

**SINTESIS SENYAWA AURIVILLIUS LAPIS-2 $ABi_2Ta_2O_9$ ($A = Ca, Sr,$
**DAN Pb) DAN LAPIS-3 $Sr_2Bi_2Ta_2TiO_{12}$ TERDOPING KATION La^{3+} DAN
 Mn^{3+} DENGAN TEKNIK HIDROTERMAL: ANALISIS STRUKTUR DAN
SIFAT DIELEKTRIK****

DISERTASI



ILONA BELLA

1530412013

Dosen Pembimbing I : Prof. Dr. Zulhadjri, M. Eng

Dosen Pembimbing II : Prof. Dr. Novesar Jamarun, M.S

Dosen Pembimbing III : Nandang Mufti, M.T, Ph.D

**PROGRAM STUDI S3 ILMU KIMIA
PASCASARJANA FAKULTAS MIPA
UNIVERSITAS ANDALAS**

PADANG

2022

Sintesis Senyawa Aurivillius Lapis-2 $ABi_2Ta_2O_9$ ($A = Ca, Sr, \text{ dan } Pb$) dan Lapis-3 $Sr_2Bi_2Ta_2TiO_{12}$ Terdoping Kation La^{3+} dan Mn^{3+} dengan Teknik Hidrotermal: Analisis Struktur dan Sifat Dielektrik

Ringkasan

Senyawa Aurivillius merupakan senyawa oksida logam berlapis yang terdiri dari struktur berlapis yang tersusun dari $[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]^{2-}$ disebut sebagai lapisan perovskit dan $[Bi_2O_2]^{2+}$ sebagai lapisan bismut yang tersusun di sepanjang sumbu c . Kation A pada lapisan perovskit berupa kation mono-, di-, atau trivalen dengan koordinasi dodekahedral dan kation B berupa logam transisi dengan koordinasi oktahedral. Untuk n merupakan bilangan bulat ($1 \leq n \leq 8$) yang menunjukkan jumlah oktahedral pada lapisan perovskitnya. Kation A dan kation B pada lapisan perovskit yang dapat disubstitusi dengan kation lain memungkinkan untuk menghasilkan senyawa Aurivillius bersifat multiferroik dengan kombinasi sifat feroelektrik dan feromagnetik.

Penelitian ini difokuskan untuk mempelajari pengaruh perbedaan kation A pada senyawa Aurivillius lapis-2 $ABi_2Ta_2O_9$ dengan $A = Ca, Sr, \text{ dan } Pb$. Selanjutnya mengeksplor senyawa baru Aurivillius lapis-3 $Sr_2Bi_2Ta_2TiO_{12}$ dengan sifat yang berbeda dan mempelajari pengaruh substitusi dengan kation A dan B terhadap perubahan struktur. Substitusi kation d^0 pada sisi- A diharapkan dapat meningkatkan sifat feroelektrik dan substitusi kation magnetik d^n (Mn^{3+}) pada sisi- B memberikan sifat magnetik pada senyawa tersebut. Oleh karena itu, senyawa $Sr_2Bi_2Ta_2TiO_{12}$ yang disubstitusi kation La^{3+} dan Mn^{3+} diharapkan menghasilkan senyawa Aurivillius dengan formula baru yang bersifat multiferroik. Formula senyawa yang disintesis dituliskan sebagai $Sr_{2-y}Bi_{2+y}Ta_2Ti_{1-y}Mn_yO_{12}$ ($y = 0, 0,1, 0,3, \text{ dan } 0,5$) dan $Sr_{2-y}Bi_{1,9+y}La_{0,1}Ta_2Ti_{1-y}Mn_yO_{12}$ ($y_{La0,1} = 0, 0,1, \text{ dan } 0,3$). Sintesis senyawa Aurivillius dilakukan dengan teknik hidrotermal menggunakan NaOH sebagai mineralizer. Struktur, morfologi, sifat feroelektrik, dan sifat optik dipelajari lebih lanjut pada penelitian ini.

Data difraksi sinar-X (XRD) dari senyawa $ABi_2Ta_2O_9$ ($A = Ca, Sr, \text{ dan } Pb$) menunjukkan bahwa senyawa Aurivillius lapis-2 berfasa tunggal berhasil didapatkan. Selanjutnya untuk sampel $Sr_{2-y}Bi_{2+y}Ta_2Ti_{1-y}Mn_yO_{12}$ ($y = 0, 0,1, 0,3, \text{ dan } 0,5$) dan $Sr_{2-y}Bi_{1,9+y}La_{0,1}Ta_2Ti_{1-y}Mn_yO_{12}$ ($y_{La0,1} = 0, 0,1, \text{ dan } 0,3$) masih ditemukan adanya fasa tambahan seiring dengan bertambahnya jumlah dopan.

Refinement struktur dengan teknik *Le Bail* terhadap data difraksi sinar-X menunjukkan sampel $ABi_2Ta_2O_9$ ($A = Ca, Sr, \text{ dan } Pb$) memiliki struktur kristal ortorombik dengan grup ruang $A2_1am$. Hasil *refinement* menunjukkan adanya perbedaan nilai ortorombisitas pada masing-masing sampel karena pengaruh perbedaan ukuran jari-jari kation sisi- A (Ca^{2+} 1,34 Å, Sr^{2+} 1,44 Å, dan Pb 1,49 Å). Nilai ortorombisitas saling berhubungan dengan distorsi struktur yang juga berkaitan dengan suhu transisi fasa nantinya, distorsi struktur paling tinggi adalah pada sampel $CaBi_2Ta_2O_9$ (CBT) karena ukuran jari-jari ionnya paling kecil dibanding $SrBi_2Ta_2O_9$ (SBT) dan $PbBi_2Ta_2O_9$ (PBT). Selanjutnya *refinement* sampel $Sr_{2-y}Bi_{2+y}Ta_2Ti_{1-y}Mn_yO_{12}$ ($y = 0, 0,1, 0,3, \text{ dan } 0,5$) menunjukkan untuk sampel $y = 0$ memiliki struktur kristal tetragonal ($I4/mmm$) dan $y = 0,5$ memiliki struktur kristal ortorombik ($B2cb$).

Analisis sampel $ABi_2Ta_2O_9$ ($A = Ca, Sr, \text{ dan } Pb$) dengan *Fourier Transform Infra-Red* (FTIR) menunjukkan adanya mode vibrasi $Ta-O_6$ asimetris pada kisaran bilangan gelombang $\sim 783 \text{ cm}^{-1}$ dan TaO_6 simetris pada $\sim 595 \text{ cm}^{-1}$. Sedangkan pada sampel $Sr_{2-y}Bi_{2+y}Ta_2Ti_{1-y}Mn_yO_{12}$ ($y = 0 \text{ dan } 0,5$) vibrasi $Ta-O_6$ berada pada kisaran bilangan gelombang $\sim 833 \text{ cm}^{-1}$.

Morfologi butiran dianalisis menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) menunjukkan semua sampel memiliki butiran berbentuk lempengan (*plate-like*) yang anisotropik. Kemudian untuk sampel $Sr_{2-y}Bi_{2+y}Ta_2Ti_{1-y}Mn_yO_{12}$ ($y = 0, 0,1, 0,3, \text{ dan } 0,5$), ukuran butiran rata-rata menurun dengan bertambahnya Mn^{3+} . Peningkatan ukuran butiran ini dapat dikaitkan dengan peningkatan komposisi Bi^{3+} yang berperan dalam menstimulasi pertumbuhan butiran.

Selanjutnya analisis sifat optik pada sampel $ABi_2Ta_2O_9$ ($A = Ca, Sr, \text{ dan } Pb$) menggunakan *Diffuse Reflectance Spectroscopy* Uv-Vis (DRS Uv-Vis), semua sampel menunjukkan adanya puncak serapan pada kisaran panjang gelombang $\sim 320 \text{ nm}$ dan nilai energi celah pita (E_g) masing-masingnya adalah $3,24 \text{ eV}$, $3,38 \text{ eV}$, dan $3,15 \text{ eV}$. Perbedaan nilai E_g berhubungan dengan jari-jari kation sisi-A dimana penurunan ukuran kation sisi-A menghasilkan E_g yang lebih tinggi.

Ketergantungan konstanta dielektrik (ϵ) dan dielektrik loss ($\tan \delta$) sampel terhadap suhu yang diukur pada frekuensi berbeda akan menunjukkan anomali puncak dielektrik yang mengindikasikan suhu transisi fasa feroelektrik menjadi paraelektrik (T_c). Puncak T_c ini menunjukkan adanya sifat feroelektrik. Suhu T_c dan nilai konstanta dielektrik menunjukkan kenaikan dengan semakin kecilnya ukuran jari-jari kation sisi-A pada sampel $ABi_2Ta_2O_9$ ($A = Ca, Sr, \text{ dan } Pb$), jari-jari ion paling kecil diantara ketiganya adalah CBT, suhu T_c berada dikisaran $>900 \text{ }^\circ\text{C}$, hal ini terjadi karena adanya distorsi struktur yang cukup tinggi akibat kecilnya ukuran jari-jari ion. Kurva histerisis feroelektrik pada suhu ruang belum mencapai keadaan saturasi untuk semua sampel, menunjukkan bahwa diperlukan medan listrik yang lebih tinggi untuk mensejajarkan semua domain. Selanjutnya untuk sampel $Sr_{2-y}Bi_{2+y}Ta_2Ti_{1-y}Mn_yO_{12}$ ($y = 0, 0,1, 0,3, \text{ dan } 0,5$), konstanta dielektrik mengalami peningkatan dengan meningkatnya komposisi y . Perubahan ini berkaitan dengan distorsi struktur, dimana struktur yang lebih terdistorsi menyebabkan T_c yang lebih tinggi. Puncak transisi fasa feroelektrik sampel $y = 0,5$ berada pada kisaran suhu $300-350 \text{ }^\circ\text{C}$, selain itu puncak dielektrik sampel diamati semakin melebar yang menunjukkan sifat relaksor. Kemudian sampel $Sr_{2-y}Bi_{1,9+y}La_{0,1}Ta_2Ti_{1-y}Mn_yO_{12}$ ($y_{La0,1} = 0, 0,1, \text{ dan } 0,3$) menunjukkan bahwa dengan substitusi kation Mn^{3+} menunjukkan terjadi peningkatan konstanta dielektrik. Semakin meningkatnya nilai y , komposisi Bi^{3+} yang meningkat memberikan efek distorsi pada oktahedral BO_6 karena adanya efek pasangan elektron bebas $6s^2$ pada kation Bi^{3+} .

Kata kunci: Fasa Aurivillius, hidrotermal, feroelektrik, *refinement Le Bail*, transisi feroelektrik

Synthesis of Aurivillius $ABi_2Ta_2O_9$ ($A = Ca, Sr, \text{ and } Pb$) and $Sr_2Bi_2Ta_2TiO_{12}$ Doped La^{3+} and Mn^{3+} with Hydrothermal Technique: Structure Analysis and Dielectric Properties

Summary

The Aurivillius compounds are layered metal oxide compounds consist of a perovskite layered structure $[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]^{2-}$ and $[Bi_2O_2]^{2+}$ as a bismuth layer arranged along the c axis. The A -site cation in the perovskite layer is mono-, di-, or trivalent cations with dodecahedral coordination and the B -site cation is in transition metals with octahedral coordination. For n is an integer ($1 \leq n \leq 8$) which indicates the number of octahedrons in the perovskite layer. The A and B -site cations in the perovskite layer can be substituted with other cations that possibly produce multiferroic Aurivillius compounds with a combination of ferroelectric and ferromagnetic properties.

This research was focused on studying the effect of different cation A on Aurivillius two layer $ABi_2Ta_2O_9$ with $A = Sr, Ca, \text{ and } Pb$. Next, explore the new Aurivillius three layer $Sr_2Bi_2Ta_2TiO_{12}$ with different properties and study the effect of substitution with cations A and B on structural changes. Substitution of d^0 cation on the A -site is expected to improve the ferroelectric properties and substitution of magnetic cation d^n (Mn^{3+}) on the B -site could give magnetic properties to the compound. Therefore, the $Sr_2Bi_2Ta_2TiO_{12}$ compound which is substituted with La^{3+} and Mn^{3+} cations is expected to produce Aurivillius compound with a new formula that is multiferroic. The formula of the synthesized compound is written as $Sr_{2-y}Bi_{2+y}Ta_2Ti_{1-y}Mn_yO_{12}$ ($y = 0, 0,1, 0,3, \text{ and } 0,5$) and $Sr_{2-y}Bi_{1,9+y}La_{0,1}Ta_2Ti_{1-y}Mn_yO_{12}$ ($y_{La0,1} = 0, 0,1, \text{ and } 0,3$). The synthesis of Aurivillius compound was carried out by hydrothermal method using NaOH as mineralizer. The structure, morphology, ferroelectric, and optical properties are investigated further in this research.

X-Ray Diffraction (XRD) data of $ABi_2Ta_2O_9$ compound ($A = Ca, Sr, \text{ and } Pb$) showed that the single-phase Aurivillius two-layer compound was successfully obtained. Furthermore, for the $Sr_{2-y}Bi_{2+y}Ta_2Ti_{1-y}Mn_yO_{12}$ ($y = 0, 0,1, 0,3, \text{ and } 0,5$) and $Sr_{2-y}Bi_{1,9+y}La_{0,1}Ta_2Ti_{1-y}Mn_yO_{12}$ ($y_{La0,1} = 0, 0,1, \text{ and } 0,3$) were still found that there was an additional phase along with the increase in the amount of dopants.

Refinement of the structure using the *Le Bail* technique on *X-ray diffraction* data shows that the $ABi_2Ta_2O_9$ sample ($A = Ca, Sr, \text{ and } Pb$) has an orthorhombic crystal structure with the space group $A2_1am$. Furthermore, the refinement results showed that there are differences in orthorhombicity values in each sample due to the effect of differences in the size of the A -site cation radii (Sr^{2+} 1,44 Å, Ca^{2+} 1,34 Å, and Pb 1,49 Å). The orthorhombicity values are related to the structural distortion which is also related to the phase transition temperature. The highest structural distortion is in the $CaBi_2Ta_2O_9$ (CBT) sample because the ionic radii is the smallest compared to $SrBi_2Ta_2O_9$ (SBT) and $PbBi_2Ta_2O_9$ (PBT). Furthermore, the refinement of the sample $Sr_{2-y}Bi_{2+y}Ta_2Ti_{1-y}Mn_yO_{12}$ ($y = 0, 0,1, 0,3, \text{ and } 0,5$) showed that the sample $y = 0$ had a tetragonal crystal structure ($I4/mmm$) and $y = 0,5$ had a orthorhombic crystal structure ($B2cb$).

Analysis of $ABi_2Ta_2O_9$ ($A = Ca, Sr, \text{ and } Pb$) samples with *Fourier Transform Infra-Red* (FTIR) showed the existence of asymmetric $Ta-O_6$ vibrational modes in the range of $\sim 783 \text{ cm}^{-1}$ and symmetrical TaO_6 at $\sim 595 \text{ cm}^{-1}$. Meanwhile, in the sample Sr_2-

$y\text{Bi}_{2+y}\text{Ta}_2\text{Ti}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{12}$ ($y = 0$ and $0,5$) the Ta-O_6 vibration is in the range of $\sim 833\text{ cm}^{-1}$ wave number.

The grain morphology analyzed using *Scanning Electron Microscopy* (SEM) showed that all samples had anisotropic plate-like grains. Then for the sample $\text{Sr}_{2-y}\text{Bi}_{2+y}\text{Ta}_2\text{Ti}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{12}$ ($y = 0, 0,1, 0,3, \text{ and } 0,5$), the average grain size decreased with increasing Mn^{3+} . This increase in grain size can be attributed to an increase in the composition of Bi^{3+} which plays a role in stimulating grain growth.

Further analysis of the optical properties of the $\text{ABi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ samples ($A = \text{Ca, Sr, and Pb}$) using *Diffuse Reflectance Spectroscopy* Uv-Vis (DRS Uv-Vis), all samples showed an absorption peak in the wavelength range of $\sim 320\text{ nm}$ and the band gap energy value (E_g) are $3,24\text{ eV}, 3,38\text{ eV}, \text{ and } 3,15\text{ eV}$, respectively. The difference in the E_g value is related to the A -site cation radii where decreasing the A -site cation size results in a higher E_g .

The dependence of the dielectric constant (ϵ) and dielectric loss ($\tan \delta$) of the sample on the temperature measured at different frequencies will show a dielectric peak anomaly which indicates the temperature of the ferroelectric to paraelectric phase transition (T_c). This T_c peak indicates the presence of ferroelectric properties. The temperature of T_c and the value of the dielectric constant showed an increase with the smaller size of the A -site cation radii in the $\text{ABi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ sample ($A = \text{Ca, Sr, and Pb}$), the smallest ion radii among the three was CBT, the temperature T_c was in the range $>900\text{ }^\circ\text{C}$, this occurs because of the high distortion of the structure due to the small size of the ionic radii. The ferroelectric hysteresis curve at room temperature has not yet reached the saturation state for all samples, indicating that a higher electric field is required to align all domains. Furthermore, for the sample $\text{Sr}_{2-y}\text{Bi}_{2+y}\text{Ta}_2\text{Ti}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{12}$ ($y = 0, 0,1, 0,3, \text{ and } 0,5$), the dielectric constant increased with increasing composition y . This change is related to structural distortion, where a more distorted structure causes a higher T_c . The peak of the ferroelectric phase transition of the sample $y = 0,5$ is in the temperature range of $300\text{-}350\text{ }^\circ\text{C}$, besides that, the dielectric peak of the sample is observed to be wider which indicates the relaxor properties. Then the sample $\text{Sr}_{2-y}\text{Bi}_{1,9+y}\text{La}_{0,1}\text{Ta}_2\text{Ti}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{12}$ ($y_{\text{La}0,1} = 0, 0,1, \text{ and } 0,3$) showed that with the substitution of cations Mn^{3+} showed an increase in the dielectric constant. As the value of y increases, the increasing composition of Bi^{3+} gives a distorting effect on the BO_6 octahedral due to the effect of $6s^2$ lone pairs on the Bi^{3+} cation.

Keywords: Aurivillius phase, hydrothermal, ferroelectric, *Le Bail* refinement, ferroelectric transition