

**SENYAWA AURIVILLIUS  $Sr_{1-x}Bi_{3+x}NdTi_{4-x}Mn_xO_{15}$  : SINTESIS, STRUKTUR, DAN SIFAT DIELEKTRIK**  
**AURIVILLIUS PHASE  $Sr_{1-x}Bi_{3+x}NdTi_{4-x}Mn_xO_{15}$  : SYNTHESIS, STRUCTURE, AND DIELECTRIC PROPERTIES**

**Zulhadjri\*, Rahmat Putra Syawali, Rahmayeni, Sestry Misfadhila, dan Syukri Arief**

Laboratorium Kimia Material Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas, Padang  
Kampus Limau Manis Padang, 25163

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

**ABSTRACT**

*Synthesis of four layers Aurivillius phases with formula  $Sr_{1-x}Bi_{3+x}NdTi_{4-x}Mn_xO_{15}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) have been carried out by using molten salts method. The products were characterized by X-Ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The results of XRD analysis and refinement structure showed the forming of four layers of Aurivillius phase with orthorhombic structure and  $A2_1am$  space group for all samples. However the additional phase were also observed as perovskite and others. The morphology of the samples showed plate-type crystals as the characteristic of Aurivillius phase. Dielectric properties were measured by LCR-meter and the results showed the increasing of dielectric constant as  $Mn^{3+}$  content in the sample increase.*

*Keywords: Aurivillius phase, molten salts,  $A2_1am$  space group, dielectric properties*

**ABSTRAK**

*Sintesis fasa Aurivillius berlapis empat dengan formula  $Sr_{1-x}Bi_{3+x}NdTi_{4-x}Mn_xO_{15}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) telah dilakukan dengan menggunakan metode lelehan garam. Produk dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X dan SEM. Hasil analisis difraksi sinar-X dan dilanjutkan dengan refinement struktur dengan teknik Le Bail didapatkan hasil fasa Aurivillius berlapis empat dengan struktur ortorombik dan grup ruang  $A2_1am$  untuk semua sampel. Namun fasa tambahan juga diamati berupa fasa perovskit dan fasa lain. Morfologi permukaan dari sampel terlihat seperti kristal lempengan sebagai karakteristik dari fasa Aurivillius. Sifat dielektrik telah diukur dengan alat LCR-meter dan hasilnya memperlihatkan peningkatan nilai konstanta dielektrik dengan meningkatnya jumlah  $Mn^{3+}$  dalam sampel.*

*Katakunci: fasa Aurivillius, lelehan garam, grup ruang  $A2_1am$ , dielektrik*

**1. PENDAHULUAN**

Aurivillius adalah suatu kelompok senyawa oksida logam dengan rumus umum  $Bi_2A_{n-1}B_nO_{3n+3}$  yang terdiri dari struktur berlapis yang tersusun dari lapisan perovskit  $[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]^{2-}$  dan lapisan oksida bismut  $[Bi_2O_2]^{2+}$ . Kation A merupakan ion-ion yang bermuatan +1, +2 atau +3 yang mempunyai koordinasi dodekahedral dan berukuran besar dapat berupa logam alkali, alkali tanah atau tanah jarang (lantanida). Sedangkan kation B merupakan suatu unsur transisi dengan koordinasi oktahedral yang berukuran

lebih kecil dari kation  $A$  dan  $n$  merupakan bilangan bulat ( $1 \leq n \leq 8$ ) yang menunjukkan jumlah oktahedral pada lapisan perovskit [1].

Oksida logam yang berfasa Aurivillius ini telah banyak disintesis dan menjadi objek penelitian yang intensif dilakukan karena memiliki sifat yang menarik untuk dikembangkan lebih lanjut. Senyawa ini 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) [2],[3]. Fleksibilitas lapisan perovskit yang dapat ditempati oleh berbagai kation menjadi keunggulan dari senyawa ini. Keberadaan kation  $d^0$  pada lapisan perovskit seperti  $\text{Ti}^{4+}$  menyebabkan material mempunyai sifat ferroelektrik yang memiliki kemampuan untuk menahan sisa polarisasi elektrik. Pendopongan kation lantanida diketahui dapat meningkatkan sifat ferroelektrik senyawa Aurivillius [4],[5]. Kation  $\text{La}^{3+}$  dan  $\text{Nd}^{3+}$  adalah yang paling banyak dilaporkan untuk memodifikasi sifat material ini [6],[7]. Kemudian pendopongan logam transisi ( $d^n$ ) seperti  $\text{Mn}^{3+}$  ke dalam lapisan perovskit pada senyawa Aurivillius juga diketahui membawa sifat magnetik [8]. 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 magnetoelektrik. Penggabungan kation yang bersifat ferroelektrik dan magnetik pada senyawa Aurivillius lapis empat belum banyak dilaporkan.

Sintesis senyawa Aurivillius yang telah dilaporkan oleh [9] yaitu  $\text{Bi}_2\text{LnNbTiO}_9$  dimana  $\text{Ln} = \text{Nd-Gd}$  disintesis dengan metode *solid state*. Hasil karakterisasinya menunjukkan struktur kristal orthorombik dan grup ruang  $A2_1am$ . Senyawa  $\text{Bi}_3\text{NbTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_9$  membentuk fasa tunggal Aurivillius untuk  $x = 0.2$ . Sintesis senyawa Aurivillius lapis tiga  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  dengan pendopongan kation  $\text{Nd}^{3+}$  sudah pernah dilakukan oleh [10]. Pendopongan kation lantanida pada posisi  $A$  pada lapisan perovskit dapat memperbesar polarisasi ferroelektrik. Kemudian Zulhadjri, dkk. [8] telah mensintesis senyawa magnetoelektrik  $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_{4+x}\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$  dengan kation magnetiknya adalah  $\text{Mn}^{3+}$ . Banyaknya kation  $\text{Mn}^{3+}$  yang dapat membentuk fasa tunggal Aurivillius hanya hingga 0,6 mol. Beberapa senyawa Aurivillius yang mengandung kation magnetik dan ferroelektrik yang sudah dilaporkan adalah  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ ,  $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$ ,  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{15}$ , dan  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{MnO}_{12-6}$  [11],[12],[13],[14].

Eksplorasi yang dilakukan pada penelitian ini adalah mensintesis senyawa Aurivillius lapis empat  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  yang didoping dengan kation  $\text{Nd}^{3+}$  serta dengan kation  $\text{Mn}^{3+}$ . Pendopongan dengan kation  $\text{Nd}^{3+}$  dilakukan untuk melihat pengaruh penggantian kation  $\text{Bi}^{3+}$  yang berada pada posisi  $A$  terhadap perubahan struktur dan pendopongan kation  $\text{Mn}^{3+}$  yang bersifat magnetik untuk melihat efek penggantian kation  $\text{Ti}^{4+}$  yang berada pada posisi  $B$ . Kemudian efek pendopongan ini dipelajari juga terhadap perbedaan sifat dielektriknya.

## 2. METODE PENELITIAN

### 2.1 Sintesis

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Aldrich, 99,9%),  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (Aldrich, 99,9%),  $\text{SrCO}_3$  (Aldrich, 99,9%),  $\text{TiO}_2$  (Aldrich, 99,9%), dan  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (Aldrich, 99,999%). Semua prekursor ditimbang dengan perbandingan mol yang sesuai untuk  $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_{3+x}\text{NdTi}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$  yaitu  $x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, \text{ dan } 1$ , lalu digerus dalam agate mortar hingga homogen. Selanjutnya campuran garam  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (Merk) dan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Merk) dengan perbandingan mol 1:1 dicampurkan ke dalam campuran oksida yang telah digerus sebelumnya dengan jumlah mol produk target terhadap mol garam (fluks) adalah 1:7. Campuran reaktan ditempatkan dalam krus alumina dan dipanaskan dalam tungku pemanas pada suhu  $750\text{ }^\circ\text{C}$  selama 10 jam dan suhu  $850$  dan  $950\text{ }^\circ\text{C}$  masing-masing selama 5 jam. Setelah pemanasan  $950\text{ }^\circ\text{C}$  produk dicuci dengan air destilasi yang panas untuk menghilangkan fluksnya dan selanjutnya dipanaskan dalam oven pada suhu  $110\text{ }^\circ\text{C}$  selama 24 jam.

### 2.2 Karakterisasi

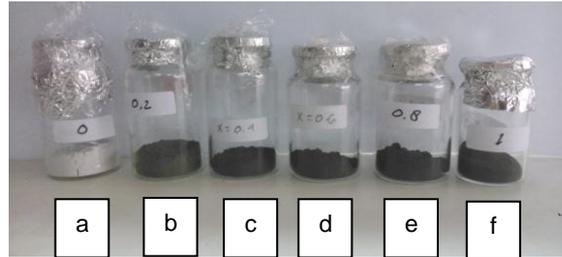
Karakterisasi produk telah dilakukan dengan alat difraksi sinar-X serbuk (Philips Analytical, PW1710 BASED diffractometer dengan radiasi  $\text{Cu K}\alpha$ ). Pola difraksi sinar-X direfine dengan teknik *Le Bail* menggunakan program Rietica. Morfologi permukaan dianalisis dengan SEM (tipe JEOL JSM-6510LA).

### 2.3 Pengukuran sifat dielektrik

Produk cetak dalam bentuk pelet dan dipanaskan pada suhu  $800\text{ }^\circ\text{C}$  selama 12 jam hingga membentuk keramik. Pelet yang telah berbentuk keramik selanjutnya dilapisi 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.

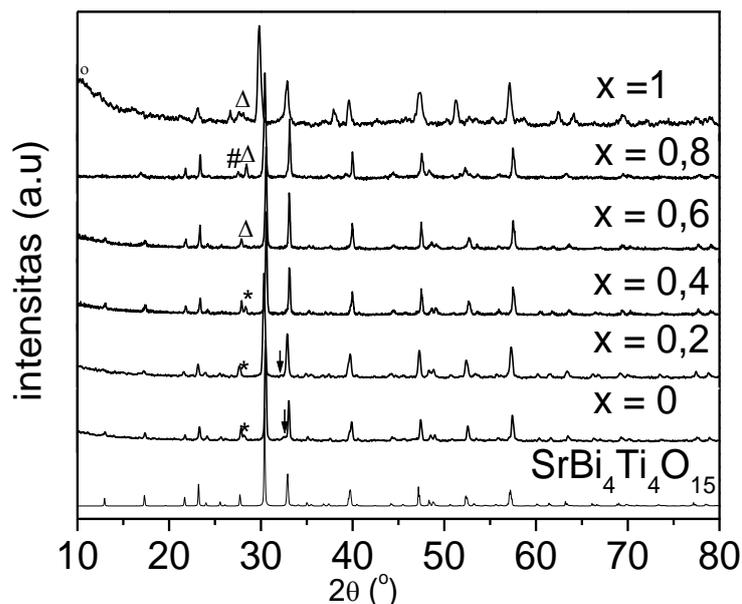
## 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Produk hasil sintesis  $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_{3+x}\text{NdTi}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$  dengan  $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$  dan 1 mol memiliki warna yang berbeda. Produk  $x = 0$ , serbuk menunjukkan warna putih, sedangkan produk  $x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$  dan 1 warna produk menjadi hitam dan kehitamannya bertambah dengan meningkatnya kadar Mn dalam sampel. Warna hitam yang semakin pekat merupakan karakteristik dari  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  yang berwarna hitam. Produk setelah pemanasan pada suhu  $950^\circ\text{C}$  selama 5 jam ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Produk senyawa Aurivillius  $Sr_{1-x}Bi_{3+x}NdTi_{4-x}Mn_xO_{15}$ ; a)  $x = 0$ ; b)  $x = 0,2$ ; c)  $x = 0,4$ ; d)  $x = 0,6$ ; e)  $x = 0,8$  dan f)  $x = 1$ ) setelah dikalsinasi pada suhu  $950^{\circ}C$  selama 5 jam.

Gambar 2 adalah pola difraksi sinar-X dari produk hasil sintesis senyawa  $Sr_{1-x}Bi_{3+x}NdTi_{4-x}Mn_xO_{15}$  menggunakan metode lelehan garam dengan  $x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$  dan 1. Pada Gambar 2 terlihat bahwa fasa Aurivillius berlapis empat sudah terbentuk untuk semua produk. Hal ini diketahui setelah membandingkan pola difraksi sinar-X produk hasil sintesis dengan pola difraksi sinar-X senyawa Aurivillius lapis empat  $SrBi_4Ti_4O_{15}$  [15] yang ditandai dengan munculnya puncak identik pada  $2\theta = 12,98^{\circ}, 17,34^{\circ}, 21,67^{\circ}, 23,3^{\circ}, 27,81^{\circ}, 30,35^{\circ}, 32,90^{\circ}, 39,77^{\circ}, 47,17^{\circ}, 52,44^{\circ}, 57,32^{\circ}$ , dengan sistem kristal ortorombik bergrup ruang  $A2_1am$ . Selain puncak spesifik dari senyawa Aurivillius lapis empat, ada beberapa puncak-puncak yang tidak menunjukkan senyawa Aurivillius lapis empat. Pada sampel  $x = 0$  dan  $x = 0,2$  ada fasa lain yang terbentuk yang diasumsikan sebagai puncak dari fasa  $Bi_{7,68}Ti_{0,32}O_{12,16}$  (ICSD #83641) yang ditandai dengan  $\downarrow$  yaitu pada  $2\theta = 28,15^{\circ}$  dan munculnya puncak lain pada nilai  $2\theta = 32,23^{\circ}$  (ICSD #94573) yang ditandai dengan  $*$  diasumsikan sebagai puncak fasa perovskit  $SrTiO_3$ . Pada sampel  $x = 0,4$  diasumsikan juga terbentuk fasa  $Bi_{7,68}Ti_{0,32}O_{12,16}$  yang ditandai dengan  $\downarrow$  pada  $2\theta = 28,51^{\circ}$ . Sampel  $x = 0,6$ , fasa Aurivillius lapis empat bercampur dengan fasa  $Bi_2Mn_4O_{10}$  (ICSD #26806) yang ditandai dengan  $\Delta$  pada  $2\theta = 28,36^{\circ}$ . Pada sampel  $x = 0,8$  sudah terbentuk fasa Aurivillius lapis empat yang bercampur dengan fasa lain pada  $2\theta = 27,44^{\circ}$  yang diasumsikan sebagai fasa perovskit  $SrMnO_3$  (ICSD #202615) yang ditandai dengan  $\#$  dan pada  $2\theta = 28,44^{\circ}$  diasumsikan fasa  $Bi_2Mn_4O_{10}$  (ICSD #26806) yang ditandai dengan  $\Delta$ , Sedangkan pada sampel  $x = 1$  selain sampel memperlihatkan fasa Aurivillius lapis empat yang bercampur dengan fasa  $Bi_2Mn_4O_{10}$  yang ditandai dengan  $\Delta$  dan Aurivillius lapis tiga yang ditandai dengan  $o$  terdapat puncak  $2\theta = 10,3^{\circ}$ .

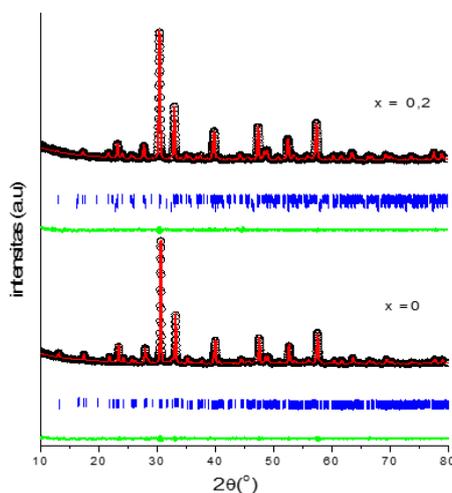


Gambar 2. Pola difraksi sinar-X serbuk senyawa  $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_{3+x}\text{NdTi}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$  dengan  $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$  dan  $1$  yang disintesis sampai suhu  $950^\circ\text{C}$ . Senyawa hasil sintesis terdapat fasa lain,  $\downarrow$  = fasa perovskit,  $*$  = fasa  $\text{Bi}_{7,68}\text{Ti}_{0,32}\text{O}_{12,16}$ ,  $o$  = Aurivillius lapis tiga,  $\Delta$  = fasa  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  dan  $\#$  = fasa  $\text{SrMnO}_3$ .

Hasil difraksi sinar-X pada Gambar 2 terlihat bahwa sampel  $x = 0$  dan  $0,2$  terbentuk fasa perovskit  $\text{SrTiO}_3$  selain fasa Aurivillius berlapis empat. Fasa perovskit  $\text{SrTiO}_3$  cenderung terbentuk oleh karena besarnya kadar kation  $\text{Sr}^{2+}$ . Hasil yang sama juga diperlihatkan oleh senyawa  $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_{3+x}\text{LaTi}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$  dengan fasa  $\text{SrTiO}_3$  muncul pada  $x \leq 0,4$  [16]. Sedangkan untuk sampel  $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_{3+x}\text{NdTi}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$  dengan kadar  $\text{Mn}^{3+}$  yang tinggi cenderung terbentuk fasa  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  selain fasa Aurivillius lapis empat. Fasa tunggal Aurivillius lapis empat untuk  $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_{3+x}\text{NdTi}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$  tidak dapat terbentuk untuk semua komposisi. Adanya kation  $\text{Nd}^{3+}$  yang memiliki elektron yang tidak berpasangan pada orbital  $f^3$  nya diperkirakan akan saling bertolakan dengan elektron yang tidak berpasangan pada orbital  $d^4$  dari kation  $\text{Mn}^{3+}$  sehingga cenderung terbentuk fasa lain selain fasa Aurivillius lapis empat.

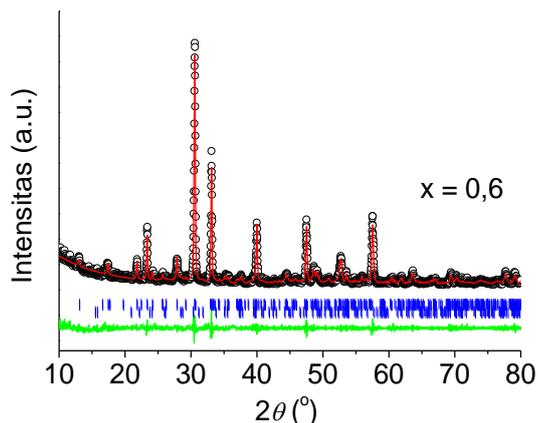
*Refinement* struktur dilakukan dengan teknik *Le Bail* menggunakan program Rietica guna mendapatkan sel satuan dari fasa Aurivillius lapis empat yang terbentuk. Gambar 3 adalah profil hasil *refinement* menggunakan tiga fasa untuk  $x = 0$  dan  $0,2$  yaitu fasa Aurivillius lapis empat, fasa  $\text{Bi}_{7,68}\text{Ti}_{0,32}\text{O}_{12,16}$  dan fasa perovskit  $\text{SrTiO}_3$ . Data standar Aurivillius lapis empat  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  yang digunakan adalah data yang dilaporkan oleh [15] dengan  $a = 5,4507\text{Å}$ ;  $b = 5,4376\text{Å}$ ;  $c = 40,9841\text{Å}$ ;  $Z = 4$  yang bersimetri ortorombik dan grup ruang  $A2_1am$ . Sedangkan  $\text{Bi}_{7,68}\text{Ti}_{0,32}\text{O}_{12,16}$  digunakan data dengan  $a = 7,7069\text{Å}$ ;  $b = 7,7069\text{Å}$ ; dan  $c = 5,6735\text{Å}$  yang berstruktur tetragonal dan grup ruang  $P4_2/nmcs$  yang dilaporkan oleh [17]. Untuk  $\text{SrTiO}_3$  digunakan data dengan  $a = 3,9034\text{Å}$ ;  $b = 3,9034\text{Å}$ ;

dan  $c = 3,9034 \text{ \AA}$  yang berstruktur kubus dengan group ruang  $Pm-3m$  yang dilaporkan oleh [18]. Hasil *refinement* struktur memperlihatkan bahwa semua sampel memiliki kesesuaian profil yang sangat baik antara model yang digunakan dengan data dari sampel



Gambar 3. Plot *LeBail* senyawa  $Sr_{1-x}Bi_{3+x}NdTi_{4-x}Mn_xO_{15}$  ( $x = 0$  dan  $0,2$ ) data sinar-X; (o = data percobaan, garis merah = hasil perhitungan, garis biru vertikal = posisi Bragg yang diharapkan untuk grup ruang  $A2_1am$ ,  $Pm-3m$  dan  $P4_2/nmcs$  dan garis hijau = selisih hasil perhitungan dengan data)

*Refinement* struktur untuk senyawa  $Sr_{1-x}Bi_{3+x}NdTi_{4-x}Mn_xO_{15}$  sampel  $x = 0,4$  dilakukan dengan teknik dua fasa 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  $A2_1am$  dan  $Bi_{7,68}Ti_{0,32}O_{12,16}$  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  $P4_2/nmcs$ . Sampel  $x = 0,6$ , *refinement* struktur dilakukan juga dengan dua fasa menggunakan data grup ruang  $A2_1am$  untuk Aurivillius lapis empat dan  $Bi_2Mn_4O_{10}$  digunakan data dengan  $a = 7,540 \text{ \AA}$ ;  $b = 8,534 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,766\text{\AA}$ ;  $Z = 2$  yang berstruktur ortorombik dan grup ruang  $Pbam$  yang dilaporkan oleh [19]. Profil hasil *refinement* untuk sampel  $x = 0,6$  diberikan pada Gambar 4. Sedangkan sampel  $x = 0,8$  dan  $1$  *refinement* struktur dilakukan dengan sistim tiga fasa sesuai dengan jumlah fasa yang disebutkan pada Gambar 2 di atas. Data hasil *refinement* untuk semua sampel khususnya untuk fasa Aurivillius lapis empat diberikan pada Tabel 1.

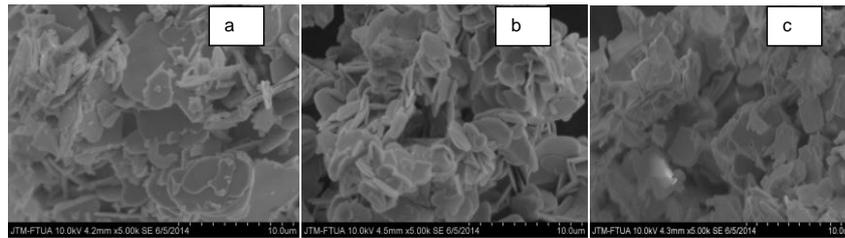


Gambar 4. Plot *LeBail* senyawa  $Sr_{1-x}Bi_{3+x}NdTi_{4-x}Mn_xO_{15}$  ( $x = 0,6$ ) data sinar-X; (o = data percobaan, garis merah = hasil perhitungan, garis biru vertikal = posisi Bragg yang diharapkan untuk grup ruang  $A2_1am$  dan  $Pbam$  serta garis hijau = selisih hasil perhitungan dengan data).

Tabel 1. Parameter sel satuan hasil *refinement* dengan teknik *Le Bail* terhadap data difraksi sinar-X dengan senyawa  $Sr_{1-x}Bi_{3+x}NdTi_{4-x}Mn_xO_{15}$ .

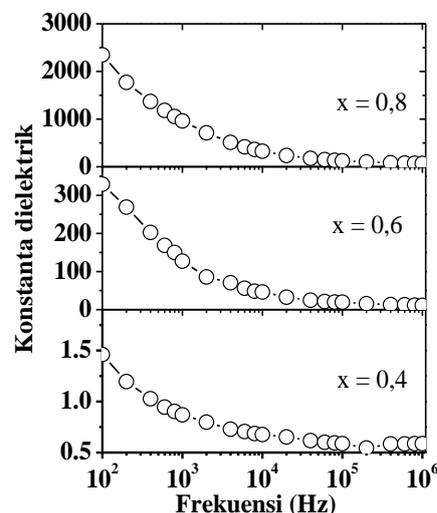
Parameter	$Sr_{1-x}Bi_{3+x}NdTi_{4-x}Mn_xO_{15}$					
	x=0	x=0,2	x=0,4	x=0,6	x=0,8	x=1
<b>Group ruang</b>	$A2_1am$	$A2_1am$	$A2_1am$	$A2_1am$	$A2_1am$	$A2_1am$
<b>a(Å)</b>	5,4456(2)	5,4406(6)	5,4448(4)	5,4541(4)	5,4766(8)	5,4595(4)
<b>b(Å)</b>	5,4367(2)	5,4281(5)	5,4369(3)	5,4357(3)	5,4337(7)	5,4395(4)
<b>c(Å)</b>	40,980(2)	40,959(4)	40,999(2)	40,998(2)	41,221(7)	41,067(3)
<b>V(Å<sup>3</sup>)</b>	1213,2	1209,6	1213,1	1215,4	1226,6	1220,03
<b> b-a(Å) </b>	0,0089	0,0125	0,0079	0,0184	0,0429	0,2
<b>c/a</b>	7,525	7,528	7,529	7,516	7,526	7,522
<b>Z</b>	4	4	4	4	4	4
<b>Rp(%)</b>	5,48	5,31	8,85	8,50	3,08	5,61
<b>Rwp(%)</b>	7,34	7,47	11,4	10,78	4,04	7,64

Morfologi permukaan dari produk Aurivillius lapis empat  $Sr_{1-x}Bi_{3+x}NdTi_{4-x}Mn_xO_{15}$  menggunakan metode lelehan garam hasilnya ditunjukkan pada Gambar 5 untuk sampel  $x = 0,4$   $0,6$  dan  $0,8$ . Pada Gambar 5 ini terlihat morfologinya berbentuk lempeng-lempengan dan ini merupakan ciri khas morfologi dari fasa Aurivillius.



Gambar 5. Morfologi Aurivillius  $Sr_{1-x}Bi_{3+x}NdTi_{4-x}Mn_xO_{15}$  dengan a)  $x = 0,4$  b)  $x = 0,6$ ; dan c)  $x = 0,8$

Pengukuran sifat dielektrik telah dilakukan untuk kelompok senyawa  $Sr_{1-x}Bi_{3+x}NdTi_{4-x}Mn_xO_{15}$  dengan  $x = 0,4, 0,6,$  dan  $0,8$  dan hasilnya dapat dilihat pada Gambar 6. Pengukuran dilakukan pada suhu kamar dengan variasi frekuensi. Secara keseluruhan konstanta dielektrik dari sampel terlihat meningkat dengan penurunan frekuensi dan menjadi konstan dan mendatar untuk frekuensi di atas 10 kHz. Peningkatan konstanta dielektrik pada frekuensi rendah (di bawah 10 kHz) sering diamati pada material feroelektrik. Hal ini disebabkan oleh faktor ekstrinsik berupa pembentukan lapisan tipis antara kontak (elektroda) dengan *bulk* (permukaan sampel) yang dikenal dengan istilah efek *Maxwell-Wagner* [8]. Pada Gambar 6 juga terlihat bahwa nilai konstanta dielektrik meningkat dengan meningkatnya jumlah  $Mn^{3+}$  dalam sampel. Hal ini menunjukkan konduktif sampel berkurang dengan bertambah banyaknya kadar  $Mn^{3+}$  dalam sampel. Namun secara keseluruhan nilai konstanta dielektrik sampel cukup kecil mengindikasikan sampel bersifat konduktif.



Gambar 6. Ketergantungan konstanta dielektrik terhadap frekuensi pada suhu kamar dari senyawa  $Sr_{1-x}Bi_{3+x}NdTi_{4-x}Mn_xO_{15}$  dengan  $x = 0,4, 0,6,$  dan  $0,8$ .

#### 4. KESIMPULAN

Senyawa Aurivillius lapis empat  $Sr_{1-x}Bi_{3+x}NdTi_{4-x}Mn_xO_{15}$  dengan  $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$  dan 1 telah disintesis dengan metode lelehan garam menggunakan campuran eutektik

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  dan  $\text{K}_2\text{SO}_4$  sebagai fluks. Fasa Aurivillius lapis empat  $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_{3+x}\text{NdTi}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$  sudah terbentuk yang bercampur dengan fasa lain yaitu lapisan perovskit  $\text{SrTiO}_3$  dan fasa  $\text{Bi}_{7,68}\text{Ti}_{0,32}\text{O}_{12,16}$  untuk sampel  $x = 0$  dan  $0,2$ ; kemudian fasa  $\text{Bi}_{7,68}\text{Ti}_{0,32}\text{O}_{12,16}$  pada  $x = 0,4$ ; fasa  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  untuk sampel  $x = 0,6$ ; lapisan perovskit  $\text{SrMnO}_3$  dan fasa  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  untuk sampel  $x = 0,8$ ; fasa lapis tiga dan fasa  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  untuk sampel  $x = 1$ . Struktur fasa Aurivillius lapis empat  $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_{3+x}\text{NdTi}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$  yang terbentuk bersimetri ortorombik dengan grup ruang  $A2_1am$ . Morfologi hasil sintesis berbentuk lempengan yang merupakan ciri khas dari fasa Aurivillius. Sifat dielektrik dari semua produk hasil sintesis umumnya memiliki nilai konstanta dielektrik yang rendah yang mengindikasikan sampel lebih konduktif.

## 5. UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Dirjen Dikti Kementerian Pendidikan dan Kebudayaan Republik Indonesia atas dana Penelitian Fundamental no kontrak 003/UN.16/PL/D-FD/I/2014.

## 6. PUSTAKA

- [1] Borg S, Svensson G, Bovin JO. Structure Study of  $\text{Bi}_{2,5}\text{Na}_{0,5}\text{Ta}_2\text{O}_9$  and  $\text{Bi}_{2,5}\text{Na}_{m-1,5}\text{Nb}_m\text{O}_{3m+3}$  ( $m=2-4$ ) by Neutron Powder Diffraction and Electron Microscopy. *J. Solid State Chem.* 2002, 167: 86-96.
- [2]. Yoleva A, Djambazov S, Ivanova Y, Kashchieva E. 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.* 2011; 46 (3): 255-260.
- [3]. Fernandez JF, Cabalero AC, Villegas M. Relaxor Behavior of  $\text{Pb}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$  ( $x=2,3$ ) Aurivillius Ceramics. *Applied Physics Letter.* 2002; 81(25): 4811-4813.
- [4]. Santos VB, M'Peko J-C, Mir M, Mastelaro VR, Hernandez AC. Microstructural, Structural and Electrical Properties of  $\text{La}^{3+}$  Modified  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Ferroelectric Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society.* 2009; 29: 751-756.
- [5]. Tomar MS, Melgarejo RE, Hidalgo A, Singh SP, Katiyar RS. Ferroelectric Behavior of Sol-gel Derived  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Thin Films. *Integrated Ferroelectrics.* 2004; 62: 221-227
- [6]. Diao CL, Zheng HW, Gu YZ, Zhang WF, Fang L. 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,* 2014; 40: 5765-5769.
- [7]. 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

- [8]. Zulhadjri, Prijamboedi B, Nugroho AA, Mufti N, Fajar A, Palstra TTM, Ismunandar. Aurivillius Phase of  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  doped with  $\text{Mn}^{3+}$  Synthesized by Molten Salt Technique: Structure, Dielectric and Magnetic Properties. *Journal of Solid State Chemistry*. 2011; 184: 1318-1323.
- [9]. Missyul AB, Zvereva I.A, Palstra TTM, Kurbakov AI. Double-layered Aurivillius-type ferroelectrics with magnetic moments. *Jurnal Material Research*. 2010; 45: 546-550.
- [10]. Chon U, Kim KB, Jang HM, Yi GC. Fatigue-free samarium-modified bismuth titanate ( $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) film capacitors having large spontaneous polarizations. *Appl. Phys. Lett*. 2001; 79(19): 3137-3139.
- [11]. Srinivas A, Suryanarayana SV, Kumar GS, Kumar MH, Magnetolectric Measurements on  $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$  and  $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ . *J. Phys. Condens Mater*. 1999; 11: 3335-3340.
- [12]. Digamber GP, Maggard PA. Synthesis of Textures  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  and  $\text{LaBi}_4\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  Ferroelectric Layered Aurivillius Phases by Molten-Salt Flux Methods. *Mater. Res. Bull*. 2006; 41: 1513-1519.
- [13]. Kumar S, Varma KBR. Relaxor Behavior of  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{15}$  Ceramics. *Solid State Commun*. 2008;147: 457-460.
- [14]. Yu WJ, Kim YI, Ha DH, Lee JH, Park YP, Seong S, Hur NH. A New Manganese Oxide with the Aurivillius Structure:  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{MnO}_{12-5}$ . *Solid State Commun*. 1999; 111: 705- 709.
- [15]. Hervoche CH, Snedden A, Riggs R, Susan H, Kilcoyne, Lightfoot PML. Structural behavior of the Four-layer Aurivillius-phase Ferroelectrics  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  and  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 2002; 164: 280-291.
- [16]. Zulhadjri, Pakpahan E, Misfadhila S, Arief S. Synthesis And Characterization of Four-Layers Aurivillius Phases  $\text{SrBi}_3\text{LaTi}_4\text{O}_{15}$  Doped With  $\text{Mn}^{3+}$ . *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. 2015; 6(1): 461-465.
- [17]. Ducke, Troemel J, Hohlwein M, Kizler PD. Yttrium and titanium bismuthates with structures related to beta- $(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ . *Acta Crystallographica C*. 1996, 39, 1983, 52, 1329-1331.
- [18]. Yamanaka T, Hirai N, Komatsu Y. Structure change of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  perovskite with composition and pressure. *American Mineralogist*. 2002; 87: 1183-1189.
- [19]. Niizeki N, Wachi M. The crystal structure of  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$  and  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*. 1987; 144, 1977; 127: 173-187.