

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Perkembangan industri saat ini banyak difokuskan pada pengembangan material cerdas yang pemanfaatannya luas pada bidang industri, khususnya industri yang berhubungan dengan teknologi. Berbagai penelitian gencar dilakukan dalam pengembangan material cerdas yang digunakan dalam memproduksi bahan elektronik. Salah satu yang berpotensi adalah material feroelektrik yang didefinisikan sebagai material yang mempunyai sifat polarisasi spontan yang dapat dibalik arahnya dengan cara membalikkan arah medan listrik luar yang diberikan pada material tersebut. Beberapa aplikasi yang menerapkan sifat feroelektrik ini adalah kapasitor, sel memori (RAM), penghasil listrik berbahan piezoelektrik, *optical display*, dan pada aplikasi alat elektronik lainnya (Park *et al.*, 1999; Zhang and Yu, 2011; Adamczyk *et al.*, 2016; Whatmore, 2017).

Senyawa Aurivillius merupakan salah satu jenis oksida logam yang telah diteliti secara luas karena potensi aplikasi yang dimilikinya terkait sifat feroelektrik. Senyawa Aurivillius pertama kali dilaporkan oleh Bengt Aurivillius pada tahun 1949 untuk senyawa  $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  dan  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (Aurivillius, 1949a, 1949b). Senyawa Aurivillius memiliki struktur berlapis yang tersusun dari lapisan perovskit  $[\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1}]^{2-}$  dan lapisan bismut  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ . Kation *A* pada lapisan perovskit dapat ditempati oleh kation golongan alkali, alkali tanah, unsur tanah jarang ataupun campurannya, seperti  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ln}^{3+}$ . Sedangkan kation *B* merupakan suatu unsur transisi dengan ukuran jari-jari yang lebih kecil dibandingkan kation *A* seperti  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{W}^{6+}$  atau  $\text{Mo}^{6+}$ . *m* menunjukkan jumlah struktur oktahedral pada lapisan perovskit yang menyatakan jumlah lapisan senyawa Aurivillius (Aurivillius, 1949a)

Penemuan sifat feroelektrik dari senyawa Aurivillius mendorong peneliti untuk mensintesis dan mempelajari sifat-sifat elektrik dari senyawa ini yang berpotensi diaplikasikan sebagai bahan maju (Subbarao, 1962). Sifat natural feroelektrik senyawa Aurivillius erat dikaitkan dengan faktor lapisan dan struktur dari senyawa ini. Mekanisme feroelektrik pada senyawa berstruktur perovskit dihasilkan dari pergeseran posisi kation *B* dari pusat simetri (*off-centering*) yang

menyebabkan struktur yang tidak simetri (Zhou, Kennedy and Elcombe, 2006). Fenomena distorsi struktur ini menyebabkan terbentuknya momen dipol dari muatan. Lapisan bismut yang bersifat insulator juga berperan dalam menghambat konduktivitas listrik, menyebabkan senyawa Aurivillius memiliki sifat dielektrik alami (Du *et al.*, 2008). Oleh karena itu, penelitian mengenai hubungan struktur dan sifat feroelektrik pada senyawa berbasis fasa Aurivillius telah banyak dilakukan.

Eksplorasi senyawa Aurivillius sangat menarik untuk dilakukan dikarenakan fleksibilitas strukturnya yang memiliki beberapa lapisan dan dapat tersusun atas bervariasi kation pada sisi-A dan B. Jumlah lapisan pada senyawa Aurivillius dilaporkan mengakibatkan perbedaan sifat feroelektrik dari senyawa ini. Hasil percobaan menunjukkan suhu transisi fasa ( $T_c$ ) senyawa Aurivillius dengan jumlah lapisan sedikit cenderung memiliki suhu transisi yang lebih tinggi (Suárez, Reaney and Lee, 2001). Penurunan  $T_c$  cenderung diamati dengan penambahan jumlah lapis senyawa yaitu 890 °C, 675 °C, 570 °C, dan 310 °C untuk masing-masing senyawa Aurivillius lapis-2 Bi<sub>3</sub>NbTiO<sub>9</sub>, lapis-3 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, lapis-4 PbBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> dan lapis-5 Pb<sub>2</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>18</sub> (Ismunandar *et al.*, 2004; Kennedy *et al.*, 2008; Roy *et al.*, 2011; Yuan *et al.*, 2019). Suhu transisi ini sangat penting dalam material feroelektrik, dimana suhu ini menunjukkan adanya perubahan sifat feroelektrik menjadi paraelektrik, sehingga kemampuan polarisasinya menurun (Whatmore, 2017).

Perubahan nilai  $T_c$  dikaitkan erat dengan perbedaan derajat distorsi struktur, dimana struktur yang lebih terdistorsi menunjukkan suhu  $T_c$  yang tinggi. Distorsi struktur diketahui lebih dipengaruhi oleh kation A pada lapisan perovskit, dimana jari-jari kation A yang memiliki jari-jari lebih kecil menunjukkan kecenderungan peningkatan nilai  $T_c$  akibat struktur yang lebih terdistorsi (Suárez *et al.*, 2001). Disamping itu, efek dari pasangan elektron bebas  $6s^2$  seperti pada kation Pb<sup>2+</sup> dan Bi<sup>3+</sup> pada sisi-A dalam lapisan perovskit dilaporkan dapat menyebabkan pergeseran kation menghasilkan struktur yang terdistorsi (Ismunandar *et al.*, 1998). Senyawa Aurivillius lapis-2 ABi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (A = Ba, Sr, dan Pb) menunjukkan perbedaan suhu  $T_c$  masing-masing pada 210 °C, 420 °C dan 560 °C. Suhu  $T_c$  yang lebih tinggi dengan kation A adalah Pb<sup>2+</sup> dikarenakan kation ini memiliki jari-jari yang lebih kecil

dibandingkan  $\text{Sr}^{2+}$  dan  $\text{Ba}^{2+}$  dan akibat adanya efek elektron bebas  $6s^2$  yang menyebabkan struktur lebih terdistorsi.

Disamping itu, keberagaman jenis kation A dengan jari-jari berbeda penyusun struktur menyebabkan terjadinya distorsi akibat efek ketidakcocokan ukuran (*size mismatch*) antara lapisan bismut dan lapisan perovskit (Newnham *et al.*, 1990). Ketidakteraturan posisi kation A yang menyusun lapisan perovskit dan lapisan bismut juga telah dilaporkan pada fasa Aurivillius, dimana ketidakcocokan ukuran kedua lapisan menghasilkan distorsi struktur. Ketidakteraturan posisi ini telah dipelajari menggunakan analisis difraksi neutron dan *synchrotron* yang dapat terjadi pada kation seperti  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . Kation  $\text{Pb}^{2+}$  dilaporkan dapat menempati sisi-A pada lapisan perovskit dan bismut dengan persentase yang terbesar sekitar 50%, dikarenakan kesamaan struktur elektronik dari elektron bebas  $6s^2$  dengan kation  $\text{Bi}^{3+}$  (Blake *et al.*, 1997; Ismunandar *et al.*, 1998). Ketidakteraturan posisi ini juga memungkinkan sifat relaksor feroelektrik yaitu menunjukkan relaksasi suhu transisi fasa terhadap perubahan frekuensi. Sifat relaksor ini dinilai menguntungkan dikarenakan tidak terjadinya perubahan langsung dari sifat feroelektrik menjadi paraelektrik pada suhu transisi (Whatmore, 2017).

Substitusi kation pada sisi-A juga telah banyak dilakukan dengan kation golongan lantanida ( $\text{Ln}^{3+}$ ). Substitusi kation lantanida pada senyawa Aurivillius lapis-2  $\text{Bi}_2\text{LnNbTiO}_9$  ( $\text{Ln}=\text{Nd}-\text{Gd}$ ) menyebabkan peningkatan kemiringan ekuatorial struktur oktahedral  $\text{BO}_6$  dengan pengurangan jari-jari ion lantanida menghasilkan struktur yang lebih polar (Missyul *et al.*, 2010). Selain itu, substitusi kation  $\text{Ln}^{3+}$  terhadap kation  $\text{Bi}^{3+}$  meningkatkan sifat dielektrik dan menurunkan konduktivitas senyawa yang disebabkan terbentuknya kekosongan oksigen karena penguapan ion  $\text{Bi}^{3+}$  (Chakrabarti and Bera, 2010; Diao *et al.*, 2016; Nayak *et al.*, 2016) Diyakini bahwa pengurangan pembentukan kekosongan oksigen dengan substitusi kation  $\text{Ln}^{3+}$  pada  $\text{Bi}^{3+}$  dikarenakan kestabilan ikatan  $\text{Ln}-\text{O}$  lebih tinggi dibandingkan  $\text{Bi}-\text{O}$  (Roy *et al.*, 2011; Afqir *et al.*, 2018).

Selain peningkatan sifat alami feroelektrik senyawa Aurivillius, fokus penelitian mengenai sifat ini telah mencapai pada pengembangan sifat multiferroik. Sifat multiferroik menunjukkan adanya gabungan dua atau lebih sifat ferroik seperti

feroelektrik, feromagnetik, feroelastik dalam satu fasa Aurivillius. Pada senyawa Aurivillius sifat multiferoik ini umumnya berupa gabungan sifat feroelektrik dan magnetik. Sifat multiferoik ini diketahui lebih menguntungkan dalam aplikasi perangkat elektronik salah satunya dalam aplikasi sel memori RAM.

Substitusi kation transisi magnetik  $d^n$  ( $n \neq 0$ ) terhadap kation  $d^0$  ( $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ) pada sisi- $B$  memungkinkan untuk mendapatkan sifat magnetik. Beberapa kation magnetik golongan transisi yang umum digunakan seperti  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , dan  $\text{Ni}^{3+}$ , dikarenakan adanya elektron tidak berpasangan pada orbital  $d$  (Mufti *et al.*, 2010; Bai *et al.*, 2016; Zhao *et al.*, 2018). Lebih jauh, substitusi kation magnetik  $d^n$  juga memungkinkan dalam peningkatan sifat feroelektrik dikarenakan efek perbedaan jari-jari ion pada kation  $B$  dapat menyebabkan pergeseran posisi kation  $B$  dari pusat simetri dan distorsi struktur oktahedral  $\text{BO}_6$ . Fenomena kemunculan sifat magnetik sekaligus peningkatan dielektrik dengan adanya substitusi kation  $d^n$  ditunjukkan pada senyawa Aurivillius  $\text{Bi}_{3,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_2\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{12}$  (Rehman *et al.*, 2016),  $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_{4+x}\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$  (Zulhadjri *et al.*, 2011),  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{15}$  (Tang *et al.*, 2015). Sifat magnetik pada senyawa Aurivillius dilaporkan juga muncul dengan substitusi kation lantanida yang memiliki elektron tidak berpasangan pada orbital  $f$  (Koval *et al.*, 2018).

Sejumlah metode untuk mensintesis senyawa Aurivillius telah banyak dilaporkan. Metode konvensional reaksi kimia padatan (*solid state*) merupakan teknik yang paling banyak digunakan dikarenakan prosesnya sederhana dan cenderung mendapatkan produk dengan kemurnian dan kristalinitas. Namun, untuk mensintesis senyawa Aurivillius bersifat multiferoik dengan menggabungkan kation  $d^0$  dan  $d^n$ , penggunaan metode *solid state* dinilai sulit membentuk fasa tunggal Aurivillius, dikarenakan perbedaan karakteristik orbital  $d$ , perbedaan jari-jari ion dan difusi ion yang lambat (Zulhadjri *et al.*, 2011). Selain itu penggunaan suhu sintesis yang tinggi dan waktu reaksi yang lama dilaporkan dapat menyebabkan penguapan kation  $\text{Bi}^{3+}$  (Khokhar *et al.*, 2015; Xiao *et al.*, 2015). Oleh karena itu, untuk mensintesis senyawa Aurivillius dengan kombinasi  $d^0$  dan  $d^n$ , metode sintesis dengan suhu sintesis lebih rendah dan waktu reaksi lebih cepat menguntungkan dalam sintesis ini (Tian *et al.*, 2015). Salah satu metode yang telah banyak berhasil dalam mensintesis senyawa multiferoik adalah metode lelehan

garam, dengan menggunakan fluks lelehan garam sebagai media reaksi (Porob and Maggard, 2006; García-Guaderrama *et al.*, 2014; Xiao *et al.*, 2015). Pada proses sintesis dilakukan penambahan garam pada prekursor oksida dan kemudian dilakukan pemanasan di atas titik leleh garam, sehingga membentuk fasa lelehan. Produk hasil sintesis juga menunjukkan kristalinitas, morfologi dan kehomogenan butiran yang lebih baik yang berpengaruh dalam sifat senyawa Aurivillius (Zhang *et al.*, 2009).

Eksplorasi senyawa Aurivillius lapis-2  $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  dengan substitusi kation lantanida terhadap kation  $\text{Bi}^{3+}$  pada sisi-A dan kation transisi magnetik terhadap kation  $\text{Nb}^{5+}$  pada sisi-B menarik dilakukan untuk mendapatkan senyawa Aurivillius bersifat multiferroik. Kation lantanida divariasikan berupa  $\text{La}^{3+}$  dan  $\text{Nd}^{3+}$  untuk mengamati pengaruh perbedaan ukuran jari-jari kation A terhadap struktur dan sifat feroelektrik senyawa ini. Pemilihan jenis kation magnetik berupa  $\text{Mn}^{3+}$  karena cenderung menunjukkan respons feromagnetik yang menguntungkan dalam bahan multiferroik. Formula senyawa Aurivillius lapis-2 yang disintesis yaitu  $\text{Pb}_{1-2y}\text{Bi}_{2-x+2y}\text{Ln}_x\text{Nb}_{2-y}\text{Mn}_y\text{O}_9$  ( $\text{Ln}$ :  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ;  $x = 0; 0,5; 1; 1,5$  dan  $y = 0; 0,1; 0,3$  dan  $0,5$ ) belum pernah dilaporkan sebelumnya sepanjang pengetahuan peneliti. Sintesis dilakukan dengan metode lelehan garam dengan campuran garam sulfat  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$  dengan perbandingan garam terhadap produk yaitu 1:7 yang diadopsi dari (Zulhadjri *et al.*, 2011). Perubahan struktur kristal, morfologi, sifat dielektrik dan magnetik senyawa produk diinvestigasi terhadap variasi komposisi kation yang disubstitusi.

## 1.2 Rumusan Masalah Penelitian

Berdasarkan latar belakang di atas dapat diajukan suatu permasalahan, yaitu:

1. Apakah sintesis senyawa Aurivillius lapis-2  $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  dengan substitusi kation lantanida ( $\text{Ln}^{3+} = \text{La}^{3+}$  dan  $\text{Nd}^{3+}$ ) dan kation magnetik  $\text{Mn}^{3+}$  berhasil membentuk fasa tunggal dengan menggunakan metode lelehan garam?
2. Bagaimanakah pengaruh substitusi kation  $\text{Ln}^{3+}$  dan  $\text{Mn}^{3+}$  terhadap morfologi dan komposisi senyawa produk berfasa tunggal?
3. Bagaimanakah pengaruh substitusi kation  $\text{Ln}^{3+}$  dan  $\text{Mn}^{3+}$  terhadap perubahan struktur senyawa produk berfasa tunggal?

4. Bagaimanakah pengaruh substitusi kation  $Ln^{3+}$  dan  $Mn^{3+}$  terhadap sifat feroelektrik senyawa produk berfasa tunggal?
5. Bagaimanakah pengaruh substitusi kation  $Ln^{3+}$  dan  $Mn^{3+}$  terhadap sifat magnetik senyawa produk berfasa tunggal?

### 1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah menemukan senyawa Aurivillius dengan formula baru yang memiliki sifat multiferroik yang berpotensi diaplikasikan sebagai bahan penyusun material cerdas. Secara khusus tujuan penelitian ini adalah:

1. Mensintesis senyawa Aurivillius lapis-2 dengan substitusi kation lantanida ( $Ln = La^{3+}$  dan  $Nd^{3+}$ ) dan kation magnetik  $Mn^{3+}$  menggunakan metode lelehan garam.
2. Menganalisis pengaruh substitusi kation  $Ln^{3+}$  dan  $Mn^{3+}$  terhadap perubahan morfologi dan komposisi senyawa produk berfasa tunggal dengan SEM.
3. Menganalisis pengaruh substitusi kation  $Ln^{3+}$  dan  $Mn^{3+}$  terhadap perubahan struktur senyawa produk berfasa tunggal menggunakan analisis difraksi sinar-X, difraksi neutron dan spektroskopi Raman.
4. Menganalisis pengaruh substitusi  $Ln^{3+}$  dan  $Mn^{3+}$  terhadap sifat feroelektrik dari produk senyawa berfasa tunggal.
5. Menganalisis pengaruh substitusi kation transisi  $Ln^{3+}$  dan  $Mn^{3+}$  terhadap sifat magnetik dari produk senyawa berfasa tunggal.

### 1.4 Manfaat penelitian

Dari penelitian ini diharapkan memberikan informasi terbaru mengenai senyawa Aurivillius dengan formula baru yang bersifat multiferroik dengan kombinasi kation  $d^0$  dan  $d^n$ . Keberhasilan metode lelehan garam dalam proses sintesis diharapkan memberikan pilihan metode dalam mensintesis senyawa multiferroik pada bidang material. Senyawa berfasa tunggal dengan sifat yang dimiliki memberikan kontribusi dalam pengembangan material ini sebagai material elektronik dalam kehidupan sehari-hari