

STUDI FASA TRANSISI KONDUKTOR SUPERIONIK AgI DENGAN HAMBURAN NEUTRON

Supandi Suminta dan Evvy Kartini

Puslitbang Iptek Bahan (P3IB) - BATAN
Kawasan Puspitpek Serpong, Tangerang 15314

ABSTRAK

STUDI FASA TRANSISI DALAM KONDUKTOR SUPERIONIK AgI DENGAN HAMBURAN NEUTRON. Analisis struktur kristal konduktor superionik AgI telah dipelajari sebagai fungsi suhu dengan difraksi neutron serbuk. Untuk mengkonfirmasi suhu transisi dan mendapatkan informasi tentang fasa transisi AgI, pengukuran kapasitas panas pada suhu transisi AgI telah ditentukan dengan *Differential Scanning Calorimetry* (DSC). Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa suhu transisi dimulai pada suhu 420K, dicapai puncak pada 428,1K (*Gauss fitting curve*), mendekati akhir pada 433K dan berakhir pada sekitar 438K. Berdasarkan hasil analisis DSC, pengukuran intensitas difraksi neutron diambil pada suhu mendekati awal, puncak, mendekati akhir dan daerah suhu akhir transisi berturut-turut yakni; 420K, 429K, 433K dan 439K. Struktur AgI pada proses pemanasan (*heating*) pada daerah suhu transisi di atas telah ditentukan. Pada suhu 420K s.d 439K terjadi perubahan fasa β ke fasa α dan garam AgI berada dalam campuran dua fasa major yakni bersistem kristal Heksagonal (grup ruang $P63mc$ dan model kedudukan Wycoff :2a) dan BCC (grup ruang $Im3m$ dan model kedudukan Wycoff : 48j) serta sedikit FCC (grup ruang $F-43m$ dan model kedudukan Wycoff :4a). Pada suhu awal transisi 420K, diperoleh fraksi massa fasa $\beta : \alpha : \gamma$ adalah 79,51 % : 5,69% : 14,80 %. Pada suhu puncak transisi 428K, didapatkan fraksi massa fasa $\beta : \alpha : \gamma$ adalah 68,11% : 20,37% : 11,52%. Pada suhu mendekati akhir transisi fasa 433K, menghasilkan fraksi massa fasa $\beta : \alpha : \gamma$ adalah 43,77 % : 53,93% : 2,30%. Pada suhu akhir transisi fasa 439K, diperoleh kandungan fraksi massa fasa $\beta : \alpha : \gamma$ adalah 6,21 % : 93,46% : 0,33%. Berdasarkan hasil pengukuran DSC, puncak suhu transisi fasa diperoleh pada 155°C atau 428 K yang berkaitan dengan transisi fasa β ke fasa α . Akan tetapi pada kenyataannya pada suhu 428K, kandungan fraksi massa fasa β dan α masing-masing adalah 68,11% dan 20,37% serta sedikit impuritas fasa γ sebesar 11,53%. Pada Suhu mendekati transisi pada 160°C atau 433 K, kandungan fraksi massa fasa β dan α masing-masing adalah 43,77% dan 53,93% serta sedikit impuritas fasa γ sebesar 2,30%. Hasil analisis menunjukkan bahwa suhu transisi garam AgI yang diperoleh melalui DSC tidak sama dengan suhu transisi perubahan struktur fasa pada konduktor superionik AgI. Hal ini dibuktikan dengan belum tercapainya perubahan struktur fasa β ke fasa α sebesar 50 %, dan hasil DSC dicapai puncak suhu transisi pada suhu 428K $\pm$ 1.

Kata kunci : Struktur kristalin, fasa transisi, hamburan neutron, superionik AgI, DSC

ABSTRACT

PHASE TRANSITION IN THE SUPERIONIC CONDUCTOR AgI STUDIED BY NEUTRON SCATTERING. The structure of the crystalline superionic conductor AgI has been studied by Neutron Powder Diffractometer. For the confirmation about the phase transition of AgI, the heat capacity of AgI was measured by *Differential Scanning Calorimetry* (DSC). The results show that the transition temperature starts at 420K, reaches peak at 428.1K (curve Gauss fitting), nearly ends at 433K and ends at $\pm$ 438K. Based on DSC data, the neutron diffraction intensity was measured at several temperatures near the transition temperatures at 420K, 429K, 433K and 439K. The structures of AgI on heating at those transition temperatures have been determined. There is a phase change from β -phase to the α -phase at the temperature range from 420K to 439K; and the AgI is in the mixture of two major phases and one minor phase these are a Hexagonal (space group $P63mc$ with the position Wycoff :2a) and a BCC (space group $Im3m$ with the position Wycoff 48j) and a small part of FCC (space group $F-43m$ with the position Wycoff 4a) respectively. The refinement shows the fraction of β , α and γ are 68.11 % : 20.37 % : 11.53% respectively. The results show that the temperature transition of AgI obtained from DSC is not quite the same as the phase transition temperature measured by neutron diffraction. This is shown by the proportion of β and α phase is not 50 % at 429K, while the DSC result shows that the temperature is at the peak of the transition. At the beginning of the transition at 420K, the phase fraction of $\beta : \alpha : \gamma$ are 79.51% : 5.69% : 14.80% respectively. At the peak of the transition at 429K, the phase fraction are 68.11% : 20.37 % : 11.52%, At the nearly ends peak of the transition at 429K, the phase fraction are 43.77% : 53.93 % : 2.30%, while at the end of transition temperature 439K the phase fraction are 6.21% : 93.46% : 0.33%. From the DSC result, the peak of the transition was obtained at $(155 \pm 1)^\circ\text{C}$ or $(428 \pm 1) \text{ K}$, which related to the phase transformation from β to α and the phase fraction was not about 50 %.

Key words : Crystalline structure, phase transition, neutron scattering, superionic AgI, DSC

PENDAHULUAN

Senyawa garam AgI memiliki tiga bentuk fasa padat (*solid phases*) yakni : α , β dan γ [1]. Kristal struktur fasa α telah diinvestigasi oleh Strock [2] pada kisaran suhu tinggi dari 148 °C sampai suhu titik leleh AgI pada suhu 555 °C. Penemuan ini menjadi sangat terkenal sebagai suatu contoh yang menggambarkan ciri khas dari sistem kristal struktur kisi *Bravais*. Dari penelitian Strock berdasarkan hasil studi difraksi sinar-X, fasa α -AgI memiliki unit sel kubik dimana dua atom Ag terdistribusi secara acak pada 42 tempat kedudukan (*site*) : 6b, 12d, dan 24h, menyusun sistem kristal *body-centered-cubic* (bcc) yang dikelilingi atom-atom tetangga I. Strock menganggap bahwa atom-atom Ag hampir seperti cairan (*liquid-like*) sesuai dengan hasil penelitian bahwa konduktivitas-ionik (*ionic-conductivity*) yang luar biasa tingginya dicapai sebesar $1,3 \text{ W}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pada fasa α -AgI diatas suhu 420K. Sehingga bahan ini digolongkan sebagai penghantar ion cepat (konduktor-superionik) atau disebut juga sebagai bahan elektronik padat. Walaupun hasil penemuan ini masih secara kualitatif dan masih dalam argumentasi, namun demikian studi tentang struktur fasa ini nampaknya memberikan indikasi dapat ditemukannya informasi baru. Oleh karena itu masih perlu diteliti dan dikembangkan lebih lanjut.

Karya tulis terbitan tahun 1977 [3] telah banyak mempelajari tentang konduktor superionik keluarga perak diantaranya adalah garam AgI. Dalam laporan barunya mengenai pengembangan analisis penghalusan struktur dari data difraksi neutron menyatakan usulan yang berbeda dengan penjelasan Strock yaitu bahwa atom Ag terdistribusi diatas tempat kedudukan 24g pada posisi ($x, 0, 1/2$ dst, dimana $x = 0,193$). Posisi kedudukan ini adalah pecahan dari 12d ($1/4, 0, 1/2$, dst.) dengan harga *thermal isotropic* $B \pm 0,2 \text{ \AA}$ terletak sepanjang garis kedudukan dari 12d sampai dengan 6b ($0, 0, 1/2$, dst.). Kedua posisi tersebut terjadi pada arah kristal [100]. Menurut S. Hoshino, et al, publikasi tahun 1982 [4] mengenai analisis struktur dari data intensitas difraksi neutron diusulkan bahwa atom Ag terdistribusi sepanjang sambungan garis tetangga terdekat berkedudukan 12d. Hal Ini berarti bahwa penerapan model *anharmonic* adalah sama dengan model struktur lain pada atom Ag yang terdistribusi di atas kedudukan 48J ($0, y, z$, dst.) berada disekitar kedudukan 12d. Bila okupansi atom Ag = $2/12$ pada keadaan disorder dikelilingi 4 atom maka akan sama dengan $4 \times 2/48 = 2/12$.

Walaupun analisis *thermal* konduktor superionik AgI telah banyak diteliti, namun masih banyak sifat-sifat kimia dan fisika yang belum diketahui. Analisis *thermal* digunakan berdasarkan pengukuran sifat-sifat kimia dan fisika suatu bahan yang dikaitkan dengan perubahan fasa transisi. *Differential Thermal Analysis* (DTA) merupakan alat pendeteksi perubahan panas yang terjadi pada cuplikan sebagai fungsi suhu. Alat ini dapat digunakan untuk menentukan entalpi, kapasitas panas,

perubahan fasa, perubahan struktur, perubahan massa, suhu dikomposisi dan sebagainya.

Dalam penelitian ini, alat DTA terutama digunakan untuk penentuan daerah suhu transisi fasa garam AgI dengan cara mendeteksi perubahan kapasitas panas (C_p) yang terjadi diikuti dengan perubahan fasa (perubahan struktur) dari fasa β menjadi fasa α . Dari data perubahan kapasitas panas terhadap suhu akan terlihat perubahan dari fasa β ke α , sehingga perkiraan titik daerah suhu transisi fasa dapat ditentukan. Adanya puncak anomali pada kurva hasil pengukuran tersebut, merupakan bukti yang kuat adanya efek transisi fasa pada proses transisi orde konduktor superionik α -AgI. Selanjutnya penentuan struktur fasa transisi dapat diambil berdasarkan titik-titik daerah suhu transisi fasa hasil analisis DTA.

Temperatur transisi fasa konduktor superionik AgI telah diteliti oleh Arie Widowati [5], dan dilaporkan bahwa untuk cuplikan AgI di pasaran, berdasarkan grafik antara aliran panas (mW) terhadap suhu, terjadi pada awal temperatur $\pm 148 \text{ }^\circ\text{C}$, puncak suhu $\pm 151 \text{ }^\circ\text{C}$ dan berakhir pada suhu $\pm 159 \text{ }^\circ\text{C}$. Sedangkan berdasarkan hasil perhitungan diperoleh nilai kapasitas panas maksimum (puncak) terjadi pada suhu $154 \text{ }^\circ\text{C}$ (427K) sebesar $19,7 \text{ kal/g mol}$, tetapi suhu awal dan akhir tidak dijelaskan. Menurut Arie W., bentuk puncak transisi yang tajam menunjukkan bahwa transisi dari fasa β ke fasa α , merupakan transisi orde pertama.

Pada suhu 433K adalah puncak perubahan transisi fasa konduktor superionik AgI telah ditemukan oleh Supandi, dkk [6], dan dilaporkan bahwa untuk cuplikan AgI di pasaran, berdasarkan data intensitas difraksi neutron, hasil analisis Rietveld menunjukkan data fraksi berat pada suhu 433K adalah suhu perubahan rata-rata transisi fasa β ke fasa α , yakni masing-masing 43,03% untuk fasa β dan 54,25% untuk fasa α , serta sedikit impuritas fasa γ sebesar 2,73 %.

Penelitian ini bertujuan untuk menentukan struktur pada suhu transisi fasa dan perubahan jumlah kandungan fraksi massa fasa α , β dan γ pada tiap daerah suhu transisi dengan menggunakan data dari hamburan neutron.

BAHAN DAN TATA KERJA

Bahan dan Peralatan

AgI yang digunakan adalah buatan Merck dengan tingkat kemurnian 99,9%. Garam ini dimurnikan dengan cara melarutkan serbuk AgI dalam larutan KI berlebih (jenuh), kemudian endapan AgI dicuci hingga bebas dari larutan KI.

Peralatan yang digunakan ialah Difraktometer Neutron Serbuk Resolusi Tinggi (HRPD) pada *DUALSPEC*-Spektrometer di Chalk River Laboratory, Kanada yang dilengkapi *Furnace* (pemanas) dan tempat sampel

Vanadium Can. Alat untuk pengukuran kapasitas panas AgI dilakukan dengan *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) buatan DU PONT 910 pada Bidang Zat Mampat, P3IB-BATAN.

Pengukuran Intensitas Difraksi Neutron

Cuplikan garam AgI berupa serbuk dimasukan ke dalam wadah Vanadium kemudian diletakkan pada meja cuplikan (*sample table*) pada alat HRPD. Alat ini dilengkapi dengan *furnace*.

Pengukuran Intensitas difraksi dilakukan dengan menggunakan HRPD pada *DUALSPEC* - Spektrometer di Chalk River Laboratory, Kanada. Pengukuran dilakukan pada daerah suhu transisi fasa melalui proses pemanasan (*heating*) pada berbagai suhu transisi yaitu suhu 420 K, 429K, 433K dan 439. HRPD pada *DUALSPEC*-Spektrometer dilengkapi dengan multidetektor pada jangkauan (*range*) sudut $2\theta \sim 6^\circ$ sampai 86° dengan selang antara (*step width*) $0,1^\circ$ dan panjang gelombang yang digunakan $\lambda=1,27530 \text{ \AA}$. λ ini diperoleh melalui monokromator Si(531). Pengukuran intensitas difraksi dilakukan pada daya reaktor 125 MW selama ± 2 jam untuk setiap suhu [7]. Penggunaan wadah 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.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Pengukuran kapasitas panas AgI menggunakan *Differential Scanning Calorimetry* buatan DU PONT 910 pada Bidang Zat Mampat P3IB-BATAN. Kurang lebih 20 mg serbuk AgI dimasukkan ke dalam wadah khusus dari aluminium buatan SHIMADZU, kemudian diletakkan dalam bilik kalorimeter dan dialiri gas Argon. Hasil pengukuran diperoleh dalam bentuk grafik antara suhu dengan kapasitas panas (C_p)

Analisis Rietveld

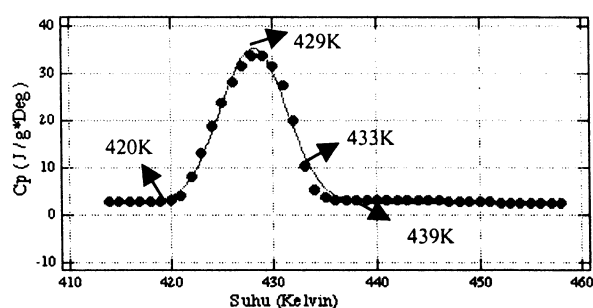
Analisis penghalusan (*refinement*) dengan Program RIETAN dilakukan dengan cara memasukkan dua jenis data yakni data parameter struktur dan intensitas difraksi neutron. Data parameter struktur adalah data masukan model perhitungan yang diambil dari referensi data struktur AgI sebagai acuan. Sedangkan 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* [9].

HASIL DAN PEMBAHASAN

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Untuk mengkonfirmasi suhu transisi dan untuk mendapatkan informasi tentang fasa transisi garam AgI, pengukuran perubahan suhu terhadap kapasitas panas AgI telah dilakukan dengan DSC (kalorimetri). Pengukuran suhu dimulai dari 414 K sampai dengan 458K. Hasil pengukuran dengan DSC, diperoleh grafik seperti terlihat pada Gambar 1. Dari grafik tersebut terlihat bahwa transisi garam AgI dimulai dari suhu $\pm 420\text{K}$, dicapai puncak $\pm 429\text{K}$ dan berakhir pada suhu $\pm 435\text{K}$.

Asumsi pada suhu transisi fasa konduktor superionik AgI telah diperoleh melalui pengukuran dengan DSC (kalorimetrik). Diperoleh suhu transisi dari 420K sampai dengan 439K. Berdasarkan hasil pengukuran DSC menggunakan *gauss fitting*, puncak suhu transisi fasa diperoleh pada $(155 \pm 1)^\circ\text{C}$ atau $(428 \pm 1)\text{K}$ yang berkaitan dengan perubahan fasa β ke fasa α .



Gambar 1 : Grafik antara kapasitas panas dengan suhu (K) pada suhu transisi konduktor superionik AgI hasil pengukuran dengan DSC (hasil *curve fitting gauss*, puncak transisi pada suhu 428,1K)

Untuk mengetahui lebih jauh dari perubahan struktur fasa β AgI ke fasa α AgI dari konduktor superionik AgI dan berdasarkan hasil pengukuran perubahan kapasitas panas, maka penentuan struktur fasa pada suhu transisi fasa dipilih berturut-turut ialah suhu transisi awal pada 420K, suhu transisi puncak pada 429K, mendekati akhir pada 433K dan suhu transisi akhir pada 439K.

Untuk menentukan struktur konduktor superionik AgI telah dilakukan pengambilan data intensitas hamburan neutron menggunakan Difraktometer Serbuk Resolusi Tinggi, HRPD. Data difraksi neutron dari cuplikan AgI pada suhu transisi fasa yakni suhu 420K, 429K, 433K dan 439K diukur secara insitu (pada saat dipanaskan). Selanjutnya dianalisis dengan metoda *Rietveld* dengan program RIETAN. Penghalusan dengan RIETAN dilakukan dengan cara mengasumsikan bahwa garam AgI pada suhu transisi fasa tersebut mempunyai campuran dua fasa major yaitu fasa β dan α , masing-masing bersistem kristal kisi *Bravais* Heksagonal (grup ruang P 63 m c, kedudukan Wycoff 2a) dan kisi *Bravais*

BCC (grup ruang $Im\bar{3}m$, kedudukan Wyckoff 48j) [3] serta sedikit fasa γ sebagai fasa impuritas, bersistem kristal kisi Bravais FCC, (grup ruang $F\bar{4}3m$, kedudukan Wyckoff 4a).

Penghalusan Struktur pada Suhu Transisi 420K, 429K, 433K dan 439K

Hasil akhir penghalusan fasa β , α dan γ pada suhu transisi awal 420K, menghasilkan kandungan fraksi massa masing-masing adalah 79,51% (fasa β), 5,69% (fasa α) dan 14,48% (fasa pengotor γ). Dari hasil jumlah kandungan fraksi massa ini nampak bahwa pada suhu 420K kandungan fraksi massa fasa α relatif masih kecil. Oleh karena itu perubahan fasa β masih terletak masih pada titik daerah awal suhu transisi fasa.

Hasil akhir penghalusan fasa β , α dan γ pada suhu puncak transisi 429K (berdasarkan pengukuran DSC), menghasilkan kandungan fraksi massa masing-masing adalah 68,11% (fasa β), 20,37% (fasa α) dan 11,52% (fasa pengotor γ). Dari hasil kandungan fraksi massa ini nampak bahwa pada suhu 429K kandungan fraksi massa fasa α lebih besar dibanding pada suhu 420K. Oleh karena itu perubahan fasa β nampak lebih jelas dan terletak pada titik daerah mendekati puncak suhu transisi fasa, dan belum dicapai puncak transisi.

Hasil akhir penghalusan fasa β , α dan γ pada suhu 433K mendekati akhir transisi (Gambar 1), menghasilkan kandungan fraksi massa masing-masing adalah 43,77% (fasa β), 53,93% (fasa α) dan 2,30% (fasa pengotor γ). Dari hasil kandungan fraksi massa ini nampak bahwa pada suhu 433K kandungan fraksi massa fasa α lebih besar dibanding pada suhu 429K. Oleh karena itu perubahan fasa β nampak lebih jelas dan hampir terletak pada titik daerah puncak suhu transisi fasa, dan dicapai puncak transisi dibuktikan dengan diperolehnya fraksi massa sebesar 53,93% untuk fasa α .

Sedangkan hasil akhir penghalusan fasa β , α dan γ pada titik daerah suhu akhir transisi fasa 439K menghasilkan kandungan fraksi massa masing-masing adalah 6,21% (fasa β), 93,46% (fasa α) dan 0,33% (fasa γ). Dari hasil kandungan fraksi massa ini nampak bahwa pada suhu 439K perubahan fasa terletak pada titik daerah mendekati akhir suhu transisi fasa. Data parameter struktur, posisi atom dan B isotropik hasil penghalusan RIETAN pada suhu transisi 420K, 429K, 433K dan 439K disajikan pada Tabel 1, 2, 3 dan 4.

Gambar 2 adalah profil pola difraksi neutron konduktor superionik AgI hasil penghalusan RIETAN pada skala penuh (a) campuran fasa β , α dan γ suhu awal 420K dengan harga kualitas *fitting* (Rwp) yakni sebesar 7,72% dan *goodness of fitting*, $S = 1,4808$, (b) campuran fasa β , α dan γ suhu 429K memberikan harga kualitas *fitting* (Rwp) lebih baik yakni sebesar 7,15% dan *goodness of fitting*, $S = 1,3719$, (c) suhu mendekati akhir 433K memberikan harga kualitas *fitting* (Rwp) lebih baik

Tabel 1. Data struktur dan posisi atom fasa β _AgI, α _AgI dan γ _AgI suhu 420K

Fasa β _AgI					
Parameters Kisi: $a=b=4,98(3)$, $c=7,518(4)$, $V=137,7(2) \text{ \AA}^3$ Grup ruang: $P6_3mc$ (heksagonal), Rumus Kimia: Ag_2I_2					
Posisi Wyckoff	Occ	x	y	z	B _{isotropik}
Ag (2a)	1,0	0,333	0,667	0,623(5)	8(4)
I (2a)	1,0	0,333	0,667	0,000	6(3)
Fasa α _AgI					
Parameters Kisi: $a=b=c=5,070(3) \text{ \AA}$, $V=130,3(1) \text{ \AA}^3$, Grup ruang: $Im\bar{3}m$ (BCC) Rumus Kimia: Ag_2I_2					
Posisi Wyckoff	Occ	x	y	z	B _{isotropik}
Ag (48j)	0,0417 (tetap)	0,0	0,48(1)	0,23(1)	3 (tetap)
I (2a)	2,0	0,0	0,0	0,0	6(5)
Fasa γ _AgI					
Parameters Kisi: $a=b=c=6,504(4)$, $V=275,1(3) \text{ \AA}^3$, Grup ruang: $F\bar{4}3m$ (FCC) Rumus Kimia: Ag_4I_4					
Posisi Wyckoff	Occ	x	y	z	B _{isotropik}
Ag (4a)	1,0	0,00	0,00	0,00	12(5)
I (4a)	1,0	0,25	0,25	0,25	4(2)

Tabel 2 : Data struktur dan posisi atom fasa β _AgI, α _AgI dan γ _AgI suhu 429K

Fasa β _AgI					
Parameters Kisi: $a=b=5,999(3)$, $c=7,519(3)$, $V=137,7(1) \text{ \AA}^3$ Grup ruang: $P6_3mc$ (heksagonal), Rumus Kimia: Ag_2I_2					
Posisi Wyckoff	Occ	x	y	z	B _{isotropik}
Ag (2a)	1,0	0,333	0,667	0,623(5)	8(5)
I (2a)	1,0	0,333	0,667	0,000	6(3)
Fasa α _AgI					
Parameters Kisi: $a=b=c=5,070(2) \text{ \AA}$, $V=130,3(1) \text{ \AA}^3$, Grup ruang: $Im\bar{3}m$ (kubik) Rumus Kimia: Ag_2I_2					
Posisi Wyckoff	Occ	x	y	z	B _{isotropik}
Ag (48j)	0,0417 (tetap)	0,0	0,48 (tetap)	0,23 (tetap)	4(3)
I (2a)	1,0	0,0	0,0	0,0	11(6)
Fasa γ _AgI					
Parameters Kisi: $a=b=c=6,506(4)$, $V=275,4(3) \text{ \AA}^3$, Grup ruang: $F\bar{4}3m$ (kubik) Rumus Kimia: Ag_4I_4					
Posisi Wyckoff	Occ	x	y	z	B _{isotropik}
Ag (4a)	1,0	0,00	0,00	0,00	5(3)
I (4a)	1,0	0,25	0,25	0,25	15(13)

lagi yakni sebesar 6,57% (data penuh), *goodness of fitting*, $S = 1,2635$. dan (d) campuran fasa β , α dan γ suhu akhir 439K memberikan harga kualitas *fitting* (Rwp) lebih baik lagi yakni sebesar 6,16%, *goodness of fitting*, $S = 1,1733$. Bentuk profil pola difraksi ini menggambarkan kecocokan (*fitting*) intensitas difraktogram berkas neutron antara pengamatan dengan perhitungan hasil

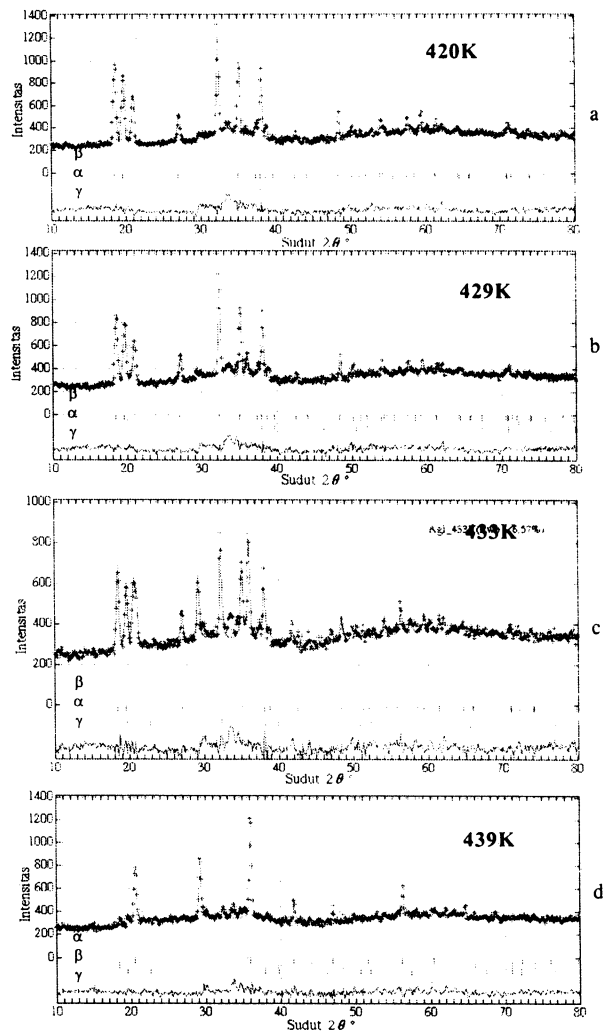
Tabel 3. Data struktur dan posisi atom fasa β _AgI, α _AgI dan γ _AgI suhu 433K

Fasa β _AgI					
Parameters Kisi: $a=b=4,589(6)$, $c=7,504(7)$, $V=136,8(3) \text{ \AA}^3$ Grup ruang: P63mc (heksagonal), Rumus Kimia: AgI_2					
Posisi Wyckoff	Occ	x	y	z	B _{isotropic}
Ag (2a)	1,0	0,333	0,667	0,624(6)	5(5)
I (2a)	1,0	0,333	0,667	0,000	4(3)
Fasa α _AgI					
Parameters Kisi: $a=b=c=5,054(5) \text{ \AA}$, $V=129,1(2) \text{ \AA}^3$ Grup ruang: Im3m (kubik), Rumus Kimia: $\text{Ag}_{20}\text{I}_{12}$					
Posisi Wyckoff	Occ	x	y	z	B _{isotropic}
Ag (48j)	0,0417 (tetap)	0,0	0,43(2)	0,22(3)	8,4 (tetap)
I (2a)	1,0	0,0	0,0	0,0	6(2)
Fasa γ _AgI					
Parameters Kisi: $a=b=c=6,473(7)$, $V=271,2(5) \text{ \AA}^3$ Grup ruang: F43m (kubik), Rumus Kimia: AgI_4					
Posisi Wyckoff	Occ	x	y	z	B _{isotropic}
Ag (4a)	1,0	0,00	0,00	0,00	0,5 (3tetap)
I (4a)	1,0	0,25	0,25	0,25	0,5 (tetap)

Tabel 4. Data struktur dan posisi atom fasa β _AgI, α _AgI dan γ _AgI suhu 439K

Fasa β _AgI					
Parameters Kisi: $a=b=4,595(6)$, $c=7,519(\text{tetap})$, $V=137,5(2) \text{ \AA}^3$ Grup ruang: P63mc (heksagonal), Rumus Kimia: AgI_2					
Posisi Wyckoff	Occ	x	y	z	B _{isotropic}
Ag (2a)	1,0	0,333	0,667	0,618 (tetap)	6 (tetap)
I (2a)	1,0	0,333	0,667	0,000	3 (tetap)
Fasa α _AgI					
Parameters Kisi: $a=b=c=5,069(2) \text{ \AA}$, $V=130,24(9) \text{ \AA}^3$ Grup ruang: Im3m (BCC), Rumus Kimia: $\text{Ag}_{20}\text{I}_{12}$					
Posisi Wyckoff	Occ	x	y	z	B _{isotropic}
Ag (48j)	0,0417 (tetap)	0,0	0,48 (tetap)	0,309(7)	8 (tetap)
I (2a)	1,0	0,0	0,0	0,0	7 (tetap)
Fasa γ _AgI					
Parameters Kisi: $a=b=c=6,50152(\text{tetap})$, $V=274,8(\text{tetap}) \text{ \AA}^3$ Grup ruang: F43m (FCC), Rumus Kimia: AgI_4					
Posisi Wyckoff	Occ	x	y	z	B _{isotropic}
Ag (4a)	1,0	0,00	0,00	0,00	0,25 (tetap)
I (4a)	1,0	0,25	0,25	0,25	0,5 (tetap)

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.



Gambar 2 Profil pola difraksi neutron konduktor superionik AgI hasil penghalusan RIETAN pada suhu transisi (a) suhu 420K, (b) suhu 429K, (c) suhu 433K dan (d) suhu 439K

Gambar 3 adalah pola difraksi neutron skala diperbesar pada sudut $2q$ antara $15,0^\circ$ s.d $40,0^\circ$ yang akan memperlihatkan perubahan fasa β menjadi fasa α (a) campuran fasa β , α dan γ pada suhu awal transisi 420K, (b) campuran fasa β , α dan γ pada suhu puncak transisi 429K dan (c) campuran fasa β , α dan γ pada suhu akhir transisi 439K. Bila kita perhatikan beberapa puncak pada Gambar 2a, b dan c, pada posisi sudut $2q = 20,05^\circ$, $29,15^\circ$ dan $36,05^\circ$ tanda (→) nampak munculnya puncak Bragg kisi kubik (BCC) yang sangat lemah yang berasal dari kisi Bravais Hexagonal (Gambar 3a). Pada suhu transisi 429K pada sudut $2q = 36,0^\circ$ muncul puncak Bragg yang tinggi, milik puncak BCC (fasa α), sedangkan pada sudut $2q = 20,05^\circ$, dan $29,15^\circ$, nampak puncak Bragg yang masih lemah, juga milik puncak fasa α (Gambar 3b). Pada suhu transisi 433K pada sudut $2q = 36,0^\circ$ muncul puncak Bragg 1,5 kali lebih tinggi dari suhu 429K, milik puncak BCC (fasa α), sedangkan pada sudut $2q = 20,05^\circ$, dan $29,15^\circ$, nampak puncak Bragg yang meninggi, juga milik puncak fasa α (Gambar 3c).

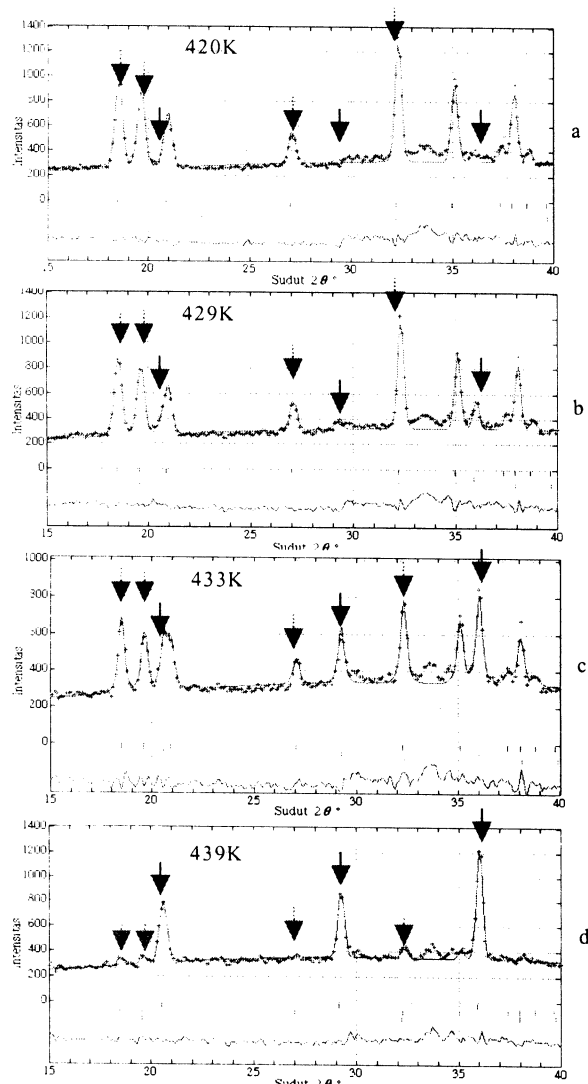
Pada suhu 439K nampak dengan jelas munculnya puncak *Bragg* yang sangat tajam pada sudut $2\theta = 20,05^\circ$, indeks *Miller* bidang (110), $29,15^\circ$ indeks *Miller* bidang (200) dan $36,05^\circ$ indeks *Miller* bidang (211) milik fasa α , sebaliknya puncak puncak *Bragg* milik fasa β semakin melemah (Gambar 3d).

Data kerapatan (*density*) atom, kandungan fraksi massa dalam sel satuan dan kualitas *fitting* pada suhu

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

Suhu(K)	Fraksi massa(%)			Kualitas <i>Fitting</i>		$\rho(\alpha)$	$\rho(\beta)$	$\rho(\gamma)$
	α	β	γ	Rwp(%)	S	g/cm ³	g/cm ³	g/cm ³
420K	5,69	79,51	14,81	7,72	1,4808	5,99	5,66	5,67
429K	20,37	68,11	11,53	7,15	1,3719	5,98	5,66	5,66
433K	53,93	43,77	2,30	6,57	1,2635	6,04	5,69	5,75
439K	93,46	6,21	0,33	6,16	1,1733	5,99	5,67	5,67

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



Gambar 3. Profil pola difraksi konduktor superionik AgI hasil penghalusan RIETAN (a) suhu 420K, (b) suhu 429K, (c) suhu 433K dan (d) suhu 439K

(—) = fasa α , (- - -) = fasa β)

transisi fasa 420K, 429K, 433K dan 439K, disajikan pada Tabel 4.

Dari hasil analisis DSC dan penghalusan dengan Rietan diperoleh konfirmasi bahwa berdasarkan hasil pengukuran DSC (Gambar 1), titik daerah puncak suhu transisi pada bahan konduktor dicapai pada suhu 155°C atau 428 K. Akan tetapi pada kenyataannya pada suhu 429K, hasil penghalusan RIETAN, kandungan fraksi massa fasa β dan fasa α serta sedikit fasa γ sebagai impuritas seperti terlihat pada Tabel 4. Hasil pengukuran DSC menunjukkan bahwa suhu puncak (pusat) transisi konduktor superionik AgI yang diperoleh tidak sama dengan suhu transisi perubahan struktur fasa hasil penghalusan RIETAN (perubahan fasa β ke fasa α). Hal ini dibuktikan dengan belum tercapainya perubahan struktur fasa β ke fasa α sebesar $\pm 50\%$ pada suhu 429K (Tabel 4).

KESIMPULAN

Dari hasil pengamatan pola difraksi pada daerah suhu transisi fasa 420K, 429K, 433K dan 439K dan suhu transisi hasil pengukuran dengan DSC, penghalusan struktur kristal konduktor superionik AgI dengan RIETAN dapat disimpulkan adalah sebagai berikut :

1. Suhu 420K

- Pada suhu awal transisi 420K terjadi proses dimulainya pertumbuhan fasa α _AgI dengan kandungan fraksi massa adalah fasa β _AgI = 79,51 %, fasa α _AgI = 5,69 %, sedangkan fasa γ _AgI sebagai fasa impuritas adalah 14,48 %.

2. Suhu 429K

- Pada suhu 429K 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 $\alpha : \beta : \gamma$ adalah 20,37 : 68,11 : 11,52.

Suhu 433K

- Pada suhu 433K terjadi proses peningkatan pertumbuhan fasa α _AgI lebih tinggi hampir 50% (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 $\alpha : \beta : \gamma$ adalah 53,93 : 43,77 : 2,30. Data kandungan fraksi massa ini, menunjukkan bukti nyata terjadinya perubahan transisi dari fasa β _AgI ke fasa α _AgI mendekati titik puncak transisi dari fasa β _AgI ke fasa α _AgI.

3. Suhu 439K

- Pada suhu 439K terjadi proses peningkatan pertumbuhan fasa α _AgI lebih tinggi lagi hampir 100% (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 $\alpha : \beta : \gamma$ adalah 93,46 : 6,21 : 0,33.

Data kandungan fraksi massa ini, menunjukkan bukti nyata terjadinya perubahan transisi dari fasa β -AgI ke fasa α -AgI. Perubahan ini mendekati titik fasa α -AgI yang stabil.

4. Suhu transisi fasa

- Diperoleh konfirmasi bahwa suhu puncak transisi konduktor superionik AgI yang diperoleh melalui pengukuran dengan DSC tidak sama dengan suhu puncak transisi perubahan struktur fasa hasil pengukuran dengan HRPD. Hal ini dibuktikan dengan belum tercapainya perubahan struktur dari fasa β ke fasa α sebesar 50% (hasil penghalusan RIETAN) pada suhu 429K.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis menyampaikan ucapan terimakasih kepada Prof. Dr. M.F. Collins yang telah membantu dan diskusi tentang hasil penghalusan RIETAN melalui kontak email. Kepada Dr. Evvy Kartini yang telah mendorong dan membantu serta berdiskusi tentang hasil pengukuran dengan Hamburan Neutron dan DSC serta menyediakan data intensitas difraksi neutron. 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]. SADAO HOSHINO., Crystal Structure and Phase Transition of some Metallic Halides (IV), *Journal of The Physical Society of Japan* **12** (4) (1957)
- [2]. STROCK L.W. Z. *Phys. Chem.* **B-25** (1934) 441; **B-31** (1936) 132.
- [3]. S.HOSHINO, T.SAKUMA and Y.FUJII., Distribution and Anharmonic Thermal Vibration of Cation in α -AgI, *Solid State Communications*, **.22** (1977) 763-765.
- [4]. S.HOSHINO, and H.FUJISHITA, Comment on State of order in α -AgI, *Physical Review B*, (1982)
- [5]. ARIE WIDOWATI, Karakterisasi Kapasitas Panas Pada Temperatur Transisi Fasa Konduktor Superionik AgI, *Prosiding Seminar Sains dan Teknologi Nuklir* (2000) 530-534.
- [6]. SUPANDI dan EVVY KARTINI, *Jurnal Sains Materi Indonesia*, (*Indonesian Journal of Material Science*) **2** (2) (2001) 27-33.
- [7]. E.KARTINI and M.F. COLLINS, Nature of the Precipitate in $(\text{AgI})_{0.7}(\text{AgPO}_3)_{0.3}$ Glass, *Physica-B* (2000) 276-278, 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)