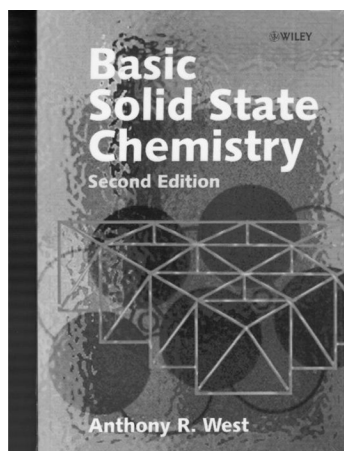


RESENSI

SOLID STATE CHEMISTRY ILMU DASAR BERDAYA GUNA DAN APLIKATIF

Bagas Pujilaksono

Sekolah Pascasarjana Universitas Gadjah Mada



Judul Buku	: Basic Solid State Chemistry
Editor/Penulis	: Anthony R. West
Penerbit	: John Wiley & Sons, LTD
Tahun	: 2003
Tebal	: 480 halaman
ISBN	: 0-471-98755-7 (Hardback), 0-471-98756-5 (Paperback)

Kimia zat padat (*solid state chemistry*) adalah ilmu dasar yang sangat menarik, menantang, berkembang dengan pesat, dan aplikasinya sangat luas. Metode analisis, difraksi, dan spektroskopi berkembang pesat setelah dikembangkan konsep simetri. Manipulasi sifat fisik, dan magnetik material intensif dilakukan

dengan memanfaatkan konsep simetri. Absorpsi energi dengan struktur molekul adalah cara kerja spektroskopi. Difraksi foton pada bidang-bidang kristal adalah cara kerja difraksi. Konsep difraksi dan spektroskopi dengan mudah dijelaskan dengan teori simetri. Teori simetri adalah inti dari bidang ilmu kimia zat padat. Pemenang Hadiah Nobel banyak dari kelompok bidang kimia zat padat. Aplikasi dari kimia zat padat tidak hanya di ranah keteknikan, tetapi di ranah kedokteran dan farmasi. Biotika vs. Antibiotika ibarat benda dan bayangannya dalam konsep simetri. Di perguruan tinggi di Indonesia, para akademisi dan mahasiswa banyak fokus di bagian sintesa, tanpa punya pemahaman yang mapan soal konsep simetri. Akibatnya, kualitas penelitiannya hanya berdasarkan cara *trial and error* sehingga hasil penelitiannya mempunyai keterulangan yang amat sangat rendah. Kimia zat padat saat ini berkembang ke arah *thin film technology*, *semiconductor*, *superconductor materials*, dan *defect chemistry*.

Buku *Basic Solid State Chemistry* ditulis oleh Anthony R. West dari Department of

Engineering Materials, Sheffield University, UK. Dibagi dalam sembilan bab, yaitu Struktur Kristal, Ikatan Kimia, Kristalografi dan Teknik Difraksi, Mikroskopi, Spektroskopi dan Analisa Termal, Cacat Kristal, Non-stokiometri dan Larutan Padat, Interpretasi Diagram Fasa, Sifat Elektrik Material, Sifat Magnetik dan Optik Material, dan Metode Sintesa Materials. Buku ini sangat sistematis sehingga mudah dipahami isinya.

Bab I, sebagai bab pengantar, membahas masalah Struktur Kristal. Hampir semua zat padat membentuk kristal karena pada struktur kristal energinya minimum. Zat amorfus, pada *short range order* terbentuk kristal, tetapi dalam *long range order* perilakunya amorfus. Di awal Bab I, West menjelaskan tentang sel satuan dan sistem kristal. Kristal dikelompokkan dalam tujuh kelompok yang dikenal dengan istilah *The Seven Crystal System*. Pengelompokan ini mengacu pada derajat simetrinya. Konsep, parameter dan operasi simetri dijelaskan secara jelas dengan mengambil contoh pada tujuh sistem kristal yang ada. Dari tujuh sistem kristal diderifasi berdasarkan perbedaan

posisi atom yang pada kristal yang sama yang dikenal dengan *Bravais System*. Kemudian, dibahas secara detail tentang *lattice planes* dan *Miller Indices*. Pada tahap ini, pembaca dapat menentukan berapa operasi simetri dari suatu kristal. Indeks dari arah bidang dan jarak antarbidang refleksi dijelaskan secara runtut. Dua parameter ini penting pada analisis difraktogram *X-ray Diffraction* (XRD). Perhitungan densitas teoritis dari suatu zat padat disajikan berdasarkan sel satuannya. Kristal juga dikelompokkan berdasarkan densitasnya. Informasi ini sangat penting dalam menentukan mekanisme deformasi plastis pada paduan logam (*alloy*). Pengelompokan tersebut dikenal dengan istilah *close packing* dan *space-filling polyhedral*. Perhitungan densitas dari kedua sistem kristal disajikan secara runtut. Nilai tersebut selalu dirujuk pada proses sintesa bahan inorganik sebagai densitas teoritis. Kristal memiliki bidang-bidang yang kerapatan atomnya berbeda-beda. Bidang-bidang dengan kerapatan atomnya tinggi bertanggung jawab pada deformasi plastis dari suatu paduan logam melalui mekanisme slip. Oleh karena itu, kristal perlu diproyeksikan dalam dua dimensi dan posisi atomnya harus diketahui dengan pasti koordinatnya. Bagian berikutnya dijelaskan secara detail klasifikasi material *close package*, yaitu logam dan paduannya, struktur ionik, struktur ikatan kovalen, struktur molekul dan struktur *fullerenes* dan *fullerides*. Hampir 80% logam dan paduan logam memiliki struktur kristal *close package* yaitu dalam sistem kubik dan hexagonal. Struktur *space-filling polyhedral* dibahas sekilas. Struktur kristal ini menginspirasi dan menjadi dasar bagi struktur kompleks dengan berat molekul yang tinggi yang banyak dijumpai pada material superkonduktor. Struktur Kristal yang sangat penting disajikan secara detail, yaitu struktur garam (NaCl), *zinc blende/sphalerite* (ZnS), fluorite (CaF₂) dan atifluorite (Na₂O), termasuk perhitungan ikatan kimianya. Struktur kimia yang lebih kompleks, misalnya intan, wurtzite (ZnS), nikel arsenid (NiAs), cesium klorida (CsCl)

disajikan secara sistematis. Materials-material aplikatif seperti rutil (TiO₂), cadmium ioda (CdI₂), cadmium klorida (CdCl₂) dan cesium oksida (Cs₂O) disajikan dan dijelaskan detail struktur kimia dalam kaitannya dengan perilaku kimianya. Struktur paling kompleks Perovskite (SrTiO₃) dibahas secara detail tentang toleransi faktor, struktur kimia yang similar yaitu BaTiO₃ dan GdFeO₃. Stokimetri dan sifat kimia material disajikan secara simple. Pada bagian akhir dari bab ini, disajikan struktur kimia ReO₃ dan *tungsten bronze, spinel*, dan silika.

Setelah mengenal berbagai struktur kimia di Bab I, Bab II membahas tentang ikatan kimia pada zat padat. Bagian ini sangat penting karena banyak aspek yang dapat dihitung, misalnya energi aktivasi, energi reaksi kimia, kestabilan kimia, dan lain-lain. Salah satu jenis ikatan kimia yang banyak dijumpai pada senyawa inorganik adalah ikatan ion. Pada bagian ini, West membahas secara detail ion dan radius ion, dan bagaimana ion membentuk struktur dalam fasa padat. Hitungan teoritis energi dalam dari kristal ionik disajikan secara mendalam. Perhitungan energi dalam kristal disajikan juga dengan pendekatan termodinamika probabilistik yang dikenal dengan *Born-Haber Cycle and Thermochemical Calculation*. Stabilitas ikatan *ionic* dibahas dengan pendekatan yang unik. Dalam senyawa inorganik, ada senyawa tertentu yang ikatan kimianya tidak murni ionik, yaitu campuran antara *ionic* dan kovalen. Pembahasan jenis ikatan kimia tersebut dilakukan dengan pendekatan Sanderson yang mengakomodasi muatan inti atom efektif, jari-jari atom dan sifat elektromagnetik, dan muatan total atom. Pada bab ini, dibahas secara sekilas tentang ikatan logam dan pita-pita energinya, termasuk di dalamnya untuk insulator dan semikonduktor. Pita-pita energi untuk senyawa III-V, II-VI, I-VII, logam transisi, Fullerenes, dan grafit juga dibahas secara sekilas.

Bab III membahas tentang Kristalografi dan Teknik Difraksi. Pada bab ini agar lebih sistematis, maka bahasannya dikelompokkan atas dua grup yaitu zat padat molekular

dan non-molekular. West membahas secara detail, bagaimana monokromatik X-ray dibangkitkan, K beta X-ray dieliminasi, dan bagaimana monokromatik X-ray difokuskan. Difraksi mengacu pada pendekatan Laue dan Bragg. Dua pendekatan yang berbeda, tetapi keduanya secara eksperimental dapat diterima kebenarannya. Khusus untuk Bragg, secara matematis dapat diterima, tetapi secara fisika konsep Bragg salah. Buku ini utamanya membahas tentang *powder analysis* tidak membahas teknik *single crystal*. Prinsip dasar dan aplikasi *powder method* dibahas secara detail di buku ini. *Setup* peralatan juga dibahas dalam menghasilkan X-ray yang monokromatik, konvergen, dan intensitas tinggi dengan cara memakai kristal monokromator dan kamera Guinier. Analisis difraktogram disajikan dalam format berpikir bahwa pola difraktogram adalah unik untuk setiap kristal. Parameter difraktogram X-ray adalah intensitas dan *electron density maps*. Eksistensi dan intensitas dari difraktogram X-ray ditentukan oleh *atomic scattering factor*, *systematic absences*, *phase difference*, dan *structure factor*. Sebagai pembanding, West menyajikan pola difraksi *electron* dan *neutron*.

Untuk mendapatkan detail informasi dari suatu kristal, *X-ray Powder Diffraction* (XRD) dilengkapi dengan metode analisis lain, misal mikroskopi, spektroskopi, dan analisa termal utamanya untuk memahami struktur molekul, *chemical state*, perilaku elektronik, struktur magnetik dan komposisi kimia. Di buku ini, West membahas metode tersebut secara detail. Mikroskopi ditujukan untuk mendapatkan *bulk image* dari sampel. Metode mikroskopi terdiri dari mikroskopi optik dan mikroskopi elektron. Mikroskopi optik mempunyai keterbatasan yang mendasar yaitu rendahnya kemampuan perbesaran dan *depth of field*. Akan tetapi, mikroskopi optik ini cukup memadai untuk melihat secara sekilas kondisi fisik sampel: morfologi, homogenitas, dan batas butir. Untuk mendapatkan informasi lanjut, khususnya hal-hal yang membutuhkan tingkat perbesaran yang tinggi, analisis kimia, analisis orientasi kristal, dan perilaku batas

butir harus beralih ke metode mikroskopi elektron. Mikroskopi electron mempunyai keunggulan mendasar yaitu tingginya nilai perbesaran dan *depth of field* dan banyaknya variasi modus yang dapat dimanfaatkan. Dengan mikroskopi elektron detail informasi tentang topografi, fraktografi, analisa fasa, analisa ketebalan film, orientasi kristal, dan analisa komposisi kimia dapat dilakukan dengan mudah. Mikroskopi electron terdiri *Scanning Electron Microscope/Energy Dispersive X-ray* (SEM/EDX) dan *Transmission Electron Microscope/Energy Loss Spectroscopy* (TEM/ELS). Di buku ini, West menjelaskan detail dibuku ini khusus untuk SEM. Teknik spektroskopi juga disajikan secara runtut. Teknik spektroskopi getaran struktur molekul IR dan Rahman, spektroskopi sinar tampak dan ultra violet dijelaskan secara elegan beserta aplikasinya. Spektroskopi inti, NMR dibahas dalam kaitannya dengan teknik lain yaitu *Electron Spin Resonance* (ESR), spektroskopi X-ray: XRF, AEFs, EXAFs. Untuk analisa *chemical state materials*, West menjelaskan teknik analisis XPS, AES UPS, EELS. Spektroskopi Moessbauer juga dibahas di buku ini.

Pada Bab V, West membahas tentang cacat kristal, senyawa non-stokiometri, dan larutan padat. Ketiga aspek tersebut saling terkait dan menentukan perilaku elektronik dan magnetik bahan semikonduktor dan sperkonduktor. Pada tahap lanjut, cacat kristal dapat direkayasa untuk mendapatkan perilaku tertentu. Dibahas ditahap awal di buku ini, dibahas tentang kristal sempurna, dan kristal dengan cacat di dalamnya yang disebabkan aspek mekanik dan pelarutan padat (termodinamika). Cacat kristal termodinamis secara geometris dikelompokkan dalam cacat Schottky dan Frenkel. Proses pengelompokan cacat kristal dalam tiga dimensi dikenal dengan istilah dislokasi. Konsep dislokasi juga dikenal dengan istilah *atomic disorder*. Larutan padat dibuku ini dijelaskan dengan cara mengenalkan istilah larutan padat substitusi dan interstisi yang kajiannya lebih difokuskan pada aspek geometri atom dibandingkan termodinamika.

Khusus untuk senyawa inorganik, situasinya sangat kompleks dibandingkan larutan padat pada sistem logam. Hal ini dijelaskan dibuku ini karena adanya fenomena mekanisme kompensasi ion yang memunculkan cacat kristal jenis *cation vacancies*, *interstitial anion*, *anion*, *interstitial cation*, dan *double substitution*. Mekanisme kompensasi elektronik juga ditemui di logam, yaitu semikonduktor dan superkonduktor. West juga menyajikan metode analitik dengan XRD, pengukuran densitas dan perubahan sifat bahan karena aspek termal dengan DTA. Cacat kristal yang dimensi titik dapat tumbuh karena aspek mekanik dan termal yang dikenal *extended defects* yang lazim juga dikenal dengan istilah dislokasi. Dislokasi dibahas secara sekilas runtut konsep dua dimensi hingga propagasi dislokasi dalam butir dan dibatas butir.

Diagram fasa menggambarkan fasa-fasa yang ada sebagai fungsi temperatur dan prosentase unsur paduan pada tekanan 1 atm. Diagram fasa dapat dianggap sebagai peta dunia. Dalam Bab VI, West menjelaskan diagram fasa ini runtut dari *binary phase diagram*, *ternary phase diagram*, dan reaksi-reaksi fasa: *eutectic*, *eutectoid*, *peritectic*, dan *peritectoid* yang ada di dalamnya. Diagram fasa adalah gambaran kondisi kesetimbangan termodinamika pada fasa-fasa yang ada. West juga menjelaskan munculnya reaksi fasa yang menghasilkan *intermetallic compound* yang fasa ini amat sangat penting. Bagi yang berlatar belakang kimia, yang sebelumnya pernah mengambil matakuliah kimia inorganik akan mudah mengikuti bab ini. Akan tetapi, bagi yang berlatar belakang keteknikan mekanik, bab ini terkesan terlalu detail pada hal yang tidak mereka butuhkan.

Sifat elektrik disajikan di Bab VII, West menjelaskan berbagai perilaku elektrik material yang dikaitkan dengan struktur materials tersebut. Perilaku elektrik material sangat ditentukan struktur material. Organik metal memiliki perilaku elektrik metal baik dalam dalam *conjugate system* atau *organic charge transfer complex*. Fenomena superkonduktor ditunjukkan dengan aliran elektron tanpa hambatan (*zero resistance*).

Fenomena superkonduktivitas dapat dimiliki logam pada temperature °K. Dari sisi kepraktisan, hal ini sangat tidak praktis. Rekayasa struktur kristal ditempuh untuk memperoleh sifat superkonduktor pada temperature kamar. West menunjukkan bagaimana material yang memiliki sifat *perfect diamagnetism* berperilaku superkonduktor yang dikenal dengan efek Meissner. West juga menjelaskan konsep temperature kritis (T_c) di mana pada temperature itu fenomena superkonduktivitas terjadi. Contoh-contoh struktur perovskite dijelaskan detail fenomena superkonduktivitasnya. Fenomena semikonduktor basis silicon dibahas dibuku ini. Pada tahap lanjut, West membahas tentang *ionic conductivity*, *dielectric materials*, *Ferroelectricity*, *Pyroelectricity*, *Piezoelectricity*, dan aplikasinya.

Pada Bab VIII, dibahas tentang sifat magnetik dan optik. West membahas sifat magnetik material runtut dari perilaku material jika berada di medan magnet, efek temperature, momen magnet, mekanisme ferro, dan antiferromagnetik. Aplikasi material magnetic sebagai inti trafo, bahan penyimpanan informasi, dan magnet permanen juga disajikan dalam buku ini. Sifat *optic* dibahas khususnya untuk perilaku *luminescence* dan laser.

Bab IX dan bab terakhir buku ini membahas tentang metode sintesa bahan inorganik. West membahas runtut dari konsep *solid state reaction*, *Sol-gel method*, *Homogenous System: single source precursor*, *hydrothermal synthetic*, *Intercalation* dan *deintercalation*, *vapor phase transport*, dan *thin film deposition*. Dari sekian metode di atas, *thin film deposition* paling berdaya guna dan fleksibel dan dengan mudah struktur kristal dimanipulasi sesuai kebutuhan. *Thin film deposition* banyak diaplikasikan di dunia elektronik. *Thin film deposition* ada *layer formation*, sedangkan metode-metode lainnya di atas adalah *bulk formation*.