

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Metode Perendaman Kimiawi (Chemical Bath Deposition/CBD)

Metode CBD dilaporkan pertama kali pada tahun 1884 untuk mengendapkan PbS. Sekarang ini CBD telah digunakan untuk mengendapkan senyawa-senyawa seperti CdS, ZnS, MnS, CuInS₂, dan CuInSe₂^[9], dan masih banyak lagi yang pada umumnya digunakan untuk peranti optoelektronik^[2-8].

Membuat endapan sebagai produk dari dua senyawa merupakan hal yang mudah. Apabila K_{sp} produk tersebut terlampaui maka sedikit demi sedikit endapan akan terbentuk. Namun, pengendapan senyawa sebagai film lapis tipis di atas permukaan substrat lebih sulit dilakukan, diperlukan pengendapan yang perlahan dan terkendali.

Tabel 1. Hasil kali kelarutan pada temperatur kamar^[11].

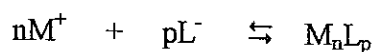
Zat	Hasil kali kelarutan
Zn(OH) ₂	1.10^{-17}
ZnS	1.10^{-23}
PbS	1.10^{-29}
CuS	1.10^{-44}
Bi ₂ S ₃	1.10^{-72}
CdS	$7,1.10^{-28}$
Cd(OH) ₂	$1,2.10^{-14}$

2.1.1. Prinsip Kerja

Teknik yang digunakan dalam CBD melibatkan reaksi pengendapan terkendali dari suatu senyawa diatas permukaan substrat yang sesuai. Kekhasan yang dimiliki proses-proses CBD untuk sulfida melibatkan suatu media alkali berisi sumber kalkogenida, ion logam, dan basa tambahan. Teknik dengan kondisi seperti tersebut akan melepas ion S^{2-} secara perlahan ke dalam larutan alkali. Konsentrasi ion logam bebas dikendalikan dengan pembentukan senyawa kompleks, suplai ion sulfida diperoleh melalui dekomposisi suatu senyawa organik yang mengandung sulfur^[6,7,9].

Dalam eksperimen CBD, padatan diperoleh apabila sistem dalam keadaan tidak stabil secara termodinamika atau superjenuh. Pembentukan padatan terjadi melalui dua kemungkinan reaksi, yaitu didalam larutan secara keseluruhan (pengendapan homogen) dan diatas permukaan substrat maupun bejana tempat reaksi berlangsung (pengendapan heterogen)^[6].

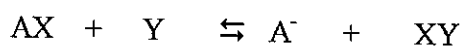
Dasar dari metode CBD adalah pengontrolan pengendapan senyawa sukar larut dengan menggunakan agen pengompleks. Caranya ialah dengan membentuk kompleks (M_nL_p) memakai ion logam (M), reaksi pembentukan kompleks digambarkan sebagai berikut:



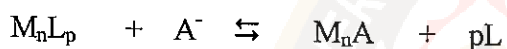
Harga konstanta pembentukan kompleks dinyatakan melalui persamaan:

$$K_f = [M_nL_p] / [nM] [pL]$$

Apabila harga K_f terlalu besar (misal, 10^{25}), maka kompleks yang terbentuk menjadi sangat stabil dan tidak memungkinkan terjadi pengendapan. Sebaliknya jika harga K_f terlalu kecil (misal, 10^0), maka kompleks yang terjadi sangat tidak stabil, menyebabkan pengendapan yang berlebihan. Anion yang diperlukan dalam reaksi diperoleh melalui reaksi pertukaran ion dari agen yang bertindak sebagai sumber ion. Reaksi yang terjadi sebagai berikut :



X dan Y adalah kation dan anion yang sesuai sebagai sumber anion yang diperlukan. Anion (A^-) yang diperoleh direaksikan dengan kompleks. Reaksi terjadi sebagai berikut:

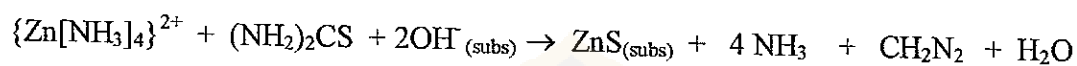


Reaksi-reaksi setimbang di atas memberikan produk berupa endapan M_nA ^[11].

Tabel 2. Tetapan ketidakstabilan ion-ion kompleks^[11].

Ion kompleks	Tetapan ketidakstabilan
$[Ag(NH_3)_2]^{2+} \rightleftharpoons Ag^{2+} + 2NH_3$	$6.8 \cdot 10^{-3}$
$[Cd(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4NH_3$	$2,5 \cdot 10^{-7}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3$	$4,6 \cdot 10^{-14}$
$[Zn(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4NH_3$	$2,6 \cdot 10^{-10}$
$[Zn(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4CN^-$	$2,0 \cdot 10^{-17}$

Pada umumnya, amonia (NH_3) digunakan sebagai agen pengompleks untuk mengikat ion-ion logam dalam larutan [5]. Ion-ion logam diubah menjadi ion kompleks tetramin. Kation Zn^{2+} akan membentuk ion kompleks $\{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\}^{2+}$. Selain menggunakan tiourea, ion S^{2-} juga dapat diperoleh dari proses dekomposisi senyawa organik yang mengandung sulfur. Proses dekomposisi tersebut pada kondisi larutan alkalis menghasilkan ion S^{2-} yang kemudian dapat bereaksi dengan ion kompleks tetramine [6,7]. Reaksi yang terjadi adalah reaksi sebagai berikut:



Thiourea $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ berfungsi sebagai sumber kalkogenida. Nampak jelas dari persamaan reaksi bahwa, reaksi berlangsung dalam medium basa untuk membentuk film ZnS.

2.1.2. Kelebihan Dan Kekurangan Metode CBD

Sampai saat ini telah banyak peneliti tertarik untuk mencoba menyingkap misteri dibalik metode CBD. Hal ini tidak lepas dari beberapa kelebihan metode CBD dibandingkan metode lain, antara lain:

- a. Laju pengendapan dan ketebalan film dapat dikendalikan dengan memvariasikan pH, temperatur, konsentrasi ionik, dan agitasi dari substrat [1,6,9].
- b. Temperatur yang digunakan jauh lebih rendah dari metode lain (seperti spray pyrolysis, vacuum evaporation, crystal growth from a melt, sintering, dan

CVD). Hal ini memperbolehkan penggunaan substrat dengan titik leleh relatif rendah (seperti gelas/kaca) dan media dengan titik didih rendah (seperti larutan berair)^[1, 6, 9].

- c. Dopan dapat dengan mudah ditambahkan^[1].
- d. Dapat memproduksi lapis tipis yang menempel dengan baik, tipis, dan luas area yang besar^[1, 3].
- e. Biaya relatif murah, reproduktif, dan relatif mudah pelaksanaannya^[1, 3, 6, 9].
- f. Dapat membuat film secara berlapis dengan menggunakan proses *multiple dip*^[4].

Selain kelebihan, tentu saja metode CBD mempunyai kekurangan yang menyertai, membuat peneliti tertarik untuk terus mengembangkannya, antara lain:

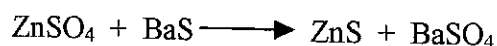
- a. Mekanisme proses CBD masih merupakan misteri, tercermin pada literatur-literatur yang ada, dan belum adanya pemahaman dasar yang tepat mengenai pengendapan lapis tipis di atas substrat^[6].
- b. Kekurangan utamanya adalah pada proses yang tidak efisien, berkenaan dengan penggunaan bahan-bahan awal dan perubahannya menjadi lapis tipis^[9].
- c. Tingkat reaksi heterogen di atas substrat dibatasi oleh dua faktor utama, yaitu persaingan antara reaksi homogen dalam larutan (yang menghasilkan pengendapan *massive* dalam larutan) dan pengendapan material pada dinding reaktor^[9].

2.2. Seng Sulfida

Seng sulfida, ZnS, merupakan senyawa golongan II-VI, yang bersifat sebagai semikonduktor dengan kegunaannya yang luas^[5, 10]. Padatannya berwarna putih, dapat dibuat dari larutan netral atau basa. Endapan tidak larut dalam reagensia berlebihan, larutan asam asetat maupun larutan basa alkali, tetapi larut dalam asam-asam mineral encer. Endapan yang diperoleh dengan cara ini bersifat koloid sebagian dan sukar dicuci^[11].

Struktur kristalnya adalah kubik (zincblende) dan heksagonal (wurtzite)^[6, 12]. ZnS mempunyai banyak kemiripan dengan CdS, dalam hal struktur kristal maupun sifatnya sebagai semikonduktor. Tidak mengherankan apabila O'Brien, dkk.^[6] menggunakan CdS sebagai pembanding dalam mempelajari metode CBD untuk mengendapkan ZnS.

Endapan ZnS dapat diperoleh dengan beberapa cara, yaitu (a) penggabungan unsur-unsur secara langsung, dan (b) melewati H₂S kedalam larutan Zn²⁺ pada pH sebesar 3,0-3,5, atau melalui (c) reaksi dekomposisi ganda seperti dicontohkan dibawah ini^[13].



2.3. Gelas Borosilikat

Pembahasan tentang gelas borosilikat tidak bisa lepas dari senyawa Borat (B₂O₃) sebagai penyusun utamanya, walaupun gelas Borat tidak begitu komersial karena larut dalam air^[14]. Peleburan asam borat (HBO₂) memberikan oksida B₂O₃

sebagai gelas, lelehannya mudah melarutkan oksida logam menghasilkan gelas-gelas borat, Pyrex dan gelas-gelas sejenisnya adalah gelas silika-bor atau gelas borosilikat^[15]. Beberapa sifat ganjil dari gelas-gelas borosilikat dapat dijelaskan dengan mengasumsikan, bahwa gugus-gugus atomnya (yang masing-masing terdiri dari ikatan antara satu BO_4 tetrahedron dengan empat BO_3 triangle) terbentuk didalam gelas. Gugus-gugus tersebut dihasilkan dari postulat yang masuk akal, dimana BO_4 tetrahedron tidak dapat berikatan satu sama lain, dan tiap BO_3 triangle tidak dapat berikatan dengan lebih dari satu BO_4 tetrahedron karena muatan positif parsial BO_3 telah dinetralisasi oleh muatan negatif parsial dari BO_4 dan mencegah BO_4 tetrahedron untuk mendekati satu sama lain^[16].

Komposisi penyusun gelas borosilikat terdiri dari B_2O_3 ($\text{BO}_3 : \text{BO}_4 = 4 : 1$), Na_2O , SiO_2 dan beberapa oksida seperti K_2O , Al_2O_3 , CaO , dan PbO dalam jumlah yang lebih kecil. Penambahan oksida-oksida tersebut dimaksudkan untuk memperbaiki sifat gelas yang dihasilkan, terutama agar lebih komersial dalam pembuatan maupun distribusinya^[16].

2.4. Energi Gap

Pita energi gap dari semikonduktor atau yang juga disebut dengan E_g adalah jarak pemisah antara pita valensi dan pita konduksi. Pita energi tertinggi dimana orbitalnya ditempati oleh elektron disebut dengan pita valensi, sedangkan pita yang mempunyai energi lebih rendah dan tidak ditempati oleh elektron disebut dengan pita konduksi. Energi yang memisahkan antara pita valensi dan pita konduksi inilah yang

dinamakan dengan energi gap (E_g). Untuk material isolator mempunyai harga E_g yang sangat besar sehingga kemungkinan elektron untuk berpindah dari pita valensi ke pita konduksi sangat kecil. Sedangkan harga E_g semikonduktor berada pada pertengahan antara material isolator dan konduktor^[10, 19]. Elektron-elektron yang terdapat pada pita valensi dapat berpindah ke pita konduksi melalui absorpsi cahaya. Hal ini hanya dapat terjadi jika harga energi dari cahaya sama dengan atau lebih besar dari harga E_g . Absorpsi cahaya dapat terjadi jika energi sebanding dengan harga E_g . Harga E_g dapat dihitung dengan persamaan Planck sebagai berikut:

$$E_g = h \nu_g = \frac{hc}{\lambda_g} = \frac{(6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}) \cdot (2,998 \cdot 10^{17} \text{ nms}^{-1})}{\lambda_g} = \left(\frac{1240}{\lambda_g} \right) \text{ Joule}$$

dimana λ_g adalah panjang gelombang dalam nm^[1, 10].

2.5. Karakter Spektral

Dalam tujuannya, penelitian ini mendefinisikan karakteristik spektral film lapis tipis ZnS dengan $\left(\frac{dA}{d\lambda} \right)_{\text{exp}} = \left(\frac{dA}{d\lambda} \right)_{\text{lit}}$, $\Delta\lambda_{\text{exp}} = \Delta\lambda_{\text{lit}}$, dan $\lambda_{g(\text{exp})} = \lambda_{g(\text{lit})}$. Definisi tersebut dimaksudkan untuk mengetahui kisaran panjang gelombang dimana lapis tipis endapan ZnS mempunyai absorbansi terbesar. Parameter ini berguna untuk dasar aplikasi dari film lapis tipis ZnS sebagai fotokatalis atau semikonduktor fotosensitif.

Telah disebutkan sebelumnya, jika panjang gelombang yang terukur dinyatakan dengan λ_g . Nilai λ_g , menurut Ibanez, dkk^[8], ditentukan pada suatu titik dimana terjadi perubahan mencolok dalam slope kurva antara absorbansi dengan panjang gelombang dari lapis tipis ZnS. Titik tersebut, λ_g , merupakan titik belok

bawah dari kurva absorbansi dengan panjang gelombang. Apabila diandaikan, kurva $dA/d\lambda$ sebagai suatu diagram energi, maka λ_g merupakan batas energi terendah yang dibutuhkan oleh lapis tipis ZnS untuk bisa bekerja sebagai fotokatalis atau semikonduktor fotosensitif.

Diharapkan, penelitian ini bisa menghasilkan film lapis tipis ZnS dengan karakteristik spektral mirip literatur, yaitu seperti dilaporkan oleh Ibanez, dkk^[1]. Harapan tersebut didasarkan pada kenyataan, bahwa penelitian ini merupakan replikasi dari penelitian Ibanez, dkk^[1, 8], dan prosedur yang digunakan persis sama dengan literatur tersebut.

