ANALISIS STRUKTUR KONDUKTOR SUPERIONIK AgI PADA BERBAGAI SUHU DENGAN METODA *RIETVELD*

Supandi dan Evvy Kartini
Puslitbang Iptek Bahan (P3IB) - BATAN
Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Banten

ABSRAK

ANALISIS STRUKTUR KONDUKTOR SUPERIONIK AgI PADA BERBAGAI SUHU DENGAN METODA *RIETVELD*. Analisis struktur konduktor superionik AgI pada berbagai suhu telah dilakukan. Analisis dilakukan dengan metoda *Rietveld* menggunakan program *Rietan*, menggunakan beberapa parameter dan penghalusan (*refinement*) model campuran dua fasa β dan γ pada suhu 300K dan 302K, campuran tiga fasa β, α dan γ pada suhu 433K dan fasa α pada suhu 544K. Hasil pengamatan menunjukkan bahwa cuplikan garam AgI setelah *dianil* terjadi peningkatan fasa β dari 84,51% menjadi 98,03% dan penurunan fasa impuritas γ dari 15,49% menjadi 1,97 %. Kerapatan (*density*) atom dalam sel satuan untuk fasa β (AgI_300K) lebih besar yakni 5,450 g/cm^3 dibanding dengan fasa β (AgI_302K) yakni 5,3702 g/cm^3. Hal ini menunjukkan adanya *structural rearrangement*, atau penempatan posisi atom Ag yang lebih teratur pada saat pendinginan. Cuplikan garam AgI_433K (suhu transisi rata-rata) terjadi peningkatan pertumbuhan fasa α dan penurunan fasa β serta sedikit fasa impuritas γ. Hasil penghalusan AgI_433K, menghasilkan perbandingan fraksi berat fasa β : α : γ adalah 43,03% : 54,25% : 2,72%. Hasil pengamatan garam AgI pada suhu 544K menunjukkan terbentuknya fasa α yang telah stabil. Proses *anil* pada konduktor superionik AgI sebagai garam *dopan* memberikan hasil produk yang lebih baik dan disarankan proses *anil* perlu dilakukan sebelum bahan tersebut digunakan.

Kata Kunci : Superionik, AgI, metoda *Rietveld, Rietan*

ABSTRACT

STRUCTURE ANALYSIS OF THE SUPERIONIC CONDUCTOR AgI AT VARIOUS TEMPERATURES BY RIETVELD METHOD. Structure Analysis of the Superionic Conductor AgI at various temperatures have been carried out. The Intensities of neutron diffraction data have been analysed by a Rietveld method using RIETAN program at several temperatures namely 302K before heating, 433K and 544K during heating and 300K after cooling. For 300K and 302K the neutron refinement data show the mixtures of β, γ phases, whereas three phases α , β and γ are clearly shown at 433K and α single phase at 544K. The results show that for a dopan-salt AgI, there is an increase of β-phase fraction from 84.51% to 98.03% and a decrease of γ-phase fraction from 15.49% to 1.97%, and the atomic density for hexagonal also increases from 5.375 g/cm^3 to 5.450 g/cm^3 after cooling process. These confirmations show a structural rearragement and the occupation of Ag position changed during the process. From the intensity of the neutron data at transition temperature 433K, shows that a part of the AgI structure exhibits the growth of α-phase, while the fraction of β and γ phase decrease. The fraction of the three phases β : α : γ are 43.03 % : 54.25 % : 2.72 % respectively. At 544K the neutron data show a clean AgI phase with the stable α-phase. It is concluded here that AgI as a dopans salt can give a better product, and it is sugested to do the anneal before using this material.

Key words : Superionic, AgI, Rietveld method, Rietan

PENDAHULUAN

Bahan konduktor superionik adalah padatan yang memiliki konduktifitas ionik sangat tinggi sebanding dengan konduktivitas garam lebur (*molten salt*) yaitu $\sigma > 10^{-2}$ S/cm, akan tetapi kebanyakan untuk konduktor bahan tersebut bersifat superionik pada suhu tinggi. Pada bahan superionik jumlah posisi yang kosong dalam subkisi, jauh melebihi jumlah ion *mobil*, sehingga semua ion dapat melompat atau bergerak seperti ion bebas dari satu posisi ke posisi lainnya, sehingga konduktivitasnya tinggi dan energi aktivitasnya rendah [1]. Kelompok bahan konduktor padat yang banyak diteliti adalah kelompok keluarga perak (Ag), seperti AgI, Ag_2S, AgBr dan AgCl [2]. Bahan AgI adalah salah satu garam *dopan* yang disubsitusikan ke dalam matriks gelas $AgPO_3$ atau $AgVO_3$. Garam *dopan* ini membentuk gelas konduktor superionik dengan formulasi : $(AgI)_x(AgPO_3)_{1-x}$, untuk harga x= 0,1, 0,2 dan 0,3 mol. Untuk x > 0,55 mol terjadi presipitasi AgI pada matriks gelas, sehingga strukturnya membentuk sebagian kristal dan sebagian lagi gelas [3]. Reaksi garam dopan dengan gelas adalah :

$$(AgI)_x + (AgPO_3)_{1+x} \longrightarrow (AgI)_x(AgPO_3)_{1-x}$$

Senyawa garam AgI memiliki tiga bentuk struktur

Vol. 2 No. 2, Pebruari 2001, hal : 1 - 7
ISSN : 1411-1098

yakni, β dan γ pada suhu 300K (suhu kamar) dan bentuk lainnya adalah α yang stabil di atas suhu 436K .Fasa β dan γ merupakan struktur yang paling stabil pada suhu kamar masing-masing termasuk struktur *wurtzite-type* dan *zincblende-type*. Struktur dasar kristal AgI fasa β adalah tumpukan padat heksagonal (*Hexagonal Close Packed*, HCP) dan kristal AgI fasa γ adalah tumpukan padat kubik pusat muka (*Face Center Cubic*, FCC), sedangkan kristal AgI fasa α adalah tumpukan kubik pusat badan (*Body Center Cubic*, BCC) dan termasuk *zincblinde-type*.Tranformasi dari γ ke β di bawah temperatur 420K akan menghasilkan struktur β yang stabil dan merupakan reaksi tidak dapat balik *(irreversible)*. Awal perubahan fasa β ke α terjadi pada 420K [4]. Fasa ini stabil pada suhu tinggi yakni di atas 436K.

Menurut Safei Purnama, dkk [5] dalam penelitiannya telah melaporkan bahwa pada temperatur kamar garam AgI memiliki fasa β dan fasa γ. Disamping itu Safei Purnama., dkk melaporkan hasil analisis *Rietveld* dari data difraksi sinar-X bahan AgI pada suhu 180 °C dan 450°C dimana sebagai input data analisis digunakan model struktur *Wyckoff-position* 24g, grup ruang Im3m yang menunjukkan ion Ag berkedudukan di 24g, dimana posisi ion Ag dapat bergerak ke posisi atom (x,0,1/2) pada suhu 180 dan 450 °C.

Pemurnian bahan AgI [6] dilakukan dengan melarutkan serbuk AgI dalam larutan KI jenuh. Diinformasikan bahwa setelah dilarutkan diperoleh garam AgI murni yang memiliki fasa β yang tinggi, akan tetapi data jumlah fraksi fasa dan pola difraksi dari fasa β dan fasa γ hasil pemurnian tidak dijelaskan.

Perubahan kecepatan fasa γ (minor kubik) kepada fasa major β (*irreversible*) pada tiga variabel suhu : 120 °C, 137 °C dan 146 °C telah diteliti oleh Gordon Burley [4]. Perubahan kecepatan dipelajari berdasarkan reaksi kinetik *first-order*. Hasilnya dihitung dari aktivasi energi sebesar 10,3 ± 0,8 kcal/mol. Hasil percobaan ini menggambarkan mekanisme pergerakan atom Ag ke posisi *intersitial site* dan kisi atom *iodine* bergerak ke kisi energi yang terendah. Jumlah fraksi fasa ditentukan dengan teknik difraksi sinar-X, akan tetapi hasil pola difraksi kedua fasa tidak dibahas dalam penelitian ini.

E.Kartini, dkk [7] dalam penelitiannya telah melaporkan bahwa bahan komposit konduktor superionik bermatriks gelas dari $(AgI)_{0,7}(AgPO_3)_{0,3}$ telah terbukti memiliki fasa α. Pengukuran data intensitas difraksi neutron dari bahan komposit tersebut dilakukan secara *insitu*. Data intensitas difraksi neutron dianalisis dengan menggunakan program GSAS. Hasil analisis struktur memberikan gambaran bahwa fasa α bersistem kristal tumpukan kubik pusat badan (bcc), grup ruang Im3m. Pola difraksi neutron mengidentifikasikan munculnya tiga puncak *Bragg* yang tajam dengan *background* amorf pada sudut 2q :20,05°, 29,50° dan 36,05°.

Dari beberapa laporan penelitian [5,6] di atas, penulis mencoba mengembangkan dan melengkapi penelitian tersebut melalui pembahasan analisis struktur dari data intensitas difraksi neutron fasa β, γ dan α menggunakan metoda analisis Rietveld. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan fraksi dari campuran dua fasa β, dan γ sesudah dan sebelum dipanaskan dan untuk menentukan fraksi dari campuran tiga fasa α, β dan γ pada saat dipanaskan sampai suhu 433K (transisi) serta fasa α yang terbentuk pada suhu 544K dalam bahan garam AgI (*raw materials*).

BAHAN DAN TATA KERJA

Bahan dan Alat

Bahan dan alat-alat yang digunakan dalam percobaan ini adalah :

- Bahan AgI yang digunakan adalah buatan Merck dengan tingkat kemurnian 99,9%
- Difraktometer Neutron Serbuk Resolusi Tinggi (HRPD) pada *DUALSPEC*-Spektrometer di Chalck River Laboratory, Kanada
- *Furnace* (pemanas)
- *Vanadium Can*
- Program RIETAN

Tata Kerja

AgI yang ada di pasaran pada umumnya memiliki campuran dua fasa yakni : fasa β (heksagonal) sebagai fasa major dan fasa γ (FCC) sebagai fasa minor (fasa impuritas), oleh karena itu perlu dimurnikan sebelum digunakan. Bahan AgI yang digunakan adalah buatan Merck dengan tingkat kemurnian 99,9%. Bahan *dopan* AgI yang hanya mengandung fasa β adalah yang terbaik untuk pembuatan gelas superionik. Pemurnian dilakukan dengan cara *step* pemanasan suhu dari 302K - 544K selama 42 jam. Kemudian didinginkan pelan-pelan (*slow cooling*) secara *step* penurunan suhu dari 544K - 300K selama 20 jam. Saeful, dkk [6] telah melaporkan hasil pemurnian garam AgI dengan cara mencampurkan serbuk AgI ke dalam larutan KI pekat (jenuh). Namun biasanya keberadaan fasa impuritas γ tidak dapat dihindarkan.

Pengukuran intensitas difraksi dilakukan dengan menggunakan HRPD pada *DUALSPEC* - Spektrometer di Chalk River Laboratory, Kanada. Pengukuran dilakukan pada berbagai suhu mulai dari suhu kamar 302K sampai dengan suhu 544K di atas suhu titik leleh bahan AgI. HRPD pada *DUALSPEC*-Spektrometer dilengkapi dengan multidetektor pada jangkauan (*range*) sudut 2θ ~ 6° sampai 86° dengan selang antara (*step width*) 0,1° dan panjang gelombang yang digunakan λ=1,27530 Å. λ ini diperoleh melalui monokromator Si(531). Pengukuran intensitas difraksi dilakukan pada daya reaktor 125 MW selama ± 2 jam untuk setiap suhu. Penggunaan *can vanadium* untuk cuplikan dimaksudkan agar tidak memberikan cacahan yang bersifat *koheren* terhadap hasil difraksi, sehingga pola difraksi yang diperoleh benar-benar berasal dari cuplikan AgI.

Cuplikan garam AgI berupa serbuk dimasukan ke dalam *can vanadium* kemudian diletakkan pada meja cuplikan (*sample table*) pada alat HRPD. Alat ini dilengkapi dengan *furnace* untuk pengukuran intensitas difraksi neutron pada suhu kamar 302K (*uncooling*), 300K (*cooling*), 433K (suhu transisi) dan 544K. Pengukuran dilakukan dengan cara *step counting* pada panjang gelombang neutron λ=1,27530 Å.

Analisis Rietveld

Analisis penghalusan (*refinement*) dengan Program *RIETAN* dilakukan dengan cara memasukkan dua jenis data yakni data parameter struktur dan intensitas difraksi neutron. Data parameter struktur adalah data masukan model perhitungan yang diambil dari referensi sebagai acuan. Sedangkan data intensitas berasal dari intensitas difraksi neutron cuplikan garam AgI. Kemudian kedua data parameter struktur dan intensitas difraksi neutron dari cuplikan garam AgI tersebut dianalisis dengan metoda *Rietveld* menggunakan Program *RIETAN*. Penghalusan dilakukan dengan menggunakan cara *Nonlinear least-squares fitting by the Maquardt method* [8].

HASIL DAN PEMBAHASAN

Untuk mengetahui lebih jauh sifat struktur dari bahan garam AgI telah dilakukan pengambilan data intensitas hamburan neutron menggunakan Difraktometer Serbuk Resolusi Tinggi, HRPD. Data difraksi neutron dari cuplikan AgI suhu 302K(*uncooling*), 300K (*cooling*) dan 433K (suhu transisi) serta 544K (*heating*) diukur secara *insitu*. Pengukuran data intensitas difraksi neutron pada suhu 302K dilakukan sebelum dipanaskan (suhu kamar) dan suhu 300K dilakukan sesudah dipanaskan. Sedangkan pengukuran data intensitas suhu transisi 433K dan 544K dilakukan pada saat dipanaskan. Selanjutnya dianalisis dengan metoda *Rietveld* menggunakan program Rietan. Penghalusan dengan Rietan dilakukan dengan cara mengasumsikan bahwa bahan garam AgI suhu 302K dan suhu 300K mempunyai campuran dua fasa yaitu, fasa β dan γ, masing-masing bersistem kristal heksagonal, grup ruang P 63 m c dan kubik, grup ruang F-43 m. Pada suhu 433K proses penghalusan dilakukan dengan cara mengasumsikan campuran tiga fasa yakni, fasa α, β dan γ masing-masing bersistem kristal Bravais kubik (BCC), grup ruang Im3m, heksagonal, grup ruang P 63 m c dan kubik (FCC), grup ruang F-43 m. Pada 544K proses penghalusan dilakukan dengan cara mengasumsikan fasa α, grup ruang Im3m (heksagonal).

Penghalusan Fasa b dan g Suhu 302K dan 300K.

Penghalusan garam AgI fasa β (heksagonal) dari data difraksi neutron pada suhu ruang telah dilaporkan oleh A.K.Jahja [9]. Penghalusan dilakukan menggunakan dua cara pendekatan. Pendekatan pertama, faktor termal B pada setiap posisi diperhalus secara isotropik. Pendekatan kedua, dengan tujuan memperbaiki harga faktor *reliabilitas* umum R, faktor termal B diperhalus dengan asumsi vibrasi ion bersifat anisotropik. A.K. Jahja melaporkan hasil penghalusan Rietveld pada bahan yang sama diperoleh kualitas *fitting* Rwp sebesar 10,93% pada suhu ruang. Penghalusan garam fasa β juga telah dilakukan oleh Ridwan, dkk [10]. Hasil penghalusan fasa β dari data difraksi sinar-X pada suhu ruang diperoleh harga Rwp = 15,77%. Ridwan, dkk., menjelaskan bahwa struktur fasa β-AgI tidak stabil pada suhu ruang, hal ini berdasarkan pengamatan bidang (002) muncul puncak yang sangat tinggi, yang tidak dapat dianalisis, tetapi setelah dibiarkan beberapa hari, puncak difraksi tersebut kembali seperti semula. Fenomena ini tidak dijelaskan hingga saat ini.

Hasil percobaan penulis jauh lebih baik (ditunjukkan pada kualitas *fitting*, Rwp sekitar 6%, Tabel 5) dibanding dengan hasil penelitian A.K.Jahja dan Ridwan yang melaporkan harga faktor *realibilitas* (Rwp) sebesar 10,93% dan 15,77%.Data parameter struktur dan

Tabel 1. Data struktur dan posisi atom fasa β_AgI dan γ_AgI suhu 302K (*uncooling*)

Fada β_AgI					
Parameters Kisi : a =b = 4,602(2), c= 7,528(2), V = 138,04(8) Å^3 Grup ruang :P 63 m c (heksagonal), Rumus Kimia : $Ag_{1.78}I_2$					
Posisi Wycoff	Occ	x	y	z	B $_{Isotropic}$
Ag (2a)	0,89(2)	0,333	0,667	0,623(4)	5(3)
I (2a)	1(tetap)	0,000	0,000	0,000	5(4)
Fasa γ_AgI					
Parameters Kisi : a =b=c = 6,506 (2), V = 275,4(2) Å^3, Grup ruang :F -4 3 m (kubik) Rumus Kimia : Ag_4I_4					
Posisi Wycoff	Occ	x	y	z	B $_{Isotropic}$
Ag (4a)	1,0 (tetap)	0,00	0,00	0,00	4(2)
I (4a)	1,0 (tetap)	0.25	0,25	0,25	10(6)

Tabel 2. Data struktur dan posisi atom fasa β_AgI dan γ_AgI suhu 300K (*cooling*)

fasa β_AgI					
Parameters Kisi : a =b = 4,602(1), c =7,526(1), V = 138,01(5) Å^3 Grup ruang :P 63 m c (heksagonal), Rumus Kimia : $Ag_{1.85}I_2$					
Posisi Wycoff	Occ	x	y	z	B $_{Isotropic}$
Ag (2a)	0,92(5)	0,333	0,667	0,6223(2)	6(2)
I (2a)	1(tetap)	0.000	0,000	0,0000	4(2)
fasa γ_AgI					
Parameters Kisi : a =b=c = 6,504(3), V = 273,2(2) Å^3, Grup ruang : F -4 3 m (kubik) Rumus Kimia : Ag_4I_4					
Posisi Wycoff	Occ	x	y	z	B $_{Isotropic}$
Ag(4a)	1,0 (tetap)	0,00	0,00	0.00	16(2)
I(4a)	1,0 (tetap)	0.25	0,25	0,25	0.9(2)

Vol. 2 No. 2, Pebruari 2001, hal : 1 - 7
ISSN : 1411-1098

posisi atom hasil penghalusan Rietan fasa β dan γ pada suhu 302K dan 300K, disajikan pada Tabel 1 dan 2.

Penghalusan faktor okupansi, g fasa β (fasa major) suhu 302K dan 300K untuk atom Ag menghasilkan sifat iterasi konvergensi (*succeed*) dan mendekati harga nominal, sedangkan penghalusan faktor okupansi atom I menghasilkan sifat iterasi divergensi (*unsucceed*), dengan demikian harga atom I adalah tetap. Diperoleh formulasi kimia masing-masing : $Ag_{1,78}I_2$ (suhu 302K) dan $Ag_{1,85}I_2$ (suhu 300K). Proses penghalusan atom-atom ini menunjukkan bahwa atom I tidak bergerak (*fix site*) dan atom Ag bergerak (*mobile site*). Berbeda dengan penghalusan faktor okupansi, g fasa γ (fasa minor) suhu 302K dan 300K, kedua atom Ag dan I memberikan sifat iterasi divergensi (*unsucceed*) berarti bahwa posisi atom berharga fix dengan formulasi Ag_4I_4.

Penghalusan fasa b, a dan g suhu 433K dan fasa a suhu 544K

Pada suhu 433K dan 544K proses penghalusan dilakukan dengan cara mengasumsikan fasa α, bersistem kristal struktur Bravais BCC, grup ruang : Im3m. Proses penghalusan dilakukan berdasarkan referensi Safei P., dkk dengan cara memasukkan data struktur pada posisi atom Ag (x, 0,1/2) dan atom I (0,0,0) dan grup ruang Im3m yang memunculkan posisi *Wycoff* 24g untuk ion Ag. Proses penghalusan meliputi : parameter profil dan struktur termasuk penghalusan posisi atom dengan tujuan untuk memperbaiki harga *residual factor* (*R-factor*) Rwp. Penghalusan fasa α suhu 433K dan 455K pada koordinat x untuk atom Ag, masing-masing diperoleh nilai 0,31(1) untuk AgI_433K dan 0,3(1) untuk AgI_544K, sedangkan koordinat y dan z kedua suhu tersebut berharga tetap yakni 0,0 dan 0,5. Proses yang sama (seperti suhu 302K dan 300K) dilakukan juga pada penghalusan faktor ruang g, (*occupation factor*) atom Ag fasa α menghasilkan sifat iterasi konvergensi (*succeed*) diperoleh harga masing-masing adalah 0,739 dan 0,757, sedangkan penghalusan faktor ruang atom I menghasilkan sifat iterasi divergensi (*unsucceed*). Diperoleh formulasi kimia masing-masing $Ag_{1,77}I_2$ dan $Ag_{1,82}I_2$. Hasil penghalusan atom-atom ini menunjukkan bahwa pada keadaan suhu tinggi atom I tidak bergerak (*fix site*) dan atom Ag bergerak (*mobile site*). Pada suhu transisi 433K fasa α, penghalusan parameter kisi menghasilkan sifat iterasi divergensi dengan demikian harga parameter kisi berada pada harga tetap (*fix site*). Data struktur dan posisi atom hasil penghalusan *Rietan* disajikan pada Tabel 3 dan 4.

Menurut Safei. P, dkk [5] fasa α_AgI kubik (BCC) kedudukan *Wycoff* di posisi 24h menunjukkan ion Ag dapat bergetar ke posisi atom (x,0,1/2) untuk temperatur 180°C dan 450°C.

Campuran fasa α, β, dan γ_ AgI suhu 433K terjadi proses peningkatan pertumbuhan fasa α dan penurunan fasa β serta sedikit fasa impuritas γ. Perubahan struktur kristal dari fasa β ke fasa α pada 433K, menunjukkan terjadinya proses transisi dan disebut suhu transisi. Hasil pengamatan garam AgI pada suhu 544K menunjukkan terbentuknya kristal Bravais (BCC) fasa tunggal α yang telah stabil. Bukti terjadinya perubahan struktur seperti terlihat jelas pada Gambar 1.

Tabel 3. Data struktur dan posisi atom fasa β_AgI, α_AgI dan γ_AgI suhu 433K

Fada β_AgI					
Parameters Kisi : a =b = 4,604(2), c = 7,526(3), V = 138,14(9) Å^3 Grup ruang :P 63 m c (heksagonal), Rumus Kimia : Ag_2I_2					
Posisi Wycoff	Occ	x	y	z	$B_{Isotropic}$
Ag (2a)	1,0(tetap)	0,333	0,667	0,624(5)	4,2(5)
I (2a)	1,0(tetap)	0,000	0,000	0,000	4,2(5)
Fasa α_AgI					
Parameters Kisi : a =b=c = 5,07451 Å (fix), V = 130,8 Å^3 (fix), Grup ruang :F -4 3 m (kubik) Rumus Kimia : $Ag_{1.77}I_2$					
Posisi Wycoff	Occ	x	y	z	$B_{Isotropic}$
Ag (24a)	0,07(1)	0,31(1)	0,00	0,00	2,9(3)
I (2a)	1,0(tetap)	0.25	0,25	0,25	5,4(1)
Fasa γ_AgI					
Parameters Kisi : a =b=c = 6,503 (4), V = 274,9(3) Å^3, Grup ruang :F -4 3 m (kubik) Rumus Kimia : Ag_4I_4					
Posisi Wycoff	Occ	x	y	z	$B_{Isotropic}$
Ag (4a)	1,0(tetap)	0,00	0,00	0,00	0,5(tetap)
I (4a)	1,0(tetap)	0.25	0,25	0,25	0,5(tetap)

Tabel 4. Data struktur dan posisi atom fasa α_AgI suhu 544K

Parameters Kisi : a =b=c = 5,077(4), V = 130,9(2) Å^3, Grup ruang :Im3m Rumus Kimia : $Ag_{1.82}I_2$					
Posisi Wycoff	Occ (g)	x	y	z	$B_{Isotropic}$
Ag(24h)	0,08(6)	0,3(1)	0,0	0,5	7(8)
I (2a)	1,0(tetap)	0.0	0,0	0,0	7(4)

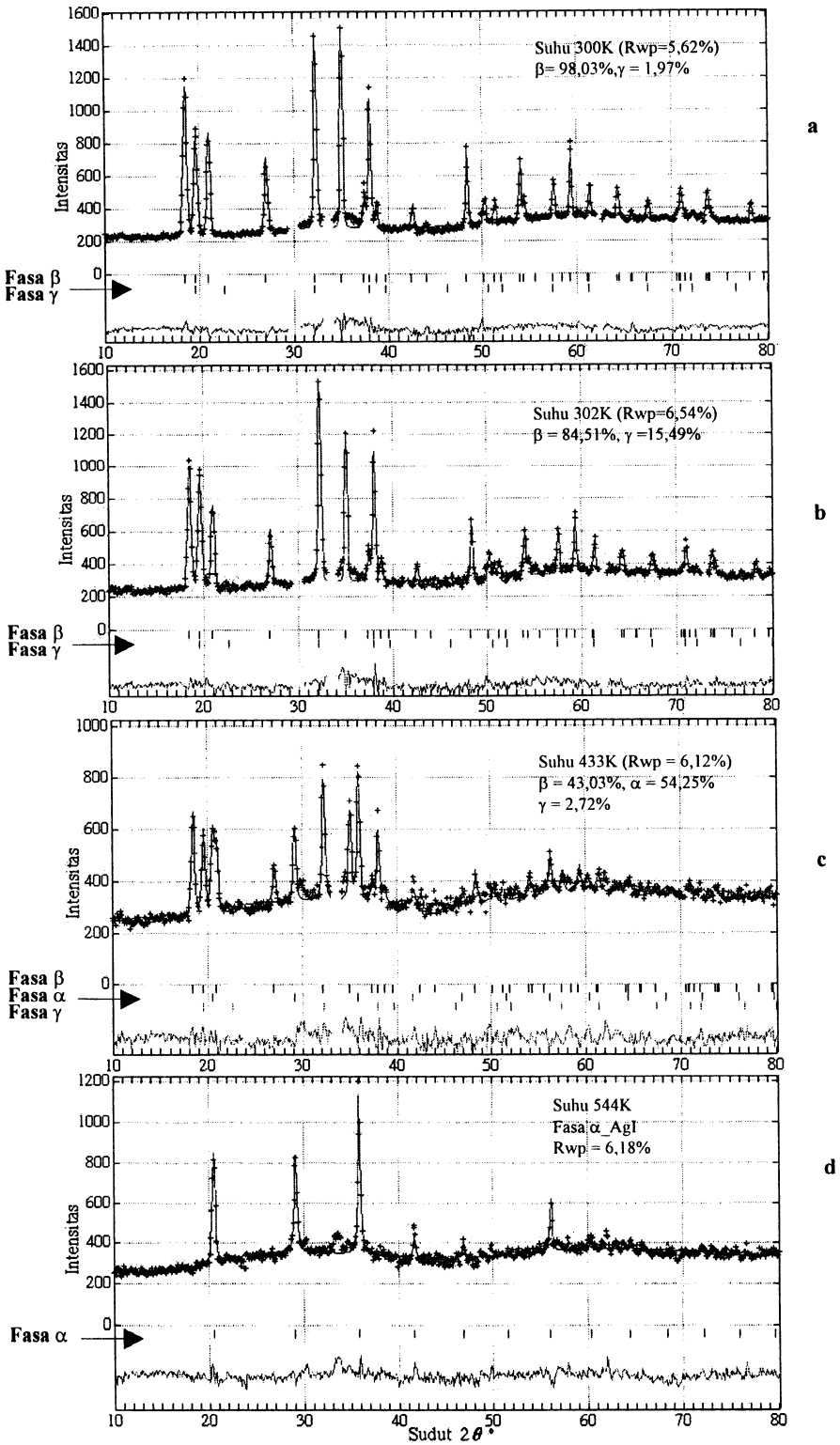
Data kualitas *fitting* (Rwp), kerapatan atom (*density*) dan kandungan fraksi masa hasil penghalusan Rietan pada suhu 302K,300K, 433K dan 544K disajikan pada Tabel 5.

Tabel 5. Data fraksi berat, kualitas *fitting* (Rwp dan S) dan ρ (*density*) hasil penghalusan Rietan

Suhu (K)	Fraksi massa (%)			Kualitas *Fitting*		ρ (α)	ρ (β)	ρ (γ)
	α	β	γ	Rwp(%)	S	g/cm^3	g/cm^3	g/cm^3
300K	-	98,03	1,97	5,62	1,0715	-	5,45	5,67
302K	-	84,51	15,49	6,54	1,2531	-	5,37	5,66
433K	54,25	43,03	2,73	6,12	1,1753	5,66	5,64	5,67
544K	100	-	-	6,18	1,1797	5,71	-	-
FWHM : 0,3371(AgI_300K) dan 0, 3478(AgI_302K)								

Keterangan : ρ = kerapatan atom (*density*) dalam sel satuan,
S = *goodness of fitting*

Penghalusan dengan *Rietan* campuran fasa β dan γ pada suhu 302K menghasilkan harga *residual factor* (*R-factor*) Rwp sebesar 6,54%. Sedangkan penghalusan



Gambar 1. Profil pola difraksi neutron cuplikan dopan AgI hasil penghalusan Rietan (a) campuran fasa β_AgI dan γ_AgI suhu 300K,(b) campuran fasa β_AgI dan γ_AgI suhu 302K (c)campuran fasa β_AgI,γ_AgI dan AgI-α suhu 433K dan (d) fasa AgI-α suhu 544K

Vol. 2 No. 2, Pebruari 2001, hal : 1 - 7
ISSN : 1411-1098

Rietan fasa yang sama pada suhu 300K menghasilkan harga Rwp lebih kecil menjadi 5,62%.

Berhasil dikonfirmasi bahwa pada suhu 300K sesudah dipanaskan fraksi massa (*mass fraction*) fasa β meningkat (fraksi major) dan fasa γ menurun (fraksi minor), masing-masing adalah 98,03 % dan 1,97 %. Berbeda dengan suhu 302K sebelum dipanaskan menunjukan bahwa fasa γ sebagai impuritas masih tinggi yakni 15,49% dan β (fraksi major) yakni 84,51%.

Kerapatan (*density*) atom dalam sel satuan untuk fasa β pada suhu 300K lebih besar yakni 5,45 g/cm^3 dari pada fasa β pada suhu 302K yakni 5,37 g/cm^3. Begitu pula dengan FWHM, sebagai contoh pada bidang (103) pada sudut 2q = 34,95° untuk fasa β (suhu 300K) lebih kecil yakni 0,3371 dari pada fasa β (suhu 302K) yakni 0,3478 (Tabel 5). Hal ini menunjukkan adanya *structural rearrangement*, atau penempatan posisi atom Ag yang lebih teratur pada saat pendinginan.

Hasil akhir penghalusan fasa β, α dan γ suhu 433K, memberikan harga *residual factor* (Rwp) sebesar 6,12% dengan kandungan fraksi massa masing-masing adalah 43,03% (fasa β), 54,25% (fasa α) dan 2,72% (fasa pengotor γ). Dari hasil fraksi massa ini disimpulkan bahwa suhu 433K terletak pada daerah suhu transisi rata-rata.

Akhir penghalusan (*refinement)* dengan Rietan fasa α pada suhu 544K (pada saat dipanaskan) menghasilkan harga *residual factor* (*R-factor*) Rwp sebesar 6,18%.

Menurut Nurdin E., dkk [11], fasa α_AgI untuk atom Ag terdapat lima model kedudukan Wycoff yakni 6b, 12d, 24g dan 24h dengan bilangan okupansi masing-masing 0,333, 0,1666, 0,0833 dan 0,0833. Nurdin E melaporkan hasil penghalusan fasa fasa α_AgI (XRD,Cu-K) diperoleh harga Rwp masing-masing sebesar 17,7% untuk suhu 255°C dan 17,79 % suhu 351°C. Hasil penghalusan penulis (faktor okupansi atom Ag, Tabel 4), harga okupansi (24h) sedikit lebih rendah akan tetapi harga kualias *fitting* (Rwp) jauh lebih baik.

Gambar 1 adalah profil pola difraksi neutron garam AgI hasil penghalusan Rietan (a) campuran fasa β dan γ suhu 300K, (b) campuran fasa β dan γ suhu 302K , (c) campuran fasa β, α dan γ suhu 433K dan (d) fasa α pada suhu 544K. Bentuk profil pola difraksi ini menggambarkan kecocokan (*fitting*) intensitas difraktogram berkas neutron antara pengamatan dengan perhitungan hasil penghalusan *Rietan*. Tanda (+) adalah data hasil pengamatan, garis malar (—) adalah data perhitungan, garis vertikal (|) dibawahnya adalah posisi puncak dan indeks fasa β, α dan γ dan garis mendatar (—) dibawah garis vertikal adalah gambaran selisih hasil pengamatan dengan perhitungan hasil penghalusan *Rietan*. Harga bobot kualitas *fitting* atau disebut dengan Rwp (*Residual weigh pattern*) masing-masing suhu telah dijelaskan. Pada pola difraksi campuran fasa β dan γ suhu 300K, dan campuran fasa β dan γ pada suhu 302K nampak adanya puncak Bragg yang sangat lemah yang berasal dari *vanadium can* pada sudut 2q = 30,0°, 34,5°, 61,8°. dan 72,8°. Proses penghalusan semua data puncak impuritas yang berasal dari *vanadiun can* tidak diikutkan dalam perhiyungan (*excluded*) bertujuan mendapatkan kualitas *fitting* yang baik (Gambar 1a dan 1b).

Bila kita perhatikan beberapa puncak pada Gambar 1a dan b, pada posisi sudut 2q = 18,5° dan 35,05° adalah milik fasa β. Posisi sudut 2q = 19,5° dan 31,9° adalah milik puncak bersama yakni fasa β dan γ, terlihat bahwa intensitas difraksi pada suhu 300K lebih pendek dibanding suhu 302K. Hal ini menunjukkan terjadinya perubahan fasa β dan γ. Dari ke empat posisi sudut tersebut pola difraksi campuran fasa β dan γ menunjukkan bahwa intensitas difraksi pada suhu 300K secara keseluruhan lebih tinggi dibanding dengan suhu 302K. Hal ini memberikan indikasi bahwa pada suhu 300K didominasi oleh fraksi fasa β dibanding dengan pada suhu 302K pada bahan yang sama. Pola difraksi garam AgI suhu 433K adalah campuran fasa β, α dan γ (Gambar 1c). Pada indeks Miller hkl (100) dan (103) sudut 2q = 18,5° dan 34,95° muncul puncak milik fasa β, dengan indeks Miller hkl (110), (200) dan (211), sedangkan pada sudut 2q = 20,5°, 29,1° dan 35,8° muncul puncak milik fasa α. Pada Gambar 1c, terlihat munculnya puncak-puncak dimana terjadi pertumbuhan kristal kubik (BCC) fasa α dan nampak secara keseluruhan bahwa intensitas difraksi lebih rendah dibanding dengan suhu 300K dan 302K. Hal ini mengindikasikan bahwa sedang terjadi transisi fasa pada suhu 433K. Pola difraksi fasa α pada suhu 544K hasil penghalusan Rietan disajikan pada Gambar 1d. Disini nampak dengan jelas pola difraksi sangat berbeda dibanding dengan pola difraksi pada suhu 300K dan 302K (Gambar 1a dan b).

Proses *anil* pada bahan baku AgI sebagai garam *dopan* akan memberikan hasil produk yang lebih baik dan disarankan proses *anil* perlu dilakukan sebelum bahan tersebut digunakan. Data kandungan fraksi massa pada suhu 433K menunjukkan bahwa daerah pada suhu 433K adalah suhu rata-rata transisi dari fasa β ke fasa α. Hasil akhir penghalusan fasa α pada suhu 544K menunjukkan terbentuknya fasa α yang telah stabil.

KESIMPULAN

Dari hasil pengamatan pola difraksi pada berbagai suhu, hasil penghalusan *Rietan* dapat disimpulkan bahwa pada suhu 300K dan 302K kandungan fraksi massa fasa β_AgI meningkat dari 84,51 % (suhu 302K, tanpa dipanaskan) menjadi 98,03% (suhu 300K, sesudah dipanaskan), sedangkan fasa γ_AgI terjadi sebaliknya yakni kandungan fraksi massa fasa γ_AgI menurun dari 15,49 (suhu 302K) menjadi 1,97% (suhu 300K).Pada suhu 433K terjadi proses peningkatan pertumbuhan fasa α_AgI (kristal kubik BCC) dan penurunan fasa β_AgI (kristal heksagonal) dan sedikit fasa pengotor γ_AgI (kristal kubik FCC) dengan perbandingan kandungan fraksi massa fasa α : β : γ adalah 54,25% : 43,03 % : 2,72%. Data kandungan fraksi massa ini, suhu 433K

menunjukkan daerah rata-rata transisi dari fasa β_AgI ke fasa α_AgI.

Pada suhu 544K terbentuk fasa α_AgI (kristal kubik Bravais BCC) menyeluruh yang telah stabil. Kandungan fraksi massa fasa β_AgI pada garam AgI yang *dianil* jauh lebih tinggi dibanding dengan tanpa *anil*. Disarankan garam AgI untuk pengembangan bahan konduktor superionik terlebih dahulu dimurnikan dengan perlakuan *anil*.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan ucapan terima kasih kepada Prof. Dr. M.F. Collins yang telah membantu dan diskusi tentang hasil penghalusan Rietan melalui kontak e-mail. Penulis juga menyampaikan terima kasih kepada kepala P3IB, kepala Balai Spektrometri beserta staf dan teknisi, ketua beserta anggota KPTP dan semua pihak yang telah membantu dan memberikan dorongan hingga selesainya karya tulis ini.

DAFTAR ACUAN

[1]. MARSONGKOHADI, Konduktor Superionik (Sic), Sifat-Sifat Fisis dan Penggunaannya dalam Teknologi, *Pertemuan Ilmiah Sains Materi,* Serpong, (1996).

[2]. B.E. MELLANDER, B. BARANOWSKI, A..LUNDEN, *Phys. Rev.* **B23**, (1981) 3770

[3]. E.KARTINI., *Sintesis, Karakterisasi dan Pengembangan Bahan Konduktor Superionik Berbasis Gelas*, Laporan Riset Unggulan Terpadu VI Bidang Ilmu Bahan, P3IB-BATAN (2000)

[4]. GORDON BURLEY., *The Journal of Physical Chemistry*, **68**, (1964) 1111-1114.

[5]. SAFEI PURNAMA, NURDIN EFENDI, AZIS KHAN JAHJA, *Jurnal Sains Materi Indonesia*, **Vol. 1**, (1999) 57-61

[6]. SAEFUL YUSUF, EVVY KARTINI, TRI HARDI PRIYATNO dan NANIK INDAYANINGSIH, Sintesis dan Pengukuran Konduktifitas Listrik Pada Konduktor Superionik Gelas, *Seminar Nasional Kimia V*, FMIPA Universitas Gajah Mada, (1999).

[7]. E.KARTINI, and M.F.COLLINS., Nature of the precipitate in $(AgI)_{0.7}(AgPO_3)_{0.3}$ glass, *PHYSICA B*, **276-278** (2000), 467-468

[8]. IZUMI. F., Rietveld Analysis System, RIETAN, Part I, *Software Package for the Rietveld Analysis and Simulation of X-Ray and Neutron Diffraction Patterns*, Rigaku J6, No.110 (1989)

[9]. A.K. JAHJA., *Struktur, Sifat Termal Dan Konduktivitas Ionik Bahan Superionik AgI, Ag_2S dan Ag_3SI*, Tesis Doktor, Institut Teknologi Bandung, (1998).

[10]. RIDWAN, A.K. JAHJA, MARSONGKOHADI, NURDIN EFENDY dan ASKAMAL.A, Analisa Struktur β-AgI pada Temperatur Ruang Menggunakan Metoda Rietveld, *Hasil-Hasil Penelitian 1992-1995*, PPSM BATAN, (1997), 158-162

[11]. NURDIN EFFENDI, ENGKIR S, AZIZ .KHAN JAHJA, RIDWAN, MARSONGKOHADI, ASKAMAL A, Penentuan Struktur α-AgI Dengan Metoda Rietveld, *Hasil-Hasil Penelitian 1992-1995,* PPSM BATAN, (1997), 191-197

[12]. *SADAO HOSHINO, TAKASHI SAKUMA, HIDESHI FUJISHITA* and KAORU SHIBATA, *Journal of the Physical Society of Japan*, **52**, (1983) 1261-1269