

Struktur Kristal dan Konduktivitas Ionik pada Komposit Superionik AgI-Ag Hasil Sputtering (E. Kartini)

STRUKTUR KRISTAL DAN KONDUKTIVITAS IONIK PADA KOMPOSIT SUPERIONIK AgI-Ag HASIL SPUTTERING

E. Kartini¹, S. Nikmatin², B. Sugeng, A. Handayani dan S. Suminta¹

¹Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - BATAN

Kawasan Puspiptek Serpong 15314, Tangerang

²Material Science, Pascasarjana UI

Jl. Salemba 4, Jakarta

ABSTRAK

STRUKTUR KRISTAL DAN KONDUKTIVITAS IONIK PADA KOMPOSIT SUPERIONIK AgI-Ag HASIL SPUTTERING. Telah dilakukan pen deposisian Ag terhadap kristalin AgI agar diperoleh bahan superionik yang memiliki konduktivitas tinggi pada suhu ruang. Untuk tujuan ini, kristalin AgI telah dimodifikasi dengan cara pen deposisian Ag melalui teknik *Sputtering* selama 45 menit dan 60 menit. Komposit superionik baru yang dihasilkan adalah AgI-Ag. Hasil pola difraksi sinar-x pada temperatur ruang menunjukkan terjadinya transformasi struktur sebagian dari γ -AgI (*Face Center Cubic / FCC*) menjadi β -AgI (*Hexagonal*). Hasil pen deposisian menunjukkan peningkatan konduktivitas ionik dari $\sim 10^{-7}$ S/cm pada kristalin AgI menjadi $\sim 10^{-3}$ S/cm pada komposit superionik AgI-Ag. Sementara itu dari hasil pengujian kekerasan dan densitas menunjukkan adanya penurunan dengan lama waktu pen deposisian.

Kata kunci : Konduktivitas, superionik, sputtering

ABSTRACT

CRYSTAL STRUCTURE AND IONIC CONDUCTIVITY OF SUPERIONIC COMPOSITE AgI-AG PREPARED BY SPUTTERING. New composite superionik AgI-Ag that has high ionic conductivity at room temperature has been made via deposition of Ag into AgI. For this purpose, a sputtering technique has been used to deposit Ag into crystalline AgI within 45 and 60 minutes. The new superionik composite becomes AgI-Ag. The x-ray diffraction patterns show that part of the structure transforms from γ -AgI (*Face center cubic / FCC*) to β -AgI (*Hexagonal*). The deposition has increased the ionic conductivity from 10^{-7} S/cm in the crystalline AgI to 10^{-3} S/cm in the composite superionik AgI-Ag. Meanwhile, the values of hardness and density decreases with increasing deposition time

Key word : Conductivity, superionik, sputtering

PENDAHULUAN

Perkembangan teknologi yang pesat akhir-akhir ini, terutama di bidang elektronika membutuhkan berbagai sumber daya baru yang dikembangkan dari berbagai bahan material. Salah satu bidang yang banyak diteliti dan diterapkan adalah penggunaan elektrolit padat sebagai sumber daya, karena memiliki keuntungan dibanding dengan cairan elektrolit yaitu bebas dari kebocoran, kekurangan arus, juga lebih aman dan mudah dibawa. Bahan elektrolit padat banyak digunakan dalam pembuatan sel elektrokimia, sel bahan bakar, sel baterai atau sensor. Biasanya peralatan ini terdiri dari elektroda positif, elektroda negatif dan lapisan elektrolit yang dapat berupa bahan keramik, kristal, polimer, logam atau gelas yang memisahkan kedua elektroda tersebut [1-3].

Padatan elektrolit (*solid electrolyte*) adalah padatan yang memiliki konduktivitas ionik sangat tinggi $> 10^{-3}$ S/cm atau dapat disebut sebagai bahan superionik.

Namun pada kebanyakan kristal superionik seperti AgI, Ag₂S dan CuI, bersifat superionik pada suhu tinggi yaitu setelah mengalami perubahan fasa disekitar suhu transisi fasanya [2]. Kristal AgI mempunyai 3 polimorfi yaitu fasa α -AgI, β -AgI dan γ -AgI. Fasa α -AgI (*Body Center Cubic/BCC*) telah diketahui mempunyai konduktivitas listrik yang tinggi $\sim 10^{-2}$ S/cm, akan tetapi secara termodinamika α -AgI hanya stabil pada kisaran suhu 147°C sampai dengan 555°C, sehingga pemanfaatannya sangat terbatas. Sedangkan β -AgI (*Hexagonal* atau *wurzyte type*) dan γ -AgI (*Face Center Cubic/FCC*) adalah fasa-fasa yang stabil pada suhu lebih rendah dan suhu ruang, akan tetapi konduktivitas listrik keduanya rendah yaitu $\sim 10^{-7}$ S/cm dan bukan merupakan konduktor superionik [4-7]. Pada suhu ruang biasanya struktur AgI lebih didominasi oleh fasa γ -AgI, sementara fasa β -AgI lebih stabil pada suhu di atas 90°C [3].

Bahan superionik ini menarik perhatian dalam pengembangan film tipis elektrolit padat. Namun karena aplikasi bahan superionik dalam perangkat elektronik pada suhu ruang, maka perlu dikembangkan bahan baru yang memiliki konduktifitas tinggi pada suhu ruang. Tujuan utama dari penelitian ini adalah untuk mendapatkan bahan konduktor superionik baru yang memiliki konduktifitas tinggi pada suhu ruang dengan cara memodifikasi bahan AgI yang ada, disamping melengkapi hasil penelitian yang sudah ada tentang bahan superionik [4-10]. Metode yang dilakukan yaitu dengan cara pendeposisian Ag terhadap AgI dengan teknik *sputtering* pada variasi waktu pendeposisian 45 menit dan 60 menit. Hal ini ditujukan untuk dapat memodifikasi struktur AgI (suhu ruang), tanpa harus melakukan proses pemanasan, sehingga diperoleh campuran struktur kristal baru AgI-Ag yang memiliki sifat lebih baik dari kristal AgI murni. Selain dari itu, dengan pendeposisian Ag diharapkan jumlah ion yang mobil akan bertambah, sehingga dapat meningkatkan konduktifitas ionik dari bahan yang terdepresiasi ini.

METODE PERCOBAAN

AgI yang digunakan adalah γ -AgI berbentuk serbuk kuning (Alfa Aesar Co., 99.9%). Kemudian serbuk AgI (~ 2g) tersebut dibuat pelet dengan menggunakan *dies* pada tekanan 3000 N/m². Selanjutnya pelet AgI dideposisi dengan Ag dengan waktu pendeposisian 45 menit dan 60 menit dengan peralatan *Sputtering-500 Coating Unit* TAAB di Bidang Bahan Industri Nuklir PTBIN BATAN. Untuk mengetahui perubahan yang terjadi setelah waktu pendeposisian 45 menit dan 60 menit maka dilakukan beberapa karakterisasi seperti uji struktur kristal dengan difraktometer sinar-X Shimadzu XD-610 dan sifat listrik dengan LCR Hi Tester Hioki 3522-50. Pengukuran konduktifitas AC dilakukan pada rentang frekuensi 0,1 Hz sampai dengan 100 KHz dengan beda tegangan 0,1 volt, 1,0 volt dan 2,0 volt. Sifat kekerasan dengan *Mikro Hardness Tester* (MHT) Shimadzu *type-M*, dan densitas dengan piknometer. Semua peralatan karakterisasi terdapat di PTBIN BATAN.

HASIL DAN PEMBAHASAN

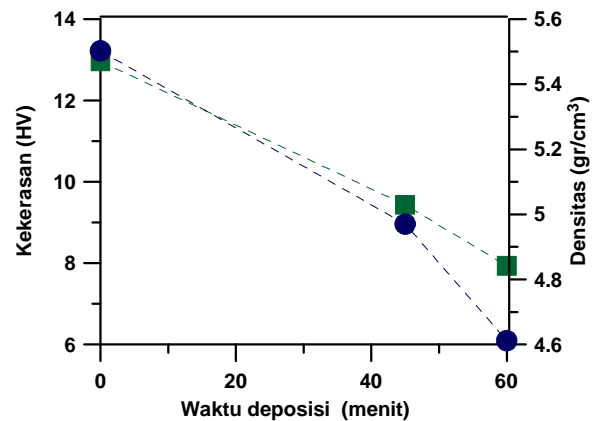
Kekerasan dan Densitas

Hasil pengukuran kekerasan dan densitas ditunjukkan pada Gambar 1. Dengan waktu pendeposisian 30 menit, 45 menit dan 60 menit dalam proses *sputtering*, telah terjadi penurunan nilai kekerasan dari 12,96 Hv, 9,434 Hv menjadi 7,932 Hv ($Hv = \text{Hardness Vicker Number}$). Nilai densitas juga menurun dengan waktu pendeposisian 30 menit, 45 menit dan 60 menit yaitu dari 5,502 g/cm³, menjadi 4,970 g/cm³ dan 4,612 g/cm³. Hal ini dimungkinkan karena adanya faktor pemanasan secara tidak langsung pada saat proses

Tabel 1. Hasil pengukuran densitas dan kekerasan pada AgI-Ag *sputtering*.

Waktu deposisi (menit)	Kekerasan (HV)	Densitas (gr/cm ³)
0'	12,96	5,502
45'	9,434	4,970
60'	7,932	4,612

Ket. HV = Hardness Vickers Number



Gambar 1. Plot kekerasan dan densitas AgI-Ag *sputtering*

sputtering, sehingga mengakibatkan sebagian struktur dari γ -AgI bertransformasi menjadi β -AgI. Kehadiran fasa kedua tersebut membuat konfigurasi dan faktor tumpukan atom yang berbeda. Selain itu kehadiran Ag dalam substrat AgI membuat ikatan antara Ag dan I dalam kristal lebih longgar dan meningkatkan terjadinya *grain boundary* yang secara fisis akan mengurangi kekerasan dan densitas dari bahan [3]

Struktur Kristal

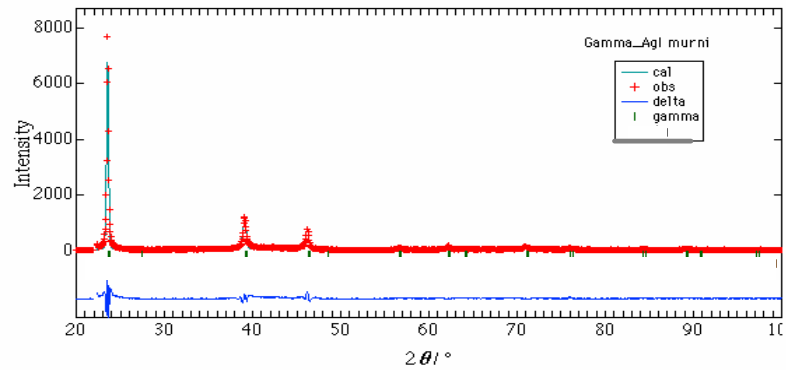
Hasil pengukuran dengan difraksi sinar-x pada cuplikan AgI dan AgI-Ag pada suhu ruang ditunjukkan pada Gambar 2a, Gambar 2b dan Gambar 2c. Penghalusan dilakukan dengan metode *Rietveld Analysis (RIETAN)*. Dari hasil ini dapat dijelaskan bahwa kristal AgI murni sebelum dideposisi (Gambar 2a) didominasi γ -AgI dengan fraksi berat 90%, sedangkan sisanya adalah fasa β -AgI. Puncak tertinggi terdapat pada sudut hamburan $2\theta = 23,5^\circ$, dimana posisi ini merupakan gabungan dari fasa γ -AgI dan β -AgI. Dalam hal ini sulit untuk memisahkan kedua fasa tersebut tanpa adanya puncak β -AgI yang terpisah. Sehingga penghalusan hanya dilakukan untuk fasa γ -AgI.

Perubahan drastis terjadi pada waktu pendeposisian 45 menit dimana terjadi perubahan fasa dari γ -AgI menjadi β -AgI (Gambar 2b). Hal ini dimungkinkan karena adanya faktor pemanasan secara tidak langsung pada saat proses *sputtering* berlangsung. Perubahan terjadi pada sudut $23,5^\circ$ dimana fraksi berat γ -AgI turun sangat tajam menjadi 0,47%. (Tabel 1) dan berganti dengan puncak baru sebagai β -AgI pada sudut

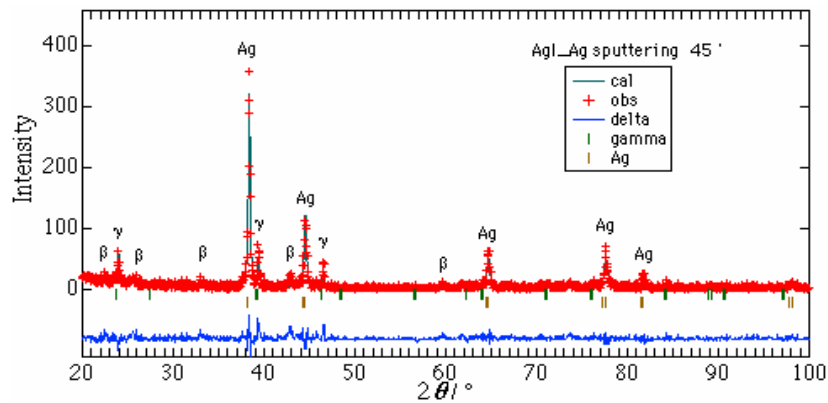
Tabel 2. Keterangan posisi sudut, intensitas dan fraksi berat untuk puncak-puncak tajam hasil penghalusan Rietan.

Fasa	AgI-Ag 0'			AgI-Ag 45'			AgI-Ag 60'		
	2θ	int	FB	2θ	int	FB	2θ	int	FB
γ AgI	23,5	7800	1.0	39,4	74	0.0047	23,5	1379	0,740
β AgI	-	-	0	22,1	26	0.4501	42,0	67	0,002
Ag ⁺	-	-	0	38,4	358	0.5451	38,2	1118	0,258

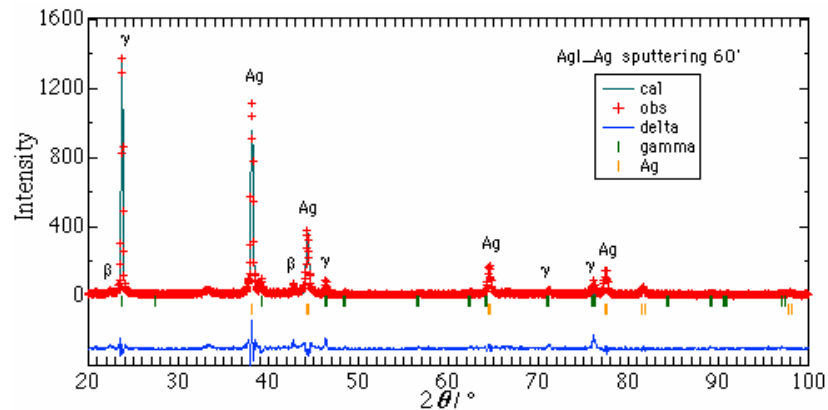
Ket . FB = Fraksi Berat; Int = Intensitas



Gambar 2a. Pola difraksi sinar-x pada kristal AgI sebelum dideposisi



Gambar 2b. Pola difraksi sinar-x pada komposit AgI-Ag setelah pendeposisian 45 menit.



Gambar 2c. Pola difraksi sinar-x pada komposit AgI-Ag setelah pendeposisian 45 menit.

Tabel 3. Hasil pengukuran densitas dan kekerasan pada AgI-Ag sputtering.

Sampel /waktu deposisi	Fasa	Konstanta kisi (Å)	Volume/ unit cell (Å ³)	Lebar puncak / B (°)	Ukuran butir (Å)
AgI	γ-AgI	a=b=c=6,49	273,90	0,206	154,00
AgI-Ag (45')	γ-AgI	a=b=c=6,51	275,31	0,200	265,95
	β-AgI	a=b=4,59; c=7,5	137,27	0,125	238,68
	Ag	a=b=c=4,09	68,21	0,260	199,39
AgI-Ag (60')	γ-AgI	a=b=c=6,51	275,74	0,274	115,78
	Ag	a=b=c=4,09	68,29	0,267	193,15

22,0° dan 24,5° dengan fraksi berat 45,0%. Puncak γ-AgI tertinggi berada pada sudut 39,4°. Sementara itu puncak Ag mencapai maksimum dan mendominasi struktur yaitu pada sudut 38,4° dengan fraksi berat 54,5%.

Setelah pendeposisian 60 menit (Gambar 2c), terjadi kondisi kejenuhan pada AgI dalam menerima deposisi Ag, dimana fasa γ-AgI mendominasi struktur dengan puncak tertinggi pada sudut 23,5° dengan fraksi berat naik menjadi 74% sedangkan fasa β-AgI mengalami penurunan yang tajam dengan fraksi berat 0,2%. Perubahan lain adalah fasa Ag pada sudut 38,2° mengalami penurunan fraksi berat menjadi 25,8%.

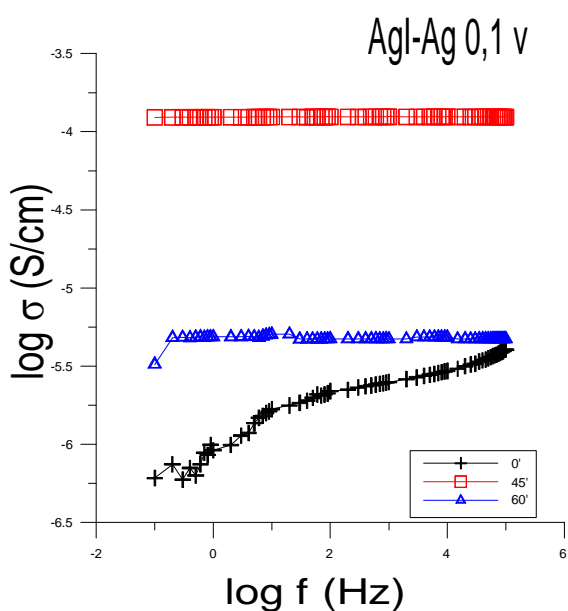
Dari hasil difraksi sinar-x, dapat dianalisis lebih lanjut pengaruh pendeposisian terhadap ukuran butir partikel baik dari kristalin AgI maupun atom Ag yang dideposisi. Ukuran butir partikel dapat ditentukan melalui hubungan :

$$t = 0,9 \lambda / B \cos \theta \quad \dots\dots\dots (1)$$

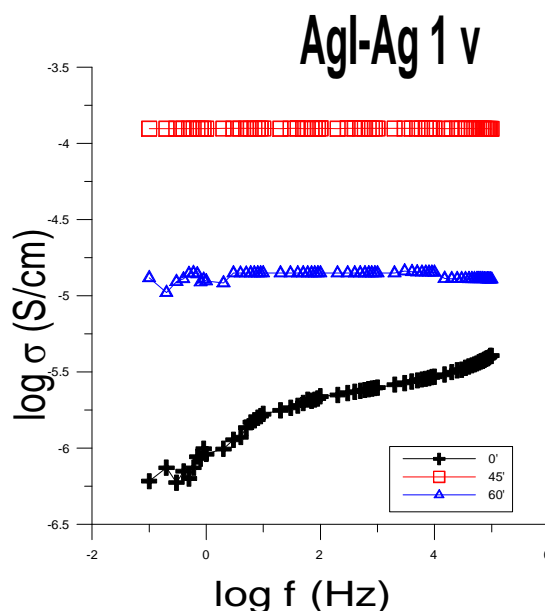
dimana B dan θ adalah posisi (2θ) dan lebar puncak (FWHM) yang diperoleh dari hasil penghalusan (refinement) dengan program RIETAN, dengan

$\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ adalah panjang gelombang dari Cu-target difraksi sinar-x. Hasil perhitungan konstanta kisi, volume sel dan ukuran butir dapat dilihat pada Tabel 2.

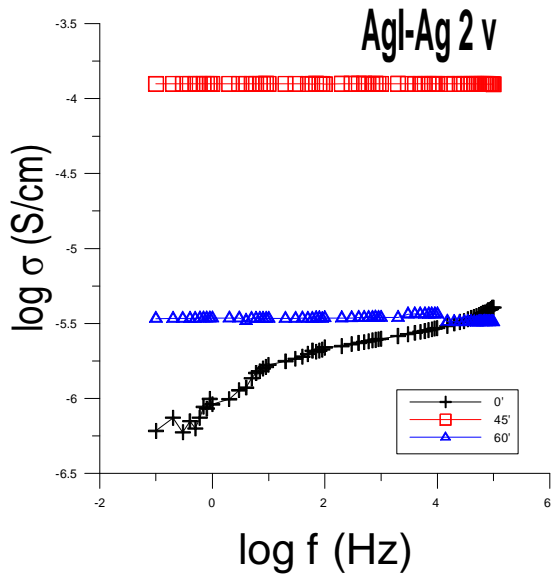
Pada Tabel 2 ditunjukkan pengaruh pendeposisian Ag terhadap γ-AgI mengakibatkan adanya kenaikan konstanta kisi dari 6,49 Å menjadi 6,51 Å, sehingga meningkatkan volume/unit cell γ-AgI. Hal ini mungkin karena terjadi cacat atom (atomic point defect) [11]. pada matriks (host) AgI karena adanya penyisipan (interstitial) atom Ag. Kemungkinan lain yang dapat terjadi adalah substitusi atom Ag pada host AgI, sehingga atom asal berpindah ke posisi lainnya. Namun karena jumlah dari atom sisipan lebih banyak, mengakibatkan cacat struktur kristal tersebut, membuat γ-AgI menjadi lebih tak teratur (disorder) yang ditunjukkan dengan pelebaran puncak difraksi γ-AgI pada sudut $2\theta=23,5^\circ$ dari sebelum dideposisi yaitu 0,206° menjadi 0,274° setelah dideposisi 60 menit. Pada pendeposisian 45 menit yang terjadi adalah perubahan struktur kristal dari γ-AgI menjadi β-AgI, karena adanya faktor pemanasan, sedangkan puncak difraksi γ-AgI dengan intensitas tinggi ada pada sudut 39,4°. Adanya sisipan atom Ag yang menyebabkan



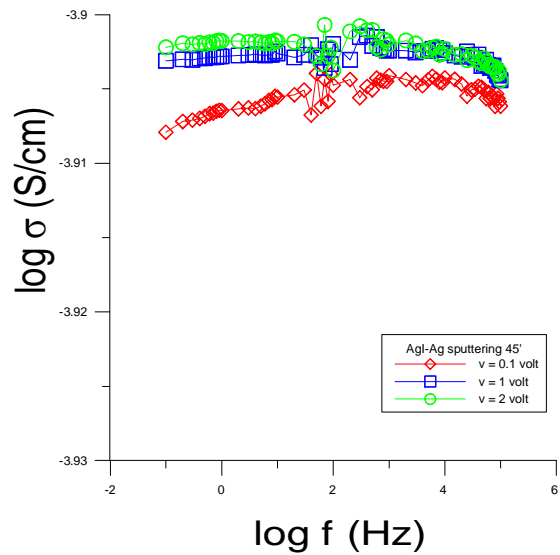
Gambar 3a. Konduktivitas sebagai fungsi frekuensi pada AgI dan AgI-Ag untuk 45 menit dan 60 menit dengan variasi tegangan 0,1 volt.



Gambar 3a. Konduktivitas sebagai fungsi frekuensi pada AgI dan AgI-Ag untuk 45 menit dan 60 menit dengan tegangan 1 volt



Gambar 3c. Konduktivitas sebagai fungsi frekuensi pada AgI dan AgI-Ag 45menit dan 60 menit dengan tegangan 2 volt.



Gambar 3d. Konduktivitas sebagai fungsi frekuensi pada AgI-Ag untuk 45 menit dengan variasi tegangan 0,1 volt, 1 volt dan 2 volt.

Tabel 1. Hasil fitting AgI-Ag sputtering 45 menit dan 60 menit pada tegangan 0,1 volt, 1 volt dan 2 volt

Tegangan (volt)	45 menit		60 menit	
	Log f (-1)Hz – log f (5) Hz		Log f (-1) Hz – log f (5) Hz	
	S ₁	Log σ ₀₁	S ₁	Log σ ₀₁
0,1	0,0002	-3,90	0,0004	-5,32
1	-0,0001	-3,90	-0,0001	-4,86
2	-0,0002	-3,90	-0,0025	-5,46

kelebihan muatan positif (kation) dan juga ketidakaturan atau cacat struktur menjadikan ion lebih mudah bergerak (*mobile*) sehingga meningkatkan nilai konduktivitas ioniknya.

Konduktivitas Ionik

Telah dilakukan pengukuran konduktivitas pada sampel AgI dan AgI-Ag sebagai fungsi dari frekuensi 0,1 Hz – 100 kHz dengan variasi tegangan 0,1 volt, 1 volt dan 2 volt pada suhu ruang sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 3a, Gambar 3b dan Gambar 3c. Pada Gambar 3a dapat diamati bahwa konduktivitas ionik pada sampel AgI-Ag (pendeposisian 45 menit dan 60 menit) meningkat seiring dengan lamanya waktu pendeposisian. Ada beberapa hal yang menyebabkan kenaikan konduktivitas ionik. Pertama, sebagaimana diterangkan di atas, sisipan atom Ag pada *host* AgI mengakibatkan ketidakaturan (*disorder*), yang membuat mobilitas ion meningkat, dan menurunkan energi aktifasinya. Kedua, adanya sisipan Ag dalam *host* AgI akan meningkatkan jumlah kation Ag⁺. Akibat dari penambahan fraksi berat Ag⁺ dapat meningkatkan aliran ionik pada sampel. tentu saja akan meningkatkan konduktivitas ioniknya. Ketiga, adanya transisi sebagian fasa dari γ -AgI (*FCC*) menjadi

β -AgI (*Hexagonal*) sehingga memudahkan ion-ion Ag⁺ dan I⁻ untuk berdifusi. Ketiga proses diatas, pada intinya menyebabkan perpindahan muatan serta aliran ionik meningkat sehingga menaikkan konduktivitas ioniknya dari $\sim 10^{-6}$ S/cm AgI sebelum dideposisi menjadi $\sim 10^{-3}$ S/cm AgI-Ag (sesudah deposisi). Karena itu AgI-Ag ini dapat disebut sebagai bahan superionik [5]. Adapun konduktivitas maksimum dicapai oleh AgI-Ag yang dideposisi selama 45 menit dikarenakan ketiga proses tersebut terjadi disini, dan sudah mencapai konduktivitas optimum. Penambahan waktu deposisi menjadi 60 menit, menimbulkan saturasi karena kelebihan Ag akan menjadi penghalang untuk mobilitas dari ion sehingga konduktivitas ioniknya menurun lagi.

Untuk menganalisis data konduktivitas sebagai fungsi dari frekuensi, digunakan pendekatan yang dikenal dengan *Universal frequency Response* dan telah dikembangkan oleh *Jonscher dkk* [12]. Pendekatan ini dapat dijelaskan dengan model

$$\sigma \gg f^s \dots\dots\dots (2)$$

dimana σ adalah konduktivitas dan s adalah *eksponent power*, $0 < s < 1$. Harga s ini mempunyai limit 1 dengan persamaan

$$\sigma = \sigma_0 f^s \quad \dots\dots\dots (3)$$

dimana pangkat s mencapai harga limit 1 dan dipengaruhi oleh suhu. Untuk penerapan model tersebut, pada Gambar 3 daerah frekuensi dibagi menjadi tiga bagian yaitu pada frekuensi rendah, medium dan tinggi karena ketiga daerah tersebut menunjukkan pola dan juga arti fisis yang berbeda. Pada daerah frekuensi rendah terjadi loncatan ion (*ionic hopping*), kemudian pada daerah medium (*plateau*) dimana frekuensi umumnya tidak tergantung pada frekuensi (DC konduktivitas) sedangkan pada daerah frekuensi tinggi terjadi getaran ion-ion (*ionic vibration*). Persamaan *fit* yang digunakan adalah persamaan linier dari persamaan (3) yaitu :

$$\log \sigma \gg \log \sigma_0 + s \log f \quad \dots\dots\dots (4)$$

dengan $\log \sigma_0$ adalah konduktivitas pada frekuensi 1 Hz dan s adalah pangkat.

Pada Gambar 3d dapat diamati bahwa konduktivitas pada sampel kristal AgI-Ag (pendeposisian 45 menit) sebagai fungsi dari frekuensi menunjukkan bahwa kecenderungan konduktivitas berada pada daerah medium (*plateau*) atau kebergantungan pada frekuensi sangat kecil dan disebut juga dengan DC konduktivitas. Hal ini sesuai dengan hasil *fitting* dengan harga s yang mendekati harga nol (Tabel 3). Dari hasil analisis pada AgI-Ag untuk 45 menit sebagai sampel yang memiliki konduktivitas maksimum untuk ketiga variasi tegangan (Gambar 3d) maka diperoleh harga konduktivitas pada frekuensi $\log f = 0$ Hz yaitu σ (0,1 volt) = $1,24 \times 10^{-3}$ S/cm, σ (1 volt) = $1,25 \times 10^{-3}$ S/cm dan σ (2 volt) = $1,25 \times 10^{-3}$ S/cm.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa, bahan superionik komposit baru AgI-Ag dengan konduktivitas ionik 10^{-3} S/cm telah diperoleh melalui teknik *sputtering*, dengan cara pendeposisian Ag terhadap kristal γ -AgI. Beberapa faktor yang menyebabkan kenaikan konduktivitas ionik dari $\sim 10^{-6}$ S/cm sebelum dideposisi menjadi $\sim 10^{-3}$ S/cm, yaitu perubahan struktur kristal dari fasa γ -AgI menjadi β -AgI, fraksi berat dari Ag bertambah serta adanya cacat pada kristal yang mengakibatkan ketidakaturan pada struktur kristal. Berkurangnya ikatan ion atau adanya cacat juga menurunkan nilai kekerasan dan densitas dari bahan tersebut. Konduktivitas ionik maksimum diperoleh pada waktu pendeposisian 45 menit, yang menunjukkan bahwa jumlah ion Ag yang terdeposisi telah mencapai saturasi (optimum). Penambahan waktu deposisi, tidak akan merubah struktur melainkan akan cenderung menurunkan konduktivitas ioniknya.

UCAPAN TERIMAKASIH

Kepada Kepala PTBIN, Kepala BBIN, Kepala BKI dan Kepala BKAN atas kesempatan penelitian dan penggunaan fasilitas di PTBIN. Kepada Dr Rahmad Widodo Adi (Material Science) terimakasih atas kerjasamanya. Terimakasih juga kepada, Drs. Bambang Sugeng (XRD), Ari Handayani (Sputtering), Eko Yudha Pramono (MHT) dan Tria Madesa (Piknometer) atas bantuan pengukuran dan karakterisasi. Penelitian ini merupakan hasil kerjasama antara PTBIN-BATAN dan Pascasarjana Material Science Universitas Indonesia

DAFTARACUAN

- [1]. E. KARTINI. *Sintesa, Karakterisasi dan Pengembangan bahan Konduktor Superionik Berbasis Gelas*, laporan Akhir RUT VI (2000), Dewan Riset Nasional.
- [2]. M.Z.A. MUNSHI, *Handbook of solid state Batteries and Capacitor*, Word Scientific, Singapore (1995).
- [3]. E. KARTINI and M.F. COLLINS, *Physica* B213 (2000)276-27
- [4]. S. SUMINTA and E.KARTINI, *Jurnal Sains Materi* vol.2 no.2 (2000)27-33
- [5]. S. SUMINTA and E.KARTINI, *Jurnal Sains Materi* vol.3 no.1 (2000)27-33
- [6]. E.KARTINI, M.F COLLINS, E.C. Svensson, *Solid State Ionics* 138 (2000) 115.
- [7]. J.KAWAMURA, S.HIYAMA, *Solid State Ionic* 53-56(1992)1227.
- [8]. A. MAGISTRIS, G. CHIODELLI and M. DUCLOT, *Solid State Ionics*, 9/10 (1983) 611
- [9]. A. SCHIRALDI and E. PEZZATI, *Mater, Chem. Phys.*, 23 (1989) 75.
- [10]. T. MINAMI, Y. TAKUMA and M. TANAKA, *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977) 1659.
- [11]. WILLIAM D. CALLISTER, JR., *Third Edition Materials Science and Engineering, An Introduction*. John Wiley and Sons, Inc
- [12]. A.K. JONSCHEER, *Nature*, 261 (1977)673.