

Efek Pendoping Nd^{3+} Pada Senyawa $\text{BaBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ Terhadap Struktur, Sifat Dielektrik Dan Optik

Zulhadjri^{1*}, Tommy Hermansyah¹, dan Upita Septiani¹

¹Departemen Kimia, FMIPA, Universitas Andalas, Padang-Sumatera Barat, Indonesia

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

Received: February 2024
Accepted: June 2024
Published: September 2024

©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

The Aurivillius compound with formula $\text{BaBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0.05, 0.1, 0.2,$ and 0.4) has been successfully synthesized using the molten salt method, showing potential as a ferroelectric material. The impact of Nd^{3+} substitution on the structure, morphology, dielectric, and optical properties has been systematically analyzed. XRD data refinement confirms that $\text{BaBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ (BBNN) exhibits an orthorhombic structure with an $A2_{1am}$ space group. Anisotropic plate-like grains were observed across all samples, decreasing their size as Nd^{3+} content increases. The ferroelectric transition temperature (T_c) decreases due to structural distortion caused by the reduction of the lone pair $6s^2$ electron effect of Bi^{3+} when substituted with Nd^{3+} . Moreover, this structural distortion also contributes to an increase in bandgap energy (E_g). The diffuse ferroelectric phase transition is characterized by a broadened T_c peak induced by Nd^{3+} substitution due to increased cationic disruption in the bismuth layers. The ferroelectric phase with a lower and broader T_c suggests that the $x = 0.4$ sample has the potential for electrocaloric applications.

Keywords: Aurivillius, Ferroelectric, Molten salts, Dielectric, Electrocaloric.

Pendahuluan

Beberapa tahun terakhir, *Bismuth Layer Structured Ferroelectric* (BLSF) telah diteliti karena sifat dielektrik dan piezoelektriknya yang tinggi, sehingga digunakan diberbagai aplikasi elektronik seperti kapasitor, transduser, aktuator, aplikasi memori dan lainnya^{[1],[2]}. Saat ini, senyawa BLSF mendapatkan perhatian yang meningkat sebagai kandidat yang menjanjikan untuk sistem pendingin elektrokalorik (EC) yang disebabkan oleh kebutuhan akan sumber energi yang terbarukan dan ramah lingkungan^{[3],[4],[5]}. Senyawa berfase Aurivillius tergolong ke dalam BLSF, sangat menarik untuk aplikasi

tersebut karena menunjukkan sifat feroelektrik, polarisasi remanen yang besar, arus bocor rendah, dan ketahanan lelah yang tinggi^[6].

$\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (BBN) termasuk dalam senyawa Aurivillius berlapis dua yang terdiri dari blok anionik perovskit $(\text{BaNb}_2\text{O}_7)^{2-}$ yang diapit oleh blok kationik oksida bismut $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ disepanjang sumbu c ^[7]. Lapisan bismut memainkan peran penting sebagai kompensasi muatan ruang dan insulasi, yang dapat mengurangi arus bocor. Selain itu, lapisan perovskit dengan kation konfigurasi d^0 dan oktahedron BO_6 yang terdistorsi meningkatkan polarisasi listrik^[8]. BBN mengadopsi simetri ortorombik non-

sentrosimetris dengan grup ruang $A2_{1am}$ dan menunjukkan sifat feroelektrik^[9].

Mengenai aplikasi elektrokalorik, modifikasi pada fase Aurivillius BBN masih mengarah pada peningkatan sifat feroelektrik dan optiknya. Suhu transisi (T_c) BBN relatif masih tinggi untuk aplikasi EC, yang seharusnya dapat diturunkan atau bahkan dapat mencapai suhu kerja dan menunjukkan transisi fase relaksasi yang menyebar (relaksor)^[4]. Mengenai sifat fisis tersebut, strategi dengan menggantikan kation telah berhasil digunakan untuk memanipulasi struktur karena lapisan perovskit dapat mengakomodasi berbagai kation pada situs A dan situs B .

Penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa substitusi ion lantanida (Ln^{3+}) untuk Bi^{3+} pada lapisan bismut secara efektif menurunkan T_c dan menekan arus bocor pada senyawa Aurivillius^[10]. Berkurangnya efek pasangan electron $6s^2$ karena digantikan oleh ion Ln^{3+} mengurangi tingkat distorsi BO_6 , dimana perubahan struktural secara simultan menginduksi energi yang lebih tinggi dari pita valensi, yang menghasikan celah pita yang sempit^[11]. Selain itu, substitusi Ln^{3+} juga menginduksi gangguan kation situs A di lapisan perovskit dan lapisan bismut, yang mengarah pada perubahan dari perilaku feroelektrik normal ke relaksor^[12]. Oleh karena itu, diperkirakan bahwa perubahan sifat struktural dengan substitusi Nd^{3+} menjadi faktor utama yang menentukan modifikasi sifat feroelektrik dan optik pada Aurivillius $BaBi_2Nb_2O_9$.

Fase $BaBi_2Nb_2O_9$ sebagian besar disintesis menggunakan metode *solid state* konvensional^[13]. Namun sintering suhu tinggi seringkali menghasilkan penguapan ion Bi^{3+} yang mengarah pada pembentukan fasa pengotor, akibatnya suhu sintesis yang lebih rendah dapat secara efektif mencegah penguapan bismut, sehingga mengurangi kerugian dielektrik. Karena kemurnian fasa, homogenitas komposisi, dan morfologi butiran berkontribusi secara berbeda terhadap sifat fisik, metode lelehan garam dapat menjadi metode yang ideal untuk digunakan karena

fluks garam memberikan banyak keuntungan sebagai media reaksi^[14]. Penelitian ini berbeda dari penelitian sebelumnya dengan fokus pada efek substitusi Nd^{3+} pada senyawa $BaBi_2Nb_2O_9$ (BBN) yang belum banyak diteliti. Kebaruan penelitian ini terletak pada penggunaan Nd^{3+} untuk memodifikasi sifat struktural, dielektrik, dan optik dari BBN, yang diharapkan dapat menurunkan suhu transisi feroelektrik (T_c) dan meningkatkan sifat elektrokalorik. Selain itu, metode sintesis yang digunakan adalah metode lelehan garam dengan suhu sintesis yang relatif lebih rendah dibandingkan dengan teknik *solid state* yang lebih umum digunakan yang memerlukan suhu yang cukup tinggi hingga $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ^[15]. Metode ini dipilih karena mampu mengurangi penguapan Bi^{3+} pada suhu yang lebih rendah, sehingga mengurangi pembentukan fasa pengotor dan kerugian dielektrik^[10]. Penelitian ini dilakukan untuk mengatasi tantangan dalam pengembangan material ferroelectric untuk aplikasi pendingin elektrokalorik yang efisien dan ramah lingkungan. Dengan memodifikasi struktur BBN melalui substitusi Nd^{3+} , diharapkan dapat dicapai peningkatan sifat dielektrik dan optik yang sesuai untuk aplikasi tersebut.

Metodologi Penelitian

Bahan Kimia

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Bi_2O_3 (Aldrich 99,9%), $BaCO_3$ (Aldrich 99,9%), Nb_2O_5 (Aldrich 99,9%), Nd_2O_3 (Aldrich 99,9%), $NaCl$ (Aldrich 99,9%), KCl (Aldrich 99,9%), dan pasta perak (Aldrich 99%).

Prosedur penelitian

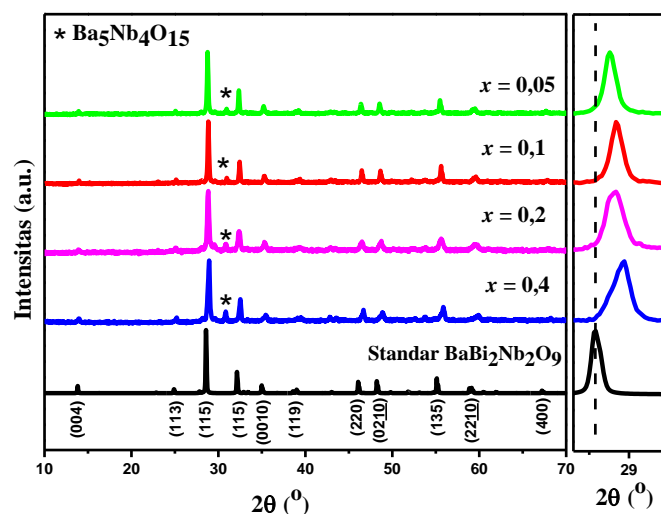
Metode reaksi lelehan garam digunakan untuk menyiapkan fasa $BaBi_{2-x}Nd_xNb_2O_9$ dengan $x = 0,05, 0,1, 0,2, \text{ dan } 0,4$. Prekursor $Nb_2O_5, Nd_2O_3, BaCO_3, \text{ dan } Bi_2O_3$ dicampur dan digerus dalam agate mortar menggunakan etanol sebagai media cair. Kemudian campuran precursor yang sudah digerus ditambahkan campuran garam $NaCl/KCl$ (1:1) dengan perbandingan antara senyawa target dengan garam adalah 1:7. Campuran prekursor dan garam selanjutnya dipanaskan dengan suhu $650^\circ\text{C}, 750^\circ\text{C}, \text{ dan } 850^\circ\text{C}$ masing-masingnya selama 5

jam dengan laju kenaikan pemanasan $5^{\circ}\text{C}/\text{menit}$. Produk akhir dicuci beberapa kali dengan air distilat panas untuk menghilangkan campuran garam. Padatan setelah pencucian kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C selama 5 jam. Pembentukan fasa sampel dianalisis menggunakan alat difraksi sinar-X dengan sinar $\text{Cu K}\alpha$ (XRD; Shimadzu XRD-7000, Jepang) pada suhu kamar. *Refinement* struktur dengan teknik Le Bail menggunakan perangkat lunak RIETICA dilakukan untuk memperoleh parameter sel kristal. Spektrum IR sampel direkam menggunakan spektrometer FTIR Shimadzu IRPrestige21. Morfologi mikroskopis dan distribusi unsur sampel serbuk dikarakterisasi dengan pemindaian mikroskop elektron (SEM; FEI INSPECT S50). Untuk pengukuran dielektrik, serbuk akhir dicampur dengan 5 wt% polivinil alkohol sebagai pengikat dan ditekan untuk membentuk pelet. Pelet selanjutnya disinter dengan suhu 900°C selama 5 jam, kemudian pelet keramik dilapisi dengan pasta perak yang berguna sebagai elektroda dan dikeringkan selama 10 menit pada suhu 110°C . Konstanta dielektrik ketergantungan suhu dan dielektrik *loss* diukur pada rentang frekuensi 50 kHz-300 kHz pada suhu kamar hingga 700°C menggunakan LCR meter (BK Precision 891). Celah pita optik ditentukan menggunakan spektrofotometer UV-DRS (SPECORD 210)^{[16],[17]}.

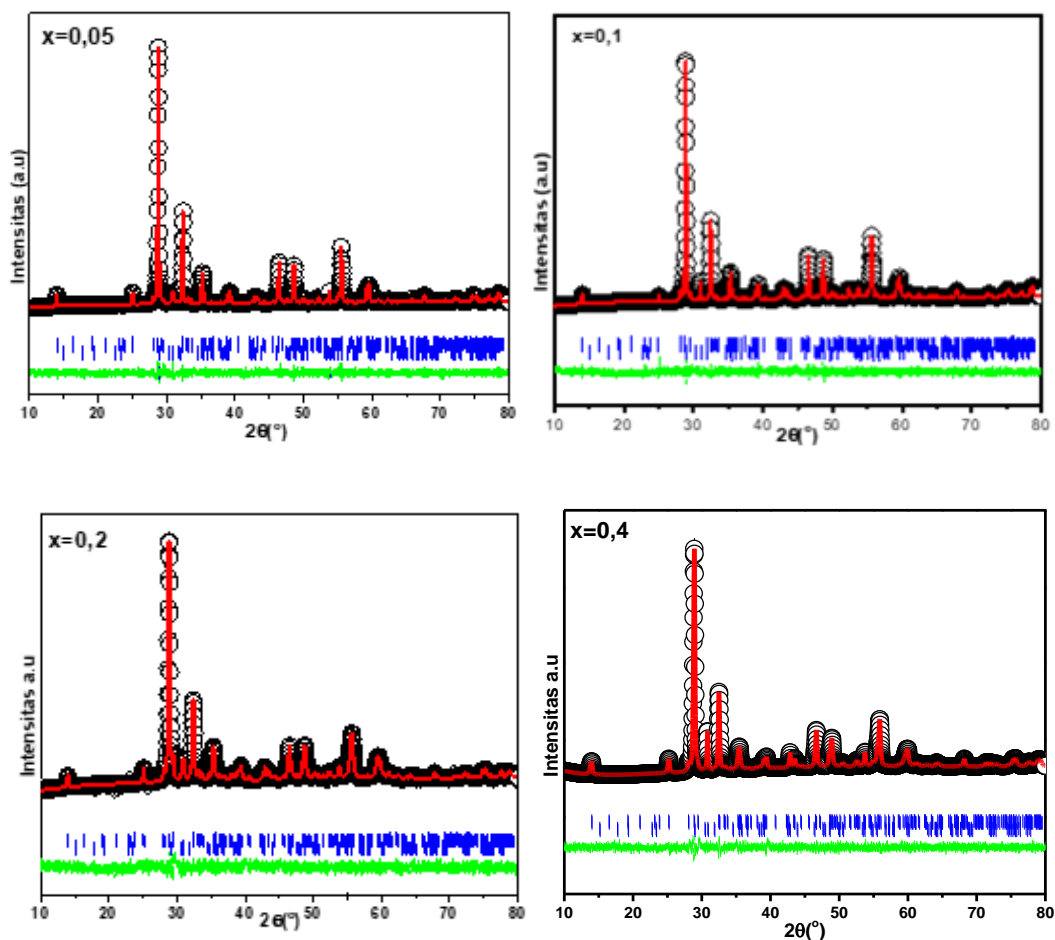
Hasil dan Diskusi

Karakterisasi senyawa Aurivillius yang terbentuk dilakukan melalui difraksi sinar-X (XRD) untuk memastikan kemurniannya. Pada Gambar 1 ditampilkan pola difraksi dari senyawa $\text{BaBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ hasil sintesis, yang kemudian dibandingkan dengan pola difraksi standar senyawa Aurivillius $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (BBN) yang memiliki struktur ortorombik dengan grup ruang $A2_{1am}$ (ICSD #82281). Puncak tertinggi ditemukan pada $2\theta = 28,58^{\circ}$. Puncak difraksi yang tajam mengindikasikan tingkat kristalinitas yang tinggi^[18]. Puncak-puncak difraksi spesifik dari semua produk cocok dengan puncak-puncak difraksi standar senyawa Aurivillius, terutama pada puncak utama sekitar $2\theta=13,82^{\circ}$, $24,9^{\circ}$, $28,58^{\circ}$, $32,14^{\circ}$, $34,98^{\circ}$, $46,08^{\circ}$, $48,22^{\circ}$, $55,12^{\circ}$, dan $59,12^{\circ}$. Namun, terdapat puncak difraksi tambahan pada $2\theta = 30,94^{\circ}$ yang menunjukkan adanya fasa lain, yaitu $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ (ICSD #95192), yang merupakan senyawa intermediat dari senyawa induk BBN.

Semua produk memperlihatkan intensitas puncak difraksi tertinggi pada nilai hkl (115), yang menunjukkan bahwa produk yang dihasilkan adalah senyawa Aurivillius dengan dua lapisan. Hal ini disebabkan oleh puncak refleksi tertinggi pada senyawa berfasa Aurivillius memiliki indeks Miller pada $(112n+1)$, di mana $n = 2$ merepresentasikan dua lapisan^[19].



Gambar 1. Pola XRD serbuk senyawa $\text{BaBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ dengan $x = 0,05, 0,1, 0,2,$ dan $0,4$



Gambar 2. Plot *Le Bail* $\text{BaBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ dengan $x = 0,05, 0,1, 0,2,$ dan $0,4$

Pada Gambar 1 terlihat puncak dengan intensitas tertinggi mengalami pergeseran nilai 2θ ke arah yang lebih besar seiring dengan kenaikan x (peningkatan Nd^{3+}). Pergeseran ini menunjukkan penurunan volume kristal akibat bertambahnya jumlah kation Nd^{3+} yang mengindikasikan bahwa kation Nd^{3+} dengan jari-jari lebih kecil ($1,27 \text{ \AA}$) berhasil menggantikan kation Bi^{3+} yang memiliki jari-jari lebih besar ($1,31 \text{ \AA}$) pada lapisan bismut.

Refinement data XRD senyawa $\text{BaBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ dilakukan dengan teknik *Le Bail* guna menentukan struktur kristal yang sesuai dan nilai parameter sel kristal produk. *Refinement* dilakukan dengan menggunakan data standar grup ruang $A2_{1am}$ (ICSD #82281) yang memiliki sistem kristal ortorombik dengan parameter sel $a = 5,567 \text{ \AA}$, $b = 5,56701 \text{ \AA}$, dan $c = 25,634 \text{ \AA}$, sedangkan fasa $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ (ICSD #95192)

digunakan sistem kristal trigonal parameter sel $a = 5,796 \text{ \AA}$, $b = 5,796 \text{ \AA}$, dan $c = 11,788 \text{ \AA}$.

Plot *Le Bail* difraktogram hasil *refinement* struktur dengan grup ruang $A2_{1am}$ untuk sampel $\text{BaBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ dengan $x = 0,05, 0,1, 0,2, 0,4$) disajikan pada Gambar 2. Hasil *refinement* menunjukkan kecocokan yang baik antara pola difraksi sampel (ditandai dengan lingkaran hitam) dan pola hasil *refinement* (ditandai dengan garis merah), dengan selisih yang sangat kecil (digambarkan oleh garis hijau). Puncak-puncak difraksi yang terindeks sesuai dengan refleksi Bragg (digambarkan dengan garis vertikal biru) menunjukkan bahwa *refinement* dua fasa sesuai dengan standar yang digunakan dan fasa sekunder yang terbentuk adalah $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ dengan grup ruang tetragonal^[20].

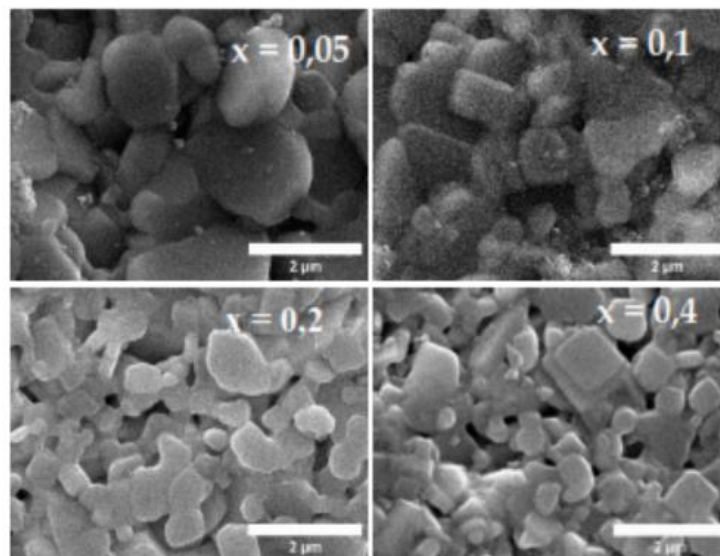
Tabel 1 adalah nilai parameter sel hasil *refinement* dengan teknik *Le Bail* terhadap senyawa Aurivillius $\text{BaBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ dengan hasil terjadi perubahan parameter kisi seiring dengan peningkatan jumlah x (kenaikan jumlah Nd^{3+}). Penambahan jumlah kation Nd^{3+} mengakibatkan penurunan pada nilai parameter a , b , dan c , yang pada akhirnya mengurangi volume sel, akibat perbedaan ukuran jari-jari. Penurunan volume sel ini dipengaruhi oleh semakin banyaknya kation Nd^{3+} yang terdoping, karena jari-jari Nd^{3+} (1,27 Å) lebih kecil dibandingkan dengan jari-jari Bi^{3+} (1,31 Å). Penurunan volume sel ini juga sejalan dengan pergeseran puncak pada pola difraksi sinar-X senyawa Aurivillius $\text{BaBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ yang dijelaskan di atas.

Gambar 3 memperlihatkan morfologi permukaan $\text{BaBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0,05, 0,1, 0,2$, dan $0,4$). Pada gambar terlihat butiran semua sampel berbentuk lempeng anisotropik dengan butiran yang sangat padat dan porositas rendah yang merupakan ciri khas dari senyawa Aurivillius^[21]. Ukuran butir rata-rata untuk semua sampel dihitung menggunakan program ImageJ dan hasilnya disajikan dalam Tabel 2. Hasilnya diperoleh bahwa ukuran butir rata-rata semakin mengecil dengan penambahan jumlah kation Nd^{3+} (kenaikan x). Hal ini dikarenakan ion Nd^{3+} menghambat pertumbuhan butir. Penurunan ukuran butir ini berkesesuaian dengan menurunnya volume sel hasil *refinement* (Tabel 1) dan pengamatan pola XRD pada Gambar 1 di atas^[22].

Tabel 1. Paramter sel satuan hasil *refinement* senyawa $\text{BaBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$

Parameter	Senyawa $\text{BaBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$				
	$x=0^*$	$x = 0,05$	$x = 0,1$	$x = 0,2$	$x = 0,4$
Grup ruang	$A2_1am$	$A2_1am$	$A2_1am$	$A2_1am$	$A2_1am$
Sistem kristal	Ortorombik	Ortorombik	Ortorombik	Ortorombik	Ortorombik
a (Å)	5,567	5,5522(2)	5,5474(3)	5,5465(3)	5,5339(5)
b (Å)	5,56701	5,5590(2)	5,5569(1)	5,5598(5)	5,5457(1)
c (Å)	25,6340	25,5894(1)	25,5441(5)	25,5098(0)	25,4606(0)
V (Å ³)	794,44	789,7(7)	787,4(5)	786,7(6)	781,4(5)
R_p (%)	-	2,85	3,06	3,83	3,63
R_{wp} (%)	-	4,03	4,19	5,09	5,12

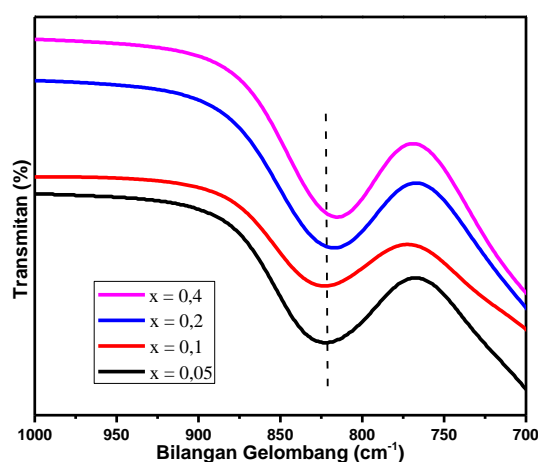
*ICSD #82281



Gambar 3. Mikrograf sampel $\text{BaBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ dengan $x = 0,05, 0,1, 0,2$, dan $0,4$

Tabel 2. Ukuran butiran senyawa Aurivillius $\text{BaBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$

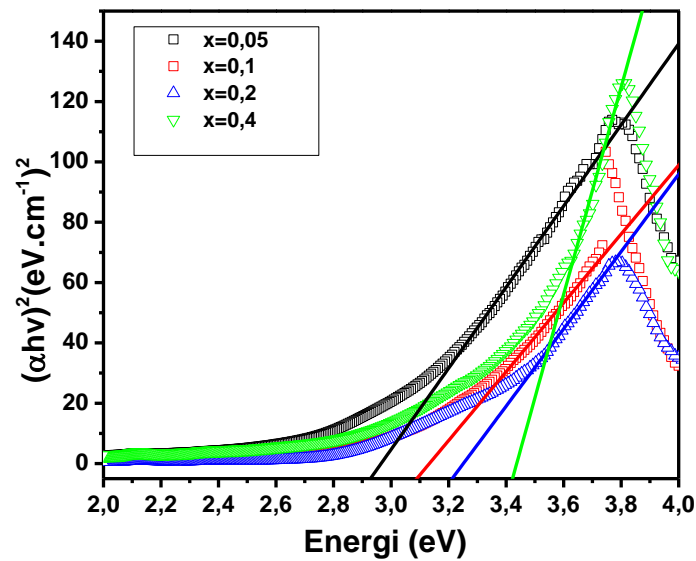
Senyawa $\text{BaBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$	Ukuran butiran (μm)	Ukuran butiran rata-rata (μm)
$x = 0,05$	0,525-2,596	1,043
$x = 0,1$	0,377-1,509	0,787
$x = 0,2$	0,19-1,122	0,585
$x = 0,4$	0,171-1,017	0,497

**Gambar 4.** Spektrum FTIR senyawa $\text{BaBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0,05, 0,1, 0,2,$ dan $0,4$) hasil sintesis dengan teknik lelehan garam

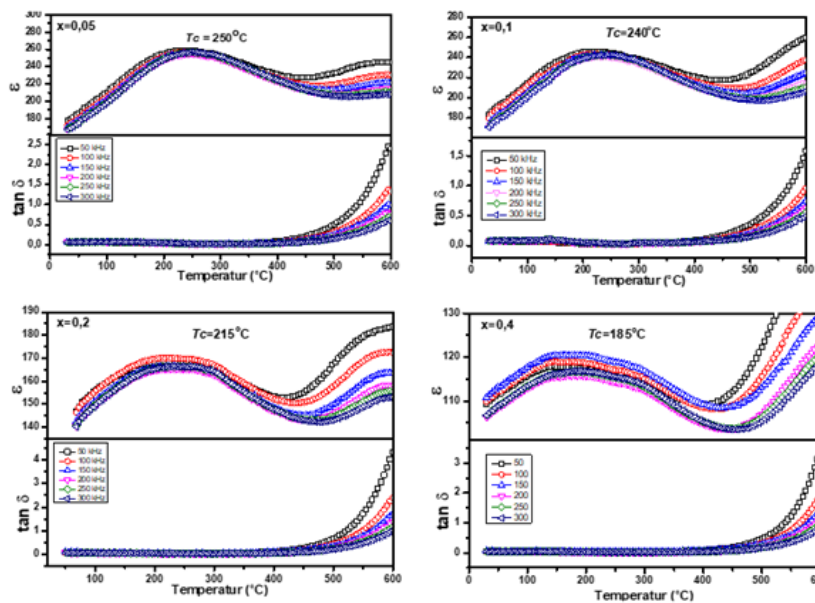
Mode vibrasi internal dari struktur oktahedral BO_6 pada lapisan perovskit senyawa $\text{BaBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ dengan $x = 0,05, 0,1, 0,2,$ dan $0,4$ dianalisis menggunakan spektrum FTIR dalam rentang bilangan gelombang $700\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4. Vibrasi utama pada sekitar 825 cm^{-1} merupakan getaran regangan dari ikatan Nb-O dalam struktur oktahedral. Pendopongan Nd^{3+} pada lapisan bismut tidak menyebabkan pergeseran pada mode vibrasi ikatan Nb-O. Hal ini menunjukkan bahwa mode vibrasi tersebut tetap stabil karena tidak ada substitusi yang terjadi pada kation Nb^{5+} dalam senyawa yang dihasilkan.

Penyelidikan sifat optik, analisis DRS UV-Vis dilakukan untuk menentukan energi celah pita (E_g). Penentuan E_g dilakukan dengan metode *Tauc plot* dari plot $(\alpha h\nu)^2(\text{eV}\cdot\text{cm}^{-1})^2$ vs $h\nu(\text{eV})$ ^[23]. Dengan demikian, estimasi E_g diperoleh dari

perpotongan sumbu x dari kecocokan linear, seperti yang ditampilkan pada Gambar 5. Hasilnya menunjukkan bahwa nilai E_g meningkat secara bertahap seiring dengan peningkatan nilai x , yaitu dengan nilai masing-masing sebesar $2,97\text{ eV}, 3,13\text{ eV}, 3,25\text{ eV},$ dan $3,44\text{ eV}$ berturut-turut untuk $x = 0,05, 0,1, 0,2,$ dan $0,4$. Penelitian sebelumnya telah mengungkapkan bahwa substitusi kation pada situs A dengan kation ionik yang lebih kecil dapat menghasilkan E_g yang lebih tinggi pada material berbasis perovskit^[11]. Kation situs A yang lebih kecil ini menyebabkan distorsi struktural pada kemiringan oktahedral, yang berkontribusi pada peningkatan celah pita karena pergeseran energi pita valensi ke tingkat energi yang lebih tinggi. Oleh karena itu, substitusi kation Nd^{3+} yang lebih kecil untuk Bi^{3+} dalam penelitian ini menghasilkan distorsi struktural yang lebih besar dan meningkatkan nilai E_g pada keramik tersebut.



Gambar 5. Band gap senyawa $BaBi_{2-x}Nd_xNb_2O_9$ dengan $x = 0,05, 0,1, 0,2, \text{ dan } 0,4$



Gambar 6. Nilai konstanta dielektrik dan *dielectric loss* senyawa $BaBi_{2-x}Nd_xNb_2O_9$ ($x = 0,05, 0,1, 0,2, \text{ dan } 0,4$) terhadap variasi frekuensi dan temperatur.

Pengaruh substitusi Nd^{3+} terhadap sifat dielektrik diamati pada frekuensi tinggi 50 kHz-300 kHz, yang kemungkinan besar mencerminkan faktor intrinsik polarisasi dan distorsi struktural. Oleh karena itu, penelitian ini difokuskan pada rentang frekuensi tinggi untuk konstanta dielektrik dan kerugian dielektrik (*dielectric loss*) guna menyelidiki keberadaan fase feroelektrik. Ketergantungan

suhu terhadap konstanta dielektrik (ϵ) dan *dielectric loss* ($\tan \delta$) dari sampel disajikan pada Gambar 6. Puncak dielektrik $BaBi_{2-x}Nd_xNb_2O_9$ untuk $x = 0,05, 0,1, 0,2, 0,4$ masing-masing diamati pada suhu 250°C, 240°C, 215°C, dan 185°C, yang menunjukkan temperatur Curie (T_c) sebagai transisi dari fase feroelektrik ke fase paraelektrik^[24].

Tabel 3. Sifat listrik senyawa Aurivillius $\text{BaBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$

$\text{BaBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$				
x	T_c	ϵ	$\tan \delta$	
0,05	250	256,77	0,025	
0,1	240	242,54	0,038	
0,2	215	166,53	0,027	
0,4	185	116,80	0,028	

Berdasarkan struktur ortorombik non-sentrosimetris dengan grup ruang $A2_{1am}$, suhu T_c ini mengindikasikan dominasi perilaku feroelektrik. Penurunan suhu transisi fase seiring dengan peningkatan substitusi kation Nd^{3+} yang memiliki jari-jari lebih kecil dibandingkan kation Bi^{3+} . Nilai konstanta dielektrik pada senyawa Aurivillius $\text{BaBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ menurun dari 256,77 untuk $x = 0,05$ menjadi 242,54, 166,53, dan 116,80 seiring peningkatan nilai x (0,1, 0,2, 0,4) secara berturut-turut^{[25],[26]}.

Hasil yang diperoleh menunjukkan penurunan volume sel, sesuai dengan yang dijelaskan dalam analisis refinement. Peningkatan distorsi struktur terjadi karena substitusi Nd^{3+} yang memiliki jari-jari lebih kecil. Nilai $\tan \delta$ dari keempat sampel tetap rendah pada suhu di bawah T_c , yang menunjukkan stabilitas termal yang tinggi^[27]. Selain itu, dengan peningkatan kandungan Nd^{3+} , puncak suhu transisi fasa (T_c) mengalami pelebaran (*diffuse*) dan pergeseran (*shifting*) ke posisi puncak T_c yang lebih tinggi saat diukur pada frekuensi yang lebih tinggi, menunjukkan sifat yang mirip dengan feroelektrik relaksor^[9]. Suhu transisi terendah, yaitu 185°C, ditemukan pada sampel dengan $x = 0,4$.

Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa senyawa Aurivillius lapis dua, $\text{BaBi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0,05, 0,1, 0,2,$ dan $0,4$), berhasil disintesis menggunakan teknik lelehan garam. Analisis XRD mengonfirmasi bahwa semua sampel ($x = 0,05,$

0,1, 0,2, dan 0,4) memiliki simetri ortorombik non-sentrosimetris dengan grup ruang $A2_{1am}$. Seiring dengan peningkatan kandungan Nd^{3+} (kenaikan nilai x), terjadi penurunan volume sel satuan dan peningkatan ortorombisitas, sebagaimana dikonfirmasi oleh hasil *refinement* struktur. Selain itu, suhu transisi feroelektrik (T_c) mengalami penurunan seiring dengan peningkatan pendopingan Nd^{3+} . Puncak dielektrik menunjukkan pelebaran puncak T_c yang semakin besar dengan bertambahnya x (bertambahnya Nd^{3+}), menunjukkan adanya transisi fasa yang melebar (*diffuse*). Morfologi butiran berbentuk pelat diamati pada semua sampel, dan ukuran butiran mengecil seiring dengan peningkatan kandungan Nd^{3+} . Substitusi Nd^{3+} juga menyebabkan peningkatan energi celah pita pada sampel.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terimakasih kepada Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Unand yang telah mendanai penelitian ini dalam Hibah Penelitian Dasar dengan kontrak No. 15/UN.16.0.D/PP/FMIPA/ 2022. Terima kasih juga disampaikan kepada Kemensitekdikti Republik Indonesia atas hibah PKM 2023.

Daftar Pustaka

- Reddy, A., Bhargava Choubey, S. & Ravali, P. S., *Ferroelectric Memory. International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, **9(4)**: (2019).
- Gao, W., Zhu, Y., Wang, Y., Yuan, G. &

- Liu, J. M., A review of flexible perovskite oxide ferroelectric films and their application. *J. Mater.*, **6(1)**: 1–16 (2020).
3. Zhang, N., Zheng, T., Zhao, C., Wei, X. & Wu, J., Enhanced electrocaloric effect in compositional driven potassium sodium niobate-based relaxor ferroelectrics. *J. Mater. Res.*, **1**: (2020).
 4. Axelsson, A. K., Le Goupil, F., Valant, M. & Alford, N. M. N., Electrocaloric effect in lead-free Aurivillius relaxor ferroelectric ceramics. *Acta Mater.*, **124(February)**: 120–126 (2017).
 5. Kostopoulou, A., Brintakis, K., Nasikas, N. K. & Stratakis, E., Perovskite nanocrystals for energy conversion and storage. *Nanophotonics*, **8(10)**: 1607–1640 (2019).
 6. Valant, M., Axelsson, A. K., Le Goupil, F. & Alford, N. M. N., Electrocaloric temperature change constrained by the dielectric strength. *Mater. Chem. Phys.*, **136(2–3)**: 277–280 (2012).
 7. Patri, S. K., Deepti, P. L., Choudhary, R. N. P. & Behera, B., Dielectric, impedance and modulus spectroscopy of BaBi₂Nb₂O₉. *J. Electroceramics*, **40(4)**: 338–346 (2018).
 8. Missyul, A. B., Zvereva, I. A., Palstra, T. T. M. & Kurbakov, A. I., Double-layered Aurivillius-type ferroelectrics with magnetic moments. *Mater. Res. Bull.*, **45(5)**: 546–550 (2010).
 9. Wendari, T. P., Arief, S., Mufti, N., Insani, A., Baas, J., Blake, G. R. & Zulhadjri., Structural and multiferroic properties in double-layer Aurivillius phase Pb_{0.4}Bi_{2.1}La_{0.5}Nb_{1.7}Mn_{0.3}O₉ prepared by molten salt method. *J. Alloys Compd.*, **820**: 153145 (2020).
 10. Zulhadjri., Wendari, T. P., Ramadhani, R., Putri, Y. E. & Imelda., La³⁺ substitution induced structural transformation in CaBi₄Ti₄O₁₅ Aurivillius phases: Synthesis, morphology, dielectric and optical properties. *Ceram. Int.*, **47(16)**: 23549–23557 (2021).
 11. Prasanna, R., Gold-Parker, A., Leijtens, T., Conings, B., Babayigit, A., Boyen, H. G., Toney, M. F., *et al.*, Band Gap Tuning via Lattice Contraction and Octahedral Tilting in Perovskite Materials for Photovoltaics. *J. Am. Chem. Soc.*, **139(32)**: 11117–11124 (2017).
 12. Zhang, M., Xu, X., Yue, Y., Palma, M., Reece, M. J. & Yan, H., Multi elements substituted Aurivillius phase relaxor ferroelectrics using high entropy design concept. *Mater. Des.*, **200**: 109447 (2021).
 13. Banwal, A. & Bokolia, R., Materials Today : Proceedings Phase evolution and microstructure of BaBi₂Nb₂O₉ ferroelectric ceramics. *Mater. Today Proc.*, **3(xxxx)**: 2–5 (2020).
 14. Zulhadjri., Wendari, T. P., Ikhram, M., Putri, Y. E., Septiani, U. & Imelda., Enhanced dielectric and ferroelectric responses in La³⁺/Ti⁴⁺ co-substituted SrBi₂Ta₂O₉ Aurivillius phase. *Ceram. Int.*, **48(7)**: 10328–10332 (2022).
 15. Afqir, M., Tachafine, A., Fasquelle, D., Elaammani, M., Carru, J. C., Zegzouti, A. & Daoud, M., Preparation and dielectric properties of BaBi_{1.8}Ln_{0.2}Nb₂O₉ (Ln = Ce, Gd) ceramics. *Mater. Sci. Pol.*, **36(1)**: 46–50 (2018).
 16. Zulhadjri., Wendari, T. P., Mawardi, F., Putri, Y. E., Septiani, U. & Imelda., Effect of Gd³⁺/Ti⁴⁺ heterovalent substitution on the crystal structure, morphology, optical properties, and phase transition behavior of bismuth layer-structured SrBi₂Nb₂O₉. *J. Solid State Chem.*, **319(November 2022)**: 123774 (2023).
 17. Wendari, T. P., Arief, S., Mufti, N., Suendo, V., Prasetyo, A., Ismunandar., Baas, J., *et al.*, Synthesis, structural analysis and dielectric properties of the double-layer Aurivillius compound Pb_{1-2x}Bi_{1.5+2x}La_{0.5}Nb_{2-x}Mn_xO₉. *Ceram. Int.*, **45(14)**: 17276–17282 (2019).
 18. Das, S., Swain, S. & Choudhary, R. N. P., Studies of structural, dielectric and impedance characteristics of Gd modified Bi₄Ti₃O₁₂ Aurivillius ceramic. *J. Solid State*

- Chem.*, **325(May)**: 124121 (2023).
19. Cao, Z. P., Wang, C. M., Zhao, T. L., Yu, S. L., Wu, H. Z., Wang, Y. M., Wang, Q., *et al.*, Piezoelectric properties and thermal stabilities of strontium bismuth titanate (SrBi₄Ti₄O₁₅). *Ceram. Int.*, **41(10)**: 13974–13982 (2015).
 20. Shigyo, T., Itoh, H. & Takahashi, J., Low-temperature fabrication of BaBi₂Nb₂O₉ ceramics by reaction controlled sintering. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **21(3)**: 302–308 (2010).
 21. Nazemian, M. & Khoshnoud, D. S., The enhanced of magnetic and electrical properties of Bi₅FeTi₃O₁₅ compound with replacing Co for Ti sites. *J. Magn. Magn. Mater.*, **565(August 2022)**: 170243 (2023).
 22. Sun, H., Lu, Y., Xie, X., Yao, T., Xu, Z., Wang, Y. & Chen, X., Structural, magnetic, and dielectric properties in Aurivillius phase Sr_xBi_{6-x}Fe_{1-x/2}Co_{1-x/2}Ti_{3+x}O₁₈. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **39(6)**: 2103–2110 (2019).
 23. Makuła, P., Pacia, M. & Macyk, W., How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *J. Phys. Chem. Lett.*, **9(23)**: 6814–6817 (2018).
 24. Kennedy, B. J., Zhou, Q., Ismunandar., Kubota, Y. & Kato, K., Cation disorder and phase transitions in the four-layer ferroelectric Aurivillius phases ABi₄Ti₄O₁₅ (A=Ca, Sr, Ba, Pb). *J. Solid State Chem.*, **181(6)**: 1377–1386 (2008).
 25. Khokhar, A., Goyal, P. K., Thakur, O. P., Shukla, A. K. & Sreenivas, K., Influence of lanthanum distribution on dielectric and ferroelectric properties of BaBi_{4-x}La_xTi₄O₁₅ ceramics. *Mater. Chem. Phys.*, **152**: 13–25 (2015).
 26. Reddyprakash, M., Rout, S. K., Satapathy, A., Sinha, T. P. & Sariful, S. M., Dielectric and ferroelectric properties of samarium substituted BaBi₄Ti₄O₁₅ Aurivillius oxides. *Ceram. Int.*, **42(7)**: 8798–8803 (2016).
 27. Nayak, P., Mitra, K. & Panigrahi, S., Electrical and optical properties of four-layered perovskite ferroelectric ABi₄Ti₄O₁₅ (with A = Sr, Ba, Ca). *Mater. Lett.*, **216**: 54–57 (2018).