangkurat
Jalan Jenderal Ahmad Yani Km 36 Banjarbaru
e-mail: mikrianto@yahoo.co.uk

ABSTRAK

Struktur kristal oksida Aurivillius $\text{CuBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ empat lapis mempunyai bentuk geometri ortorombik dengan space group $A2_1am$ pada suhu 200 °C hingga suhu 600 °C merupakan fase feroelektrik. $\text{CuBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dengan space group $A2_1am$ pada suhu 200 °C berubah ke fase paraelektrik di atas suhu 800 °C dengan space group $I4/mmm$ dan dikatakan sebagai temperatur curie, sekitar suhu 600 °C berada pada fase intermediate dengan space group $amam$. Parameter kisi pada suhu 800 °C adalah $a = 5.459239 \text{ \AA}$, $b = 5.45898 \text{ \AA}$ dan $c = 40.9812 \text{ \AA}$.

Kata Kunci : Aurivillius, difraksi sinar-X, reaksi kimia padat.

ABSTRACT

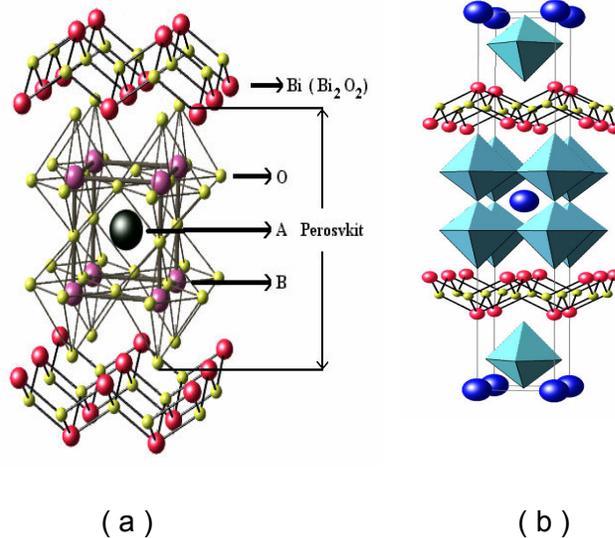
The crystal structure of the four-layer Aurivillius oxides was determined $\text{CuBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ adopt orthorhombic space group $A2_1am$ (at 200 °C – 600 °C) have Aurivillius-phase ferroelectric. $\text{CuBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ with space group $A2_1am$ at 200 °C transforms to the paraelectric phase above 800 °C with space group $I4/mmm$ and the reported Curie point, passing through a probable intermediate state at 600 °C with space group $amam$. The lattice constants are $a = 5.459239 \text{ \AA}$, $b = 5.45898 \text{ \AA}$ dan $c = 40.9812 \text{ \AA}$ at 800 °C.

Keywords : Aurivillius, X-ray diffraction, solid state reaction

PENDAHULUAN

Oksida logam Aurivillius merupakan suatu senyawa oksida yang terdiri dari struktur berlapis yang tumbuh secara teratur yang terbentuk dari $[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]^{2-}$ yang disebut dengan lapisan perovskit dan lapisan $[Bi_2O_2]^{2+}$. Kation A merupakan ion-ion yang bermuatan +1, +2 atau +3 yang mempunyai koordinasi dodekahedral. Kation A yang berukuran sifat feroelektrik (Subarao, .

besar ini diantaranya adalah beberapa logam alkali, alkali tanah, unsur tanah jarang atau campurannya. Sedangkan kation B merupakan suatu unsur transisi dengan koordinasi oktahedral yang berukuran lebih kecil dari kation A dan n merupakan bilangan bulat ($1 \leq n \leq 5$) yang menunjukkan jumlah oktahedral pada lapisan perovskit. (Stefan Borg, 2002). Oksida logam Aurivillius mempunyai karakteristik yaitu



Gambar 1. (a) Koordinasi kation-kation dalam oksida Aurivillius; (b) Struktur oksida Aurivillius simetri $I4/mmm$ dengan jumlah n oktahedral n = 2

Bahan feroelektrik biasanya didefinisikan sebagai material dielektrik yang mempunyai sifat polarisasi spontan yang dapat dibalik arahnya dengan cara membalikkan arah medan listrik luar yang diberikan pada bahan tersebut. Semua bahan feroelektrik memiliki temperatur transisi yang disebut temperatur Curie. Pada

temperatur di bawah temperatur Curie, kristal feroelektrik mengalami transisi dari sifat paraelektrik menjadi sifat feroelektrik.

Pada oksida Aurivillius kristal tunggal sistem $Sr_{0,85}Bi_{2,1}Ta_2O_9$ yang diteliti oleh Onodera et.al (2000) menunjukkan bahwa konstanta kisi suatu oksida Aurivillius mengalami

perubahan sifat feroelektrik yang tergantung pada temperatur. Konstanta kisi akan bertambah besar dengan meningkatnya temperatur sampai mencapai maksimum pada temperatur tertentu. Ketika temperatur dinaikkan akan terjadi perbedaan selisih konstanta kisi yang mengecil hingga akan mendekati sama untuk parameter kisi a dan b dinamakan Temperatur Curie

Penelitian tentang transisi feroelektrik ini telah dilakukan oleh Onodera et.al, 2000. Berdasarkan penelitian tersebut diketahui pengaruh variasi dari permitivitas ϵ_r dengan temperatur seperti kristal BaTiO_3 didinginkan dari sifat paraelektrik kubiknya menjadi feroelektrik tetragonal, ortorombik, dan sifat rombohedral. Mendekati titik Curie atau temperatur transisi, sifat-sifat termodinamik termasuk dielektrik, elastis, optik, dan konstanta termal menunjukkan suatu perlakuan menyimpang. Ini menyebabkan terjadinya distorsi di dalam kristal sebagai fasa pengubah struktur. Ismunandar (1999) juga telah melaporkan untuk senyawa $\text{ABi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($A = \text{Sr}$ dan Ba). Oksida Aurivillius $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ dan $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ yang masing-masing mengalami perubahan parameter a , b dan c oleh temperatur pendinginan. Studi yang sama juga telah dilakukan oleh Hervoches (2002)

dan Onodera (2000). Hervoches (2002) menyatakan untuk penentuan struktur lapis tiga $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ pada temperatur 25, 500, 650, dan 800 °C, diperoleh temperatur Curie pada 675 °C. Onodera (2000) menunjukkan bahwa oksida Aurivillius kristal tunggal sistem $\text{Sr}_{0,85}\text{Bi}_{2,1}\text{Ta}_2\text{O}_9$ dengan temperatur Curie berada pada 500 K mengalami perubahan konstanta kisi tergantung pada temperatur.

Pada penelitian ini dilakukan penentuan temperatur Curie dari senyawa oksida logam berstruktur Aurivillius tipe $\text{CuBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (CBT) empat lapis, dengan mengetahui perubahan parameter sel yang terjadi menggunakan metode difraksi sinar-X (XRD) dan analisis data yang diperoleh dengan menggunakan data base *Powder Diffraction File (PDF)* pada program *Phasax* dan program *Powder_4* untuk mengetahui perubahan kisi pada setiap kenaikan temperatur pemanasan.

BAHAN DAN METODE

Oksida Aurivillius disintesis dengan mereaksikan oksida-oksida penyusunnya sesuai dengan stoikiometri yang diinginkan. Oksida-oksida penyusun dari oksida Aurivillius yang akan disintesis adalah TiO_2

(Aldrich, 99,9%), Bi_2O_3 (Aldrich, 99,9%), CuCO_3 (Aldrich 99,99%). Oksida-oksida tersebut ditimbang dengan berat masing-masing 0,1853 gram CuCO_3 , 1,3979 gram Bi_2O_3 dan 0,4792 gram TiO_2 . Semua bahan tersebut dicampur sehingga menjadi homogen dan kemudian ditambahkan dengan aseton sebagai pelarut dan digerus sampai menghasilkan serbuk. Serbuk tersebut dipindahkan ke cawan alumina, lalu dipanaskan di *furnace* dalam beberapa tahapan suhu. Pada tahap pertama, bahan dipanaskan pada temperatur 200 °C. Setelah itu bahan didinginkan dan digerus kembali. Kemudian diteruskan untuk tahap-tahap berikutnya dengan variasi kenaikan temperatur adalah 100 °C, sampai diperoleh tekstur yang mengeras dan warna padatan berubah.

Penentuan temperatur Curie dari oksida Aurivillius yang telah terbentuk dilakukan dengan mengambil sedikit demi sedikit oksida Aurivillius yang telah terbentuk kemudian digerus dan dipindahkan dalam cawan alumina dan kemudian dipanaskan dalam *furnace* dalam beberapa tahapan temperatur. Tahap pertama, pemanasan dilakukan pada temperatur 100 °C selama 2-3 jam. Setelah itu, didinginkan dan dijadikan sebagai sampel untuk proses difraksi sinar-X, untuk mengetahui bentuk struktur oksida Aurivillius pada

temperatur tersebut, kemudian dilanjutkan kembali untuk tahap-tahap berikutnya dengan variasi kenaikan suhu 100 °C hingga mencapai suhu di bawah temperatur sintesis.

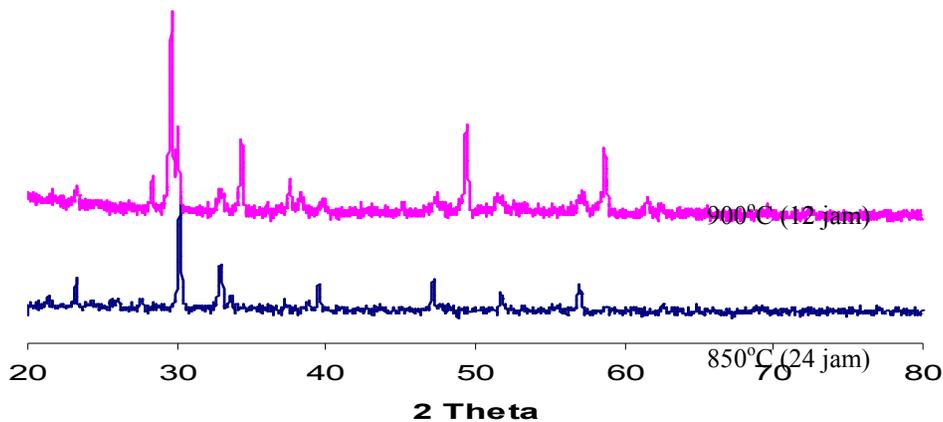
Dari data hasil difraksi sinar-X (difraktogram) yang didapatkan akan dibandingkan dengan data base *Powder Diffraction File (PDF)* sehingga dapat diketahui apakah senyawa Aurivillius tipe CBT empat lapis telah terbentuk. Kemudian dengan menggunakan program *Powder_4* akan ditentukan indeks Miller dan parameter sel dari senyawa Aurivillius yang terbentuk, dan perubahan parameter sel yang terjadi pada setiap temperatur pemanasan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis ini dilakukan dengan menggunakan metode reaksi zat padat. Pada temperatur rendah, reaksi zat padat berjalan lambat dan perubahan yang terjadi juga tidak terlalu berarti. Hal ini dikarenakan perbedaan struktur dan produk, serta besarnya jumlah struktur pembentuk produk. Reaksi zat padat biasanya hanya terjadi pada temperatur yang tinggi karena diperlukan energi yang cukup untuk memungkinkan keluarnya ion-ion dari bagian kisi normalnya untuk membentuk suatu kristal (West, 1989). Pada temperatur 700 °C dan 900 °C (12 jam)

telah terlihat perubahan warna dan tekstur yang sangat berbeda dari keadaan sebelumnya sehingga kenaikan temperatur diakhiri pada 900 °C dengan lama pembakaran 12 jam. Untuk mengetahui pertumbuhan kristal yang terjadi maka dilakukan karakteristik dengan menggunakan metode Difraksi sinar-X (XRD) pada temperatur pembakaran 850 °C (24 jam) dan 900 °C (12 jam). Kedua difraktogram masing-masing menunjukkan adanya fasa kristal yang terbentuk. Fasa kristal yang terbentuk pada temperatur 850 °C (24 jam) dan 900 °C (12 jam) masing-masing memiliki tingkat kristalinitas yang berbeda.

Perbedaan tingkat kristalinitas dapat dengan jelas dilihat pada Gambar 2. Pada Gambar tersebut dapat dilihat bahwa pada sampel yang di peroleh dengan temperatur pemanasan 900 °C (12 jam) memiliki intensitas pada puncak tertinggi yaitu 1444 *counts/a.u* dengan $2\theta = 29,655^\circ$ sedangkan intensitas pada puncak tertinggi yang dihasilkan pada temperatur pemanasan 850 °C (24 jam) yaitu 861 *counts/a.u* dengan $2\theta = 30,215^\circ$, sehingga tingkat kristalinitas dari kristal yang terbentuk pada temperatur 900 °C (12 jam) jauh lebih tinggi dibandingkan dengan tingkat kristalinitas yang di peroleh pada temperatur pemanasan 850 °C (24 jam).

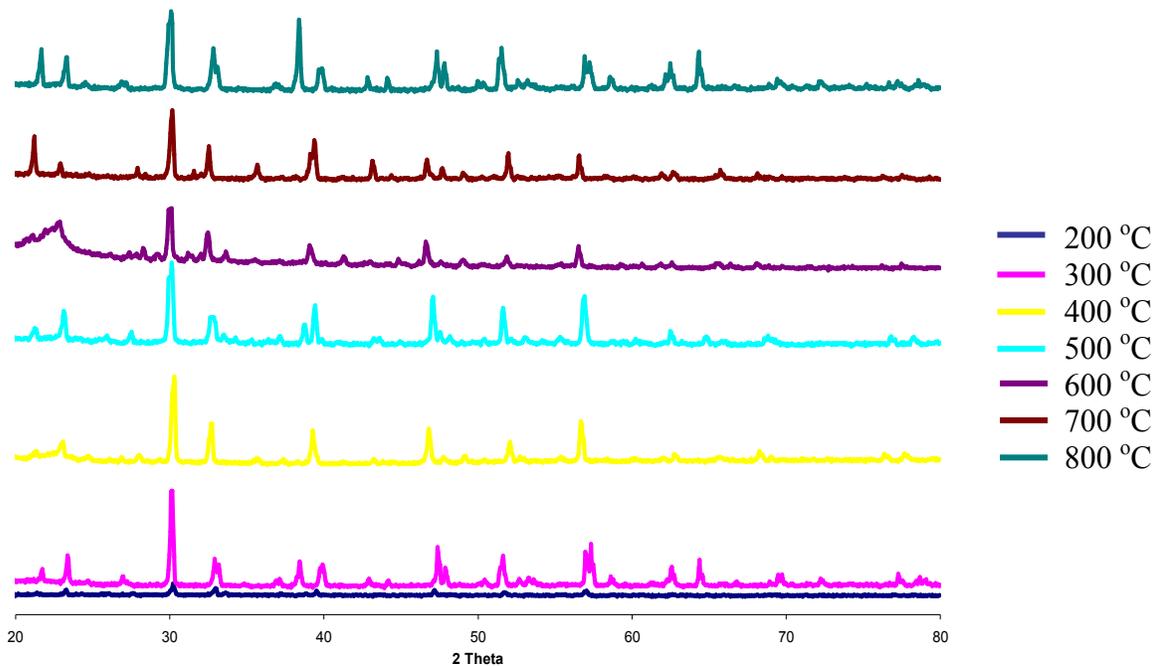


Gambar 2. Perbandingan puncak-puncak difraksi pada temperatur 850 °C (24 jam) dengan temperatur 900 °C (12 jam)

Berdasarkan hasil difraktogram tersebut maka dilakukan analisis dengan menggunakan program *Phasax* dan program *Powder_4*, maka diketahui bahwa telah terbentuk oksida Aurivillius yang memiliki struktur 4 lapis dengan bentuk ortorombik ($a \neq b \neq c$) dalam grup ruang $A2_1am$ dengan a , b , dan c yang diperoleh masing-masing adalah 5,63199 Å, 5,63200 Å, dan 41,9840 Å. Hasil sintesis ini kemudian dilanjutkan untuk menentukan

temperatur Curie dari Oksida Aurivillius tipe CBT 4 lapis.

Onodera (2000) menyatakan bahwa perubahan konstanta kisi pada oksida Aurivillius dipengaruhi oleh temperatur. Konstanta kisi akan bertambah besar dengan meningkatnya temperatur sampai mencapai maksimum dan kemudian mengalami penurunan menuju ke fasa paraelektrik. Temperatur pada puncak maksimum tersebut yang dinamakan temperatur Curie



Gambar 3. Perbandingan puncak-puncak difraksi pada kenaikan temperatur pemanasan.

Difraktogram hasil analisis dengan menggunakan difraksi sinar-X (Gambar 3) menunjukkan bahwa pada setiap

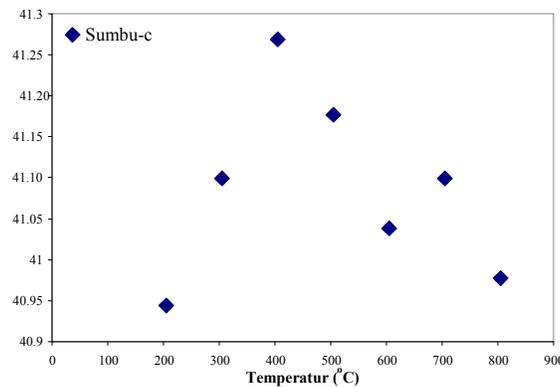
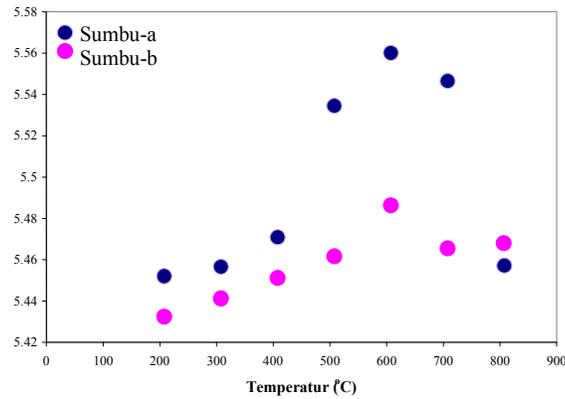
perlakuan terhadap temperatur tertentu, puncak-puncak difraksi mengalami perubahan intensitas dan posisi puncak

pada 2θ. Hal tersebut terjadi karena atom-atom penyusun oksida ini mengalami perpindahan posisi dari posisi pada temperatur sebelumnya.

Perpindahan dari atom-atom tersebut akan mempengaruhi pada konstanta kisi pada setiap temperatur.

Tabel 1. Perubahan Konstanta Kisi terhadap Kenaikan Temperatur

T (°C)	Konstanta Kisi (Å)		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
200	5.454078	5.434522	40.94748
300	5.458621	5.443301	41.10228
400	5.473035	5.453185	41.27284
500	5.536626	5.463677	41.18016
600	5.562282	5.48843	41.04142
700	5.548559	5.467539	40.9812
800	5.459239	5.45898	40.9812



Gambar 4. Perubahan konstanta kisi oksida Aurivillius tipe CBT 4 lapis terhadap kenaikan temperatur. (a). Konstanta kisi diukur pada sumbu *a* dan *b* dengan temperatur puncak pada 600 °C. (b). Konstanta kisi diukur pada sumbu *c* dengan temperatur puncak pada 600 °C

Perubahan konstanta kisi (Tabel 1) dari oksida Aurivillius tipe CBT 4 lapis akibat pengaruh dari temperatur pemanasan dapat dilihat seperti pada Gambar 4. Pada temperatur pemanasan 200 °C hingga mencapai temperatur 600 °C, konstanta kisi pada masing-masing sumbu *a*, *b*, dan *c* mengalami peningkatan dan memiliki sifat feroelektrik. Ketika temperatur pemanasan dinaikkan di atas 600 °C, terjadi penurunan konstanta kisi hingga temperatur 800 °C, sehingga temperatur puncaknya berada pada 600 °C. Dapat diperkirakan bahwa temperatur intermediet untuk oksida Aurivillius tipe CBT 4 lapis ini berada di sekitar temperatur 600 °C. Pada temperatur 200 °C hingga temperatur maksimum 600 °C, oksida ini akan berada dalam bentuk ortorombik asimetris dengan grup ruang $A2_1am$, sedangkan pada temperatur di atas 600 °C oksida ini akan mengalami transisi pada temperatur 800 °C menuju bentuk ortorombik simetris dengan grup ruang $I4/mmm$ yang selanjutnya temperatur 800 °C di sebut sebagai temperatur curie dengan parameter selnya adalah $a = 5.459239 \text{ \AA}$, $b = 5.45898 \text{ \AA}$ dan $c = 40.9812 \text{ \AA}$.

Pada keadaan di bawah 600 °C, atom-atom penyusun oksida Aurivillius dapat mengalami pergerakan, karena

disebabkan bentuk struktur ortorombiknya yang asimetris. Pergerakan atom-atom ini khususnya terjadi pada atom Ti dan O pada lapisan perovskit dalam oksida Aurivillius. Pada temperatur puncak yaitu temperatur intermediet, atom-atom tersebut akan bergerak lebih bebas karena jarak antar atom-atomnya menjadi lebih besar. Hal ini ditunjukkan dengan besarnya nilai konstanta kisi *a* dan *b* pada temperatur 600 °C. Atom Ti dan O yang berada pada lapisan perovskit ini dapat bergerak karena memiliki bobot atom yang lebih kecil dari atom-atom Cu dan Bi.

Pada temperatur 800 °C, oksida Aurivillius ini memiliki bentuk struktur ortorombik yang simetri. Dalam keadaan ini, atom-atom penyusun dari Oksida Aurivillius tidak mengalami pergerakan, dikarenakan posisi atom-atom telah berada dalam keadaan rapat (terjejal).

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian ini diperoleh beberapa kesimpulan, yaitu :

1. Perubahan parameter sel dari senyawa oksida logam Aurivillius tipe CBT empat lapis mengalami peningkatan hingga mencapai temperatur 600 °C dan mengalami penurunan pada temperatur di

atas 600 °C yang selanjutnya disebut fase intermediat.

2. Temperatur Curie dari senyawa oksida logam Aurivillius tipe CBT empat lapis berada di sekitar temperatur 800 °C bergeometri ortorombik dengan space group $I4/mmm$ dengan parameter selnya adalah $a = 5.459239 \text{ \AA}$, $b = 5.45898 \text{ \AA}$ dan $c = 40.9812 \text{ \AA}$.

DAFTAR PUSTAKA

- Aurivillius, B. 1950. Mixed oxides with Layer Lattices .III Structure of $BaBi_4Ti_4O_{15}$. *Arkiv For Kemi Band 2*. **37**: 519-527.
- Hervoches, C. H., Alan S., Susan H. K., Pascal M., and Philip L. 2002. Structural Behavior of The Four Layer Aurivillius Phase Ferroelectrics $SrBi_4Ti_4O_{15}$ and $Bi_5Ti_3FeO_{15}$. *Journal of Solid state Chemistry*. **164**: 280-291.
- Ismunandar and Brendan J. K. 1999. Effects of Temperature on Cations Disorder in $ABi_2Nb_2O_9$ (A = Sr, Ba). *Journal Materials Chemistry*. **9**: 541-545.
- Mikrianto, Edi & Ismunandar. 2003. *Sintesis dan Karakteristik Senyawa Berstruktur Aurivillius Empat Lapis*. Departemen Kimia, FMIPA, Institut Teknologi Bandung.
- Onodera, A., T. Kubo, K. Yoshio, S. Kojima, and T. Takama. 2000. Crystal Structure of High-Temperatur Paraelectric Phase in Bi-layered Perovskite $Sr_{0.85}Bi_{2.1}Ta_2O_9$. *Journal Japan J Applied Physics*. **39**: 5711-5715.
- Borg, S., Goran Svensson and Jan-Olov Bovin., *Structure Study of $Bi_{2.5}Na_{0.5}Ta_2O_9$ and $Bi_{2.5}Na_{m-1.5}Nb_mO_{3m+3}$ ($m=2-4$) by Neutron Powder Diffraction and Electron Microscopy*, *Journal of Solid State Chemistry* **167**, 86-96 (2002)
- Subbarao, E.C.(1962), *Journal Physisc Chemistry Solid*, **23** 665-670 (1962).
- Varma, K. B. R., G. N. Subbanna, T. N. Guru Row, & C. N. R. Rao. 2005. Synthesis and Characterization of Layered Bismuth Vanadates. *Journal of Materials Research* **11**: 2718.
- West, A. R. 1984. *Solid State Chemistry and It's Application*, hlm. 361-390. Departement Chemistry of Abenden. New York.