

**SINTESIS SENYAWA AURIVILLIUS LAPIS-2 $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$
TERSUBSTITUSI KATION Ln^{3+} DAN Mn^{3+} DENGAN METODE
LELEHAN GARAM: STRUKTUR, SIFAT FEROELEKTRIK DAN
MAGNETIK**

DISERTASI



**PROGRAM STUDI S3 ILMU KIMIA
PASCASARJANA FAKULTAS MIPA
UNIVERSITAS ANDALAS
PADANG
2020**

**SINTESIS SENYAWA AURIVILLIUS LAPIS-2 $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$
TERSUBSTITUSI KATION Ln^{3+} DAN Mn^{3+} DENGAN METODE
LELEHAN GARAM: STRUKTUR, SIFAT FEROELEKTRIK DAN
MAGNETIK**

TIO PUTRA WENDARI

1530412008



**PROGRAM STUDI S3 ILMU KIMIA
PASCASARJANA FAKULTAS MIPA
UNIVERSITAS ANDALAS
PADANG
2020**

Sintesis Senyawa Aurivillius Lapis-2 $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Tersubstitusi Kation Ln^{3+} dan Mn^{3+} dengan Metode Lelehan Garam: Struktur, Sifat Feroelektrik dan Magnetik

Oleh: TIO PUTRA WENDARI (1530412008)

(Dibawah bimbingan: Dr. Zulhadjri, M.Eng; Prof. Dr. Syukri Arief, M.Eng dan Nandang Mufti, M.T, Ph.D)

Abstrak

Senyawa Aurivillius merupakan senyawa oksida berlapis yang memiliki struktur n lapisan perovskit $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ dan lapisan bismut $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ yang tersusun disepanjang 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. Fleksibilitas dari kation A dan kation B pada lapisan perovskit yang dapat disubstitusi dengan kation lain memungkinkan untuk menghasilkan senyawa Aurivillius bersifat multiferroik dengan penggabungan sifat feroelektrik dan feromagnetik.

Penelitian ini difokuskan untuk mendapatkan sifat multiferroik pada senyawa Aurivillius lapis-2 $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. Sifat feroelektrik dengan suhu *Curie* yang tinggi dari senyawa ini telah dipelajari secara luas berkaitan dengan efek pasangan elektron-elektron $6s^2$ dari kation Pb^{2+} dan Bi^{3+} . 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 ini. Oleh karena itu, senyawa $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ yang disubstitusi kation Ln^{3+} dan Mn^{3+} diharapkan menghasilkan senyawa Aurivillius dengan formula baru yang bersifat multiferroik. Formula senyawa yang disintesis dituliskan sebagai $\text{Pb}_{1-2y}\text{Bi}_{2-x+2y}\text{Ln}_x\text{Nb}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_9$ (Ln : La^{3+} , Nd^{3+}) dengan komposisi $x = 0; 0,5; 1; 1,5$ dan $y = 0; 0,1; 0,3; 0,5$. Sintesis senyawa Aurivillius dilakukan dengan metode lelehan garam menggunakan campuran garam sulfat $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$. Struktur, morfologi, sifat feroelektrik, dan sifat magnetik dipelajari lebih lanjut pada penelitian ini.

Data difraksi sinar-X dari senyawa $\text{PbBi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0; 0,5; 1; 1,5$) menunjukkan bahwa senyawa Aurivillius lapis-2 berfasa tunggal berhasil didapatkan pada sampel $x_{\text{La}} = 0; 0,5; 1$ dan $x_{\text{Nd}} = 0,5$, sedangkan untuk sampel lainnya mengandung fasa pengotor. Senyawa berfasa tunggal $\text{PbBi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ selanjutnya dilakukan substitusi kation Mn^{3+} untuk formula $\text{Pb}_{1-2y}\text{Bi}_{1,5+2y}\text{La}_{0,5}\text{Nb}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_9$, $\text{Pb}_{1-2y}\text{Bi}_{1,5+2y}\text{La}\text{Nb}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_9$, dan $\text{Pb}_{1-2y}\text{Bi}_{1,5+2y}\text{Nd}_{0,5}\text{Nb}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_9$ ($y = 0; 0,1; 0,3; 0,5$). Hasil analisis difraksi sinar-X menunjukkan bahwa senyawa berfasa tunggal berhasil didapatkan pada sampel $y_{\text{La}0,5} = 0; 0,1; 0,3$, $y_{\text{La}1} = 0; 0,3; 0,5$, dan $y_{\text{Nd}0,5} = 0; 0,1; 0,3$.

Morfologi butiran dianalisis menggunakan *Scanning Electron Microscopy* menunjukkan semua sampel berfasa tunggal memiliki butiran berbentuk lempengan (*plate-like*) yang anisotropik. Ukuran butiran rata-rata menurun dengan bertambahnya x (Ln^{3+}), dan mengalami peningkatan dengan bertambahnya y (Mn^{3+}). Peningkatan ukuran butiran ini dapat dikaitkan dengan peningkatan komposisi Bi^{3+} yang berperan dalam menstimulasi pertumbuhan butiran.

Analisis struktur menggunakan spektroskopi Raman menunjukkan mode vibrasi yang khas dari senyawa Aurivillius lapis-2. Mode vibrasi mengindikasikan

bahwa keseluruhan kation La^{3+} menempati sisi-A pada lapisan perovskit, kation Pb^{2+} menempati lapisan bismut dan kation Mn^{3+} menempati sisi-B pada lapisan perovskit. Pergeseran mode vibrasi pada 220 cm^{-1} juga mengindikasikan terjadinya penurunan distorsi struktur dengan meningkatnya x dan struktur menjadi lebih terdistorsi dengan bertambahnya komposisi y .

Refinement struktur dengan teknik *Rietveld* terhadap data difraksi neutron menunjukkan sampel berfasa tunggal memiliki struktur kristal ortorombik dengan grup ruang $A2_1am$, kecuali pada sampel $x_{\text{La}} = 1$ yang menunjukkan perubahan grup ruang menjadi $Amam$. Hasil *refinement* mengkonfirmasi distribusi kation Pb^{2+} dan Bi^{3+} pada lapisan bismut dan perovskit, kation Ln^{3+} menempati sisi-A dan kation Mn^{3+} menempati sisi-B pada lapisan perovskit, seperti yang ditunjukkan pada analisis Raman. Distorsi struktur diamati mengalami penurunan dengan bertambahnya komposisi x yang diamati dengan penurunan kemiringan sudut oktahedral BO_6 . Untuk sampel tersubstitusi kation Mn^{3+} , distorsi struktur meningkat dengan bertambahnya komposisi y . Distorsi struktur ini berkaitan erat dengan efek elektron tidak berpasangan d_{s^2} pada kation Bi^{3+} dan Pb^{2+} .

Ketergantungan konstanta dielektrik (ϵ) dan dielektrik *loss* ($\tan \delta$) terhadap suhu dari sampel berfasa tunggal yang diukur pada frekuensi berbeda 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 penurunan dengan meningkatnya x . Untuk sampel tersubstitusi kation Mn^{3+} , suhu T_c dan konstanta dielektrik mengalami peningkatan dengan peningkatan komposisi y . Perubahan ini berkaitan dengan distorsi struktur, dimana struktur yang lebih terdistorsi menyebabkan T_c yang lebih tinggi. Selain itu, puncak dielektrik sampel diamati semakin melebar dan berubah tergantung pada frekuensi dengan meningkatnya nilai x dan y yang menunjukkan sifat relaksor. 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. Sifat feroelektrik ini diyakini berasal distorsi struktur oktahedral BO_6 akibat pergeseran atom berdasarkan simetri $A2_1am$ yang dimiliki.

Analisis sifat magnetik dilakukan pada senyawa tersubstitusi kation Mn^{3+} . Nilai suseptibilitas magnetik (χ) diamati meningkat dengan bertambahnya y (Mn^{3+}) akibat pengaruh elektron tidak berpasangan. Senyawa berfasa tunggal $\text{Pb}_{1-2y}\text{Bi}_{1,5+2y}\text{La}_{0,5}\text{Nb}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_9$ dan $\text{Pb}_{1-2y}\text{Bi}_{1+2y}\text{La}\text{Nb}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_9$ menunjukkan adanya interaksi feromagnetik, yang dikonfirmasi dengan nilai *Curie-Weiss* (θ_{CW}) positif. Senyawa $\text{Pb}_{1-2y}\text{Bi}_{1,5+2y}\text{Nd}_{0,5}\text{Nb}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_9$ menunjukkan interaksi antiferomagnetik. Nilai momen efektif yang dihitung (μ_{eff}) menunjukkan adanya campuran kation Mn^{3+} dan Mn^{4+} pada semua sampel. Campuran valensi ini memungkinkan terjadinya interaksi *double-exchange* jarak pendek yang menghasilkan sifat feromagnetik lemah. Kurva histerisis magnetik didapatkan tidak jenuh dengan pemberian medan magnetik eksternal hingga 5 T. Sifat feromagnetik yang lemah juga dibuktikan oleh loop histerisis yang sempit dan adanya nilai magnetisasi sisa (M_r). Dengan demikian, senyawa Aurivillius berfasa tunggal yang disintesis bersifat multiferroik yang ditunjukkan dengan adanya gabungan sifat feroelektrik dan feromagnetik sekaligus dalam satu fasa.

Keywords: Fasa Aurivillius, Multiferroik, Lelehan Garam, Feroelektrik, Ortorombik

Synthesis of the double-layer Aurivillius compound Ln^{3+} and Mn^{3+} substituted $PbBi_2Nb_2O_9$ using molten salt method: Structure, Ferroelectric and Magnetic properties

by: TIO PUTRA WENDARI (1530412008)

(Supervised by: Dr. Zulhadjri, M.Eng; Prof. Dr. Syukri Arief, M.Eng and Nandang Mufti, M.T, Ph.D)

Abstract

Aurivillius compounds are layered oxide compounds consist of n - perovskite-like $(A_{n-1}B_nO_{3n+1})^{2-}$ layers dan bismuth $(Bi_2O_2)^{2+}$ layers, stacked along the c -axis. The A -site cation in the perovskite-like layers is mono-, di- or trivalent cation with dodecahedral coordination and B -site cation is the transition metal with octahedral coordination. The flexibility of A - and B - cation to be substituted with other cations makes it possible to produce multiferroic Aurivillius compounds in the form of a combination of ferroelectric and ferromagnetic properties.

This research was focused on obtaining multiferroic properties of the double-layer Aurivillius $PbBi_2Nb_2O_9$. The ferroelectric properties with high Curie temperature of this compound have been extensively studied concerning the effects of the $6s^2$ electron pair of both Pb^{2+} and Bi^{3+} cations. The substitution of d^0 cation (Ln^{3+}) on the A -site is expected to improve the ferroelectric properties. The substitution of d^n magnetic cation (Mn^{3+}) on the B -site could give rise to magnetic properties in this compound. Therefore, the synthesis of $PbBi_2Nb_2O_9$ substituted by a combination of both Ln^{3+} and Mn^{3+} is expected to obtain the novel double-layer Aurivillius compounds, which have the multiferroic properties. The formula is written as $Pb_{1-2y}Bi_{2-x+2y}Ln_xNb_{2-y}Mn_yO_9$, where (Ln : La^{3+} , Nd^{3+}) for $x = 0, 0.5, 1, 1.5$ and $y = 0, 0.1, 0.3, 0.5$. Synthesis of Aurivillius compounds was carried out by the molten salt method using the mixture of sulfate salt K_2SO_4/Na_2SO_4 . The crystal structure, morphology, ferroelectric and magnetic properties are investigated in this work.

X-ray diffraction data confirmed of the $PbBi_{2-x}Ln_xNb_2O_9$ compound ($x = 0; 0.5; 1; 1.5$) showed that the single-layer Aurivillius compound was successfully obtained in the sample $x_{La} = 0, 0.5, 1$ and $x_{Nd} = 0.5$, while the other samples contain impurities. The single-phase compound of $PbBi_{2-x}Ln_xNb_2O_9$ is then substituted for the Mn^{3+} cation for the formula $Pb_{1-2y}Bi_{1.5+2y}La_{0.5}Nb_{2-y}Mn_yO_9$, $Pb_{1-2y}Bi_{1+2y}LaNb_{2-y}Mn_yO_9$, dan $Pb_{1-2y}Bi_{1.5+2y}Nd_{0.5}Nb_{2-y}Mn_yO_9$ ($y = 0, 0.1, 0.3, 0.5$). The XRD data confirmed the single-phase compound was successfully obtained in samples $y_{La05} = 0, 0.1, 0.3$, $y_{La1} = 0, 0.3, 0.5$, and $y_{Nd05} = 0, 0.1, 0.3$.

The grain morphology of single-phase samples probed by Scanning Electron Microscopy showed anisotropic plate-like grains. The grain decreases in size with increasing x (Ln^{3+}), and then increases with increasing y (Mn^{3+}). This increase in grain size can be attributed to the increase in Bi^{3+} content, which can stimulate the grain growth. EDX analysis showed a decrease and increase in the composition of each element following the changes of nominal formula.

Structural analysis using Raman spectroscopy exhibits the vibrational modes typical of the double-layer Aurivillius compound. Vibrational mode indicates that La^{3+} cations prefer to occupy the A -site of the perovskite layer, the Pb^{2+} cation

occupies the bismuth layer and the Mn^{3+} cation occupies the *B*-site of the perovskite layer. The vibrational mode shift also indicates a decrease in structural distortion with increasing *x* composition and experiences the structure becoming more distorted with increasing *y* composition.

Structural refinement by the Rietveld refinement technique on neutron diffraction data shows that single-phase samples have an orthorhombic crystal structures with $A2_1am$ space groups, except for $x_{La} = 1$ sample exhibit a transformation in the space groups to $Amam$. The results of the refinement confirmed the distribution of cations in bismuth and perovskite layers as explained in the Raman analysis. Structural distortion was described as the difference of bond length and bond angle in BO_6 octahedra can further distort the structure. The distortion decreases with increasing *x*, which was observed with a decrease in the tilting angle of the BO_6 octahedra. For the samples with Mn substitution, the structural distortion increase with increasing *y*. The structural distortion observed in this compound is attributed to the effects of lone pairs electron $6s^2$ in the Bi^{3+} and Pb^{2+} cations.

The temperature dependence of the dielectric constant (ϵ) and dielectric loss ($\tan \delta$) of single-phase samples measured at different frequencies exhibit an anomalous dielectric peak corresponding to the phase transition temperature of the ferroelectric to paraelectric (T_c). The T_c peak indicates the onset of ferroelectric order in the samples. The dielectric peaks show a decrease in both T_c and magnitude of dielectric constant with increasing *x*. The samples with Mn^{3+} substitution, both T_c and magnitude increase with increasing *y* content. This change in dielectric properties is consistent with the structural distortion, a more distorted structure causes a higher T_c . Furthermore, the dielectric peak of samples exhibits a broader peak and more depending on the frequency with increasing *x* and *y* content, which confirms a pronounced relaxor-ferroelectric characteristic. The room temperature ferroelectric hysteresis loop is unsaturated for all samples, indicating that higher electric fields are needed to align all the domains. The ferroelectric property of samples is believed to originate from structural distortion of BO_6 octahedra due to the atomic displacement according to $A2_1am$ symmetry.

The investigation of magnetic properties was performed on the samples with Mn substitution. The magnetic susceptibility (χ) was observed to increase with increasing Mn^{3+} contents (*y*) due to the presence of unpaired electrons. The single-phase samples of $\text{Pb}_{1-2y}\text{Bi}_{1.5+2y}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_9$, $\text{Pb}_{1-2y}\text{Bi}_{1+2y}\text{La}\text{Nb}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_9$ exhibit the ferromagnetic interaction confirmed with a positive *Curie-Weiss* value (θ_{CW}). The samples of $\text{Pb}_{1-2y}\text{Bi}_{1.5+2y}\text{Nd}_{0.5}\text{Nb}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_9$ exhibit antiferromagnetic interactions. The calculated effective moment value (μ_{eff}) indicates the mixture of Mn^{3+} and Mn^{4+} cations in all samples. This mixed valence of $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ allows the short-range double-exchange interactions, giving rise to weak ferromagnetic behavior. The magnetization of all samples is unsaturated in the field up to 5 T. the weak ferromagnetic properties are also evidenced by the narrow hysteresis loop and remnant magnetization (M_r) value. Thus, the single-phase Aurivillius compounds have multiferroic properties as exhibit the coexisting of ferroelectric and ferromagnetic properties.

Keywords: Aurivillius phase, multiferroic, molten salt method, ferroelectric, orthorhombic structure