



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

Zulhadjri Zulhadjri*, Rini Ramadhani, Aulia Arivin Billah, Syukri Arief, dan Emriadi Emriadi

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Andalas, Padang Kampus Unand Limau Manis, Padang – Sumatera Barat, *tel./fax.* 0751-71681

* Corresponding author

E-mail: zulhadjri@fmipa.unand.ac.id

DOI: 10.20961/alchemy.14.1.14476.143-151

Received 17 September 2017, Accepted 24 October 2017, Published 1 March 2018

ABSTRAK

Sintesis senyawa feroelektrik yang berbasis fasa Aurivillius berlapis empat ($n = 4$) yang didadah kation La^{3+} dan Mn^{3+} , $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_{3,5+x}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$ dengan $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ dan 1 telah dilakukan dengan teknik lelehan garam. Karakterisasi produk dengan difraksi sinar-X (XRD) menunjukkan bahwa fasa tunggal Aurivillius ditunjukkan oleh sampel dengan $x = 0; 0,2; 0,4$ dan $0,6$. *Refinement* struktur dengan teknik *Le Bail* diketahui bahwa senyawa Aurivillius yang terbentuk sesuai dengan simetri ortorombik dan grup ruang $A2_1am$. Analisis dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) untuk semua sampel memperlihatkan morfologi sampel berupa lempengan yang merupakan ciri khas senyawa Aurivillius. Nilai konstanta dielektrik sampel dan konduktivitasnya mengalami kenaikan dengan meningkatnya x . Konduktivitas paling tinggi dimiliki oleh sampel $x = 0,2$ yang diperkirakan akibat adanya interaksi pertukaran ganda (*double exchange*) antara Mn^{3+} dan Mn^{4+} .

Kata kunci: dielektrik, feroelektrik, fasa Aurivillius, *Le Bail refinement*, lelehan garam

ABSTRACT

Synthesis of Aurivillius Compounds $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_{3,5+x}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$: Structure and Dielectric Properties. Synthesis of ferroelectric compounds based on a four-phase Aurivillius phase ($n = 4$) which is doped with La^{3+} and Mn^{3+} cations, $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_{3,5+x}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$ with $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8,$ and 1 were carried out by molten salts technique. Characterization of products using X-ray diffraction (XRD) revealed that the single phase Aurivillius was shown by the samples with $x = 0, 0.2, 0.4,$ and 0.6 . The results of refinement show that the Aurivillius phase formed has orthorhombic symmetry with $A2_1am$ space group. Morphology analysis by scanning electron microscopy (SEM) for all samples shows the plate-like as the characteristic of Aurivillius compounds. The value of dielectric constant and conductivity of the samples increases as increase of x . The conductivity of $x = 0.2$ is the highest predicted due to the interaction of double exchange between Mn^{3+} and Mn^{4+} .

Keywords: dielectric, ferroelectric, Aurivillius phase, *Le Bail refinement*, molten salts

PENDAHULUAN

Senyawa yang bersifat feroelektrik dengan struktur Aurivillius menjadi perhatian yang besar saat ini untuk aplikasi perangkat elektronik karena memiliki suhu transisi fasa yang cukup tinggi. Struktur kristal Aurivillius secara umum dirumuskan dengan $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$. Struktur ini terdiri dari blok yang menyerupai perovskit $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ yang terdiri dari n oktahedra BO_6 yang dipisahkan oleh lapisan fluorite $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ di sepanjang sumbu c . Posisi A pada blok perovskit dapat ditempati oleh kation berukuran besar dengan koordinasi dodekahedral seperti Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Ln^{3+} atau campuran dari kation ini, sedangkan posisi B dapat ditempati oleh kation dengan ukuran lebih kecil seperti Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , atau W^{6+} yang berkoordinasi oktahedral (Aurivillius, 1949; Smolenskii *et al.*, 1959; Subbarao, 1962).

$\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ adalah senyawa berstruktur Aurivillius dengan $n = 4$ (berlapis empat) yang memiliki suhu transisi fasa cukup tinggi yaitu $790\text{ }^\circ\text{C}$ (Zeng *et al.*, 2005; Tanwar *et al.*, 2009). Modifikasi pada posisi A dengan kation lantanida pada senyawa berstruktur Aurivillius telah dianggap sebagai teknik yang sangat efektif dalam meningkatkan sifat feroelektriknya. Pendopingan kation dari unsur lantanida (La^{3+}) pada senyawa Aurivillius dengan $n = 3$ yaitu $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ dilaporkan dapat memperbaiki sifat ferroelektriknya (Yao *et al.*, 2004). Namun pendopingan kation Ln^{3+} kepada senyawa Aurivillius dengan $n = 4$ dilaporkan ada yang mengalami penurunan dan kenaikan sifat feroelektriknya. Senyawa $\text{BaBi}_{3,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (Diao *et al.*, 2014) dan $\text{BaBi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (Chakrabarti and Bera, 2010) dilaporkan mengalami penurunan sifat feroelektrik. Suhu transisi fasa untuk senyawa $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ mengalami penurunan dengan pendopingan kation La^{3+} (Hou and Chen, 2001). Khokhar *et al.* (2015) melaporkan pendopingan $\text{La} = 0,25$ pada senyawa $\text{BaBi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ efektif dalam menurunkan konduktivitas dan dielektrik *loss* serta meningkatkan sifat feroelektriknya. Pendoping kation Er^{3+} pada $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dilaporkan menaikkan nilai suhu transisi fasanya dengan nilai dielektrik *loss* yang rendah (Peng *et al.*, 2013).

Pendoping kation magnetik ke dalam senyawa Aurivillius pada blok perovskit telah mendapat banyak perhatian peneliti sekarang ini. Hal ini dikarenakan dapat menghasilkan material yang bersifat feroelektrik dan juga magnetik dalam satu fasanya yang dikenal dengan istilah magnetoelektrik. Zulhadjri *et al.* (2011) telah melaporkan senyawa Aurivillius lapis empat yang terdoping kation magnetik (Mn^{3+}) dengan formula $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_{4+x}\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$ dan didapatkan fasa tunggal hingga komposisi Mn^{3+} sebanyak 0,6 mol. Suhu transisi fasa (T_c) dari sifat feroelektriknya memperlihatkan kenaikan nilai dengan

bertambah banyak kation Mn^{3+} dalam sampel. Senyawa Aurivillius dengan $n = 4$ yang mengandung kation magnetik juga telah kami laporkan untuk senyawa $SrBi_{3,5}Nd_{0,5}Ti_{4-x}Mn_xO_{15}$ (Misfadhila *et al.*, 2015) dan $Sr_{1-x}Bi_{3+x}LaTi_{4-x}Mn_xO_{15}$. Peningkatan kation Mn^{3+} pada sampel $SrBi_{3,5}Nd_{0,5}Ti_{4-x}Mn_xO_{15}$ (Zulhadjri *et al.*, 2015) memperlihatkan kenaikan nilai konstanta dielektriknya.

Pada artikel ini kami melaporkan sintesis senyawa $Ca_{1-x}Bi_{3,5+x}La_{0,5}Ti_{4-x}Mn_xO_{15}$ dengan $x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8,$ dan 1 dengan teknik lelehan garam. Senyawa $CaBi_4Ti_4O_{15}$ yang memiliki suhu transisi fasa feroelektrik ($790\text{ }^\circ\text{C}$) (Zeng *et al.*, 2005) yang lebih tinggi dibandingkan dengan $SrBi_4Ti_4O_{15}$ ($520\text{ }^\circ\text{C}$) (Noguchi *et al.*, 2000) jika didoping dengan kation La^{3+} dan Mn^{3+} akan menghasilkan senyawa yang bersifat magnetoelektrik yang memiliki suhu transisi fasa feroelektrik yang tinggi. Senyawa dengan formula $Ca_{1-x}Bi_{3,5+x}La_{0,5}Ti_{4-x}Mn_xO_{15}$ ini belum pernah dilaporkan sebelumnya. Fasa tunggal Aurivillius $Ca_{1-x}Bi_{3,5+x}La_{0,5}Ti_{4-x}Mn_xO_{15}$ dengan $x = 0, 0,2, 0,4,$ dan 0,6 memperlihatkan struktur ortorombik yang bergrup ruang $A2_1am$. Doping Mn^{3+} memberikan peningkatan nilai konstanta dielektrik dengan nilai tertinggi diperlihatkan oleh sampel $x = 0,2$.

METODE PENELITIAN

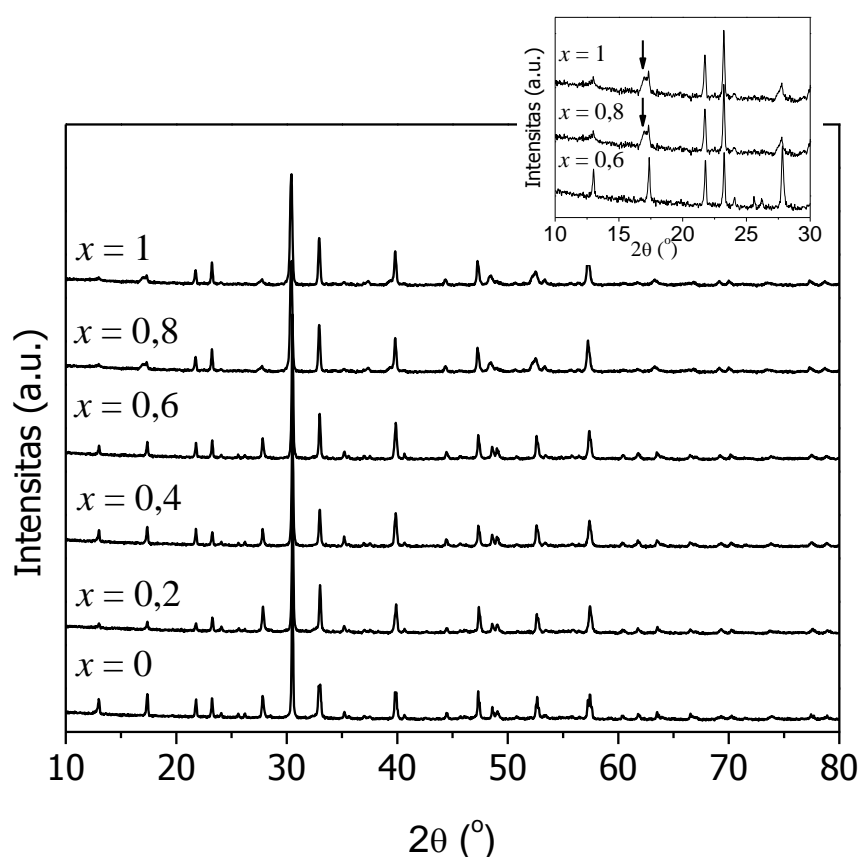
Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Bi_2O_3 , $CaCO_3$, La_2O_3 , TiO_2 , Mn_2O_3 , Na_2SO_4 dan K_2SO_4 (semuanya produk Aldrich dengan kemurnian di atas 99,9 %). Bahan dasar Bi_2O_3 , $CaCO_3$, La_2O_3 , TiO_2 , dan Mn_2O_3 ditimbang secara stoikiometri sesuai dengan formula $Ca_{1-x}Bi_{3,5+x}La_{0,5}Ti_{4-x}Mn_xO_{15}$ dengan $x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8,$ dan 1 kemudian dicampurkan dan digerus dalam agate mortar. Prekursor ditempatkan dalam krus alumina dan dipanaskan pada suhu $750\text{ }^\circ\text{C}$ dan $850\text{ }^\circ\text{C}$ masing-masingnya selama 10 jam. Penggerusan dilakukan setiap selesai pemanasan. Setelah pemanasan $850\text{ }^\circ\text{C}$ sampel selanjutnya digerus kembali dengan penambahan campuran garam Na_2SO_4 dan K_2SO_4 (perbandingan mol 1 : 1). Perbandingan mol senyawa target dengan campuran garam yang digunakan adalah 1 : 7. Campuran sampel dalam garam kemudian dipanaskan pada suhu $950\text{ }^\circ\text{C}$ selama 5 jam. Setelah pemanasan suhu $950\text{ }^\circ\text{C}$ sampel digerus dan dicuci beberapa kali dengan air destilasi panas untuk membuang lelehan garamnya. Produk yang diperoleh dipanaskan pada suhu $110\text{ }^\circ\text{C}$ selama 24 jam.

Sampel dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X (tipe Simadzu XRD 7000 dengan sumber Cu-K α). *Refinement* struktur dilakukan dengan teknik *Le Bail* menggunakan program Rietica (Hunter, 2000). Morfologi permukaan dianalisis dengan SEM (Hitachi S-

3400). Pengukuran konstanta dielektrik dilakukan pada suhu kamar dengan variasi frekuensi menggunakan alat LCR meter (Motech MT 4099).

PEMBAHASAN

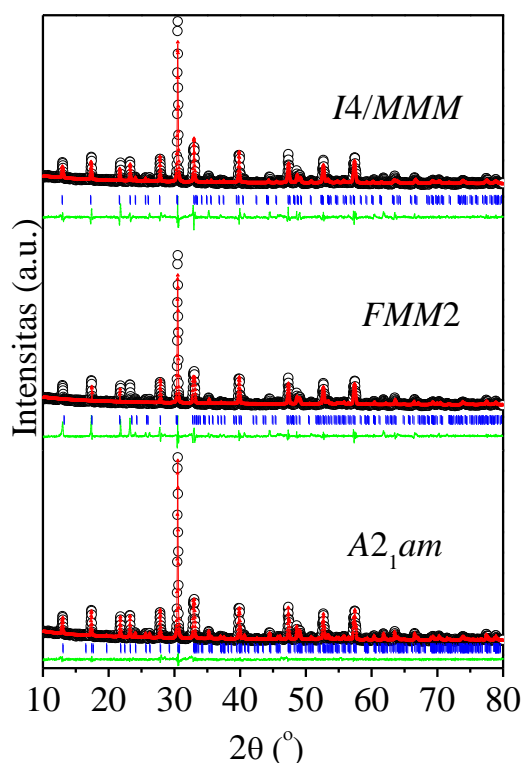
Gambar 1 adalah pola difraksi sinar-X senyawa $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_{3,5+x}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$ dengan $x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8,$ dan 1 . Pola difraksi ini telah dibandingkan dengan Aurivillius dengan $n = 4$ untuk senyawa $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ yang dilaporkan oleh Tellier *et al.* (2004). Semua produk telah memperlihatkan terbentuknya senyawa Aurivillius. Fasa tunggal Aurivillius diperlihatkan oleh $x = 0, 0,2, 0,4,$ dan $0,6$; sedangkan sampel $x = 0,8$ dan 1 terdapat adanya fasa lain (belum diketahui) selain senyawa Aurivillius yaitu adanya *splitting* puncak pada daerah $2\theta = 17,02^\circ$.



Gambar 1. Pola difraksi sinar-X senyawa $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_{3,5+x}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$ dengan $x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8,$ dan 1 . Inset pada gambar menunjukkan *splitting* pada puncak sekita $2\theta = 17,02^\circ$ untuk sampel $x = 0,8$ dan 1

Struktur Aurivillius dengan $n = 4$ dilaporkan memiliki beberapa grup ruang yaitu $A2_1am, I4/mmm$ (Nalini and Guru Row, 2002), $Fmm2$ (Tellier *et al.*, 2004). Untuk menentukan struktur yang cocok dengan produk hasil sintesis $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_{3,5+x}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$, maka dilakukan *refinement* dengan semua kemungkinan grup ruangnya yang telah dilaporkan. *Refinement* dengan ketiga grup ruang ini hanya dilakukan terhadap sampel

$x = 0$. Gambar 2 adalah profil Le Bail hasil *refinement* dengan grup ruang $A2_1am$, $Fmm2$, dan $I4/mmm$ untuk $x = 0$. Hasil *refinement* memperlihatkan bahwa profil untuk grup ruang $A2_1am$ dan $I4/mmm$ memiliki kesesuaian yang baik, sedangkan untuk grup ruang $Fmm2$ kurang memberikan kesesuaian antara model dengan data XRD yaitu pada daerah $2\theta = 13^\circ$, 23° , 26° , dan 35° . Nilai persentase residu profil fasa (R_p) adalah 2,76; 4,36; dan 3,95 masing-masing untuk grup ruang $A2_1am$, $Fmm2$ dan $I4/mmm$. Berdasarkan nilai R_p ini maka grup ruang yang paling cocok untuk sampel $x = 0$ adalah $A2_1am$ dengan persentase *error* terkecil. Untuk selanjutnya *refinement* struktur sampel $x = 0,2$, $0,4$, dan $0,6$ dilakukan hanya dengan grup ruang $A2_1am$.



Gambar 2. Plot *Le Bail* senyawa $Ca_{1-x}Bi_{3,5+x}La_{0,5}Ti_{4-x}Mn_xO_{15}$ dengan $x = 0$ yang direfine dengan grup ruang $I4/mmm$, $Fmm2$, dan $A2_1am$.

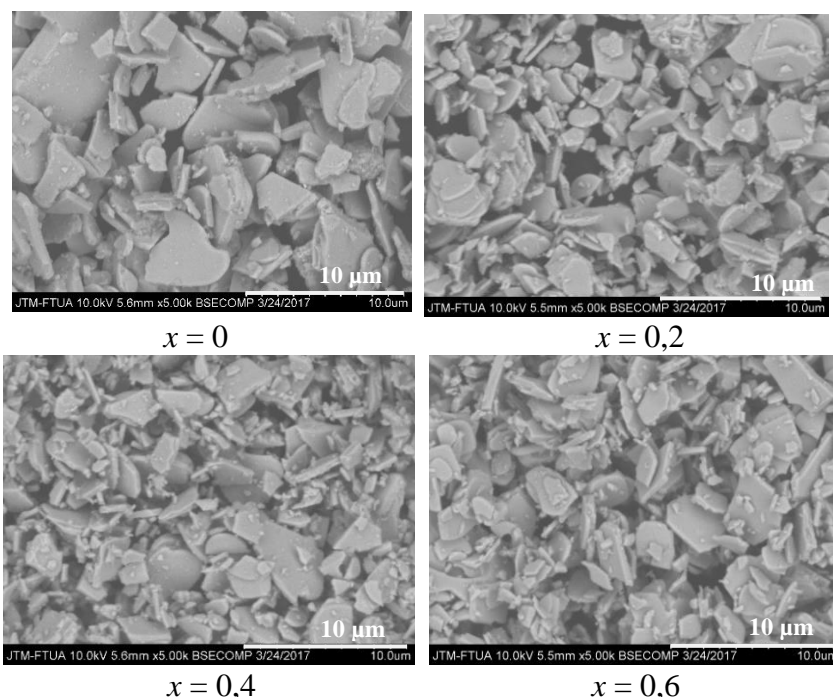
Profil *Le Bail* hasil *refinement* sampel $Ca_{1-x}Bi_{3,5+x}La_{0,5}Ti_{4-x}Mn_xO_{15}$ dengan $x = 0,2$; $0,4$; dan $0,6$ memperlihatkan kesesuaian dengan grup ruang $A2_1am$. Parameter sel hasil *refinement* diberikan pada Tabel 1. Nilai persentase residu profil (R_p) dan residu profil berbobot (R_{wp}) hasil *refinement* masing-masing sampel yang didapatkan di bawah 5 % dengan hasil yang cukup baik. Volume unit sel untuk $x = 0,2$ terlihat mengalami sedikit penurunan dan konstan untuk $x = 0$; $0,4$; dan $0,6$. Berdasarkan jari-jari kationnya yaitu Ca^{2+} ($1,34 \text{ \AA}$) (Shannon, 1976) yang relatif sama dengan jari-jari Bi^{3+} ($1,37 \text{ \AA}$) (Wei *et al.*, 2016) keduanya berkoordinasi 12 dan jari-jari Ti^{4+} ($0,605 \text{ \AA}$) (Shannon, 1976) yang juga relatif hampir sama dengan Mn^{3+} ($0,645 \text{ \AA}$) (Shannon, 1976) keduanya berkoordinasi 6

maka perubahan nilai x tidak terlalu memberikan perubahan pada volume sel. Penurunan volume sel pada sampel $x = 0,2$ diperkirakan terbentuknya kation Mn^{4+} dalam sampel dengan jari-jari kation lebih kecil yaitu $0,5 \text{ \AA}$.

Tabel 1. Parameter sel satuan hasil *refinement* dengan teknik *Le Bail* menggunakan grup ruang $A2_1am$ terhadap data difraksi sinar-X dari senyawa $Ca_{1-x}Bi_{3,5+x}La_{0,5}Ti_{4-x}Mn_xO_{15}$ dengan $x = 0, 0,2, 0,4, \text{ dan } 0,6$.

Parameter	Sampel $Ca_{1-x}Bi_{3,5+x}La_{0,5}Ti_{4-x}Mn_xO_{15}$			
	$x = 0$	$x = 0,2$	$x = 0,4$	$x = 0,6$
$a \text{ (\AA)}$	5,4310(3)	5,4172(4)	5,4234(3)	5,4242(3)
$b \text{ (\AA)}$	5,4086(4)	5,4085(7)	5,4136(5)	5,4139(5)
$c \text{ (\AA)}$	40,654(2)	40,669(2)	40,678(2)	40,663(2)
$V \text{ (\AA}^3\text{)}$	1194,2(1)	1191,5(2)	1194,3(1)	1194,1(1)
$ b-a \text{ (\AA)}$	0,0224	0,0087	0,0098	0,0103
Z	4	4	4	4
$R_p \text{ (\%)}$	3,36	3,27	3,11	2,99
$R_{wp} \text{ (\%)}$	4,49	4,30	3,92	3,84
χ^2	1,820	1,597	1,283	1,296

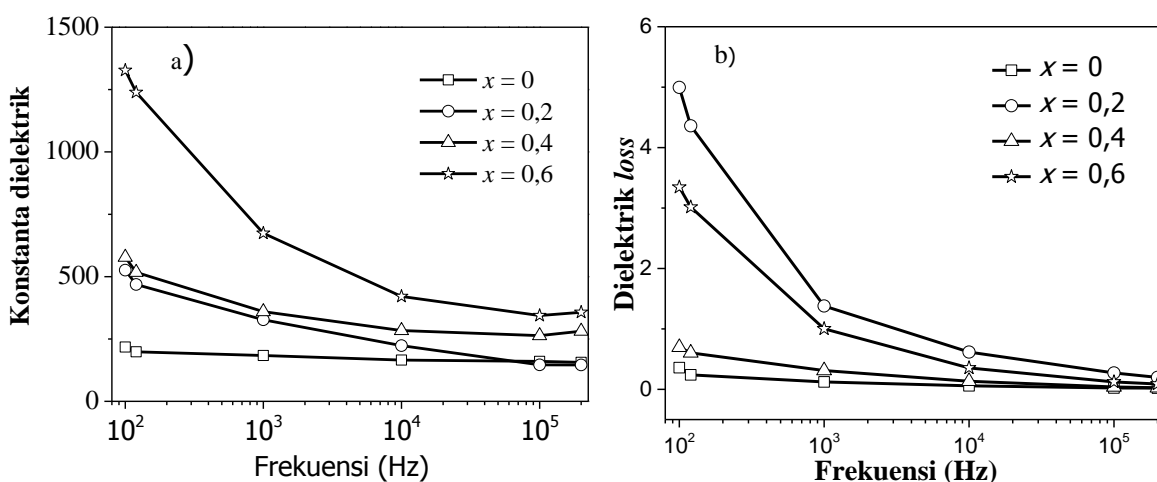
Morfologi permukaan dari senyawa Aurivillius $Ca_{1-x}Bi_{3,5+x}La_{0,5}Ti_{4-x}Mn_xO_{15}$ dengan $x = 0, 0,2, 0,4, \text{ dan } 0,6$ ditunjukkan pada Gambar 3. Pada Gambar 3 ini dapat dilihat bahwa morfologinya berbentuk lempengan-lempengan untuk semua sampel yang merupakan ciri khas morfologi dari fasa Aurivillius (Zulhadjri *et al.*, 2011; Diao *et al.*, 2013).



Gambar 3. Morfologi permukaan sampel $Ca_{1-x}Bi_{3,5+x}La_{0,5}Ti_{4-x}Mn_xO_{15}$ dengan $x = 0, 0,2, 0,4, \text{ dan } 0,6$

Gambar 4 adalah konstanta dielektrik dan dielektrik *loss* untuk sampel $Ca_{1-x}Bi_{3,5+x}La_{0,5}Ti_{4-x}Mn_xO_{15}$ ($x = 0, 0,2, 0,4, \text{ dan } 0,6$) dengan variasi frekuensi yang diukur pada

suhu kamar. Nilai konstanta dielektrik (Gambar 4a) terlihat tinggi hampir untuk semua sampel pada frekuensi rendah. Hal ini sering ditemukan dalam pengukuran konstanta dielektrik akibat terbentuknya lapisan tipis antara elektroda dan permukaan sampel (Zulhadjri *et al.*, 2011). Pada Gambar 4a, konstanta dielektrik sampel terlihat meningkat dengan kenaikan nilai x dan diperkirakan juga terjadinya peningkatan polarisasi dari sampel. Nilai dielektrik *loss* sampel $x = 0,2$ (Gambar 4b) terlihat sangat tinggi dan menunjukkan sampelnya lebih konduktif. Hal ini diperkirakan karena munculnya Mn^{4+} dalam sampel yang dikaitkan dengan terjadinya interaksi pertukaran ganda (*double exchange*) antara Mn^{3+} dan Mn^{4+} dan menyebabkan peningkatan dielektrik *loss*. Munculnya kation Mn^{4+} pada sampel $x = 0,2$ juga didukung oleh rendahnya volume sel seperti disampaikan di atas.



Gambar 4. a) Konstanta dielektrik dan b) dielektrik *loss* senyawa $Ca_{1-x}Bi_{3,5+x}La_{0,5}Ti_{4-x}Mn_xO_{15}$; ($x = 0, 0,2, 0,4,$ dan $0,6$) dengan variasi frekuensi pada suhu kamar.

KESIMPULAN

Senyawa Aurivillius $Ca_{1-x}Bi_{3,5+x}La_{0,5}Ti_{4-x}Mn_xO_{15}$ dengan $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8;$ dan 1 telah disintesis menggunakan teknik lelehan garam. Fasa tunggal Aurivillius hanya terbentuk untuk sampel $x = 0; 0,2; 0,4;$ dan $0,6$ dengan struktur ortorombik dan grup ruang $A21am$. Konstanta dielektrik meningkat dengan bertambah banyaknya kation Mn^{3+} dalam sampel dan dielektrik *loss*nya juga mengalami peningkatan yang berhubungan dengan kenaikan konduktivitasnya.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih disampaikan kepada Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat, Direktorat Jenderal Penguatan Riset dan Pengembangan, Kementerian Riset, Teknologi

dan Pendidikan Tinggi dan LPPM Universitas Andalas atas hibah Penelitian Fundamental dengan kontrak no 059/SP2H/LT/DRPM/IV/2017 dan Program Kreatifitas Mahasiswa PKM-PE surat Nomor 547/B3.1/KM/2017.

DAFTAR PUSTAKA

- Aurivillius, B., 1949. Mixed Bismuth Oxides With Layer Lattices: I. The Structure Type of $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. *Arkiv Kemi Band* 1(54), 463- 480.
- Chakrabarti, A., and Bera, J., 2010. Effect of La-substitution on the Structure and Dielectric Properties of $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Ceramics. *Journal of Alloys and Compounds* 505(2), 668-674.
- Diao, C.L., Xu, J.B., Zheng, H.W., Fang L., Gu, Y.Z., and Zhang, W.F., 2013. Dielectric and Piezoelectric Properties of Cerium Modified $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Ceramics. *Ceramics International* 39, 6991-699.
- Diao, C.L., Zheng, H.W., Gu, Y.Z., Zhang, W.F., and Fang, L., 2014. Structural and Electrical Properties of Four Layers Aurivillius Phase $\text{BaBi}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Ceramics. *Ceramics International* 40, 5765-5769.
- Hou, R.Z., and Chen, X.M., 2004. La^{3+} Substitution in Four-layers Aurivillius Phase $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. *Solid State Communication* 130, 469-472.
- Hunter B. A., and Howard C. J., 2000. A computer program for Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns. Lucas Heights Research Laboratories. NSW. Australia. 1-27.
- Khokhar, A., Goyal, P.K., Thakur, O.P., Shukla, A.K., and Sreenivas, K., 2015. Influence of Lanthanum Distribution on Dielectric and Ferroelectric Properties of $\text{BaBi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Ceramics. *Materials Chemistry and Physics* 152, 13-25.
- Misfadhila, S., Adhelina, E., Rilda, Y., Arief, S., and Zulhadjri, 2015. Sintesis dan Sifat Dielektrik Senyawa Aurivillius Lapis Empat $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ yang Didoping Dengan Nd^{3+} dan Mn^{4+} . *ALCHEMY Jurnal Penelitian Kimia* 11(2), 127-134.
- Nalini G. and Guru Row, T.N., 2002. Structure Determination at Room Temperature and Phase Transition Studies Above T_c in $\text{ABi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (A = Ba, Sr or Pb). *Bulletin of Materials Science* 25(4), 275-281.
- Noguchi, Y., Miyayama, M., and Kudo, T., 2000. Ferroelectric Properties of Intergrowth $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Ceramics. *Applied Physics Letters* 77(22), 3639-3641.
- Peng, D., Wang, X., Xu, C., Yao, X., Lin, J., and Sun, T., 2013. Bright Upconversion Emission, Increased T_c , Enhanced Ferroelectric and Piezoelectric Properties in Er-Doped $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Multifunctional Ferroelectric Oxides. *Journal of the American Ceramic Society* 96(1), 184-190.
- Shannon, R. D., 1976. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Crystallography*. A32. 751-767.
- Smolenskii, G.A., Isupov, V.A., and Agranovskaya, A.I., 1959. A New Group of Ferroelectrics (Layered Structure), *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)* 1(1), 169-170.
- Subbarao, E. C., 1962. A Family of Ferroelectric Bismuth Compounds, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 23(6), 665-676.

- Tanwar A., Sreenivas K., and Gupta V., 2009. Effect of Orthorhombic Distortion on Dielectric and Piezoelectric Properties of $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Ceramics. *Journal of Applied Physics* 105, 084105-1 - 084105-7.
- Tellier, J., Boullay, P., Manier, M., and Mercurio, D., 2004. A Comparative Study of the Aurivillius Phase Ferroelectrics $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ and $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. *Journal of Solid State Chemistry* 177, 1829-1837.
- Wei W.C.J, Huang, D.R., and Wang, D., 2016. (Bi,Sr) $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_{3-\delta}$ (M = Co, Ni and Mn) Cathode Materials with Mixed Electro-Ionic Conductivity. *Materials*.9, 922, 1-27.
- Yao, Y.Y., Song, C.H., Bao. P., Su, D., Lu, X.M., Zhu, J.S., and Wang, Y.N., 2004. Doping Effect on the Dielectric Property in Bismuth Titanate. *Journal of Applied Physics* 95(6), 3126-3130
- Zeng J., Li, Y., Wang, D., Yin, Q., 2015. Electrical, Properties of Neodymium Doped $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Ceramics. *Solid State Communications* 133, 553-557.
- Zulhadjri, Prijamboedi, B., Nugroho, A.A., Mufti, N., Fajar, A., Palstra, T.T.M., Ismunandar, 2011. Aurivillius Phases of $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Doped With Mn^{3+} Synthesized by Molten Salt Technique: Structure, Dielectric, and Magnetic Properties. *Journal of Solid State Chemistry* 184, 1318-1323.
- Zulhadjri, Pakpahan, E., Misfadhila, S., and Arief, S., 2015. Synthesis and Characterization of Four-layers Aurivillius Phases $\text{SrBi}_3\text{LaTi}_4\text{O}_{15}$ doped with Mn^{3+} . *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences* 6(1), 461-465.