

# BAB I. PENDAHULUAN

## 1.1 Latar Belakang

Pada beberapa tahun terakhir, minat terhadap pengembangan *Bismuth Layer-Structured Ferroelectrics* (BLSFs) semakin meningkat seiring dengan meningkatnya kebutuhan teknologi pada bidang industri elektronik<sup>1</sup>. Senyawa feroelektrik telah menarik perhatian karena senyawa ini memiliki banyak sifat fisika yang menarik, seperti piezoelektrik, piroelektrik, konstanta dielektrik, dan stabilitas yang tinggi sehingga senyawa feroelektrik dapat digunakan sebagai bahan penyimpanan informasi (data), transduser, modulator amplitudo, dan perangkat gelombang optik. Salah satu senyawa feroelektrik adalah senyawa berfasa Aurivillius<sup>2</sup>. Beberapa aplikasi lain dari senyawa yang bersifat feroelektrik ini adalah kapasitor, sel memori (RAM), penghasil listrik berbahan piezoelektrik, *optical display*, dan pada aplikasi alat elektronik lainnya<sup>3</sup>.

Senyawa berfasa Aurivillius atau bisa disebut *Bismuth Layer-Structured Ferroelectrics* (BLSFs) adalah perovskit berlapis dengan rumus umum  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+} (\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ , dimana  $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$  merupakan lapisan perovskit yang terletak diantara lapisan oksida bismuth  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ . Bilangan bulat  $n$  mewakili jumlah oktahedral  $\text{BO}_6$  di lapisan perovskit<sup>4</sup>. Pada lapisan perovskit, kation  $A$  dapat diisi oleh kation golongan alkali, alkali tanah, unsur tanah jarang ataupun campuran lainnya yang bervaleksi mono-, di-, serta trivalen yang berkoordinasi dodekahedral, sedangkan kation  $B$  adalah kation logam transisi yang memiliki koordinasi oktahedral serta ukuran jari jari yang lebih kecil dibanding kation  $A$ <sup>3</sup>.

Meningkatkan sifat kelistrikan dari senyawa berfasa Aurivillius dapat dilakukan dengan cara memodifikasi kation  $A$  atau  $B$  atau keduanya secara bersamaan yang dapat memanipulasi struktur dan sifat dari suatu senyawa berfasa Aurivillius. Doping pada kation  $A$  adalah cara untuk mendapatkan  $\text{BO}_6$  oktahedral lebih terdistorsi yang dapat meningkatkan sifat feroelektriknya. Hal ini telah dibuktikan dengan pendopongan  $\text{Ln}^{3+}$  ke situs  $\text{Bi}^{3+}$  yang akan menekan konsentrasi kekosongan oksigen serta kebocoran arus yang mengakibatkan meningkatnya sifat feroelektrik<sup>3</sup>. Pendopongan juga dapat menyebabkan kation terganggu yang mana dapat menimbulkan sifat relaksor dan berpotensi lebih besar untuk digunakan dalam perangkat elektronik<sup>5</sup>.

Perkembangan industri teknologi yang sangat pesat menuntut untuk mengeksplorasi lebih banyak lagi mengenai potensi dari senyawa Aurivillius. Beberapa tahun terakhir, aplikasi material untuk fotovoltaik telah menjadi salah satu fokus perhatian sebagai material yang lebih efisien, stabil, dan ramah lingkungan dalam teknologi sel surya. Senyawa Aurivillius dengan struktur berlapis dan sifat

feroelektrik yang khas menawarkan potensi untuk meningkatkan efisiensi penyerapan cahaya dan konversi energi melalui manipulasi struktur *bandgap* dan sifat elektroniknya. Selain itu, stabilitas termal dan kimia yang tinggi dari senyawa ini menjadikannya kandidat yang kuat untuk aplikasi fotovoltaik jangka panjang.

$\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  (PBNO) atau dikenal dengan nama *Lead bismuth niobate* merupakan senyawa Aurivillius lapis 2 yang memiliki konstanta dielektrik dan suhu Curie ( $T_c$ ) yang tinggi, yaitu  $557^\circ\text{C}$ . Sifat feroelektrik muncul disebabkan oleh pasangan elektron bebas  $6s^2$  yang berasosiasi dengan  $\text{Pb}^{2+}$  dan  $\text{Bi}^{3+}$  pada kation A yang menyebabkan pergeseran kation sehingga strukturnya menjadi terdistorsi. Namun, hal ini juga mengakibatkan polarisasi spontan ( $P_s$ ) menjadi relatif rendah dengan medan koersif yang besar sehingga menghambat pengaplikasian senyawa ini menjadi aplikasi di bidang piezoelektrik dan penyimpanan energi<sup>3</sup>.

Eksplorasi senyawa Aurivillius dilakukan dengan mensintesis senyawa Aurivillius lapis-2  $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  yang didoping dengan kation  $\text{Sn}^{2+}$  dengan formula  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  ( $x = 0,2, 0,4, 0,6, \text{ dan } 0,8$ ). Pendopingan merupakan metode yang efektif untuk meningkatkan karakteristik material dengan menggantikan sebagian atom dalam struktur kristalnya. Pada  $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ , substitusi sebagian  $\text{Pb}^{2+}$  dengan kation lain dapat mengubah parameter kisi, stabilitas fasa, dan sifat fungsional material. Doping dilakukan dengan kation  $\text{Sn}^{2+}$  untuk melihat pengaruh pergantian kation  $\text{Pb}^{2+}$  yang berada pada posisi A. Di samping itu, pendopingan ini dilakukan untuk menghilangkan kandungan Pb yang bersifat toksik dan menghasilkan senyawa Aurivillius bebas timbal yang lebih aman bagi lingkungan dan kesehatan manusia.

Penelitian tentang senyawa perovskit bebas timbal seperti  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  dan  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  telah menunjukkan bahwa doping  $\text{Sn}^{2+}$  dapat menghasilkan sifat optoelektronik yang menarik, koefisien absorpsi yang tinggi dan celah pita yang sesuai, sehingga menjanjikan untuk aplikasi sel surya<sup>32</sup>. Selain itu, resistivitas tinggi dan sifat feroelektrik yang ditingkatkan dari senyawa Aurivillius yang serupa seperti  $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  dapat meningkatkan kinerja piezoelektrik dan listrik pada suhu sintering yang lebih rendah<sup>1</sup>. Sementara, substitusi  $\text{Sn}^{2+}$  sebelumnya telah dilaporkan dapat menyebabkan migrasi ion, peningkatan stabilitas perangkat dan juga dapat meningkatkan kinerja dalam sel surya pada perovskit<sup>2</sup>. Kation  $\text{Sn}^{2+}$  memiliki radius ioniknya yang tidak berbeda jauh dengan  $\text{Pb}^{2+}$  sehingga memungkinkan substitusi yang tidak merusak struktur kristal secara signifikan. Pendopingan dengan kation  $\text{Sn}^{2+}$  dilakukan untuk menghasilkan senyawa Aurivillius yang bersifat feroelektrik relaksor. Doping  $\text{Sn}^{2+}$  pada perovskit  $\text{BaTiO}_3$  dilaporkan juga dapat mengubah sifat dielektrik

dimana  $\text{Sn}^{2+}$  dapat mempengaruhi momen dipol lokal dan polarizabilitas. Peningkatan konsentrasi  $\text{Sn}^{2+}$  biasanya mengubah respons dielektrik dan dapat memperkenalkan relaksasi dielektrik baru. Oleh karena itu, mendoping  $\text{Sn}^{2+}$  ke dalam  $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  diharapkan dapat meningkatkan sifat optoelektroniknya menjadikannya kandidat yang layak untuk digunakan dalam perangkat fotovoltaik.

Salah satu teknik yang telah terbukti efektif dalam mensintesis senyawa Aurivillius adalah teknik lelehan garam. Pendekatan ini sering dipilih karena kemampuannya menghasilkan produk dengan tingkat kristalinitas yang tinggi, serta morfologi dan homogenitas butiran yang lebih baik yang berdampak pada sifat-sifat senyawa Aurivillius.

Dengan merujuk pada informasi yang telah disampaikan diatas, maka dilakukan penelitian ini untuk melihat efek  $\text{Sn}^{2+}$  pada senyawa Aurivillius  $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  dengan metode lelehan garam. Metode lelehan garam menggunakan campuran garam  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$  sebagai media reaksi. Metode teknik lelehan garam ini memiliki keunggulan dimana suhu sintesis yang rendah dan dapat menjaga pertumbuhan kristal yang lebih homogen. Suhu sintesis campuran yang dilakukan adalah  $750^\circ\text{C}$ ,  $850^\circ\text{C}$  dan  $950^\circ\text{C}$ . Penelitian ini dibatasi pada analisis struktur, morfologi, sifat dielektrik, dan sifat optik.

## 1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang maka perlu diteliti :

1. Apakah sintesis senyawa Aurivillius  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  ( $x = 0,2, 0,4, 0,6, \text{ dan } 0,8$ ) menggunakan teknik lelehan garam dapat membentuk fasa tunggal?
2. Bagaimana struktur kristal dari senyawa produk yang terbentuk?
3. Bagaimanakah sifat dielektrik dan sifat optik dari senyawa produk yang terbentuk akibat pendopongan  $\text{Sn}^{2+}$ ?

## 1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah :

1. Mensintesis senyawa Aurivillius  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  ( $x = 0,2, 0,4, 0,6, \text{ dan } 0,8$ ) menggunakan teknik lelehan garam.
2. Menganalisis struktur kristal dari senyawa produk yang terbentuk.
3. Mengukur sifat dielektrik dan nilai *band gap* senyawa Aurivillius  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  ( $x = 0,2, 0,4, 0,6, \text{ dan } 0,8$ )

#### 1.4 Manfaat Penelitian

Hasil penelitian diharapkan dapat menghasilkan senyawa feroelektrik relaksor dan diharapkan dapat memberikan kontribusi signifikan dalam pengembangan material keramik *lead-free* yang memiliki performa tinggi dan ramah lingkungan. Dengan memanfaatkan doping  $\text{Sn}^{2+}$  untuk menggantikan  $\text{Pb}^{2+}$  pada senyawa Aurivillius lapis-2  $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ , dan juga diharapkan dapat ditemukan material baru yang sesuai untuk aplikasi teknologi tinggi dan memenuhi standar lingkungan.

