

**SINTESIS DAN SIFAT DIELEKTRIK SENYAWA AURIVILLIUS LAPIS EMPAT
SrBi₄Ti₄O₁₅ YANG DIDOPING DENGAN Nd³⁺ DAN Mn⁴⁺**
(*SYNTHESIS AND DIELECTRIC PROPERTIES OF FOUR-LAYERED AURIVILLIUS
SrBi₄Ti₄O₁₅ DOPED Nd³⁺ AND Mn⁴⁺*)

Sestry Misfadhila, Evi Adhelina, Yetria Rilda, Syukri Arief, dan Zulhadjri*

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

*email : zulhadjri@fmipa.unand.ac.id

Received 29 October 2014, Accepted 11 February 2015, Published 01 September 2015

ABSTRAK

Sintesis senyawa Aurivillius berlapis empat yang didoping kation Nd³⁺ dan Mn⁴⁺, SrBi_{3,5}Nd_{0,5}Ti_{4-x}Mn_xO₁₅ ($x = 0; 0,5; 1$) telah dilakukan dengan metode lelehan garam menggunakan campuran Na₂SO₄/K₂SO₄ sebagai fluks. Produk hasil sintesis dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X (XRD) dan direfine dengan teknik *Le Bail*. Hasil analisis dari XRD menunjukkan bahwa senyawa Aurivillius lapis empat sudah terbentuk, namun masih terdapat puncak lain yang mengindikasikan adanya fasa tambahan yaitu fasa perovskit dan Bi_{7,68}Ti_{0,32}O_{12,16} untuk $x = 0$, serta fasa perovskit dan Sr₄Ti₃O₁₀ untuk $x = 0,5$ dan 1 . Dari hasil *refinement* diketahui bahwa senyawa Aurivillius yang terbentuk sesuai dengan simetri ortorombik dengan grup ruang *A2₁am*. Analisis dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) memperlihatkan morfologi sampel berupa lempengan yang merupakan ciri khas senyawa Aurivillius. Konstanta dielektriknya senyawa Aurivillius mengalami kenaikan dengan penambahan konsentrasi Mn⁴⁺.

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

ABSTRACT

Synthesis of four-layered Aurivillius compound doped with Nd³⁺ and Mn⁴⁺ cations, SrBi_{3,5}Nd_{0,5}Ti_{4-x}Mn_xO₁₅ ($x = 0; 0.5; 1$) was carried out using molten salt method with a mixture of Na₂SO₄/K₂SO₄ as a flux. The synthesized products were characterized using X-ray diffraction (XRD) and refined by *Le Bail* technique. The results of XRD analysis show that the four-layered Aurivillius compound formed, however there are additional peaks identified as perovskite and Bi_{7,68}Ti_{0,32}O_{12,16} phases for $x = 0$ and perovskite and Sr₄Ti₃O₁₀ phases for $x = 0.5$ and 1 . The results of refinement show that four-layered Aurivillius phase formed has orthorhombic symmetry with *A2₁am* space group. Scanning Electron Microscopy (SEM) shows the plate like morphology that are characteristic of Aurivillius compound. Dielectric constant of the samples show increasing value as increasing of Mn⁴⁺ concentration.

Keywords: Aurivillius phase, Dielectric, *Le Bail refinement*, Molten Salts,

PENDAHULUAN

Ferroelektrik oksida bismut berlapis atau yang dikenal dengan senyawa Aurivillius intensif dipelajari saat ini karena potensi aplikasinya dalam *Ferroelectric Random Access Memory* (FRAM) serta penggunaan sebagai sensor dan aktuator (Prakash *and* Garg, 2007). Senyawa Aurivillius terdiri dari lapisan bismut $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ dan lapisan perovskit $[\text{A}_m\text{B}_m\text{O}_{3(m+1)}]^{2-}$, dimana m menunjukkan jumlah lapisan perovskit (Rosyidah *and* Atiek, 2008; Moon *et al.*, 2002). Senyawa ini menarik untuk diteliti karena dilaporkan memiliki sifat ferroelektrik pada suhu tinggi T_c , seperti $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (675 °C), $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (570 °C), dan $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (310 °C) (Yoleva *et al.*, 2011; Fernandez *et al.*, 2002). Fleksibilitas lapisan perovskit yang dapat menggabungkan berbagai kation menjadi keistimewaan senyawa ini. Keberadaan kation d^0 dari lapisan perovskit seperti Ti^{4+} menyebabkan material mempunyai sifat ferroelektrik yang memiliki kemampuan untuk menahan sisa polarisasi elektrik. Penambahan ion Lantanida diketahui efektif untuk meningkatkan sifat feroelektrik senyawa Aurivillius (Santos *et al.*, 2009; Tomar *et al.*, 2004). Kation La^{3+} dan Nd^{3+} dilaporkan paling banyak digunakan untuk memodifikasi sifat material ini (Diao *et al.*, 2014; Zhiwei *et al.*, 2014). Penambahan logam transisi (d^n) seperti Mn^{3+} ke dalam lapisan perovskit pada senyawa Aurivillius juga diketahui membawa sifat magnetic (Zulhadjri *et al.*, 2011^a). Tantangan utama dalam sintesis oksida Aurivillius saat ini adalah bagaimana menggabungkan kation d^0 dan d^n dalam satu fasa sehingga dihasilkan material yang bersifat magneto elektrik. Penambahan kation yang bersifat feroelektrik dan magnetik pada senyawa Aurivillius lapis empat belum banyak dilaporkan.

Sintesis senyawa Aurivillius yang terdiri dari kation d^0 dan d^n dalam satu fasa dengan reaksi padatan tidak mudah terjadi. Penggunaan prekursor yang memiliki jari-jari dan valensi yang berbeda dapat menyebabkan terbentuknya fasa sekunder. Penggunaan metode reaksi padatan juga membutuhkan suhu sintesis yang tinggi dalam waktu yang relatif lama karena difusi ion terjadi lebih lama. Selain itu, penggunaan Bi_2O_3 mudah hilang saat pemanasan serta kereaktifan antara Ti^{4+} , Mn^{4+} dan Nd^{3+} dalam keadaan padat tidak sama. Hal ini dapat menyebabkan perubahan komposisi sehingga menyebabkan ketidakmurnian. Untuk itu diperlukan kondisi sintesis yang memungkinkan difusi ion terjadi lebih cepat. Dalam beberapa tahun terakhir, metode nonkonvensional seperti metode lelehan garam dilaporkan berhasil digunakan untuk mensintesis fasa Aurivillius dengan kehomogenan campuran prekursor yang tinggi. Zulhadjri *et al.* (2011^a dan 2011^b) juga telah melaporkan keberhasilannya mensintesis

senyawa magnetoelektrik fasa tunggal $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_{4+x}\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$ dan $\text{Pb}_{2-x}\text{Bi}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{18}$ menggunakan $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ sebagai fluks.

Pada penelitian ini dilakukan sintesis senyawa Aurivillius lapis empat yang mengandung kation magnetik (Mn^{4+}) dan feroelektrik (Ti^{4+}), $\text{SrBi}_{3,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$ dengan komposisi $x = 0; 0,5; 1$ menggunakan metode lelehan garam. Struktur senyawa yang terbentuk dianalisa dengan difraksi sinar-X, dan morfologi dengan SEM. Sifat fisika yang diamati difokuskan pada sifat dielektriknya.

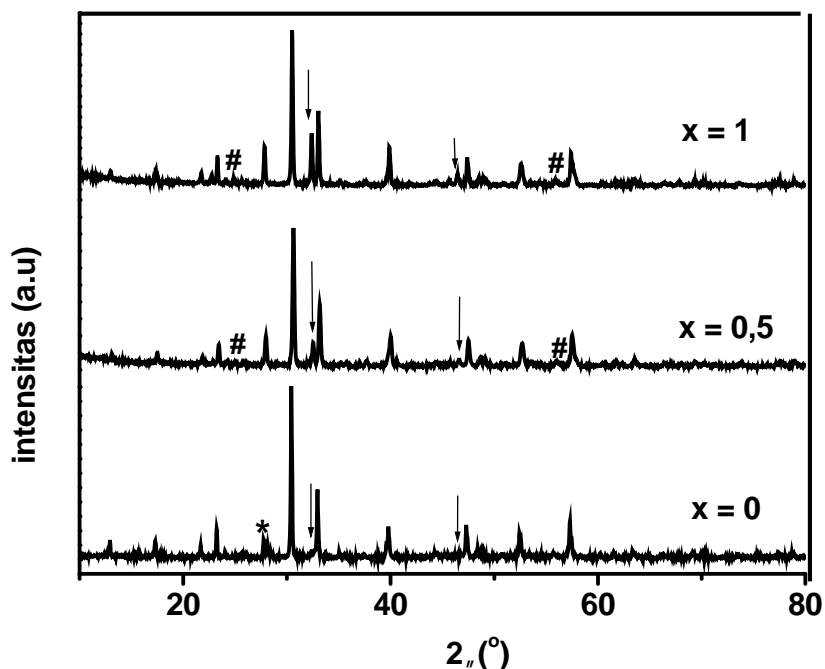
METODE PENELITIAN

Bahan dasar yang terdiri dari SrCO_3 , Bi_2O_3 , Nd_2O_3 , TiO_2 , MnO_2 (Aldrich 99,9%) ditimbang secara stoikiometri, kemudian dicampurkan dan digerus dalam agate mortar. Campuran bahan dasar selanjutnya digerus kembali dengan penambahan campuran garam Na_2SO_4 dan K_2SO_4 (perbandingan mol 1:1). Perbandingan mol antara prekursor dengan campuran garam yang digunakan adalah 1 : 7. Prekursor ditempatkan dalam krus alumina dan dipanaskan pada suhu 500 °C dan 750 °C masing-masingnya selama 10 jam, serta 850 °C dan 950 °C masing-masingnya selama 5 jam. Penggerusan dilakukan setiap selesai pemanasan. Setelah pemanasan suhu 950 °C sampel digerus dan dicuci beberapa kali dengan akuades panas untuk membuang garamnya. Produk yang diperoleh dipanaskan pada suhu 110 °C selama 24 jam. Sampel yang dihasilkan dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X (tipe Simadzu XRD 7000 dengan sumber Cu-K) dan dilakukan *refinement* menggunakan program *Rietica* dengan teknik *Le Bail*. Morfologi permukaan dianalisis dengan SEM (tipe JEOL JSM-6510LA). Untuk pengukuran konstanta dielektrik, produk yang dihasilkan dibuat dalam bentuk pelet dan dipanaskan pada suhu 800 °C selama 12 jam hingga membentuk keramik. Pelet yang telah berbentuk keramik selanjutnya dilapis dengan pasta perak sebagai elektroda. Sifat dielektrik diukur menggunakan LCR meter (tipe Hioki 3532-50) dengan tegangan 1 V pada frekuensi 100 Hz hingga 1 MHz pada suhu kamar.

PEMBAHASAN

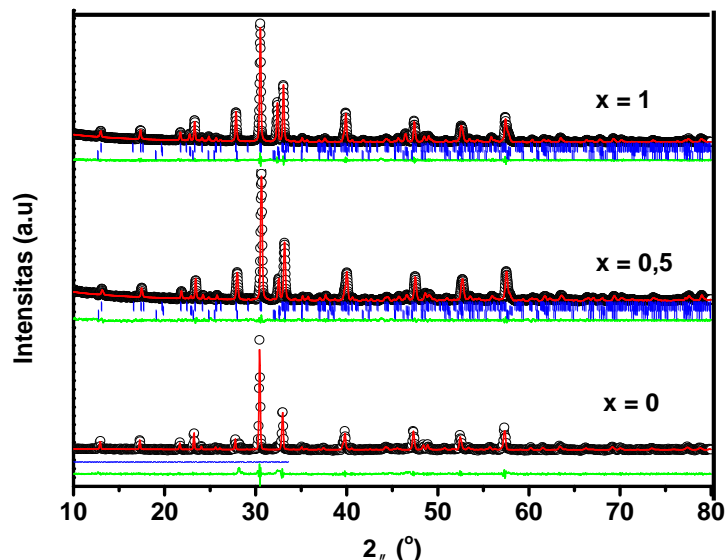
Pola difraksi sinar-X senyawa Aurivillius $\text{SrBi}_{3,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$ ditunjukkan pada Gambar 1. Difraktogram menunjukkan bahwa fasa Aurivillius lapis empat yang terbentuk memiliki struktur yang sama dengan $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (ICSD #51863). Selain puncak spesifik dari

senyawa Aurivillius lapis empat, muncul puncak tambahan yang diasumsikan merupakan fasa sekunder yaitu fasa perovskit (\downarrow) dan fasa $\text{Bi}_{7,68}\text{Ti}_{0,32}\text{O}_{12,16}$ (*) untuk $x = 0$, serta fasa perovskit (\downarrow) dan fasa $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (#) untuk $x = 0,5$ dan 1.



Gambar 1. Pola difraksi sinar-X senyawa $\text{SrBi}_{3,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0; 0,5; 1$) yang mengandung fasa perovskit (\downarrow), fasa $\text{Bi}_{7,68}\text{Ti}_{0,32}\text{O}_{12,16}$ (*) dan fasa $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (#)

Refinement dengan teknik *Le Bail* menunjukkan senyawa Aurivillius memiliki struktur ortorombik dengan grup ruang $A2_1am$. *Refinement* dilakukan menggunakan tiga fasa, yaitu fasa Aurivillius fasa perovskit dan fasa $\text{Bi}_{7,68}\text{Ti}_{0,32}\text{O}_{12,16}$ untuk $x = 0$, serta fasa Aurivillius lapis empat, fasa perovskit dan fasa $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ untuk $x = 0,5$ dan 1, seperti yang ditampilkan pada Gambar 2. Standar Aurivillius lapis empat $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ menggunakan data $a = 5,4507\text{\AA}$; $b = 5,4376\text{\AA}$; $c = 40,9841\text{\AA}$; $Z = 4$ yang bersimetri ortorombik dan group ruang $A2_1am$. Data standar untuk SrTiO_3 digunakan data dengan $a = 5,507\text{\AA}$; $b = 5,507\text{\AA}$; dan $c = 7,796\text{\AA}$; $Z = 1$ yang berstruktur tetragonal dengan grup ruang $I4/mcm$ (ICSD #56718), sedangkan standar $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (ICSD #34630) digunakan data dengan $a = b = 3,9\text{\AA}$ dan $c = 28,1\text{\AA}$; $Z = 2$ dengan grup ruang $I4/mmm$. Standar $\text{Bi}_{7,68}\text{Ti}_{0,32}\text{O}_{12,16}$ digunakan data dengan $a = 7.7069\text{\AA}$; $b = 7.7069\text{\AA}$; dan $c = 5.6735\text{\AA}$ yang berstruktur tetragonal dan grup ruang $P42/nmcs$ (ICSD #83641). Dari Gambar 2 dapat dilihat bahwa profil senyawa Aurivillius cocok dengan struktur acuan yang digunakan.



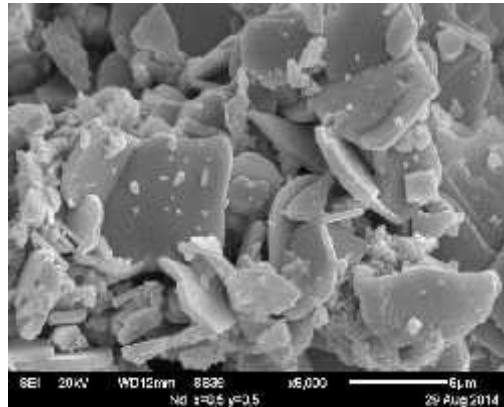
Gambar 2. Plot *Le Bail* senyawa $\text{SrBi}_{3,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0, 0,5, \text{ dan } 1$)

Parameter sel senyawa $\text{SrBi}_{3,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$ ditunjukkan pada Tabel 1. Volume unit sel meningkat untuk $x = 0,5$ dan menurun dengan penambahan konsentrasi Mn^{4+} yang lebih besar. Sifat ortorombik oksida Aurivillius dapat dijelaskan melalui nilai $b-a$. Peningkatan nilai $b-a$ mengindikasikan peningkatan keortorombikan sampel (Zulhadjri *et al.*, 2011^a). Dari data dapat dilihat bahwa sifat ortorombik senyawa Aurivillius yang didoping dengan Mn^{4+} sebesar 0,5 mol lebih besar dibandingkan tanpa doping. Namun penambahan jumlah Mn^{4+} sebesar 1 mol menyebabkan penurunan sifat ortorombik senyawa Aurivillius.

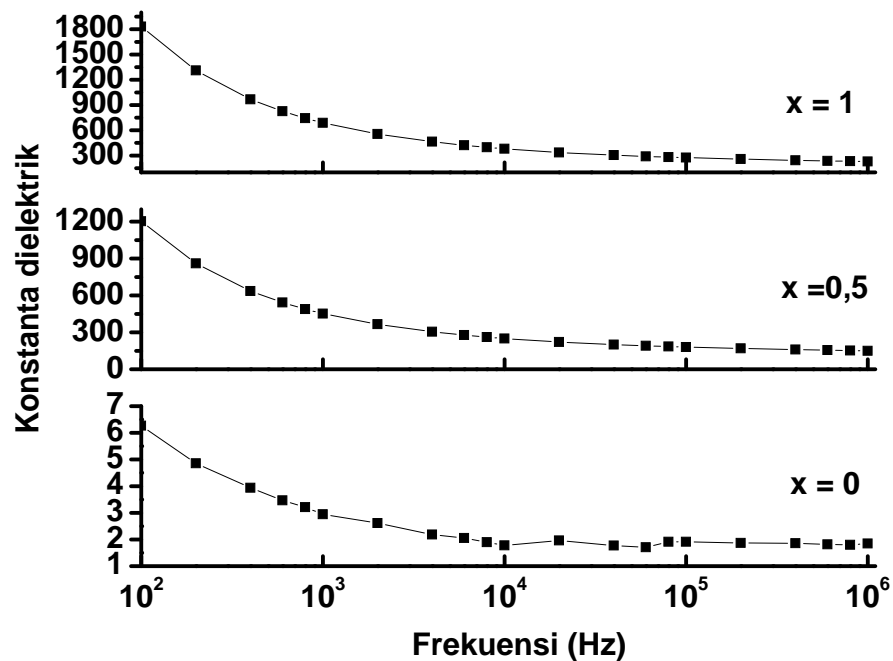
Tabel 1. Parameter sel satuan hasil *refinement* dengan teknik *Le Bail* terhadap data difraksi sinar-X dari senyawa $\text{SrBi}_{3,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$; ($x = 0; 0,5; 1$)

Parameter	$\text{SrBi}_{3,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$		
	$x = 0$	$x = 0,5$	$x = 1$
Grup ruang	$A2_1am$	$A2_1am$	Grup ruang
a (Å)	5,4502(8)	5,4595(4)	a (Å)
b (Å)	5,4434(7)	5,4371(4)	b (Å)
c (Å)	41,041(6)	41,102(3)	c (Å)
V (Å ³)	1217,6	1220,1	V (Å ³)
$ b-a $ (Å)	0,007	0,0224	$ b-a $ (Å)
c/a	7,530	7,529	c/a
Z	4	4	Z
R_p (%)	3,44	6,623	R_p (%)
R_{wp} (%)	4,41	9,040	R_{wp} (%)

Morfologi permukaan dari produk Aurivillius lapis empat $\text{SrBi}_{3,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ti}_{3,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{15}$ ditunjukkan pada Gambar 3. Pada Gambar 3 dapat dilihat bahwa morfologinya berbentuk lempengan–lempengan yang merupakan ciri khas morfologi dari fasa Aurivillius (Zulhadjri *et al.*, 2011; Diao *et al.*, 2013).



Gambar 3. Morfologi sampel $\text{SrBi}_{3,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ti}_{3,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{15}$ ($x = 0,5$)



Gambar4. Konstanta dielektrik senyawa $\text{SrBi}_{3,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$; ($x = 0; 0,5; 1$) dengan variasi frekuensi pada suhu kamar

Konstanta dielektrik untuk senyawa $\text{SrBi}_{3,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$; ($x = 0; 0,5; 1$) pada variasi frekuensi ditunjukkan pada Gambar 4. Konstanta dielektrik untuk semua sampel menurun dengan peningkatan frekuensi. Pembentukan lapisan tipis antara elektroda dan

permukaan sampel diasumsikan menjadi penyebab dihasilkannya konstanta dielektrik pada frekuensi rendah (Zulhadjri *et al.*, 2011^a). Konstanta dielektrik sampel terlihat meningkat dengan peningkatan mol Mn^{4+} . Hal ini mengindikasikan bahwa keberadaan kation d^n juga mempengaruhi sifat feroelektrik yaitu meningkatkan konstanta dielektriknya.

KESIMPULAN

Senyawa Aurivillius lapis empat $SrBi_{3,5}Nd_{0,5}Ti_{4-x}Mn_xO_{15}$; ($x = 0; 0,5; 1$) telah disintesis menggunakan metode lelehan garam. Senyawa Aurivillius lapis empat yang terbentuk memiliki struktur ortorombik dengan grup ruang $A2_1am$ dengan fasa tambahan yaitu fasa perovskit dan fasa $Bi_{7,68}Ti_{0,32}O_{12,16}$ untuk $x = 0$, serta fasa perovskit dan fasa $Sr_4Ti_3O_{10}$ untuk $x = 0,5$ dan 1. Morfologi sampel adalah berbentuk lempengan yang merupakan ciri khas dari fasa Aurivillius. Pendopongan kation Mn^{4+} dalam sampel memberikan peningkatan terhadap konstanta dielektriknya.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada Heri Jodi, M.Eng staf Pusat Sains dan Teknologi Bahan Maju (PSTBM)-BATAN atas fasilitas penggunaan LCR meter dan SEM. Ucapan terima kasih juga disampaikan kepada Dirjen Dikti Kementerian Pendidikan dan Kebudayaan Republik Indonesia atas dana Penelitian Fundamental no kontrak 003/UN.16/PL/D-FD/I/2014.

DAFTAR PUSTAKA

- 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 $BaBi_4Ti_4O_{15}$ Ceramics, *Ceramics International*, vol. 39, pp. 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 $BaBi_{3,5}Nd_{0,5}Ti_4O_{15}$ Ceramics, *Ceramics International*, vol. 40, pp. 5765-5769.
- Fernandez, J.F., Cabalero, A.C., and Villegas, M., 2002, Relaxor Behavior of $Pb_xBi_4Ti_{3+x}O_{12+3x}$ ($x=2,3$) Aurivillius Ceramics, *Applied Physics Letter*, vol. 81, no. 25, pp. 4811-4813.
- Moon, S.Y., Choi K.S., Jung K.W., Lee H., and Jung D, 2002, Ferroelectric Properties of Substituted Aurivillius Phases $SrBi_2Nb_{2-x}Mn_xO_9$ ($M=Cr,Mo$), *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 23, no. 10, pp. 1463-1466.

- Prakash, P. and Garg, A, 2007, Novel Low-Temperature Synthesis of Ferroelectric Neodymium-doped Bismuth Titanate Nanoparticles, *Journal of the American Ceramic Society*, vol.9, no. 4, 90, pp. 1295-1298.
- Rosyidah, A. and Atiek, R.,2008, Synthesis and Ferroelectric Properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Aurivillius Phase, *Proceeding of the International Seminar on Chemistry*, Jatinangor-Bandung, pp.487-490.
- Santos, V.B., M'Peko,J.-C.,Mir,M., Mastelaro, V.R., and Hernandes, A.C., 2009, Microstructural, Structural and Electrical Properties of La^{3+} Modified $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ferroelectric Ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, pp. 751–756.
- Tomar, M.S., Melgarejo, R.E., Hidalgo, A., Singh,S.P., and Katiyar, R.S., 2004, Ferroelectric Behavior of Sol-gel Derived $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films, *Integrated Ferroelectrics*, vol.62, pp. 221-227.
- Yoleva, A., Djambazov, S., Ivanova, Y., and Kashchieva, E., 2011, Sol-Gel Synthesis of Titanate Phases from Aurivillius and Sillenite Type ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$), *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, vol. 46, no. 3, pp. 255-260.
- Zhiwei, L., Huang, Y., Liu, M., Wen, G., Ling, Y., Ranran, P., and Xiangyu, M., 2014, Ferroelectric and Ferromagnetic Properties of $\text{Bi}_{7-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{Ti}_3\text{O}_{21}$, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 600, pp. 168-171.
- Zulhadjri, Prijamboedi, B., Nugroho, A. A., Mufti, N., Fajar, A., Palstra, T.T.M., and Ismunandar, 2011^a, Aurivillius Phase 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*, vol. 184, pp.1318-1323.
- Zulhadjri, Prijamboedi, B., Nugroho, A. A., and Ismunandar, 2011^b, Five Layers Aurivillius Phases $\text{Pb}_{2-x}\text{Bi}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{18}$: Synthesis, Structure, Relaxor Ferroelectric and Magnetic Properties, *ITB Journal Science.*, vol. 43A, no. 2, pp. 139-150.