

Sintesis Senyawa Aurivillius Lapis Empat $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dan $\text{PbBi}_3\text{NdTi}_4\text{O}_{15}$ dengan Metode Lelehan Campuran Garam NaCl-KCl dan Karakterisasi Struktur

Gita Rachmad Wibowo^a, Emriadi^b, Zulhadjri^{a*}

^aLaboratorium Kimia Material Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

^bLaboratorium Kimia Fisika Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

Corresponding Author:
Zulhadjri
zulhadjri@sci.unand.ac.id

Received: October 2018
Accepted: September 2019
Published: September 2019

©Zulhadjri et al. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

Abstract

Four-layered Aurivillius phases $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ doped with Nd^{3+} with formula $\text{PbBi}_3\text{NdTi}_4\text{O}_{15}$ were synthesized by molten-salt technique using NaCl and KCl (1:1 molar ratio) as the flux. Precursors were weighed stoichiometrically and grinded with salts mixture in 1:7 ratio (product : salts mixture) until homogenous. The samples were heated at temperature 600°C, 700°C, 800°C, and 900°C for 5 hours for each temperature. The products were characterized by X-ray diffractometer (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM) and LCR-meter. XRD data were refined by Rietica program using Le Bail technique. Refinement results showed the best structure as the $A21am$ of space group for both samples. Surface analysis for each samples morphology is the plate-like by SEM characterization. Dielectric constants measured at room temperature show that the sample doped Nd^{3+} has lower value than sample without containing Nd^{3+} cation.

Keywords: Aurivillius phase; Molten Salt; NaCl-KCl; *Le Bail*

Pendahuluan

Kemajuan akan teknologi sangat berkembang pesat sekali bahkan menjadi sorotan utama di negara maju maupun negara berkembang, khususnya teknologi yang membutuhkan media penyimpanan data yang besar seperti *smartphone*, komputer dan lain-lain. *Smartphone* atau komputer yang canggih memiliki aplikasi-aplikasi yang lebih kompleks. Untuk menjalankan aplikasi ini dibutuhkan media penyimpanan atau *device memory* seperti *Random Access Memory* (RAM) atau *Read-only Memory* (ROM). Salah satu material yang dapat diaplikasikan sebagai material penyimpan data adalah material bersifat feroelektrik^[1].

Senyawa Aurivillius dengan formula umum $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})$ adalah suatu senyawa dengan struktur berlapis dan salah satu lapis strukturnya menyerupai struktur perovskit. Struktur berlapis dari senyawa Aurivillius dirumuskan sebagai $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$, dimana A merupakan kation berkoordinasi 12 seperti Bi^{3+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , dan lain-lain. B merupakan kation berkoordinasi 6, seperti Fe^{3+} , Mn^{3+} , Ti^{4+} , V^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} dan lain-lain. Sedangkan n merupakan notasi yang melambangkan jumlah oktahedral dalam lapisan perovskit ($n = 1, 2, 3, \text{dst}$)^{[2]-[4]}.

Pada dasarnya beberapa senyawa Aurivillius telah memiliki sifat feroelektrik yang baik,

seperti yang telah dilaporkan oleh Tang *et.al*^[5]. Struktur yang berbentuk *noncentrosymmetric* yang menyusun senyawa Aurivillius menimbulkan respon dielektrik yang kuat sehingga menghasilkan sifat feroelektrik yang baik. Sifat feroelektrik dari senyawa Aurivillius dapat ditingkatkan dengan cara pendopingan. Pendopingan ini menghasilkan senyawa baru yang memiliki sifat berbeda dari material sebelum dilakukan pendopingan^{[2],[5]}.

Efek dari pendopingan telah banyak dilaporkan terhadap senyawa Aurivillius. Kennedy *et.al* melaporkan bahwa senyawa Aurivillius lapis empat $\text{PbBi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ memiliki kemiringan struktur yang unik yang disebabkan oleh disorder dari kation Pb^{2+} ^[3]. Selanjutnya Zulhadjri *et.al* berhasil mendapatkan fasa tunggal untuk senyawa Aurivillius $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ yang di-*doping* dengan kation Mn^{3+} hingga komposisi 0,6 mol yang diketahui berstruktur ortorombik dengan grup ruang $A2_1am$, pen-*doping*an kation Mn^{3+} ini menyebabkan senyawanya bersifat magnetoelektrik^[6]. Chen *et.al* melaporkan bahwa senyawa Aurivillius lapis empat $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ mengalami peningkatan temperature *Curie* dan polarisasi sisa dari senyawa tersebut setelah didoping dengan kation Ni^{2+} ^[7]. Raghavan *et.al* melaporkan bahwa polarisasi dari senyawa Aurivillius $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ mengalami peningkatan setelah didoping dengan kation Co^{3+} ^[8]. Pendopingan kation Nd^{3+} terhadap senyawa Aurivillius lapis dua $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ yang dilaporkan oleh Li *et.al*, diketahui dapat meningkatkan sifat feroelektrik dari senyawa tersebut^[9]. Diao di tahun 2014 juga melaporkan bahwa senyawa Aurivillius $\text{BaBi}_{3,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ yang telah didoping dengan kation Nd^{3+} memiliki suhu *Curie* (T_c), konstanta dielektrik dan *dielectric loss* pada suhu ruang sebesar 278, 326, dan 0,017 °C berturut-turut^[10]. Beberapa penelitian tersebut membuktikan bahwa pendopingan dapat mempengaruhi sifat dari senyawa yang didoping.

Beberapa metode untuk mensintesis senyawa Aurivillius telah diberikan dalam literatur seperti teknik konvensional (reaksi kima padatan), lelehan garam, hidrotermal, sol-gel, dan lain-lain^[11]. Teknik konvensional (reaksi

kimia padatan) merupakan metode yang paling banyak digunakan karena sangat sederhana sekali dan tingkat keberhasilannya tinggi. Namun dalam pengerjaannya metode reaksi kimia padatan ini memerlukan suhu yang cukup tinggi yaitu di atas 1000 °C dan waktu reaksi yang cukup lama sehingga sering menyebabkan kehilangan bismut dalam senyawanya karena prekursor oksida bismut mudah menguap pada suhu tinggi tersebut. Untuk menurunkan suhu sintesis reaksi kimia padatan maka dilakukan penambahan campuran garam alkali (teknik lelehan garam) sehingga reaksi berlangsung dalam suasana lelehan garam. Campuran garam $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ dilaporkan telah digunakan untuk mensintesis senyawa Aurivillius $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_{4+x}\text{Ti}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{15}$ pada suhu sekitar 900°C^[6]. Teknik ini sangat bagus dilakukan untuk senyawa yang mengandung kation yang memiliki beberapa valensi guna menjaga kestabilan valensinya.

Pada penelitian ini dilakukan sintesis senyawa Aurivillius lapis empat $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ yang di-*doping* dengan kation Nd^{3+} . Proses sintesis dilakukan dengan metode lelehan garam menggunakan campuran garam NaCl dan KCl (rasio mol 1 : 1) yang diketahui memiliki titik leleh eutetik yang lebih rendah (650°C) dibandingkan dengan campuran garam Na_2SO_4 dan K_2SO_4 (823°C)^{[6],[12]}

Metodologi Penelitian

Bahan kimia

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah PbO (Aldrich, 99,99%), Bi_2O_3 (Aldrich, 99,99%), Nd_2O_3 (Aldrich, 99,9%) TiO_2 (Aldrich, 99,8%), NaCl (Merck, 99%), KCl (Merck, 99%) dan Aquadest.

Peralatan

Peralatan yang dipakai dalam penelitian ini diantaranya peralatan gelas, lumpang dan alu, *crucible alumina*, sedangkan peralatan karakterisasi menggunakan X-Ray Diffraction (XRD) Simadzu XRD 7000, *Scanning Electron Microscope* (SEM) HITACHI S-3400, dan LCR-meter.

Prosedur penelitian

Sejumlah prekursor PbO , Bi_2O_3 , Nd_2O_3 , dan TiO_2 ditimbang sesuai dengan stoikiometrinya berdasarkan formula $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dan $\text{PbBi}_3\text{NdTi}_4\text{O}_{15}$. Masing-masing bahan awal (prekursor), tanpa campuran garam, dicampurkan dan digerus selama 2 jam. Setelah homogen, kemudian campuran garam NaCl dan KCl (1:1) ditambahkan dalam perbandingan 1:7 (mol prekursor : mol campuran garam), kemudian dilanjutkan penggerusan selama 30 menit. Campuran tersebut dipanaskan pada suhu 600°C , 700°C , 800°C dan 900°C masing-masing selama 5 jam^[6]. Serbuk kemudian dicuci dengan akuades panas untuk membuang campuran garam. Endapan (produk akhir) dikeringkan pada suhu 110°C selama 6 jam dan selanjutnya digerus kembali untuk pengerjaan karakterisasi. Karakterisasi XRD dilakukan menggunakan alat Simadzu XRD 7000 dengan sumber $\text{Cu-K}\alpha$ pada rentang $2\theta = 10 - 90^\circ$. Analisis morfologi permukaan sampel dilakukan dengan alat *Scanning Electron Microscope* (SEM) HITACHI S-3400 menggunakan sampel dalam bentuk serbuk. Pengukuran konstanta dielektrik dilakukan dengan alat LCR meter (Automatic LCR Meter 2814). Pada pengukuran ini sampel serbuk terlebih dahulu dibuat menjadi pelet dan dipanaskan pada suhu 850°C selama 5 jam. Kedua sisi pelet diberi pasta perak dan dilakukan pengukuran pada suhu kamar dengan frekuensi 1 kHz.

Hasil dan Diskusi

Sintesis senyawa Aurivillius

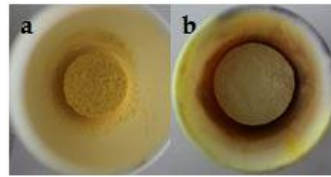
Senyawa Aurivillius lapis empat $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dan $\text{PbBi}_3\text{NdTi}_4\text{O}_{15}$ telah berhasil disintesis dengan metode lelehan garam menggunakan campuran NaCl-KCl yang dilakukan selama 5 jam pada suhu 600°C , 700°C , 800°C , dan 900°C . Gambar 1 memperlihatkan produk akhir sintesis untuk kedua sampel yang diambil setelah proses pemanasan pada suhu 900°C . Warna produk terlihat hampir sama dan dapat dikatakan bahwa pen-*doping*an kation Nd^{3+} terhadap senyawa Aurivillius $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ tidak

mempengaruhi warna dari produk yang didapatkan. Warna produk yang didapatkan adalah krem.

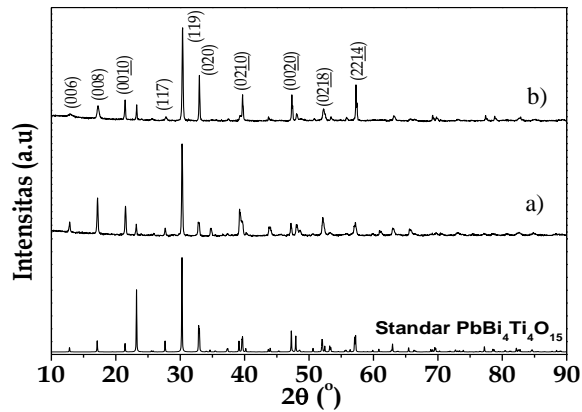
Sintesis senyawa Aurivillius

Gambar 2 merupakan pola XRD dari senyawa Aurivillius $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dan $\text{PbBi}_3\text{NdTi}_4\text{O}_{15}$ hasil sintesis yang dibandingkan dengan data standar senyawa Aurivillius $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ lapis empat^{[3],[6]}. Puncak dengan intensitas tertinggi untuk setiap sampel berada pada *hkl* (119) yang khas terhadap senyawa Aurivillius lapis empat, sesuai dengan aturan $(112n + 1)$ ^{[13],[14]}, n melambangkan jumlah lapis dari senyawa Aurivillius yang terbentuk. Berdasarkan pola XRD yang diperoleh, terlihat kesamaan pola difraksi sampel yang dihasilkan dengan pola difraksi standar. Hasil ini membuktikan bahwa pen-*doping*an kation Nd^{3+} sebanyak 1 mol terhadap senyawa Aurivillius $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ menggunakan campuran garam NaCl-KCl berhasil dilakukan. Kation Nd^{3+} dapat mensubstitusi kation Bi^{3+} pada lapisan perovskit dari senyawa Aurivillius meskipun ukuran jari-jari ion dari kation Nd^{3+} ($1,109 \text{ \AA}$)^[15] lebih kecil dibanding dengan jari-jari kation Bi^{3+} ($1,17 \text{ \AA}$)^[15]. Akibat ukuran jari-jari ion Nd^{3+} yang lebih kecil menyebabkan struktur oktahedral yang terbentuk dapat mengalami distorsi yang akan mempengaruhi sifat feroelektrik dasar dari senyawa Aurivillius yang dihasilkan^{[7],[8],[16]}.

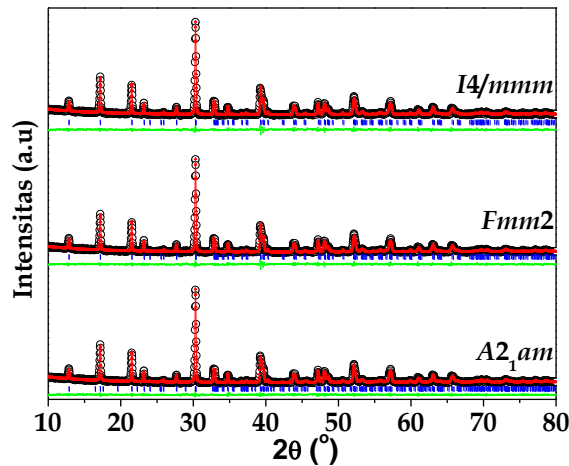
Keberhasilan ini, menunjukkan bahwa penggunaan campuran garam NaCl-KCl tidak berpengaruh signifikan terhadap suhu sintesis yang relative hampir sama meskipun campuran garam NaCl-KCl memiliki suhu eutektik yang lebih rendah jika dibandingkan dengan campuran garam $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ ^{[11],[12],[17]}. Akan tetapi, penggunaan campuran garam NaCl-KCl menyebabkan krus alumina yang digunakan sebagai wadah menjadi kuning dan keropos (teroksidasi).



Gambar 1. Foto produk akhir senyawa Aurivillius a) $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dan b) $\text{PbBi}_3\text{NdTi}_4\text{O}_{15}$ setelah pemanasan $900\text{ }^\circ\text{C}$



Gambar 2. Pola XRD senyawa Aurivillius lapis empat a) $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dan b) $\text{PbBi}_3\text{NdTi}_4\text{O}_{15}$ dibandingkan dengan standar $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (ICSD #96609)



Gambar 3. Plot *refinement* senyawa Aurivillius $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dengan grup ruang $A2_{1am}$, $Fmm2$, dan $I4/mmm$

Data XRD selanjutnya dilakukan *refinement* dengan teknik *Le Bail* menggunakan program *Rietica*^[18] untuk memastikan kemurnian dari sampel hasil sintesis dan parameter dari selnya. *Refinement* dilakukan menggunakan beberapa grup ruang yang berbeda untuk mendapatkan struktur yang tepat. Beberapa publikasi telah melaporkan jenis grup pada senyawa Aurivillius lapis empat seperti grup ruang $A2_{1am}$, $Fmm2$ dan $I4/mmm$.

Gambar 3 adalah profil hasil *refinement* data untuk sampel $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. Pada Gambar 3 terlihat kesesuaian plot hasil *refinement* sampel untuk setiap grup ruang yang digunakan. Data standar untuk grup ruang $A2_{1am}$ diambil dari ICSD #96609 dengan struktur ortorombik, grup ruang $Fmm2$ diambil dari ICSD #96637 berstruktur ortorombik, sedangkan grup ruang $I4/mmm$ dari ICSD #150929 berstruktur tetragonal^{[2],[3],[16]}.

Penentuan grup ruang yang tepat dapat dilihat dari nilai *R-factor* (R_p dan R_{wp})^[3] dari masing-masing parameter sel satuan yang dihasilkan. Nilai *R-factor* melambangkan persen *error* dari hasil *refinement*. Nilai parameter sel satuan tersebut ditampilkan pada Tabel 1. Berdasarkan Tabel 1 terlihat bahwa grup ruang $A2_{1am}$ dengan simetri ortorombik memiliki nilai *R-factor* terkecil jika dibandingkan dengan grup ruang lain.

Selanjutnya dapat disimpulkan bahwa senyawa Aurivillius hasil sintesis memiliki struktur ortorombik dengan grup ruang $A2_{1am}$. Grup ruang ini analog dengan senyawa Aurivillius lapis empat $PbBi_4Ti_4O_{15}$ yang telah dipublikasikan oleh Zulhadjri *et.al*^{[3],[6]}.

Selanjutnya dilakukan *refinement* data menggunakan grup ruang $A2_{1am}$ untuk kedua sampel dan dibandingkan dengan data yang telah dipublikasikan oleh Zulhadjri *et.al*^[6]. Plot *refinement* ditampilkan pada Gambar 4 dan data perbandingan parameter sel satuan ditampilkan pada Tabel 2. Hasil plot *refinement* menunjukkan bahwa sampel $PbBi_4Ti_4O_{15}$ dan $PbBi_3NdTi_4O_{15}$ merupakan fasa tunggal yang dibuktikan dengan kesesuaian pola difraksi sampel (bulatan hitam) yang diikuti oleh pola difraksi standar (garis merah) dan setiap puncak diikuti oleh bar biru yang melambangkan posisi Bragg (menunjukkan posisi yang diindeks untuk grup ruang $A2_{1am}$).

Tabel 2 memperlihatkan parameter sel satuan untuk sampel $PbBi_4Ti_4O_{15}$ dan $PbBi_3NdTi_4O_{15}$ yang telah di-*refine* dengan grup ruang $A2_{1am}$ dan dibandingkan dengan data yang telah dipublikasikan oleh Kennedy, dkk. (2008)^[3]. Perbandingan data yang telah dipublikasikan oleh Kennedy, dkk. (2008)^[3] dengan sampel $PbBi_4Ti_4O_{15}$ yang disintesis dengan campuran lelehan garam Na_2SO_4/K_2SO_4 menunjukkan bahwa penggunaan campuran garam yang digunakan mempengaruhi pertumbuhan partikel dari sampel hasil sintesis. Terlihat pada Tabel 2 adanya penurunan nilai volume unit sel dari 1226,7 Å³ menjadi 1224,1(3) Å³ untuk sampel yang sama yaitu $PbBi_4Ti_4O_{15}$.

Akan tetapi, volume unit sel cenderung menurun setelah adanya pen-*doping* dengan kation Nd^{3+} . Penurunan nilai volume unit sel ini berkesesuaian karena jari-jari ion Nd^{3+} (1,109 Å) yang lebih kecil dibandingkan jari-jari ion dari Bi^{3+} (1,17 Å) yang keduanya berkoordinasi 8.

Hasil karakterisasi sampel menggunakan SEM, memperlihatkan morfologi permukaan dari sampel hasil sintesis berupa lempengan (*plate-like*) yang karakteristik terhadap senyawa Aurivillius^{[5],[7],[10],[13]}. Gambar hasil SEM diperlihatkan pada Gambar 5. Ukuran rata-rata partikel $PbBi_4Ti_4O_{15}$ adalah 2.950 µm dan mengalami pengecilan partikel dengan pendopingan kation Nd^{3+} yaitu menjadi 1.256 µm.

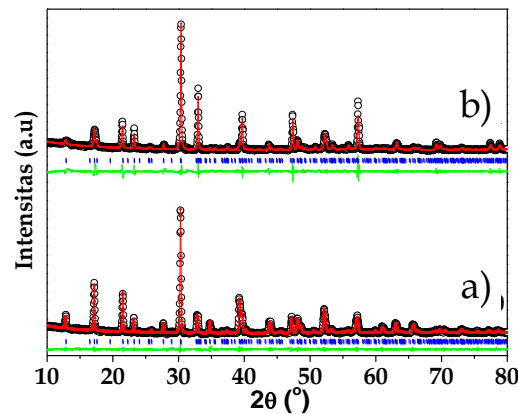
Tabel 1. Parameter sel hasil *refinement* senyawa Aurivillius $PbBi_4Ti_4O_{15}$ dengan grup ruang $A2_{1am}$, $Fmm2$, dan $I4/mmm$

Parameter sel	$PbBi_4Ti_4O_{15}$		
	$A2_{1am}$	$Fmm2$	$I4/mmm$
Grup ruang			
a(Å)	5,4565(9)	41,2735(5)	3,8461(2)
b(Å)	5,4290(5)	5,4264(6)	3,8461(2)
c(Å)	41,3224(0)	5,4514(6)	41,2419(9)
V(Å ³)	1224,1(4)	1220,9(6)	610,0(8)
Z	4	4	4
R_p (%)	2,73	3,12	3,35
R_{wp} (%)	3,48	4,01	4,46

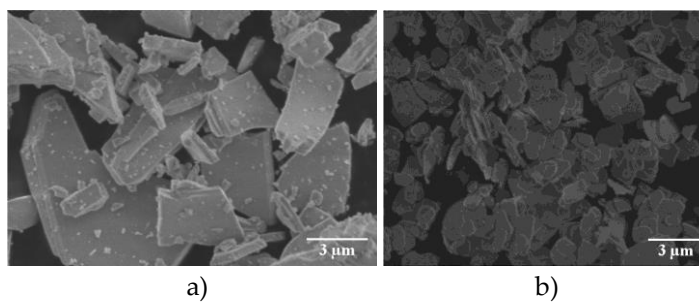
Tabel 2. Parameter sel hasil *refinement* senyawa Aurivillius a) $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dan b) $\text{PbBi}_3\text{NdTi}_4\text{O}_{15}$ hasil sintesis dibandingkan dengan data standar $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ yang telah dipublikasikan oleh Kennedy, dkk. (2008)³

Parameter sel	Senyawa Aurivillius		
	$\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}^a$	a	b
Grup ruang	$A2_1am$	$A2_1am$	$A2_1am$
a (Å)	5,4535(2)	5,4565(8)	5,4503(5)
b (Å)	5,4312(2)	5,4290(5)	5,4277(0)
c (Å)	41,415(13)	41,3224(0)	41,3284(0)
V (Å ³)	1226,7	1224,1(3)	1222,6(1)
b/a	0,996	0,995	0,996
Z	4	4	4
R_p (%)	4,50	2,73	3,94
R_{wp} (%)	5,69	3,48	5,81

a. Kennedy, dkk. (2008)^[3]



Gambar 4. Plot *Le Bail* dari senyawa Aurivillius a). $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dan b). $\text{PbBi}_3\text{NdTi}_4\text{O}_{15}$ dengan grup ruang $A2_1am$



Gambar 5. Morfologi permukaan senyawa Aurivillius a) $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dan b) $\text{PbBi}_3\text{NdTi}_4\text{O}_{15}$

Hasil pengukuran konstanta dielektrik dari sampel hasil sintesis ditampilkan pada Tabel 3. Pengukuran hanya dilakukan pada suhu ruang dengan frekuensi 1 kHz. Hasil pengukuran diperoleh nilai konstanta dielektrik $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ adalah 115,625 dan kemudian menurun dengan

pendopongan kation Nd^{3+} ($\text{PbBi}_3\text{NdTi}_4\text{O}_{15}$) menjadi 57,118.

Kesimpulan

Senyawa Aurivillius lapis empat $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dan $\text{PbBi}_3\text{NdTi}_4\text{O}_{15}$ telah berhasil disintesis

menggunakan metode lelehan garam dengan campuran NaCl-KCl. Hasil *refinement* memperlihatkan bahwa senyawa Aurivillius hasil sintesis berstruktur ortorombik dengan grup ruang $A2_1am$. Morfologi permukaan kedua sampel adalah berbentuk lempengan (*plate-like*) yang khas terhadap senyawa Aurivillius. Pengukuran sifat dielektrik dari sampel pada suhu ruang dengan frekuensi 1 kHz memperlihatkan penurunan nilai konstanta dielektrik terhadap pendopongan kation Nd^{3+} .

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terimakasih kepada DIKTI yang telah mendanai penelitian ini dalam bentuk PKM-P 2016.

Daftar Pustaka

- Zhao, Y., Fan, H., Liu, G., Liu, Z. & Ren, X., Ferroelectric, piezoelectric properties and magnetoelectric coupling behavior in aurivillius $Bi_5Ti_3FeO_{15}$ multiferroic nanofibers by electrospinning. *J. Alloys Compd.*, **675**: 441–447 (2016).
- Giddings, A. T., Stennett, M. C., Reid, D. P., McCabe, E. E., Greaves, C. & Hyatt, N. C., Synthesis, structure and characterisation of the $n=4$ Aurivillius phase $Bi_5Ti_3CrO_{15}$. *J. Solid State Chem.*, **184(2)**: 252–263 (2011).
- Kennedy, B. J., Zhou, Q., Ismunandar., Kubota, Y. & Kato, K., Cation disorder and phase transitions in the four-layer ferroelectric Aurivillius phases $ABi_4Ti_4O_{15}$ ($A=Ca, Sr, Ba, Pb$). *J. Solid State Chem.*, **181(6)**: 1377–1386 (2008).
- Xiao, J., Zhang, H., Xue, Y., Lu, Z., Chen, X., Su, P., Yang, F., *et al.*, The influence of Ni-doping concentration on multiferroic behaviors in $Bi_4NdTi_3FeO_{15}$ ceramics. *Ceram. Int.*, **41(1, Part B)**: 1087–1092 (2015).
- Tang, K., Bai, W., Liu, J., Yang, J., Zhang, Y., Duan, C., Tang, X., *et al.*, The effect of Mn doping contents on the structural, dielectric and magnetic properties of multiferroic $Bi_5Ti_3FeO_{15}$ Aurivillius ceramics. *Ceram. Int.*, **41**: S185–S190 (2015).
- Zulhadjri., Prijamboedi, B., Nugroho, A. A., Mufti, N., Fajar, A., Palstra, T. T. M. & Ismunandar., Aurivillius phases of $PbBi_4Ti_4O_{15}$ doped with Mn^{3+} synthesized by molten salt technique: Structure, dielectric, and magnetic properties. *J. Solid State Chem.*, **184(5)**: 1318–1323 (2011).
- Chen, X., Xiao, J., Xue, Y., Zeng, X., Yang, F. & Su, P., Room temperature multiferroic properties of Ni-doped Aurivillius phase $Bi_5Ti_3FeO_{15}$. *Ceram. Int.*, **40(2)**: 2635–2639 (2014).
- Murugesan Raghavan, C., Won Kim, J., Ya Choi, J., Kim, J.-W. & Su Kim, S., Investigation of structural, electrical and multiferroic properties of Co-doped Aurivillius $Bi_6Fe_2Ti_3O_{18}$ thin films. *Ceram. Int.*, **41(2, Part B)**: 3277–3282 (2015).
- Li, Y., Zhang, S., Sritharan, T., He, X. & Fei, W., Reduction of crystallization temperature of the Aurivillius phase in Nd-doped $SrBi_2Ta_2O_9$ thin films via substrate bias. *Thin Solid Films*, **517(8)**: 2633–2637 (2009).
- Diao, C. L., Zheng, H. W., Gu, Y. Z., Zhang, W. F. & Fang, L., Structural and electrical properties of four-layers Aurivillius phase $BaBi_3.5Nd_{0.5}Ti_4O_{15}$ ceramics. *Ceram. Int.*, **40(4)**: 5765–5769 (2014).
- Moure, A., Review and Perspectives of Aurivillius Structures as a Lead-Free Piezoelectric System. *Applied Sciences*, **8(1)**: (2018).
- Su, Y. & Wang, Y., Synthesis and dielectric properties of $Na_{0.5}Bi_{0.5}Cu_3Ti_4O_{12}$ ceramic by molten salt method. *Appl. Phys. A*, **122(3)**: 249 (2016).
- Fang, P., Liu, P., Xi, Z., Long, W. & Li, X., Structure and electrical properties of new Aurivillius oxides $(K_{0.16}Na_{0.84})_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$ with manganese modification. *J. Alloys Compd.*, **595**: 148–152 (2014).
- Arreguín-Zavala, J., Villafuerte-Castrejón, M. E., González, F., Bucio, L., Novelo-Peralta, O., Sato-Berrú, R. Y. & Ocotlán-Flores, J., Cation distribution in the $Bi_{4-x}RE_xTi_3O_{12}$ ($RE=La, Nd$) solid solution and Curie temperature dependence. *Mater. Charact.*, **60(3)**: 219–224 (2009).
- Shannon, R. D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic

- distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A*, **32(5)**: 751–767 (1976).
16. Nalini, G. & Row, T. N. G., Structure determination at room temperature and phase transition studies above T_c in $ABi_4Ti_4O_{15}$ ($A = Ba, Sr$ or Pb). *Bull. Mater. Sci.*, **25(4)**: 275–281 (2002).
17. Sikalidis, T. K. E.-C., in Ch. 4 IntechOpen, (2011). doi:10.5772/20472
18. Hill, R. J., *A computer program for Rietveld analysis of fixed wavelength x-ray and neutron powder diffraction patterns / by R.J. Hill and C.J. Howard*. Australian Atomic Energy Commission, Research Establishment, Lucas Heights Research Laboratories, (1986).