

# KARAKTERISASI STRUKTUR SIFAT TERMAL DAN KONDUKTIVITAS LISTRIK DARI GELAS KONDUKTOR SUPERIONIK (AgBr)<sub>x</sub>(AgPO<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>

E. Kartini, S. Yusuf, T. Priyanto

P3IB- Badan Tenaga Nuklir Nasional

N. Indayaningsih

P3FT- Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia

M.F. Collins

Dept of physics, McMaster University, Canada

## ABSTRACT

**THERMAL, ELECTRICAL AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF FAST ION CONDUCTING GLASSES (AgBr)<sub>x</sub>(AgPO<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>.** Fast ion conducting glasses are of considerable technological interest because of their possible application in batteries, sensors, and displays. One of the main scientific challenges is to explain how the disordered structure of the glass is related to the high ionic conductivity that can be achieved at ambient temperature. Fast ion conducting glasses (AgBr)<sub>x</sub>(AgPO<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> with  $x = 0.0; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.7; \text{ and } 0.85$  were prepared by rapid quenching. The studies of structure, thermal property and electrical conductivity have been made. The x-ray diffraction patterns of this system show that the samples are glasses for  $x < 0.5$ , and partially crystalline and partially glasses for  $x > 0.5$ . The neutron diffraction data shows that all AgBr doped glasses exhibit a strong and relatively sharp diffraction peak at anomalously low momentum transfer value,  $Q \sim 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ . The low Q-peak is not observed in AgPO<sub>3</sub> glass, and in the x-ray data. The results of electrical conductivity show that the conduction is essentially ionic and due to silver ions alone. The logarithm of the ionic conductivity increases with increasing AgBr mole fraction, and reaches maximum for  $x = 0.5$ . The thermal property results measured by differential scanning calorimetric show that the temperatures of the glass transition, the crystallization and the melt reach minimum for the glass with composition  $x = 0.5$ . We conclude that there appears to be a relation between higher conductivity at ambient temperature, and the low Q-peak. Based on this investigation a better fast ion conducting glass proposed is (AgBr)<sub>0.5</sub>(AgPO<sub>3</sub>)<sub>0.5</sub> with the conductivity of  $8 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ .

Key words : fast ion conducting glasses, electrical conductivity, glass transition, x-ray and neutron diffraction

## ABSTRAK

**KARAKTERISASI STRUKTUR SIFAT TERMAL DAN KONDUKTIVITAS LISTRIK DARI GELAS KONDUKTOR SUPERIONIK (AgBr)<sub>x</sub>(AgPO<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>.** Gelas konduktor ionik cepat atau gelas konduktor superionik dari sisi teknologi sangat menarik karena aplikasinya untuk baterai, sensor dan display. Salah satu tantangan segi ilmiahnya adalah menerangkan bagaimana struktur takberaturan didalam gelas dapat dihubungkan dengan sifat konduksi ioniknya yang tinggi yang dapat dicapai pada suhu ruang. Gelas konduktor superionik (AgBr)<sub>x</sub>(AgPO<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> dengan  $x = 0.0; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.7; \text{ dan } 0.85$  telah disintesa di laboratorium preparasi cuplikan Balai Spektrometri, P3IB- Batan, dengan metoda *rapid quenching*. Kajian mengenai sifat struktur, termal dan konduktivitas listrik telah dilakukan. Dari pola difraksi sinar-x ditunjukkan bahwa sistem ini adalah gelas untuk  $x < 0.5$ ; dan sebagian kristalin dan sebagian gelas untuk  $x > 0.5$ . Hasil pengukuran dengan hamburan

neutron menunjukkan terbentuknya puncak tajam difraksi pertama pada  $Q \sim 0,6-0,8 \text{ \AA}^{-1}$  untuk gelas yang telah didoping. Pada gelas tanpa doping, yaitu  $\text{AgPO}_3$  puncak tersebut tidak nampak juga pada hasil pengukuran dengan difraksi sinar-x. Hasil pengukuran konduktivitas menunjukkan bahwa konduksi berasal dari ion-ion Ag. Logaritma dari konduktivitas listrik ini naik dengan kenaikan garam dopan AgBr, dan mencapai maksimum pada  $x = 0,5$ . Sifat termal yang diukur dengan *differential scanning calorimetric* menunjukkan bahwa suhu transisi gelas, suhu kristalisasi dan suhu leleh mencapai minimum pada harga  $x = 0,5$ . Disimpulkan bahwa ada kemungkinan hubungan kenaikan konduktivitas, penurunan gelas transisi dengan puncak pada Q-rendah ini. Dari penelitian ini gelas konduktor ionik cepat yang diunggulkan adalah  $(\text{AgBr})_{0,5}(\text{AgPO}_3)_{0,5}$  dengan konduktivitas sebesar  $8 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ .

## PENDAHULUAN

Penelitian dan pengembangan bahan konduktor superionik berbasis gelas (*fast ion/superionic conducting glass*) telah berkembang sangat cepat[1]. Hal ini dikarenakan beberapa sifat dari bahan gelas konduktor superionik yaitu memiliki konduktivitas tinggi pada suhu ruang[2-3] serta berbagai aplikasi teknologinya seperti baterai, sensor dan piranti elektrokimia[4]. Diantara sistem gelas konduktor superionik yang sering diteliti adalah keluarga perak yang didoping pada gelas *oxysalts*, seperti sistem AgI-AgPO<sub>3</sub>[5] atau AgI-Ag<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[6]. Pada salah satu model struktur gelas[7] diterangkan bahwa pada sistem ini ion-ion Ag dan I menempati tetangga terdekat di dalam jaringan gelas, dan struktur dari komponen pembentuk gelas tidak terpengaruh oleh penambahan AgI, sebagaimana dikonfirmasi dengan hasil penelitian menggunakan hamburan neutron dan difraksi sinar-x[6-9]. Walaupun begitu struktur lokal dari komponen garam dopan AgI dan mekanisme konduksi ionik dari ion-ion Ag belum banyak diketahui. Salah satu kesulitan dari analisa struktur gelas konduktor superionik adalah data hamburan baik neutron maupun sinar-x lebih didominasi oleh komponen pembentuk gelas dibandingkan hamburan dari komponen AgI. Untuk mengetahui lebih jauh mengenai struktur dari gelas konduktor superionik, telah disintesa sistem keluarga perak baru yaitu AgBr-AgPO<sub>3</sub>. Pada makalah ini akan diuraikan pengukuran dengan sinar-x, juga perbandingannya dengan hasil pengukuran hamburan neutron. Sifat termal dan sifat listrik pada suhu ruang pada bahan ini akan diuraikan dengan singkat.

## PERCOBAAN

### Difraksi Sinar-X

Karakterisasi cuplikan gelas dengan menggunakan sinar-x merupakan cara yang terbaik untuk mengetahui apakah gelas yang dibuat betul-betul memiliki struktur yang bersifat amorf seperti bahan gelas pada umumnya. Secara tidak langsung kualitas dari gelas konduktor superionik yang dibuat dapat ditentukan dengan teknik difraksi sinar-x. Telah dilakukan pengukuran

dengan sinar-x untuk cuplikan gelas  $(\text{AgBr})_x(\text{AgPO}_3)_{1-x}$  dengan  $x = 0,0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,7; \text{ dan } 0,85$  yang dibuat di laboratorium preparasi cuplikan Balai Spektrometri, P3IB, BATAN. Sebagai pembandingan dilakukan pengukuran terhadap kristalin AgBr ( $x = 1,0$ ). Untuk pengukuran dengan difraksi sinar-x digunakan Difraktometer Sinar-X pada Brockhouse Institute of Materials Research, McMaster University Canada dengan sumber sinar-x yang digunakan CuK $\alpha$  yang memiliki panjang gelombang  $\lambda$ , 1,54 Å. Jangkauan sudut hamburan 2 $\theta$  adalah sekitar 5° s/d 80° dengan step 0,1°.

### Konduktivitas Listrik

Pengukuran tahanan listrik dilakukan dengan menggunakan High Precision LCR Meter Delica Mini Bridge model DIS dilengkapi dengan termometer digital type 303K dengan thermocouple typeK NiCr-NiAl, yang terdapat di Balai Spektrometri, P3IB BATAN, Tungku yang digunakan adalah Isotemp Programmable Furnance Buatan Fisher Scientific. Dengan pengukur tahanan listrik cuplikan maka dapat dihitung besarnya konduktivitas listrik cuplikan  $(\text{AgBr})_x(\text{AgPO}_3)_{1-x}$  melalui dua persamaan berikut:

$$R = \rho \frac{L}{A} \text{ dan } \sigma = \frac{1}{\rho} \quad (1)$$

dimana :

R = tahanan listrik

L = panjang

$\rho$  = resistivitas

A = luas penampang

$\sigma$  = konduktivitas pada cuplikan  $(\text{AgBr})_x(\text{AgPO}_3)_{1-x}$ .

### Pengukuran Sifat Termal

Pengamatan sifat termal dilakukan dengan menggunakan instrumen DSC 2910 pada Brockhouse Institute For Materials Research, McMaster University, Canada. Alat ini mengukur perubahan aliran panas (*heat flow*), jika cuplikan dipanaskan sebagai fungsi dari suhu dan waktu. Perubahan energi yang terjadi dapat bersifat endotermis atau eksotermis, yang kemudian terekam di dalam termogram. Sampel dengan massa 10 mg di dalam aluminium *pan* diletakkan pada *platinum holder*. Sebagai referensi, diletakkan pula *pan* kosong. Perbedaan arus panas yang terjadi dimonitor dengan termokopel diferensial. Sampel dipanaskan dengan kecepatan 10 K/min. Untuk menghindari penyerapan dengan udara luar, selama pengukuran alat ini dialiri gas Argon.

## Metoda Hamburan Neutron

Untuk mengetahui lebih jauh sifat mikroskopik dari bahan gelas konduktor superionik  $(\text{AgBr})_x(\text{AgPO}_3)_{1-x}$  telah dilakukan pengambilan data hamburan neutron menggunakan Difraktometer Neutron Resolusi Tinggi (HRPD) pada DUALSPEC-spectrometer, di Chalk River Laboratory, Canada. Berkas neutron polikromatis direfleksikan menggunakan monokromator Si(531) untuk mendapatkan panjang gelombang monokromatis pada  $1,257 \text{ \AA}$ . Secara prinsip proses hamburan neutron yang terjadi adalah bersifat elastik, dimana tidak terjadi perubahan energi pada cuplikan selama proses pengukuran, sehingga kita dapat mentransformasikan bentuk besaran sudut hamburan ( $2\theta_s$ ) menjadi besaran perpindahan momentum (*momentum transfer*) melalui hubungan

$$Q = 4\pi \sin \theta_s / \lambda \quad (2)$$

Hasil pola struktur faktor bahan gelas biasanya dipresentasikan sebagai hubungan cacahan neutron yang dihamburkan oleh cuplikan terhadap jangkauan sudut hamburan ( $2\theta_s$ ) atau dengan besaran Q. Faktor struktur ini ditulis sebagai S(Q).

Pengukuran hanya dilakukan untuk beberapa komposisi, yakni  $x = 0,0; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; \text{ dan } 1,0$ , pada suhu kamar  $300 \text{ K}$ , dimana cuplikan berbentuk solid /gelas. Adapun untuk komposisi  $x = 0,4$  dan  $0,85$  tidak dilakukan karena keterbatasan bahan, karena volume bahan untuk setiap eksperimen dengan hamburan neutron memerlukan sekitar  $3-5 \text{ cc}$  atau sekitar  $15-20 \text{ g}$  bahan. Sedangkan dari segi fisis tidak akan banyak berubah dengan komposisi sebelumnya ( lihat hasil difraksi sinar-x, Gambar 1). Multidetektor yang digunakan berjangkauan sudut  $2\theta \sim 6^\circ$  sampai  $86^\circ$ , dan panjang gelombang  $1,257 \text{ \AA}$  kemudian ditransformasi menjadi  $Q = 0,35 \text{ \AA}^{-1}$  sampai  $6,55 \text{ \AA}^{-1}$ . Gelas yang digunakan dalam percobaan berbentuk silinder, yang dimasukkan ke dalam kontainer vanadium. Bahan vanadium ini digunakan karena tidak memberi cacahan yang bersifat koheren terhadap hasil difraksi, sehingga pola yang diperoleh benar-benar berasal dari cuplikan gelas. Tetapi tentu saja perlu dilakukan koreksi terhadap cacahan dari latar belakang, kontainer kosong serta tungku pemanas (*furnace*)[9].

## HASIL DAN DISKUSI

### Hasil Pengukuran Menggunakan Difraksi Sinar-x pada $(\text{AgBr})_x(\text{AgPO}_3)_{1-x}$

Pola difraksi sinar-x untuk bahan gelas konduktor superionik  $(\text{AgBr})_x(\text{AgPO}_3)_{1-x}$  dengan  $x = 0,0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,7; 0,85; \text{ dan } 1,0$  ditunjukkan berturut-turut pada Gambar 1(a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) dan (h).

Cuplikan yang mengandung kurang dari 50 % mol AgBr menunjukkan material masih bersifat amorf atau masih memiliki sifat dari keadaan gelas. Hal ini menunjukkan bahwa hasil gelas yang dibuat melalui proses pendinginan cepat kualitasnya cukup baik, karena tidak terjadi kristalinitas. Puncak dari gelas  $\text{AgPO}_3$  berpusat pada sudut  $2\theta \sim 30,96^\circ$  mengikuti keadaan struktur kristalinnnya. Terjadi sedikit pergeseran puncak kearah sudut yang lebih besar untuk bahan yang telah didoping, namun secara keseluruhan pola difraksinya serupa. Sejumlah sangat kecil kristalisasi dari AgBr terdapat pada  $x = 0,5$ , meskipun *rapid quenching* telah dilakukan untuk mencegah kristalisasi. Namun sebagian besar pola difraksinya masih menunjukkan sifat gelas. Untuk  $x = 0,7$  dan  $x = 0,85$ , sebagai besar cuplikan dari struktur kristal dan sebageian kecil gelas. Hal ini disebabkan adanya presipitat/pertumbuhan kristalin AgBr pada waktu pendinginan, seperti ditunjukkan oleh puncak-puncak Bragg. Sedangkan bagian gelas hanya tampak pada latar belakang walaupun semakin berkurang dibandingkan dengan gelas sebelumnya. Puncak Bragg maksimum pada cuplikan dengan  $x = 0,7$  dan  $x = 0,85$  berasal dari presipitat kristalin AgBr pada jaringan gelas fosfat. Hal ini ditunjukkan dengan puncak-puncak Bragg yang bersesuaian dengan puncak-puncak Bragg dari kristalin murni AgBr, seperti ditampilkan dalam Gambar 1(h). Adapun struktur kristalnya adalah kubik dengan konstanta kisi  $a = 5,7745 \text{ \AA}$ . Dari hasil pengukuran dengan metode difraksi sinar-x dan hamburan neutron ini, telah ditunjukkan bahwa sampel yang dibuat di Laboratorium Preparasi Cuplikan, Balai Spektrometri, BATAN, kualitasnya cukup baik.

### **Konduktivitas $(\text{AgBr})_x(\text{AgPO}_3)_{1-x}$ pada Suhu Ruang**

Gambar 2 menunjukkan hasil pengukuran konduktivitas listrik pada bahan gelas konduktor superionik  $(\text{AgBr})_x(\text{AgPO}_3)_{1-x}$  sebagai fungsi dari kenaikan garam doping AgBr yang diukur pada suhu ruang. Hasil tersebut menunjukkan bahwa terjadi kenaikan konduktivitas dari  $1,5\text{E-}7 \text{ S/cm}$  pada gelas tanpa doping  $\text{AgPO}_3$  dan mencapai konduktivitas maksimum  $8\text{E-}5 \text{ S/cm}$  pada gelas konduktor superionik  $(\text{AgBr})_{0,5}(\text{AgPO}_3)_{0,5}$ .

Kemudian konduktivitas menurun lagi untuk gelas dengan harga  $x > 0,5$ ; sehingga mencapai konduktivitas rendah yaitu  $5\text{E-}7 \text{ S/cm}$  pada  $x = 1,0$  atau pada kristal murni AgBr. Terlihat jelas sekali pada komposisi gelas konduktor ini, dicapai harga konduktivitas maksimum pada  $x = 0,5$ , sedang pada konsentrasi lainnya konduktivitas lebih rendah. Pola konduktivitas seperti ini sangatlah unik, sebab biasanya kenaikan konduktivitas adalah linier dengan kenaikan garam dopan seperti pada  $\text{AgIA}_g\text{PO}_3$ [11].

Salah satu kemungkinan hal ini disebabkan adanya ekspansi dari jaringan gelas fosfat dengan rantai tetrahedral  $\text{PO}_4^{4-}$  ketika mendapat sisipan ion-ion  $\text{Ag}^+$  dan  $\text{Br}^-$ [6,7]. Adanya ekspansi jaringan tersebut, memudahkan ion-ion tersebut bergerak, menyebabkan kenaikan konduktivitas ioniknya dan

menurunkan energi aktivasi. Oleh karena itu gelas ini disebut gelas konduktor superionik. Namun difusi muatan ion tersebut berkurang pada bahan gelas yang sebagian besar sudah terjadi kristalisasi, karena sebagian jaringan gelas sudah digantikan dengan presipitat dari kristalin murni. Hal ini telah ditunjukkan dengan hasil difraksi sinar-x (Gambar 1), untuk gelas dengan  $x > 0,5$  dimana sebagian gelas telah diisi dengan presipitat dari kristalin AgBr. Dari uraian ini dapat disimpulkan bahwa bahan gelas superionik yang diunggulkan disini adalah  $(\text{AgBr})_{0,5}(\text{AgPO}_3)_{0,5}$ .

## Hasil Pengukuran Sifat Termal dengan DSC

Termogram hasil pengukuran sifat termal dengan DSC pada gelas  $(\text{AgBr})_{0,2}(\text{AgPO}_3)_{0,8}$  ditunjukkan pada Gambar 3. Gambar tersebut menunjukkan pada ciri khas sifat amorf material, dengan tiga proses transisi yang terjadi[12]. Gambaran pertama yaitu proses endotermis, dimana transisi gelas terjadi pada  $T_g$  dengan karakterisasi perubahan suhu *onset* sekitar  $144^\circ\text{C}$  dengan aliran panas terukur sekitar  $0,052 \text{ W/g}$ . Biasanya yang terjadi pada suhu transisi gelas ini adalah perubahan dari fasa gelas yang solid menjadi fasa cairan superdingin (*supercooled liquid*) dengan viskositasnya jauh lebih rendah dari gelas, tapi masih lebih tinggi viskositasnya daripada cairan. Proses selanjutnya adalah kristalisasi yang merupakan proses eksotermis dimana cairan superdingin ini berubah fasa menjadi kristal, karena energi fasa kristal dari bahan gelas lebih kecil daripada energi fasa cairan superdingin. Proses kristalisasi ini tidak terjadi sekaligus, melainkan berubah dengan waktu dan suhu. Puncak dari proses eksotermis adalah keadaan dimana struktur kristal yang diperoleh mencapai maksimum (dapat dilihat melalui pengukuran dengan difraksi sinar-x, jika dilakukan secara *in-situ*, namun pada penelitian ini tidak dilakukan). Suhu awal kristalisasi,  $T_x \sim 319^\circ\text{C}$  dengan perubahan entalpi  $72,6 \text{ J/g}$ . Jika cuplikan terus dipanaskan yang terjadi selanjutnya adalah proses endotermis, dimana kristal yang terbentuk meleleh pada suhu leleh,  $T_m \sim 430^\circ\text{C}$  dengan perubahan entalpi lelehan  $103,2 \text{ J/g}$ . Walaupun begitu, suhu-suhu transisi ini bergantung pada kondisi kecepatan pemanasan dan pendinginan. Pada saat pendinginan dengan kecepatan  $10 \text{ K/min}$ , tidak terjadi adanya kristalisasi pada temperatur beku (*freezing temperature*), melainkan fasa gelas tersolidifikasi pada suhu *onset* sekitar  $141^\circ\text{C}$  dengan aliran panas sebesar  $0,048 \text{ W/g}$ . Transisi dari cairan ke gelas, dan suhu dimana terjadi perubahan panas, disebut suhu transisi gelas. Dari kedua proses pemanasan dan pendinginan, terlihat adanya konsistensi perubahan yang reversible baik dari fasa solid/gelas ke cairan superdingin dan sebaliknya. Begitu pula, suhu transisi gelas dan energi yang dikeluarkan pada saat pemanasan, dan pendinginan tidak jauh berbeda.

Telah dilakukan pula pengukuran sifat termal pada gelas konduktor superionik  $(\text{AgBr})_x(\text{AgPO}_3)_{1-x}$  pada berbagai harga  $x$ . Pada makalah ini kami akan menguraikan langsung hasil yang diperoleh dari termogram seperti

Gambar 3, yaitu mengenai suhu gelas transisi  $T_g$ , suhu kristalisasi  $T_x$ , dan suhu lebur  $T_m$ . Sebagaimana terlihat pada Gambar 4 dan Tabel 1, suhu transisi gelas,  $T_g(x)$ , mengalami penurunan dari  $163^\circ\text{C}$  pada  $x = 0,0$  sampai  $87^\circ\text{C}$  pada  $x = 0,5$ ; dimana tercapai harga gelas transisi minimum. Kemudian suhu tersebut naik lagi menjadi  $119^\circ\text{C}$  dan  $122^\circ\text{C}$  pada harga  $x$  berturut-turut  $0,7$  dan  $0,85$ . Pola suhu transisi ini, diikuti juga dengan suhu kristalisasi,  $T_x(x)$ , dimana fungsi suhu menurun dari  $x = 0,0$ , mencapai minimum pada  $x = 0,5$  dan kembali naik untuk harga  $0,5 < x < 1,0$ . Adapun suhu lebur,  $T_m(x)$  mencapai harga minimum pada  $x = 0,4$ . Hasil ini merupakan hasil terbaru dan pertama kali ditemukan untuk gelas konduktor superionik, dan belum pernah dipublikasikan dimanapun.

Adapun mengapa sifat termal tersebut menunjukkan pola tersendiri, dapat dihubungkan dengan strukturnya yang dihasilkan melalui difraksi sinar-x, seperti ditunjukkan pada Gambar 1 dimana struktur amorf diperoleh untuk harga  $x < 0,5$ ; kemudian sebagian gelas terkrystalisasi pada  $x = 0,5$ ; sedangkan untuk harga  $x > 0,5$  strukturnya lebih mendekati fasa kristalin AgBr. Pada gelas tanpa doping, ikatan yang terbentuk di dalam jaringan (*network*) fosfat masih sangat kuat, sehingga diperlukan cukup energi termal untuk memutuskan ikatan tersebut dan secara tidak langsung bahan gelas tersebut baru melunak, atau mencapai suhu gelas transisi pada suhu yang lebih tinggi. Dengan adanya sisipan garam doping AgBr, menyebabkan kenaikan volume bebas (*free volume*) pada jaringan fosfat sehingga ion  $\text{Ag}^+$  mudah bergerak dan menaikkan harga konduktivitasnya (Gambar 3) [6]. Hal ini juga menyebabkan berkurangnya limit jangkauan kemampuan pembentukan gelas (*glass forming ability*) disebabkan menurunnya *ionic cross linking* pada jaringan fosfat[7]. Menurut kemampuan pembentukan gelas, atau sifat gelas akan menurunkan suhu gelas transisi, karena energi termal yang dibutuhkan untuk gelas menjadi lunak pada fasa cairan superdingin (*supercooled liquid*) menjadi lebih kecil. Telah ditunjukkan dengan hasil difraksi sinar-x bahwa sifat gelas berkurang dengan kenaikan harga  $x < 0,5$  dan dari penguraian di atas menyebabkan penurunan harga suhu gelas transisi. Adapun untuk bahan dengan harga  $x > 0,5$ , telah terjadi presipitat kristalin AgBr dimana struktur amorfnya hampir tidak nampak, karena didominasi oleh struktur kristalnya. Adanya presipitat ini juga menyebabkan sulitnya pemutusan jaringan gelas, dan diperlukannya energi tambahan yang mengakibatkan suhu gelas transisi menjadi naik kembali.

Sejalan dengan menurunnya suhu gelas transisi,  $T_g(x)$ , maka kristalisasi yang terjadi pada suhu yang lebih rendah, seperti juga ditunjukkan pada Gambar 4, dimana suhu kristalisasi,  $T_x(x)$ , mengikuti pola suhu gelas transisi pada bahan bersangkutan. Suhu leleh,  $T_m(x)$ , menunjukkan suhu dimana kristal yang terbentuk melalui pemanasan tadi melebur dan menjadi cairan. Dalam hal ini, pola fungsi  $T_m$  terhadap harga  $x$  mengikuti pola sebelumnya, meskipun tidak mencapai minimum pada  $x = 0,5$ . Perbedaan ini masih belum dapat dijelaskan di sini.

Perlu dijelaskan, bahwa pada  $x = 1,0$  tidak memiliki suhu gelas transisi karena memang bahan ini murni kristalin AgBr yang berbentuk kubik dengan konstanta kisi  $a = 5,7745 \text{ \AA}$ . Sifat termal kristalin AgBr berbeda dengan kristalin AgI. Pada kristalin AgI terjadi transformasi fasa dari  $\beta \rightarrow \alpha$  pada suhu  $147^\circ\text{C}$ [13] sedangkan pada AgBr fasanya tidak berubah. Hal ini juga membedakan termogram dari bahan  $(\text{AgI})_{0,7}(\text{AgPO}_3)_{0,3}$  dan  $(\text{AgBr})_{0,7}(\text{AgPO}_3)_{0,3}$ , dimana tidak terdapat suhu transformasi pada campuran dengan AgBr.

## Hasil Hamburan Neutron

Berbeda dengan hasil difraksi sinar-x, pola difraktogram neutron (Gambar 5) lebih banyak menghasilkan puncak-puncak yang lebar pada posisi  $Q = 1,98; 3,10; \text{ dan } 5,60 \text{ \AA}^{-1}$ . Puncak yang melebar ini timbul dari beberapa pemisahan ion-ion yang berpasangan seperti Ag-Ag, Ag-p, Ag-O, P-P dan P-O dari jaringan gelas fosfat dimana keempat puncak tersebut terlihat[8]. Untuk harga  $Q$  yang lebih besar, tidak terlihat adanya puncak sehingga pola difraksi terlihat datar. Untuk difraksi sinar-x, puncak difraksi lebih didominasi oleh struktur AgBr.

Perbedaan antara gelas tanpa dopan dengan gelas dopan untuk cuplikan dengan komposisi  $x = 0,2, 0,3, \text{ dan } 0,5$  tampak pada puncak difraksi tajam pertama (*first sharp diffraction peak (FSDP)*) yang dapat diamati pada  $Q \sim 0,6-0,8 \text{ \AA}^{-1}$ . Hal ini disebabkan adanya pengaruh sisipan AgBr terhadap jaringan matrik  $\text{AgPO}_3$ , sehingga mengurangi kekuatan ikatan kovalen  $\text{PO}_4^{4-}$ , yang menyebabkan gelas bersifat kurang padat dan mudah berfluktuasi. Adanya fluktuasi pada jangkauan berorde menengah menimbulkan terjadinya puncak difraksi tajam pertama tersebut. Intensitas dari FSDP ini terlihat naik dengan kenaikan harga  $x$  sampai dengan  $0,5$  ketika cuplikan masih dalam keadaan amorf, kemudian menurun untuk  $x = 0,7$  dimana cuplikan sudah sebagian terkristalisasi. Hal ini menunjukkan bahwa pada  $x = 0,5$  puncak tersebut mencapai keadaan optimum.

Pada cuplikan  $x = 0,7$  terbentuk presipitat kristal AgBr pada jaringan gelas  $\text{AgPO}_3$ . Hal ini telah ditunjukkan pula baik dengan hasil difraksi sinar x maupun hasil pengamatan makroskopik menggunakan SEM [14]. Presipitat pada bahan gelas ini murni dari kristalin AgBr, dimana hal ini dapat ditunjukkan dengan posisi-posisi puncak Bragg pada gelas  $(\text{AgBr})_{0,7}(\text{AgPO}_3)_{0,3}$  yang bersesuaian dengan posisi puncak Bragg pada kristalin AgBr ( $x= 1,0$ ). Pada Gambar ini, sebagian pola difraksi menunjukkan puncak-puncak Bragg dan sebagian lainnya adalah hamburan difusi (*diffuse scattering*) dari gelas. Pada suhu ruang, tampak jelas bahwa puncak difraksi tajam pertama tidak dipengaruhi oleh puncak Bragg dari kristalin AgBr. Hal ini menunjukkan bahwa puncak pertama pada sudut rendah disebabkan oleh ikatan orde menengah dari  $\text{AgPO}_3$ . Panjang skala (*length scala*) untuk puncak tajam difraksi pertama diperoleh melalui

hubungan  $d = 2\pi/Q_0$  dan diperoleh harga  $d \sim 10 \text{ \AA}$  dengan panjang korelasi [*correlation length*]  $D = 2\pi/\Delta W \sim 23 \text{ \AA}$  dimana  $Q_0$  dan  $\Delta W$  berturut-turut adalah posisi tengah dan lebar setengah puncak difraksi tajam pertama[15].

## KESIMPULAN

Sangat menarik jika di amati hubungan sifat konduktivitas ini dengan suhu gelas transisi yang dicapai. Pada  $x = 0,5$  nilai konduktivitasnya mencapai harga maksimum, sedangkan suhu gelas transisi mencapai suhu terendah / minimum. Hal ini dapat dihubungkan dengan penurunan energi aktivasinya. Sedangkan pada sifat strukturnya yang sebagian kristalin dan sebagian gelas, pada komposisi  $x = 0,5$  menunjukkan sudah dicapai *solubility limit*, sehingga penambahan garam dopan akan membentuk mikro kristalin lain (*cluster*). Hal ini masih perlu diteliti lebih lanjut, dan dijelaskan dengan berbagai pengukuran sifat fisis lainnya.

Intensitas dari FSDP terlihat naik dengan kenaikan harga  $x$  sampai dengan 0,5, ketika cuplikan masih dalam keadaan amorf; kemudian menurun untuk  $x = 0,7$  dimana cuplikan sudah sebagian terkristalisasi. Hal ini menunjukkan bahwa pada  $x = 0,5$  puncak tersebut mencapai keadaan optimum. Dapat dilihat di sini adanya hubungan antara kenaikan intensitas FSDP dengan kenaikan konduktivitas ionik gelas tersebut. Jika kita lihat pada Gambar 2, konduktivitas pada gelas konduktor superionik  $(AgBr)_x(AgPO_3)_{1-x}$  maksimum diperoleh untuk cuplikan dengan  $x = 0,5$  begitu pula dengan FSDP. Borjesson dkk[16] menerangkan adanya hubungan kuat diantara komponen gelas yang terdiri dari jaringan atau "*network*", seperti rantai fosfat, dan komponen garam, seperti AgBr. Kedua komponen ini sangat berkaitan satu sama lain. Tidak dapat ditunjukkan terjadinya '*cluster*' berukuran nanokristalin sesuai dengan kristalin konduktor superionik. Pengaruh utama dari garam doping yaitu memperluas jaringan, mengarah pada kenaikan akses volume bebas, dan disini adalah jejak konduksi (*conduction pathway*). Secara empiris terjadi hubungan ekspansi jaringan dengan kenaikan konduktivitas. Adanya garam dopan, meningkatkan jumlah pembawa muatan dan merubah rata-rata lingkungan kation, sehingga menurunkan energi aktifasi dan menambah mobilitas kation. Hal ini tidak dapat terlepas dari ekspansi jaringan. Penambahan garam dopan dapat mengurangi jumlah dan kekuatan ikatan jaringan '*network cross link*' dan memperlemah struktur gelas, yang mengarah pada kristalisasi[17].

Keunggulan dari bahan gelas konduktor superionik juga ditunjukkan pada gambar tersebut, dimana konduktivitas bahan gelas yang telah didoping lebih tinggi sekitar 2-3 orde dibandingkan dengan gelas tanpa dopan  $AgPO_3$  dan juga bahan kristalin murni AgBr. Gelas tanpa dopan  $AgPO_3$  dan kristalin murni AgBr hanya memiliki konduktivitas berturut-turut  $1,5 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$  dan  $5,0 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$  pada suhu ruang, sedangkan pada  $(AgBr)_{0,5}(AgPO_3)_{0,5}$  diperoleh harga konduktivitas  $8,0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$  seperti ditunjukkan pada

Gambar 2. Dapat disimpulkan disini bahwa gelas konduktor superionik yang diunggulkan adalah  $(\text{AgBr})_{0,5}(\text{AgPO}_3)_{0,5}$ .

## UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada seluruh rekan yang telah membantu penelitian ini, Kepada Ka.. P3IB dan Ka. Balai Spektrometri, BATAN kami ucapkan terimakasih atas segala fasilitas yang diberikan. Begitu pula pada BIMR, McMaster University dan Chalk River Laboratory, Canada atas segala fasilitas yang diberikan selama penelitian ini berlangsung. Penelitian ini dibiayai oleh RUT VI.2 (1999-2000) dan NSREC, Canada melalui program *Postdoctoral* di McMaster University.

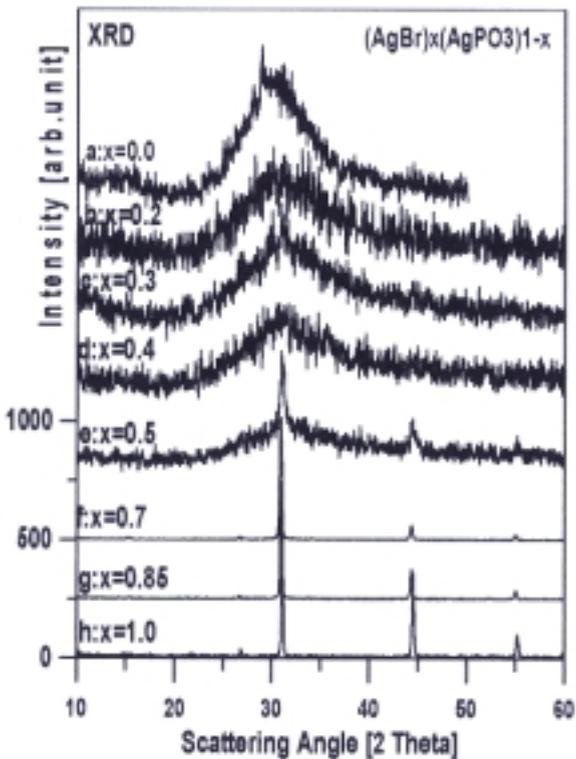
## DAFTAR PUSTAKA

1. C.A Angell, *Ann Rev. Phys. Chem.* 43 (1992) 693
2. T. Minami, *Journal Non-Cryst. Solids* 95 & 96 (1987) 107
3. M.D. Ingram, *Phys, Chem. Glasses* 28 (1987) 215
4. S.W. Martin, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 1767
5. M.BM, Mangion and G.P. Johari, *Phys. Chem. Glasses* 29 (1988) 225
6. J. Swenson, R.L. McGreevy, L. Borjesson, J.D. Wicks, *Solid State Ionics* 105 (1998) 55-65
7. L. Börjesson and W.S. Howells, *Solid State Ionics* 40 & 41 (1990) 702
8. E. Kartini, M.F. Collins, T. Priyanto, S. Yusuf, E.C. Svensson, S.J. Kennedy, *Physical Review B* 61 (2000) 1036
9. E. Kartini, T. Priyantororo, S. Yusuf, Setiawan, H.M. Rahardjo, N. Indayaningsih and S.J. Kennedy, *Prosiding Pertemuan Ilmiah Sains Materi III* (1998) 218
10. E. Kartini, M.F. Collins, B. Collier, F. Mezei and E.C. Svensson, *Canadian J. of Prhysics* 73 (1995) 748
11. S. Yusuf, E. Kartini, T. Priyanto dan N. Indayaningsih, *Prosiding Seminar Nasional Kimia Anorganik V, Yogyakarta, 8-9 Maret (1999)* 154
12. E. Kartini, M.F. Collins, T. Priyanto, S. Yusuf, I. Sumirat, E. Panjaitan, N. Indayaningsih, S.J. Kennedy and E.C. Svensson, *Physiscs Journal of the Indonesian Physical Society, Vol. 2 No. 2 December (1999)* 16
13. M.C.R. Shastry and K.J. Rao, *Solid State Ionics* 44 (1991)187

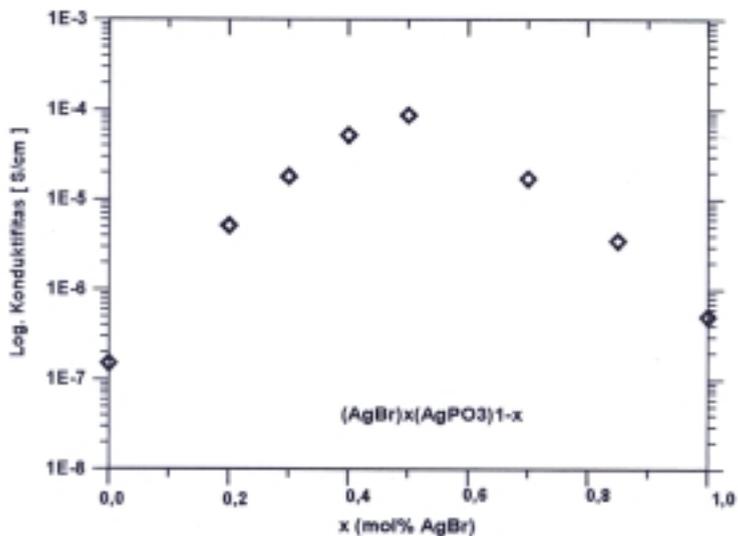
14. E. Kartini, Laporan Akhir RUT VI.1 (1998/1999)
15. E.Kartini, M.F. Collins, N. Indayaningsih and E.C. Svensson, *Solid State Ionics*, North Holland 138 (2000) 115-121
16. L.Borjesson, R.L. Mc Greevy and W.S. Howells, *Philosophical Magazine B*, Vol. 65 No. 2, (1992) 261-271
17. M. Tatsumisago, Y. Shinkuma, T. Saito and T. Minami, *Solid State Ionics* 50 (1992) 273

Tabel 1. Hasil pengukuran suhu transisi gelas,  $T_g(x)$ , suhu kristalisasi,  $T_x(x)$ , dan suhu lebur,  $T_m(x)$ , pada gelas konduktor superionik  $(AgBr)_x(AgPO_3)_{1-x}$ .

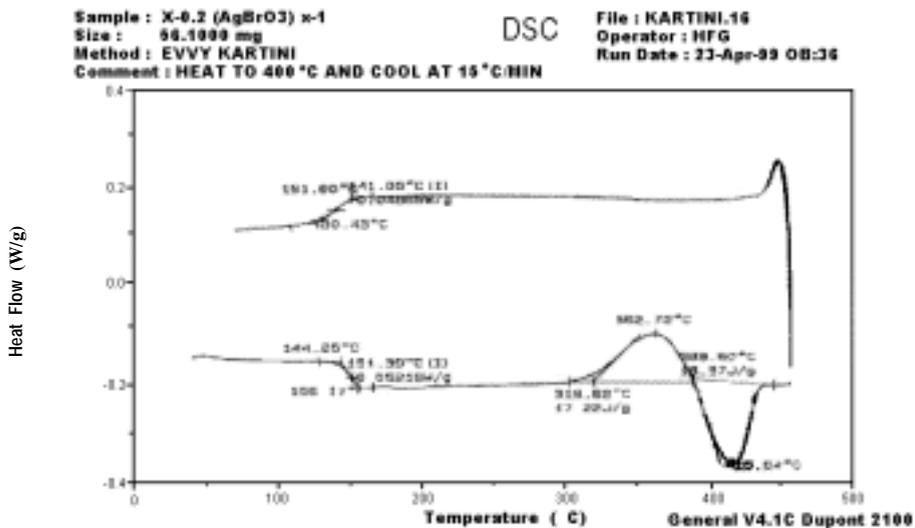
No	$(AgBr)_x(AgPO_3)_{1-x}$	$T_g(c)$	$T_x(c)$	$T_m(c)$
1	0,0	163	330	430
2	0,2	144	319	389
3	0,3	126	250	375
4	0,4	109	145	205
5	0,5	87	113	250
6	0,7	119	144	322
7	0,85	122	132	392
8	1,0	-	-	421



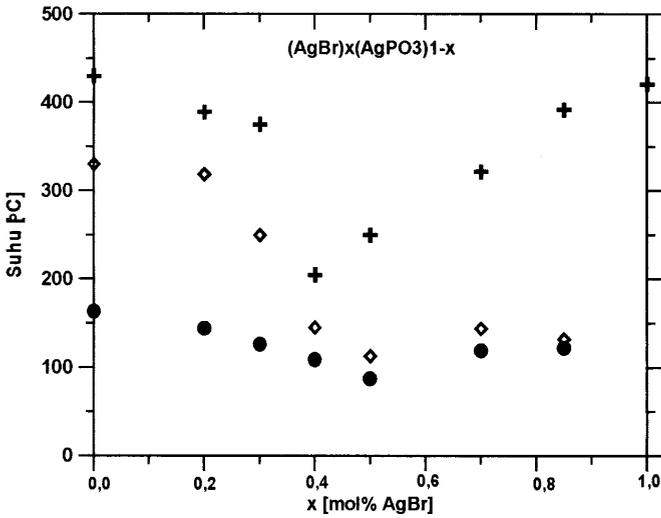
Gambar 1. Hasil pengukuran pada  $(AgBr)_x(AgPO_3)_{1-x}$  dengan difraksi sinar-x di BIMR-Kanada pada suhu ruang.



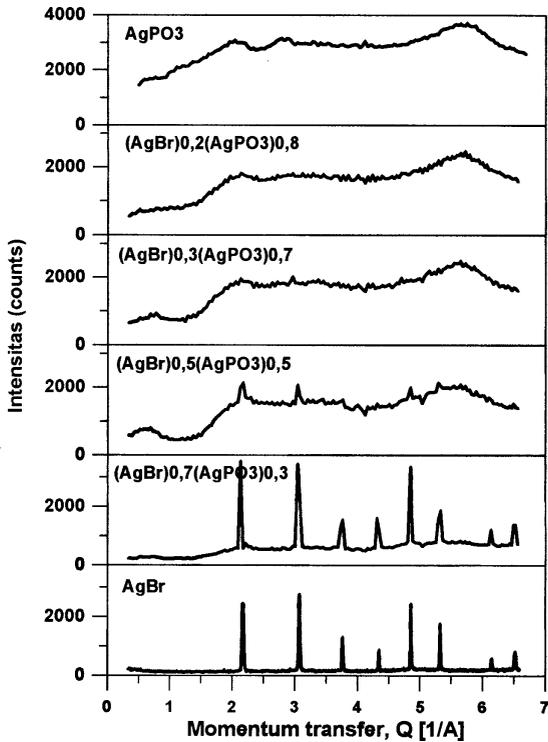
Gambar 2. Konduktivitas  $(\text{AgBr})_x(\text{AgPO}_3)_{1-x}$  pada suhu ruang.



Gambar 3. Termogram sifat termal gelas konduktor superionik  $(\text{AgBr})_{0,2}(\text{AgPO}_3)_{0,8}$ .



Gambar 4. Sifat termal gelas konduktor superionik  $(\text{AgBr})_x(\text{AgPO}_3)_{1-x}$ .



Gambar 5. Pola difraksi neutron dari gelas konduktor superionik  $(\text{AgBr})_x(\text{AgPO}_3)_{1-x}$ , hasil pengukuran dengan HRPD di Chalk River Laboratory, Kanada.