

**LABORATORIUM KIMIA FISIKA**  
Jurusan Kimia - FMIPA  
Universitas Gadjah Mada (UGM)

---

## KIMIA ZAT PADAT Kerusakan pada Kristal

---

**Drs. Iqmal Tahir, M.Si.**

Laboratorium Kimia Fisika, Jurusan Kimia  
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Universitas Gadjah Mada, Sekip Utara, Yogyakarta, 55281

Tel : 0857 968 77886 047; Fax : 0274-545188  
Email : iqmal@ugm.ac.id atau iqmal.tahir@yahoo.com

Website :  
<http://iqmal.staff.ugm.ac.id>  
<http://iqmaltahir.wordpress.com>

### Cacat / Kerusakan

Peribahasa :  
"Tak ada gading yang tak retak"



Dalam ilmu bahan :  
"Tak ada kristal yang tak cacat"

**Contoh :**  
Untuk bahan TiO dengan stokiometri 1:1 dan memiliki struktur seperti NaCl, diketahui dapat memiliki vakansi 15% pada situs Ti dan 15% pada situs O. Semua vakansi tersusun secara tidak teratur.

LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

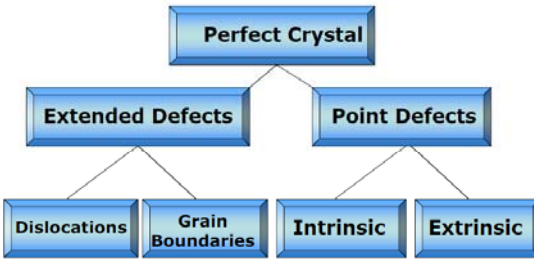
### Cacat / Kerusakan

Kerusakan pada bahan:

- **Cacat titik (point defects)**  
Terjadi dalam kaitannya dengan posisi satu atau dua atom dalam kristal
- **Cacat baris (linear defects)**  
Kerusakan secara satu dimensi
- **Cacat permukaan (interfacial defects)**  
Terjadi kerusakan pada tepi secara dua dimensi

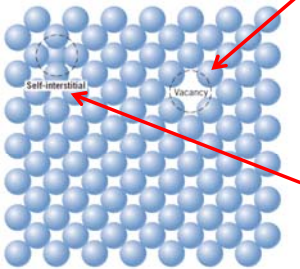
LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

### Penggolongan Cacat / Kerusakan



LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

### Cacat titik



- **Kekosongan (Vacancy) :**  
Sisi kisi yang kosong akibat satu tempat yang normalnya terisi tetapi kemudian ada satu atom yang hilang.  
Secara umum seluruh padatan kristal di alam selalu memiliki vakansi. Faktanya adalah tidak mungkin untuk membuat kristal yang bebas vakansi.
- **Penyisipan (Self-interstitial) :**  
terjadi jika satu atom kristal yang menyesaki ruang kecil di antara atom yang tidak ditempati.

**Figure 4.1** Two-dimensional representations of a vacancy and a self-interstitial.

LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

### Kerusakan Kristal

Kerusakan pada kristal digolongkan menjadi :

- 1. Kerusakan intrinsik**  
Berupa kerusakan stokiometri yaitu tidak mengubah keseluruhan komposisi.  
Ada 2 jenis kerusakan intrinsik :
  - **Kerusakan Schottky :**  
terjadi kekosongan atom (vakansi pada kisi)
  - **Kerusakan Frenkel:**  
terjadi akibat gerakan sebuah atom atau ion menuju posisi interstitial
- 2. Kerusakan ekstrinsik**  
Terjadi jika terdapat atom asing yang masuk ke dalam kisi.

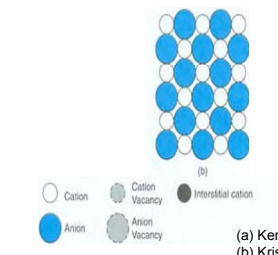
Sebagai catatan selama perpindahan :

- Pada bahan logam, perpindahan tidak mengikutkan soal kenetralan elektrik (muatan)
- Pada kristal ionik, total muatan di dalam kisi dan di permukaan harus mendekati netral.

LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

### Kerusakan Kristal Intrinsik

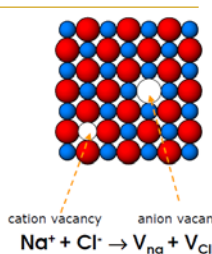
Kerusakan intrinsik yang terjadi pada kristal dengan komposisi MX (M kation, X anion, rasio 1:1)



(a) Kerusakan Schottky,  
(b) Kristal sempurna,  
(c) Kerusakan Frenkel.

LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

### Contoh Kerusakan Schottky



Pada NaCl :

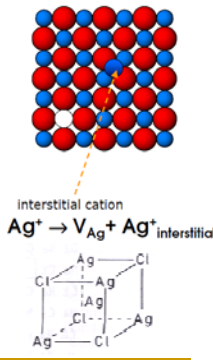
- Anion dan kation diasumsikan menempati pada permukaan dalam jumlah yang sama.
- Secara stoikiometri; jumlah vakansi dari anion dan kation haruslah sama.
- Satu kation  $Na^+$  bergerak menjauhi kisi. Perpindahan tersebut menyebabkan vakansi pada situs yang ditinggalkannya.
- Vakansi terdistribusikan secara acak, tetapi cenderung mengelompok karena pengaruh muatan yang berlawanan dekat vakansi.
- pada suhu kamar, untuk kebanyakan alkali halida memiliki  $\sim 1$  di 1.015 pasangan vakansi, sehingga untuk sampel 1 mg NaCl akan memiliki  $\sim 10.000$  cacat Shottky.

LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

### Contoh Kerusakan Frenkel

Pada AgCl :

- Kation bergerak keluar dari posisi dan menjejalkan ke situs interstitial (ruang kosong di antara atom pada posisi normal).
- Yang berpindah adalah kation, sedangkan anion sulit berpindah karena ukurannya relatif terlalu besar.
- $Ag^+$  akan dikelilingi oleh 4Cl<sup>-</sup> sehingga dapat enstabilkan cacat ini.
- Posisi vakansi dan interstitial ini cenderung akan berdekatan untuk membentuk kestabilan pasangan.
- Cacat ini juga memenuhi stoikiometri (jumlah vakansi = jumlah interstitial)



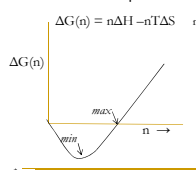
interstitial cation  
 $Ag^+ \rightarrow V_{Ag} + Ag^+_{interstitial}$

LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

### Faktor luar pada Cacat Kristal

- Cacat kristal dapat terjadi karena ada gaya pendorong. Gerakan atom memerlukan energi untuk memutus interaksi sehingga bersifat endotermik, dan pada sisi lain akan menyambung interaksi kembali yang bersifat eksotermik.
- Mengingat atom bergerak dari situs internal (misal memecah 6 ikatan) dan menjauh ke luar kisi (misal membentuk 3 ikatan) sehingga total keseluruhan proses akan bersifat endotermis.
- Keberadaan cacat ini dapat meningkatkan laju kerusakan kristal lebih lanjut. Hal ini karena atom-atom yang berada di dekat ruang kosong akan bervibrasi lebih kuat daripada kristal sempurna.

$\Delta G(n) = n\Delta H - nT\Delta S$      $n = \#cacat$



Implikasi:

- $n \neq 0$ ;  $\Delta G = 0$ , tidak ada gaya pendorong
- Ada harga  $n$  minimum yang menghasilkan kristal bersifat stabil
- Pada kondisi  $T \uparrow$  maka jumlah  $n_{min}$  dan  $n_{max}$  akan meningkat.

LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

### Jumlah kerusakan

Jumlah kerusakan Schottky untuk kristal yang berkomposisi MX :

$$N_{schottky} = N \cdot \exp(-\Delta H_{schottky}/2KT)$$

Jumlah kerusakan Frenkel :

$$N_{frenkel} = N \cdot \exp(-\Delta H_{frenkel}/2KT)$$

Catatan :

- N : total jumlah situs atom
- $\Delta H$  : entalpi kerusakan
- T : temperatur dalam kelvin,
- k : konstanta gas Boltzmann,  
(  $k = 1.38 \times 10^{23}$  J/atom-K, atau  $8.62 \times 10^5$  eV/atom-K )

LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

### Tabel entalpi kerusakan berbagai jenis kristal

Schottky Defects			Frenkel Defects		
Compound	$\Delta H$ ( $10^{-19}$ J)	$\Delta H$ (eV)	Compound	$\Delta H$ ( $10^{-19}$ J)	$\Delta H$ (eV)
MgO	10.57	6.60	UO <sub>2</sub>	5.45	3.40
CaO	9.77	6.10	ZrO <sub>2</sub>	6.57	4.10
LiF	3.75	2.34	CaF <sub>2</sub>	4.49	2.80
LiCl	3.40	2.12	SrF <sub>2</sub>	1.12	0.70
LiBr	2.88	1.80	AgCl	2.56	1.60
LiI	2.08	1.30	AgBr	1.92	1.20
NaCl	3.69	2.30	$\beta$ -AgI	1.12	0.70
KCl	3.62	2.26			

LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

### Jumlah Kekosongan (Vacancy)

Jumlah kekosongan pada saat kesetimbangan ( $N_v$ ) untuk suatu bahan ditentukan dari :

$$N_v = N \exp\left(-\frac{Q_v}{kT}\right)$$

$N$  : total jumlah situs atom  
 $Q_v$  : energi yang dibutuhkan untuk menghasilkan satu kekosongan  
 $T$  : temperatur dalam kelvin,  
 $k$  : konstanta gas Boltzmann,  
 $(k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/atom-K, atau } 8.62 \times 10^{-5} \text{ eV/atom-K,})$

**Number of Vacancies Computation at a Specified Temperature**

Calculate the equilibrium number of vacancies per cubic meter for copper at 1000°C. The energy for vacancy formation is 0.9 eV/atom, the atomic weight and density (at 1000°C) for copper are 63.5 g/mol and 8.4 g/cm<sup>3</sup>, respectively.

**Solution**

This problem may be solved by using Equation 4.1; it is first necessary, however, to determine the value of  $N$ , the number of atomic sites per cubic meter for copper, from its atomic weight  $A_{Cu}$ , its density  $\rho$ , and Avogadro's number  $N_A$ , according to

$$N = \frac{N_A \rho}{A_{Cu}} \quad (4.2)$$

$$= \frac{(6.023 \times 10^{23} \text{ atoms/mol})(8.4 \text{ g/cm}^3)(10^6 \text{ cm}^3/\text{m}^3)}{63.5 \text{ g/mol}}$$

$$= 8.0 \times 10^{28} \text{ atoms/m}^3$$

Thus, the number of vacancies at 1000°C (1273 K) is equal to

$$N_v = N \exp\left(-\frac{Q_v}{kT}\right)$$

$$= (8.0 \times 10^{28} \text{ atoms/m}^3) \exp\left[-\frac{(0.9 \text{ eV})}{(8.62 \times 10^{-5} \text{ eV/K})(1273 \text{ K})}\right]$$

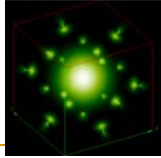
$$= 2.2 \times 10^{22} \text{ vacancies/m}^3$$

LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

### Pusat Warna

- Pusat warna disebut juga F-center (bhs Jerman: *farbzentere*)
- Fenomena ini terbentuk saat kristal halida dikenakan paparan sinar X kemudian akan menghasilkan warna terang. Posisi tersebut terjadi pada situs vakansi anion berisi elektron yang terjebak di dalamnya.
- Hal itu dapat terjadi karena kemungkinan saat radiasi energi tinggi (x-ray, γ-ray) berinteraksi dengan halida alkali maka menyebabkan halida akan kehilangan elektron. Elektron tersebut bergerak melalui kristal sampai posisi di vakansi anion pada halida. Elektron akan terjebak di vakansi oleh gaya elektrostatik yang kuat (yaitu 6 kation!).

Cl	Na	Cl	Na	Cl
Na	Cl	Na	Cl	Na
Cl	Na	e <sup>-</sup>	Na	Cl
Na	Cl	Na	Cl	Na
Cl	Na	Cl	Na	Cl



LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

### Pusat warna

- Serangkaian tingkat energi yang tersedia untuk elektron dalam vakansi ini sering di daerah sinar tampak (ungu di KCl, kuarsa berasap, amethyst).
- Fenomena ini dijumpai pada serangkaian halida alkali seperti pada tabel.
- Penyerapan energi,  $E_{max} \propto a^{-1.8}$  ← E berbanding terbalik dengan a.  
 a = parameter kisi kubik (panjang tepi sel satuan kubik).

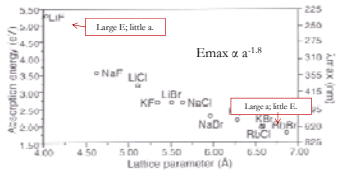


Figure 6.17. Plot of cubic F-center absorption maxima as a function of the lattice parameter at 25 K.

LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM

### Pusat Warna

Beberapa jenis pusat warna :

- F-center
- F<sup>-</sup>-center
- FA-center
- Seperti F<sup>-</sup>-center dimana satu dari enam kation tetangga merupakan kation monovalen asing, contoh K<sup>+</sup> dalam NaCl.
- M-center
- Merupakan pasangan F-center yang berdekatan
- R-center
- Merupakan pasangan tiga F-center yang berdekatan dan terletak pada bidang (1 1 1).
- Pusat kluster bermuatan atau terionisasi seperti M<sup>+</sup>, R<sup>+</sup> dan R<sup>-</sup>.

LABORATORIUM KIMIA FISIKA  
Jurusan Kimia - FMIPA, UGM