

BAB II

DASAR TEORI

2.1. PERTUMBUHAN KRISTAL

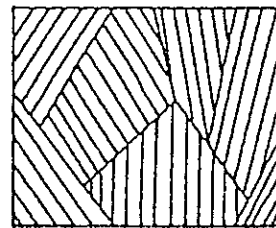
Kristal dapat ditumbuhkan dengan berbagai metode. Secara umum metode pertumbuhan kristal dapat diklasifikasikan dalam tiga kategori (Kroger, 1973), yaitu: pertumbuhan dari fase cairan, pertumbuhan dari fase padat dan pertumbuhan dari fase uap. Tidak semua kristal dapat ditumbuhkan dengan ketiga kategori itu secara bersama-sama. Ada kristal yang dapat ditumbuhkan dari salah satu kategori saja, tetapi ada juga kristal yang dapat ditumbuhkan dengan dua kategori atau tiga kategori. Sebagai contoh kristal merkuri iodida dapat ditumbuhkan dari fase cairan dan fase uap.

Pada pertumbuhan kristal, ada dua kemungkinan kristal yang terbentuk, yaitu kristal tunggal atau polikristal. Terbentuknya monokristal maupun polikristal ini dipengaruhi oleh beberapa hal, diantaranya ialah arah pertumbuhan, faktor ketidakmurnian dan getaran yang terjadi selama proses pertumbuhan. Kristal tunggal tersusun atas sel satuan (*unit cells*) yang tersusun rapi dengan orientasi yang sama dalam jumlah tak terhingga. Jadi kristal tunggal tidak mengandung batas butir. Sedang polikristal tersusun atas beberapa sel satuan dengan orientasi bidang kristal yang berbeda. Jadi polikristal mempunyai banyak batas butir. Terbentuknya polikristal ini disebabkan oleh nukleasi dari banyak

kristalit kecil. Kristalit-kristalit ini bernukleasi yang kemudian tumbuh dengan arah kristalografi yang berlebihan dan membentuk dendrit. Hasilnya adalah terbentuknya batas butir pada kristal (Buckley, 1951). Untuk lebih jelasnya perbedaan antara kristal tunggal dan polikristal berdasarkan orientasi sumbu kristal dapat dilihat pada gambar 2.1.



(a) monokristal



(b) polikristal

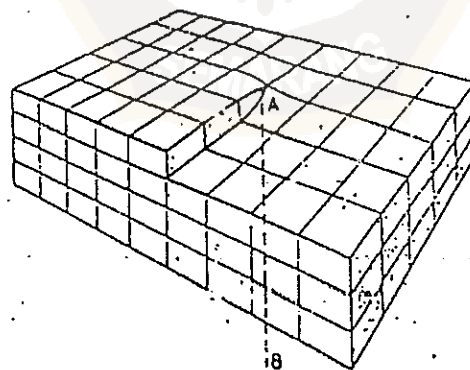
Gambar 2.1. Orientasi sumbu kristal (Buckley, 1951)

2.1.1. Pertumbuhan kristal dari fase uap

Kristal dapat tumbuh dari fase uap dengan kecepatan yang mendekati kecepatan molekul mengenai permukaan pada kondisi lewat jenuh. Perilaku ini bertentangan dengan harapan secara teoritis karena gangguan suhu dengan mudah dapat mengganggu kelompok kecil dari atom dalam uap lewat jenuh. Dengan demikian, kemungkinan bagi atom untuk berkondensasi pada permukaan kristal yang rata dan beragregasi membentuk inti untuk lapisan berikutnya adalah kecil. Untuk menjelaskan pengamatan ini, Frank menyatakan bahwa pertumbuhan kristal sesungguhnya tidak berlangsung secara bertahap lapis demi lapis tetapi terkatalisasi pada

tempat dimana garis dislokasi bertemu dengan permukaan.

Agar pertumbuhan berlangsung secara ideal yaitu secara kontinyu dan cepat, maka permukaan yang tumbuh mengandung teras atau undakan pertumbuhan dimana atom dapat mengendap. Ini dimungkinkan bila dislokasi ulir berakhir pada permukaan tersebut seperti diperlihatkan pada gambar 2.2. di titik A. Pertumbuhan dapat terjadi melalui kondensasi atom sepanjang teras, sehingga ada penambahan lapisan baru pada waktu teras berputar mengitari titik muncul dislokasi. Ciri penting di sini adalah bahwa teras tidak pernah menghilang dan tetap ada selama pertumbuhan kristal. Akan tetapi karena bagian teras dekat titik A tidak memerlukan atom sebanyak bagian luar lainnya, pertumbuhan di pusat lebih pesat dibandingkan dengan bagian lainnya sehingga terjadi spiral pertumbuhan (Smallman, 1985).



Gambar 2.2. Turunan pada permukaan kristal yang ditimbulkan oleh dislokasi ulir AB yang muncul pada permukaan (Smallman, 1985).

Pada pertumbuhan dari fase uap dikenal ada tiga cara untuk menumbuhkan kristal (Kroger, 1973), yaitu :

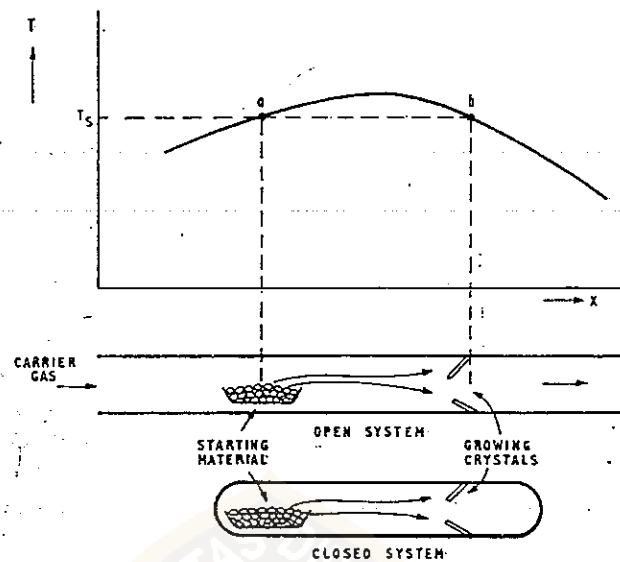
1. Sublimasi pada substansi fase uap
2. Pertumbuhan kristal dengan pengangkutan kimia
3. pertumbuhan kristal dengan endapan uap kimia

Dengan (1) dan (2) sebagai bahan sumbernya adalah padatan, sedangkan dengan (3) sebagai bahannya adalah satu atau lebih komponen yang fase pengkristalannya diberikan oleh fase uap. Proses (3) dilakukan dalam sebuah sistem aliran pipa terbuka, sedangkan proses (1) dan (2) dilakukan dalam ampul (wadah) tertutup.

2.1.1.A. Sublimasi pada substansi fase uap

Berbagai perubahan yang sesuai dengan kondisi percobaan dapat dipergunakan, misalnya sistem terbuka dengan menggunakan aliran gas lambat dan sistem tertutup yang menggunakan sistem penghampaan dan pengisian gas. Penyebaran yang sesuai dengan kondisi yang dibicarakan ini dapat dilihat pada gambar 2.3.

Dari gambar tersebut dapat dijelaskan sebagai berikut : suatu zat yang mudah menguap (volatil) berada di A akan mengalami proses pengembunan di B bilamana uap menjadi lewat jenuh sebagai akibat adanya penurunan suhu. Jika gradien suhu besar dan aliran material dari A ke B tidak terhalangi, maka beberapa inti akan terbentuk melalui proses nukleasi. Dari banyak inti yang terbentuk, ada beberapa yang gagal dan yang lainnya akan tumbuh menjadi kristal yang besar.



Gambar 2.3. Penyebaran suhu pada tanur sublimasi (Kroger, 1973)

2.1.1.B. Pertumbuhan dengan pengangkutan kimia

Pengangkutan kimia dalam tabung tertutup berbeda dengan sublimasi dalam tabung tertutup. Pada pertumbuhan kristal dengan pengangkutan kimia sejumlah zat pengangkut ditambahkan ke dalam tabung penumbuhan, sehingga pengangkutan dari sumber ke benih kristal terjadi oleh reaksi yang dapat dibalik antar bahan sumber dan zat pengangkut yang menghasilkan sebuah produk yang mudah menguap.

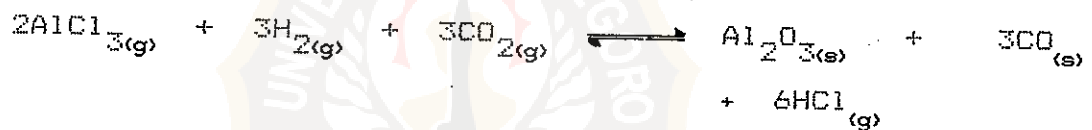
Pada pertumbuhan kristal Kadmium Sulfida (CdS), secara umum Iodine digunakan sebagai zat transport. Reaksinya dapat dituliskan sebagai berikut :



Hasil reaksi berjalan ke kanan pada sumber dan ke kiri pada daerah kristal.

2.1.1.C. Pertumbuhan dengan endapan uap kimia

Pada sistem ini banyak dilakukan untuk membuat lapisan-lapisan epitaksial. Kristal tunggal besar Al_2O_3 dapat dibuat dengan reaksi sebagai berikut:



Pertumbuhan dikembangkan di atas kristal benih pada suhu lebih dari 1550°C dan di atas tekanan yang direduksikan (< 50 Torr).

2.2. NUKLEASI

Dalam pertumbuhan kristal dikenal adanya perubahan fase, dimana dalam perubahan fase tersebut berlangsung jika terjadi gerakan atom dari fase α ke fase β . Kinetika perubahan ini tergantung pada laju perpindahan atom. Perubahan fase ini terjadi melalui proses nukleasi dan

pertumbuhan, Fluktuasi termal yang kebetulan terjadi memungkinkan sejumlah atom memiliki energi aktivasi yang cukup untuk memisahkan diri dari matriks (struktur lama) dan membentuk inti fase baru yang kecil. Inti ini kemudian tumbuh sedemikian rupa sehingga seluruh matriks berubah menjadi matriks baru. Dengan mekanisme ini, jumlah bahan dalam konfigurasi perantara dengan energi bebas yang lebih tinggi akan minimum, karena terlokalisasi pada lapisan atom yang tipis pada permukaan antar fase dalam matriks. Oleh karena itu faktor-faktor yang menentukan laju mekanisme transformasi adalah :

1. Laju nukleasi N , yaitu jumlah inti yang terbentuk persatuan volume persatuan waktu.
2. Laju pertumbuhan G , yaitu laju penambahan jari-jari persatuan waktu.

Kedua proses ini membutuhkan energi aktivasi yang umumnya tidak sama, tetapi nilainya jauh lebih kecil dari energi yang diperlukan dalam perubahan fase yang berlangsung secara sekaligus (Smallman, 1985).

Proses nukleasi memegang peranan penting dalam pembentukan pertama suatu kristal dari gas, cairan maupun larutan. Nukleasi dapat juga menyebabkan tahap awal dari cacat titik atau timbulnya komponen kedua dari kristal, yang mana kondisinya akan menjadi lebih jelas kelihatan pada proses pertumbuhan kristal itu sendiri.

Ada tiga nukleasi yang penting, yaitu nukleasi homogen, nukleasi heterogen dan nukleasi pada bahan padat (Guy, 1976). Tetapi dalam pertumbuhan kristal dalam fase uap hanya dua nukleasi yang diterapkan yaitu nukleasi homogen dan nukleasi heterogen.

2.2.1. Nukleasi homogen

Teori nukleasi homogen dapat dijelaskan dengan melihat pada tingkat pembentukan dari banyaknya gugusan atom dalam gas monoatomik. Di sini jelas terlihat bagaimana atom bergabung dan meninggalkan gugusan. Molekul gas secara tetap saling bertumbukan, kadang-kadang bertumbukan secara elastis dan kemungkinan lain molekul bertumbukan secara tak elastis dimana dua atom tetap tinggal bersama untuk waktu yang lama dan membentuk sepasang atom yang stabil. Dengan mengkontinyukan proses dapat dibayangkan pembentukan dari gugusan yang mengandung n atom. Anggap dua atom mempunyai kecenderungan bertumbukan dengan probabilitas yang sama. Pasangan atom yang stabil akan bergabung dengan atom ketiga untuk membentuk gugusan yang lebih stabil lagi, dan begitu seterusnya. Sehingga kestabilan gugusan meningkat sesuai dengan ukuran gugusan, dan tidak ada halangan proses nukleasi. Halangan nukleasi ada bila pasangan dari atom-atom mempunyai stabilitas yang pendek, sehingga probabilitas untuk membentuk gugusan yang besar sangat kecil (Bradsley et al, 1971).

Jadi nukleasi tergantung pada stabilitas dari gugusan-gugusan. Hal ini akan sama dengan menentukan distribusi ukurannya yang tergantung pada tempat sistemnya. Usaha untuk membentuk suatu gugusan dari atom dengan ukuran tertentu tergantung pada potensial interaksi antara atom-atom dengan konfigurasi dari atom dalam gugusan.

Untuk tujuan tersebut dicobalah sistem sederhana yang mengandung gambaran kasar. Energi ekstra yang disediakan oleh setiap atom dalam pasangan dua atom adalah $-e/2$. Ketika atom ketiga ditambahkan, segitiga terbentuk yang mempunyai tiga ikatan antara tiga atom. Setiap tiga ikatan mempunyai energi ekstra yang sama pada setiap atomnya yaitu $-e$. Atom keempat akan membentuk tetrahedron, menjadikan 6 ikatan untuk empat atom, dan energi ekstranya $-1,5e$ untuk setiap atom. Energi ekstra setiap atom meningkat sesuai dengan meningkatnya gugusan. Gugusan yang sangat besar mempunyai energi ekstra $-6e$ untuk setiap atomnya. Kecenderungan yang sering keluar dari besarnya energi ekstra untuk setiap atom ditunjukkan sebagai berikut (Bradsley et al, 1971).

$$E_e = -6e(1 - b n^{-1/3}) \quad (2.1)$$

Persamaan ini merupakan pendekatan yang baik untuk gugusan yang besar dan kompak dimana b adalah bilangan sekitar 1 dan n adalah jumlah atom yang membentuk gugusan.

Bila sebuah atom meninggalkan fase uap dan bergabung dengan fase terkondensasi pada kesetimbangan, maka energi

bebasnya berubah. Perubahan energi bebas untuk membentuk gugusan dari fase uap adalah (Bradsley et al, 1971) :

$$\Delta G_n = -\Delta G_v n + 6 b n^{2/3} \quad (2.2)$$

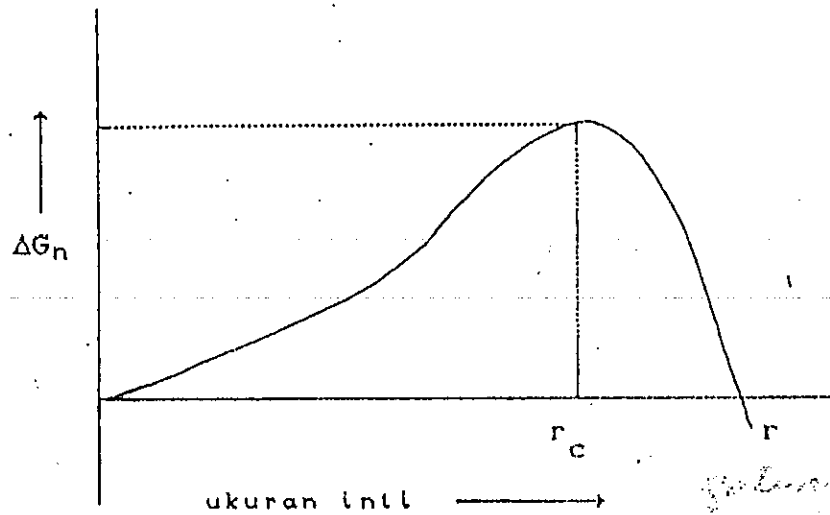
Dengan ΔG_v adalah perubahan energi bebas per atom yang berhubungan dengan sebuah atom yang pergi dari fase uap ke fase yang lebih kental (cair, padat), sedangkan n adalah jumlah atom yang bergerak dari fase uap ke fase yang lebih kental.

Bentuk yang biasa untuk energi bebas dari gugusan adalah digunakan bentuk klasik dari teori nukleasi yang dapat diperoleh dengan membuat dua anggapan berikut, yaitu bahwa gugusan yang terbentuk adalah bola dan energi dalam suku kedua dapat digunakan besaran tegangan permukaan makroskopik. Jadi persamaan 2.2 menjadi (Bradsley et al, 1971) :

$$\Delta G_n = -\Delta G_v \frac{4}{3} \pi r^3 + \gamma 4\pi r^2 \quad (2.3)$$

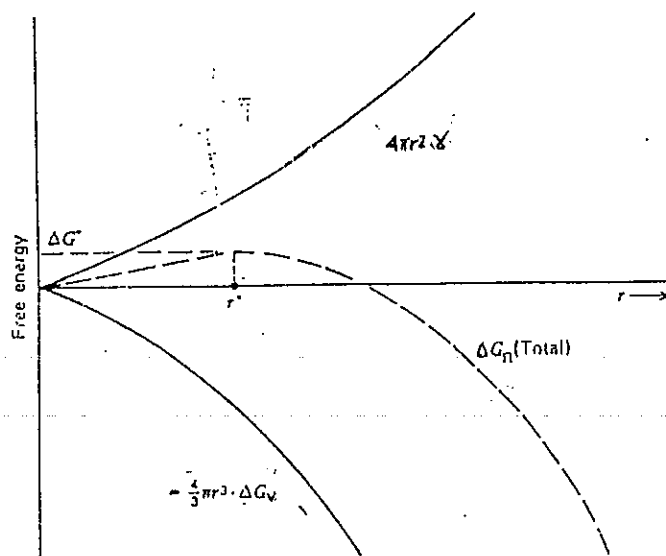
Dimana γ adalah tegangan permukaan. Hal ini merupakan pernyataan standar persamaan Gibbs-Thompson untuk energi bebas dari droplet dengan radius r . Bila inti kecil, maka suku energi permukaan positif yang berperan, dan bila inti yang terbentuk besar maka suku volume negatif yang berperan. Dengan demikian perubahan energi bebas sebagai fungsi dari

ukuran inti dapat dilukiskan seperti pada gambar 2.4.



Gambar 2.4. Pengaruh ukuran inti terhadap energi bebas inti (Smallman, 1985)

Persamaan 2.3 diplot dalam gambar 2.5 yang menunjukkan bagaimana dua suku di sebelah kanan bersama-sama memberi energi bebas ΔG_n dari gugusan. Bila ΔG_v negatif dan fase terkondensasi tidak stabil, maka energi bebas untuk membentuk gugusan akan bertambah terus menerus. Ini juga benar pada kesetimbangan, dimana ΔG_v sama dengan nol. Bila ΔG_v positif dan fase terkondensasi adalah stabil, energi bebas membentuk gugusan dengan ukuran yang semakin bertambah, tetapi untuk gugusan-gugusan besar itu terjadi penurunan energi bebas dan pada akhirnya menjadi negatif. Ini menunjukkan bahwa fase terkondensasi memang stabil, karena itu dapat terbentuk dengan penurunan energi bebas.



Gambar 2.5. Energi bebas inti sebagai fungsi radius (John D.V., 1975)

Ukuran gugusan yang sesuai dengan nilai maksimum pada kurva pada gambar 2.4 dikenal dengan radius kritis inti r^* , yang merupakan ukuran gugusan terkecil yang dapat menurunkan energi bebasnya selama proses pertumbuhan. Dari persamaan 2.3 radius dari inti kritis diberikan $d\Delta G_n/dr = 0$, bila $r = r^*$. Oleh karena itu maka

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (2.4)$$

Bila energi bebas yang bersesuaian dengan radius inti kritis yaitu energi bebas maksimum ΔG_{maks} , dianggap sebagai energi atau kerja nukleasi W , maka dengan mensubstitusikan r^* ke dalam persamaan 2.3, maka akan diperoleh :

$$W = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2} \quad (2.5)$$

Volmer (1934) merupakan orang pertama yang mengembangkan teori nukleasi, kemudian menunjukkan laju nukleasi dengan mencatat bahwa probabilitas dari kerja nukleasi yang besarnya W diberikan oleh $e^{-W/kT}$, sehingga laju nukleasi gugusan dengan ukuran n akan menunjukkan (Bradsley et al, 1971)

$$N_n = N e^{-\Delta G_n / kT} \quad (2.6)$$

dimana :

N_n = laju nukleasi gugusan dengan ukuran n

N = Jumlah gugusan yang terbentuk

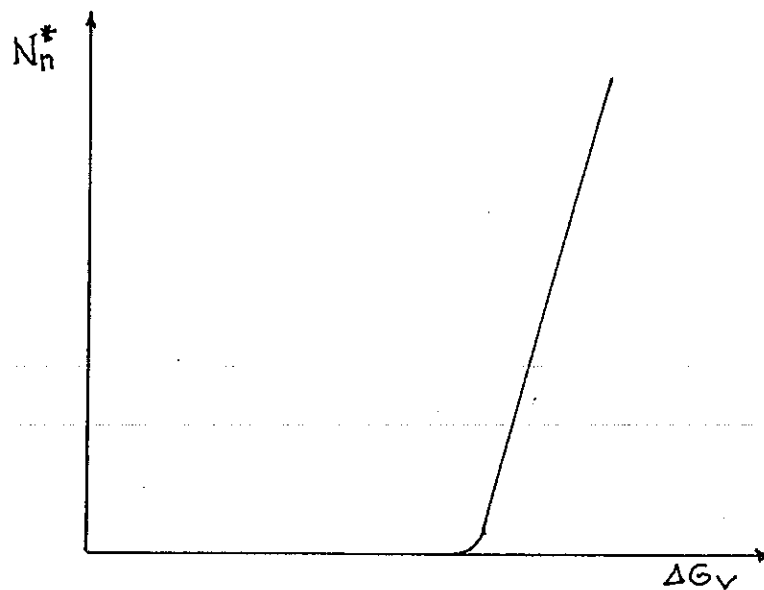
ΔG_n = Energi bebas transformasi (J)

k = Konstanta Boltzman (J/K)

T = Suhu (K)

Probabilitas dari nukleasi fase terkondensasi tergantung pada probabilitas untuk mendapatkan gugusan ukuran kritis N_n^* yang diperoleh dengan mensubstitusikan persamaan 2.5 ke dalam persamaan 2.6 sehingga didapatkan

$$N_n^* = N \exp \left[-\frac{16 \pi \gamma^3}{3 (\Delta G_v)^2 kT} \right] \quad (2.7)$$

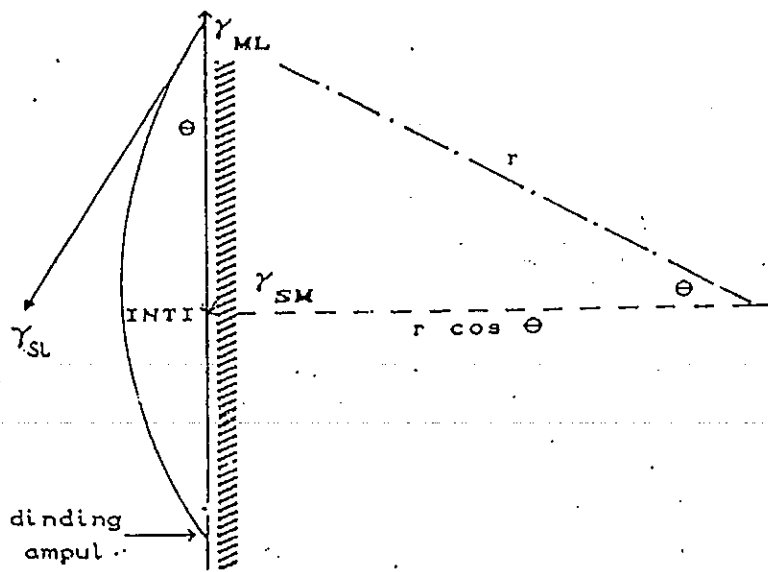


Gambar 2.6. Laju nukleasi sebagai fungsi perbedaan energi bebas (Bardsley et al, 1971).

Persamaan 2.7 secara skematis diplot dalam gambar 2.6. N_n^* sangat kecil untuk ΔG_v di bawah beberapa nilai kritis dan bertambah sangat cepat pada interval yang sangat kecil. Dengan lewat jenuh atau lewat dingin yang bertambah, maka tidak akan terjadi nukleasi sampai kondisi dengan tiba-tiba dicapai dimana banyak inti terbentuk.

2.2.2. Nukleasi heterogen

Teori yang lazim (dari Turnbull 1952) tentang nukleasi heterogen adalah membicarakan inti seperti tembereng bola pada dinding cetakan/bidang substrat (gambar 2.7). Teori ini memasukkan parameter baru, yaitu sudut kontak θ . Bentuk inti yang seperti tembereng bola ini ternyata mempunyai ukuran kritis yang sama seperti bola dari radius yang sama.



Gambar 2.7. Geometri nukleasi heterogen (Smallman, 1985)

Untuk mengantar penukleasian heterogen yang baik maka sudut kontak θ haruslah sangat kecil sehingga dengan demikian seperti ada pembasahan oleh fase penukleasian pada dinding ampul. Dalam teori, sudut kontak θ dan radius kritis digunakan untuk menghitung tinggi dari fase penukleasian pada pusat dari tembereng bola.

Besarnya sudut kontak θ ditentukan oleh kesetimbangan tegangan-antar permukaan pada bidang dinding cetakan/ampul, sehingga bila dilihat pada gambar 2.7, maka akan diperoleh besarnya sudut kontak sebagai berikut (Smallman, 1985).

$$\cos \theta = (\gamma_{ML} - \gamma_{SM}) / \gamma_{SL}$$

Pembentukan inti berkaitan dengan kelebihan energi bebas, sehingga bila inti yang terbentuk seperti tembereng bola maka kelebihan energi bebas dapat ditulis sebagai berikut

$$\begin{aligned}
 \Delta G_n &= -V \Delta G_v + A_{SL} \gamma_{SL} + A_{SM} (\gamma_{SM} - \gamma_{ML}) \\
 &= -\frac{\pi}{3} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) r^3 \Delta G_v \\
 &\quad + 2\pi (1 - \cos \theta) r^2 \gamma_{SL} \\
 &\quad + \pi r^2 \sin^2 \theta (\gamma_{SM} - \gamma_{ML}) \quad (2.8)
 \end{aligned}$$

Diferensiasi persamaan (2.8) ini untuk kondisi maksimum, $d\Delta G_n/dr = 0$ akan menghasilkan

$$r^* = 2\gamma_{SL} / \Delta G_v$$

dimana r^* = adalah radius kritis inti dan

$$\Delta G_n^* = -\frac{16\pi\gamma_{SL}^3}{3\Delta G_v^2} \frac{(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{4} \quad (2.9)$$

atau

$$\Delta G_n^* (\text{heterogen}) = \Delta G_n^* (\text{homogen}) \cdot [S(\theta)]$$

Analog dengan persamaan 2.5, maka :

$$W (\text{heterogen}) = W (\text{homogen}) \cdot [S(\theta)]$$

Jadi, faktor bentuk $S(\theta) < 1$ bergantung pada nilai θ yang bervariasi dari 0° hingga 180° . Oleh karena itu, kerja nukleasi yang diperlukan lebih rendah untuk nukleasi heterogen sehingga nukleasi heterogen lebih mudah terjadi (John D.V., 1975).

2.3. PERTUMBUHAN KRISTAL DENGAN METODE OSILASI SUHU

Metode osilasi suhu pada mulanya dikembangkan oleh "Scholz" dan rekan sejawatnya di EG & G Santa Barbara. Metode ini menggunakan pembalikan suhu secara periodik antara daerah sumber dan daerah kristal, sehingga akan terjadi osilasi antara periode pertumbuhan dan periode penguapan kembali (Schieber et al, 1978).

Pada pokok bahasan ini akan dijelaskan bagaimana metode osilasi suhu digunakan untuk menghasilkan kristalit tunggal yang sesuai untuk pertumbuhan selanjutnya. Selanjutnya diuraikan bahwa suhu sebenarnya dari daerah sumber material T_s dan kristal T_c serta lamanya periode untuk pertumbuhan τ_g dan penguapan kembali τ_e merupakan parameter pertumbuhan dari kristalit tunggal.

Pada proses pertumbuhan yang tidak menggunakan kristal benih yang telah disiapkan sebelumnya, akan diawali dengan proses nukleasi beberapa kristalit kecil dari berbagai ukuran dan struktur kristalografinya. Metode osilasi suhu

yang berdasarkan periode pertumbuhan dan penguapan kembali, memungkinkan pemilihan kristalit tunggal sesuai dengan kondisi penguapan kembali yang digunakan.

Syarat pertumbuhan kristal tunggal pada prinsipnya ditentukan oleh perbedaan energi bebas Gibbs $\Delta G_g = G_s - G_c$ antara sumber material dan kristal. Untuk menghindari nukleasi sekunder sebanyak mungkin akan lebih menguntungkan untuk mempertahankan beda suhu yang kecil antara sumber dan daerah kristal ditumbuhkan. Pertumbuhan akan berlangsung pada kondisi dekat kesetimbangan, oleh karena itu tekanan dalam ampul akan jelas konstan. Dengan menggunakan hubungan $(\delta G/\delta T)_p = -S$, maka besar energi bebas adalah (Schieber et al, 1978) :

$$\Delta G_g = -S \Delta T_g \quad (2.10)$$

dimana $\Delta T_g = T_s - T_c$ dan S adalah entropi dari kristal dan bahan sumber kristal. Dengan cara yang sama untuk penguapan kembali, $\Delta G_e = G_c - G_s$ dan dinyatakan (Schieber et al, 1978)

$$\Delta G_e = -S \Delta T_e \quad (2.11)$$

dengan $\Delta T_e = T_c - T_s$.

Untuk metode osilasi suhu, dimana periode pertumbuhan dan penguapan kembali τ_g dan τ_e saling bertukar, maka jumlah bahan yang dipindahkan dalam satu periode dinyatakan oleh

integral I_g dan I_e

$$I_g = -CS \int_0^{\tau_g} \Delta T_g dt \quad (2.12)$$

$$I_e = -CS \int_0^{\tau_e} \Delta T_e dt \quad (2.13)$$

dengan C adalah konstanta dimensi. Sekarang dimungkinkan untuk mendefinisikan kondisi TOM bagi pertumbuhan dan penguapan kembali dengan rasio X yang dinyatakan

$$X = \frac{I_g}{I_e} = \frac{\int_0^{\tau_g} \Delta T_g dt}{\int_0^{\tau_e} \Delta T_e dt} \quad (2.14)$$

dimana : $X > 1$ untuk pertumbuhan

$X < 1$ untuk penguapan kembali

Persamaan 2.15 menunjukkan bahwa parameter-parameter fisis yang mengontrol pertumbuhan kristal tunggal dengan menggunakan TOM adalah periode waktu osilasi untuk pertumbuhan τ_g dan penguapan kembali τ_e , serta suhu pada sumber bahan T_s dan permukaan kristal yang tumbuh T_c .

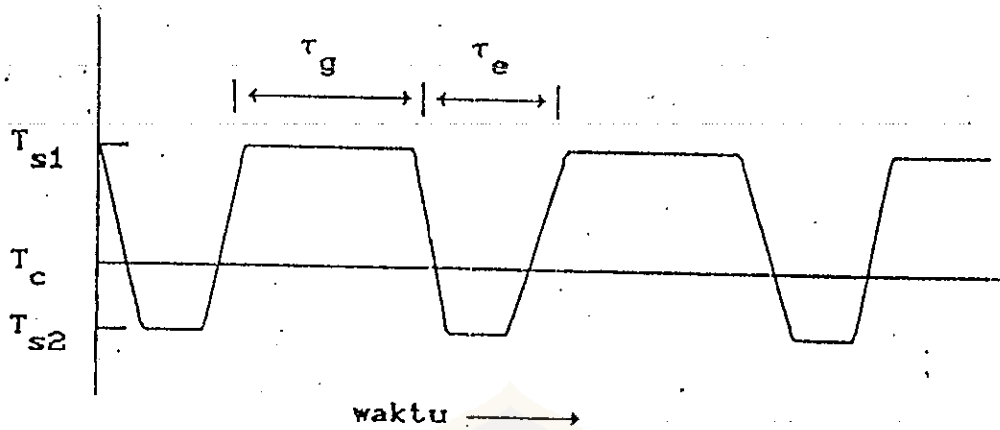
Pada metode POST, suhu pada kristal dipertahankan konstan. Suhu pada daerah sumber material diosilasikan secara periodik pada suhu $T_{s1} > T_c$ dan $T_{s2} < T_c$. Jadi perbedaan suhu untuk pertumbuhan dan penguapan kembali

didefinisikan sebagai berikut

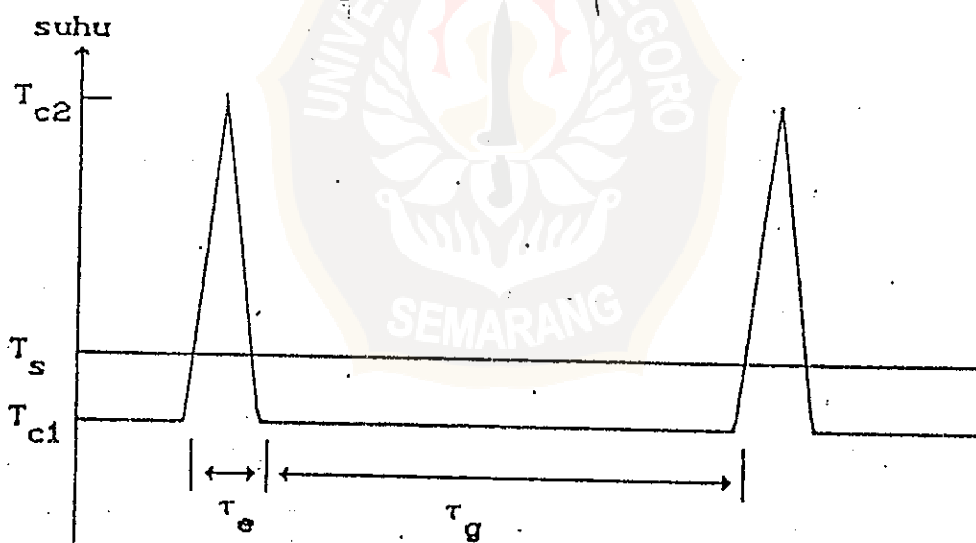
$$\Delta T_g = T_{s1} - T_c$$

dan

$$\Delta T_e = T_{s2} - T_c \quad (2.15)$$



(a) metode POST



(b) metode POCT

Gambar 2.8. Variasi waktu-suhu dalam metode osilasi suhu

Pada metode POCT, suhu pada sumber dipertahankan konstan dan suhu pada daerah kristal diisolasikan antara suhu $T_{c1} < T_s$ untuk pertumbuhan, dan $T_{c2} > T_s$ untuk penguapan kembali. Jadi dapat dituliskan :

$$\Delta T_g = T_{c1} - T_s$$

dan

$$\Delta T_e = T_{c2} - T_s \quad (2.16)$$

Bentuk ideal dari variasi waktu-suhu dalam metode osilasi suhu dengan menggunakan metode POST maupun POCT dapat dilihat pada gambar 2.8.

TABEL 2.1

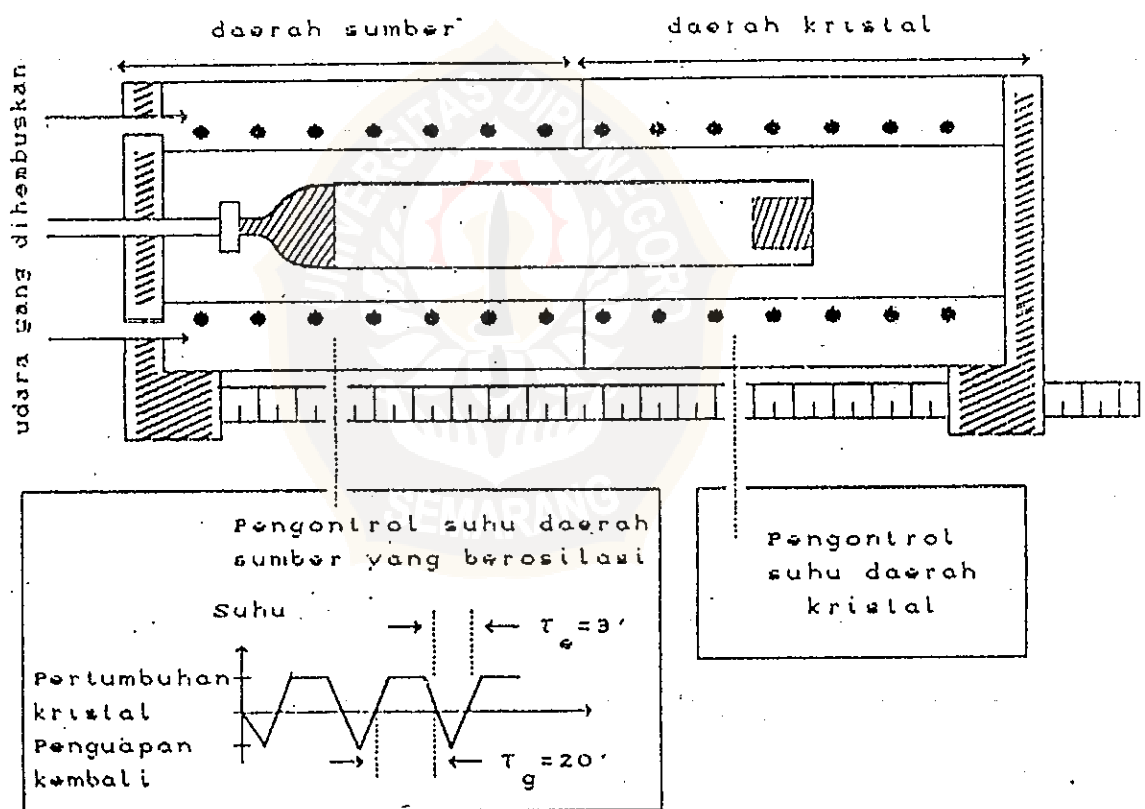
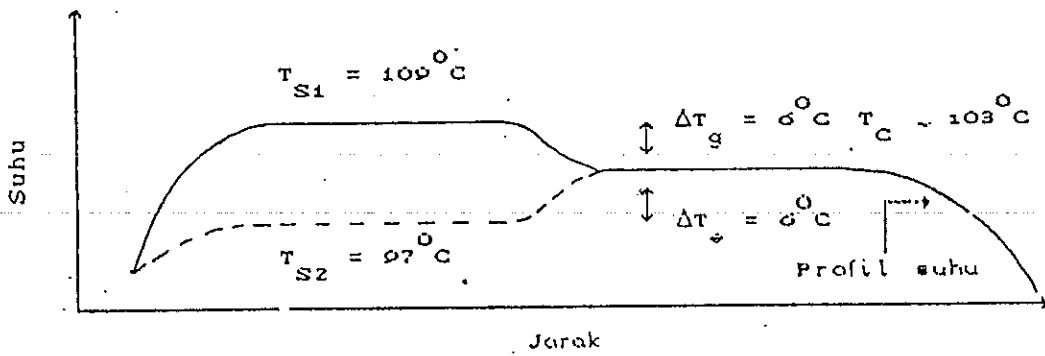
KOMBINASI-KOMBINASI ALTERNATIF PADA METODE OSILASI SUHU PADA POST DAN POCT (Sumber : Schieber et al, 1978)

parameter-parameter pertumbuhan POST : $\tau_g, \tau_e,$ $\Delta T_g = T_{s1} - T_c,$ $\Delta T_e = T_c - T_{s2}$	parameter-parameter pertumbuhan POCT : $\tau_g, \tau_e,$ $\Delta T_g = T_s - T_{c1},$ $\Delta T_e = T_{c2} - T_s$	Variasi waktu-suhu untuk metode POST; untuk POCT, membalik skala suhu dan menukar T_s dengan T_c
kombinasi-kombinasi pertumbuhan	kombinasi-kombinasi pertumbuhan	kombinasi-kombinasi pertumbuhan
(1). $\Delta T_g / \Delta T_e = 1,$ $\tau_g / \tau_e > 1$	(1). $\Delta T_g / \Delta T_e = 1,$ $\tau_g / \tau_e > 1,$	
(2). $\Delta T_g / \Delta T_e > 1,$ $\tau_g / \tau_e \approx 1$	(2). $\Delta T_g / \Delta T_e > 1,$ $\tau_g / \tau_e \approx 1$	
(3). $\Delta T_g / \Delta T_e < 1,$ $\tau_g / \tau_e \gg 1$	(3). $\Delta T_g / \Delta T_e < 1,$ $\tau_g / \tau_e \gg 1$	

Pada persamaan 2.15 yang mendefinisikan syarat pertumbuhan $X > 1$, berlaku hanya untuk osilasi yang kecil dari kesetimbangan, yaitu $X \approx 1$. Kondisi ini meningkatkan pembatasan-pembatasan tertentu dalam kombinasi dari $\Delta T_g / \Delta T_e$ dan τ_g dan τ_e , yang dapat digunakan untuk memperoleh pertumbuhan energi kristal tunggal. Kombinasi-kombinasi ini diringkaskan dalam tabel 1, baik untuk POST maupun POCT. Dalam tabel itu juga ditunjukkan variasi waktu-suhu.

2.3.1. PENERAPAN METODE OSILASI SUHU UNTUK PERTUMBUHAN KRISTAL MERKURI IODIDA

Seperti telah dijelaskan pada bab Pedahuluan, bahwa metode osilasi suhu dapat diterapkan pada tanur horisontal maupun tanur vertikal. Metode osilasi suhu ini dapat dibedakan menjadi dua jenis yaitu osilasi periodik suhu sumber (POST) dan osilasi periodik suhu kristal (POCT). POST dapat diterapkan pada tanur horisontal maupun vertikal, sedangkan POCT hanya dapat diterapkan pada tanur vertikal. Tanur horisontal (gambar 2.9) merupakan tanur dua daerah dengan gradien suhu aksial. Daerah yang dimaksud adalah daerah sumber material dimana serbuk merkuri iodida ditempatkan, dan daerah kristal yang merupakan tempat terbentuknya kristal merkuri iodida. Suhu pada daerah sumber material diosilasi pada $T_{s_1} > T_c$ dan $T_{s_2} < T_c$, sedang suhu daerah kristal dipertahankan konstan T_c . Ditinjau dari operasi pertumbuhan yang ditunjukkan pada tabel 2.1, untuk metode POST akan digunakan kombinasi (1) dengan nilai



Gambar 2.9. Skema tanur horizontal yang beroperasi dengan metode POST. (Shieber et al, 1978)

parameter sebagai berikut (Schieber et al, 1978) : T_c adalah 103°C , ΔT_g dan ΔT_e bervariasi antara 1°C hingga 10°C , τ_g adalah 20 menit dan τ_g/τ_e adalah 6.6. Periode yang lebih pendek dapat diperoleh dengan menghembuskan udara mampat yang diatur oleh katup solenoida. Sebagai ampul penumbuh digunakan tabung gelas pyrex atau kuarsa dengan garis tengah antara 3,3 - 10 cm dan panjang sekitar 40 cm. Ampul yang sudah diisi dengan serbuk merkuri iodida pada salah satu dari bagian ujungnya kemudian divakumkan sampai pada tekanan sekitar 10^{-5} Torr.



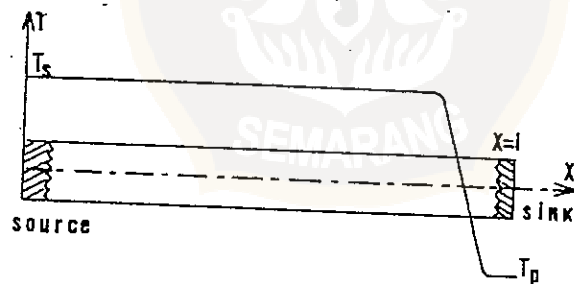
Gambar 2.10. Bentuk kristal yang dihasilkan dengan menggunakan metode : a).POST dan b).POCT (Schieber et al, 1978)

Bentuk kristal yang dihasilkan tergantung pada metode yang digunakan. Gambar 2.10(a) dan 2.10(b) menunjukkan 100 gram kristal merkuri iodida yang ditumbuhkan dengan metode POST dan POCT. Kecepatan pertumbuhan pada umumnya bervariasi antara 3 sampai 10 gram per hari. Kristal yang ditunjukkan

pada gambar 2.10 ditumbuhkan dengan kecepatan 10 gram perhari. Dari gambar tersebut dapat dilihat bahwa kristal yang ditumbuhkan dengan metode POST mempunyai bentuk yang lebih besar.

2.4. FENOMENA TRANSPORT PADA PROSES PERTUMBUHAN

Pada proses pertumbuhan kristal merkuri iodida terjadi perpindahan material HgI_2 dalam fase uap, dari daerah sumber material ke daerah kristal secara difusi. Fenomena difusi adalah perpindahan massa dari daerah satu ke daerah yang lain yang terjadi karena adanya gradien konsentrasi material. Difusi partikel-partikel HgI_2 dalam fase uap ini melalui ruang hampa yang stasioner untuk mencapai permukaan dimana uap tersebut berkondensasi dan selanjutnya terjadi kristalisasi.



Gambar 2.11. Model bentuk tabung horisontal dan profil suhu untuk analisa fenomena transport (Robert M. et al, 1983)

Adolf Fick menyatakan bahwa fluks massa yang dipindahkan sebanding dengan gradien konsentrasinya, atau

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.17)$$

dimana :

J = fluks massa

D = koefisien difusi

C = konsentrasi

x = jarak

Nilai koefisien difusi dihitung dari persamaan semi empiris yang diusulkan oleh "Gilliland" (Robert M et al, 1983) :

$$D = 435,7 \frac{T^{3/2}}{P (V_A^{1/2} + V_B^{1/2})^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \quad (2.18)$$

Dimana V_A = Volume gas A

V_B = Volume gas B

M_A = Berat molekul gas A

M_B = Berat molekul gas B

P = Tekanan total sistem