

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

Seng kalkogenida merupakan persenyawaan antara seng dengan golongan VI yang berwujud sebagai padatan. Padatan tersebut dapat dibentuk menjadi film tipis yang mempunyai aspek aplikasi sangat luas. Lapisan film tipis ZnS dengan kualitas yang tinggi dan luas permukaan yang besar sangat efektif digunakan untuk piranti optoelektronik [2]. Dari metode pengendapan yang telah dikembangkan seperti Teknik Vakum Tinggi (HVD), Metode Pirolisis Semprot maupun Elektroplating, maka Metode Perendaman Kimiawi (CBD)-lah yang mempunyai teknik pengerjaan yang relatif sederhana, membutuhkan biaya yang murah dan mudah untuk diproduksi [1, 7, 10].

2.1 Metode Perendaman Kimiawi (Chemical Bath Deposition, CBD)

Metode CBD merupakan metode yang telah banyak dikembangkan untuk mengendapkan material film lapis tipis kalkogenida seperti CdS, CdSe, PbS, ZnS/Cd_{1-x}Zn_xS dan lain-lain [2]. Metode CBD menggunakan reaksi kimia terkontrol untuk memperoleh endapan berupa lapisan film tipis [5, 8, 9]. 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:

$$K_f = [M_nL_p] / [M]^n [L]^p$$

Harga K_f terletak antara 10^0 - 10^{25} . Jika harga K_f lebih besar dari 10^{25} , maka kompleks yang terbentuk menjadi sangat stabil dan tidak memungkinkan terjadi pengendapan. Sebaliknya jika harga K_f lebih kecil dari 10^0 , maka kompleks yang terjadi sangat tidak stabil, menyebabkan pengendapan yang berlebihan. Anion yang diperlukan dalam reaksi diperoleh dari agen yang bertindak sebagai sumber ion. Reaksi yang terjadi sebagai berikut :



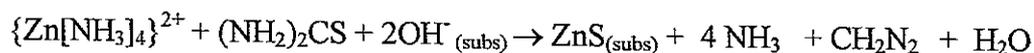
X dan Y adalah kation dan anion yang sesuai. Anion A^- yang diperoleh direaksikan dengan senyawa kompleks. Reaksi terjadi sebagai berikut:



Reaksi-reaksi setimbang di atas memberikan produk berupa endapan M_nA [10].

Reaksi CBD biasanya dilakukan di bawah kondisi alkalis. Di dalam larutannya mengandung sumber kalkogenida, ion logam, agen pengompleks dan sedikit penambahan basa [5, 9]. Pada umumnya, amonia (NH_3) digunakan sebagai agen pengompleks untuk mengikat ion-ion logam dalam larutan [2]. Ion-ion logam diubah menjadi ion kompleks tetraamin. Kation Zn^{2+} akan membentuk ion kompleks tetraamin seng ($\{Zn(NH_3)_4\}^{2+}$). Selain menggunakan tiourea, S^{2-} juga dapat diperoleh dari proses dekomposisi senyawa organik yang mengandung

sulfur seperti tioasetamida. Proses dekomposisi tersebut pada kondisi larutan alkalis menghasilkan S^{2-} yang kemudian dapat bereaksi dengan ion kompleks tetraamin^[5, 9]. Reaksi yang terjadi adalah reaksi sebagai berikut:



Tiourea $(NH_2)_2CS$ berfungsi sebagai sumber kalkogenida. Nampak jelas dari persamaan reaksi bahwa reaksi berlangsung dalam medium basa untuk membentuk film ZnS. Namun demikian ion kompleks $\{Zn(NH_3)_4\}^{2+}$ mempunyai konstanta stabilitas yang tinggi. Konstanta stabilitas yang tinggi akan mencegah adsorpsi ion pada substrat akibatnya hanya sedikit bahkan tidak ada film yang terbentuk^[2].

2.1.1 Efek Dua Ligan dan pH Pada Proses Pengendapan

Dona dkk, yang dikutip dari O'Brien^[9] melaporkan bahwa pengendapan film lapis tipis ZnS dengan menggunakan metode CBD adalah mungkin dengan menggunakan dua ligan yaitu amonia (NH_3) dan hidrasin (N_2H_4) sebagai agen pengompleks. Dalam tulisan tersebut yang mana menyebutkan bahwa pengendapan film meningkat jika pengendapan dilakukan pada temperatur kamar dengan adanya garam amonium. Chow dan Oladeji^[2] melaporkan hasil eksperimen yang dilakukan diperoleh hasil data sebagai berikut :

Tabel 1. Tingkat ketebalan pembentukan film ZnS dengan menggunakan metode CBD.

Sampel	T (°C)	(NH ₄) ₂ SO ₄	Agen Pengompleks	Ketebalan (Å)
ZnS ₁	85	tanpa	NH ₃	Diabaikan
ZnS _{2AH}	21	tanpa	NH ₃	Diabaikan
ZnS _{3AH}	21	tanpa	N ₂ H ₄	Diabaikan
ZnS _{5 2AH}	85	tanpa	NH ₃ , N ₂ H ₄	200
ZnS _{5 3AH}	21	tanpa	NH ₃ , N ₂ H ₄	400
ZnS _{34AH}	21	dengan	NH ₃ , N ₂ H ₄	935

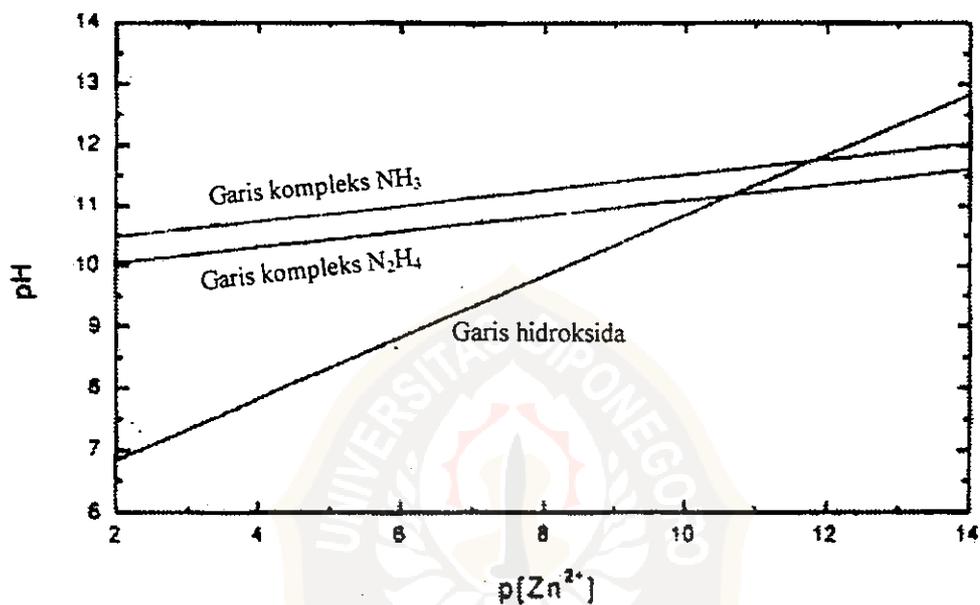
Keterangan: Kondisi perlakuan [ZnSO₄·7H₂O] = 0,0075 M, (NH₂)₂CS = 0,0075 M, konsentrasi buffer (NH₄)₂SO₄ 0,05 M, konsentrasi NH₃ maupun N₂H₄ sebesar 0,44 M dan 1,08 M^[2].

Dari tabel tersebut tampak jelas bahwa pada temperatur berapa pun ketika ligan NH₃ dan N₂H₄ digunakan secara terpisah, ketebalan endapan yang menempel pada substrat gelas diabaikan. Untuk penggunaan NH₃, disebabkan oleh terlalu tingginya konstanta stabilitas ion kompleks {Zn(NH₃)₄}²⁺. Untuk N₂H₄, kompleks yang terbentuk mempunyai konstanta stabilitas rendah, sehingga menyebabkan konsentrasi Zn²⁺ di dalam larutan menjadi lebih tinggi. Akibatnya, hasil kali konsentrasi Zn²⁺ dengan S²⁻ lebih besar dibanding harga K_{sp} ZnS yang menyebabkan reaksi menjadi tidak homogen.

Penggunaan ligan NH₃ dan N₂H₄ secara bersamaan akan mengubah konsentrasi ion kompleks {Zn(NH₃)₄}²⁺ dan dapat meningkatkan ketebalan film

dari 200 Å tanpa kehadiran bufer menjadi 935 Å ketika ditambahkan dengan bufer amonium sulfat ((NH₄)SO₄) serta reaksi terjadi pada temperatur kamar ^[2].

Chow dan Oladeji^[2] menyatakan harga pH dapat ditentukan secara eksperimen dengan adanya garam amonium pada temperatur kamar yang digambarkan sebagai berikut:

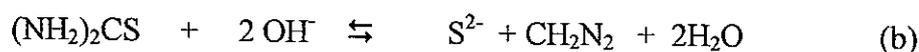
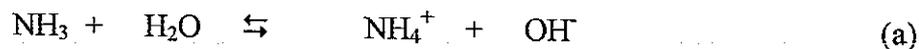


Gambar 1. Plot harga pH reaksi terhadap p[Zn²⁺] pada temperatur 25 °C^[2].

Larutan Zn(OH)₂ hanya ada jika seluruh pH reaksi terletak diatas garis hidroksi. Ion kompleks {Zn(NH₃)₄}²⁺ dan {Zn(N₂H₄)₃}²⁺ ada dalam larutan jika pH terletak dibawah garis pengompleks. Hal tersebut telah dibuktikan oleh Kitaev, Kaur, dkk, yang dikutip dari Chow dan Oladeji ^[2] dengan menggunakan pendekatan film CdS yang memungkinkan jika kompleks dan hidroksi logam ada bersamaan dalam suatu reaksi. Namun demikian pH yang berlebihan pada larutan yaitu melebihi garis hidroksi, menyebabkan konsentrasi Zn(OH)₂ koloid pada

proses reaksi akan lebih besar sehingga tiourea $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ terhidrolisis dengan cepat membentuk endapan ZnS [2].

Dalam reaksi NH_4OH mempunyai peran ganda yang dapat digambarkan dari reaksi sebagai berikut:



Selain berfungsi untuk mengikat ion Zn^{2+} membentuk ion kompleks $\{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\}^{2+}$ yang merupakan bagian yang sangat penting dalam proses pengendapan film tipis ZnS (a), larutan NH_3 juga berfungsi sebagai penghasil ion OH^- yang dapat menghidrolisis sumber sulfida yang terlihat pada reaksi (b). Kondisi yang diharapkan adalah konsentrasi NH_3 sebesar mungkin agar Zn^{2+} yang membentuk ion kompleks lebih banyak, sedangkan konsentrasi OH^- dibuat serendah mungkin agar pada reaksi (b) berjalan dengan lambat. Oleh karena itu dengan kehadiran garam amonium akan mengurangi konsentrasi OH^- dalam larutan sehingga reaksi menjadi homogen dan didapatkan film lapis tipis yang homogen pula [2].

2.1.2 Kelebihan dan Kekurangan Metode CBD

Metode CBD sangat mudah dilaksanakan untuk memproduksi film lapis tipis pada skala laboratorium karena mempunyai beberapa kelebihan antara lain:

1. Kecepatan pengendapan dan ketebalan film dapat dikontrol dengan memvariasi pH, temperatur, konsentrasi ion dan tingkat kelarutan.

2. Temperatur yang dipergunakan relatif lebih rendah bila dibandingkan dengan menggunakan metode lain.
3. Pengotor lebih mudah dimasukkan.
4. Membutuhkan biaya yang relatif murah dan mudah pengerjaannya.

Sedangkan kelemahan dari metode CBD adalah fakta yang menunjukkan bahwa pengendapan ZnS menggunakan metode tersebut tidak mudah untuk dilakukan karena kondisi yang berbeda akan berpengaruh terhadap hasil endapan yang diperoleh^[10]. Hal ini antara lain disebabkan oleh terbentuknya oksida dan hidroksida logam^[8].

Pengendapan ZnS menggunakan metode CBD lebih sulit dibandingkan pengendapan CdS dengan menggunakan metode yang sama. Jika Cd^{2+} dapat didapatkan secara langsung menjadi CdS dari $Cd(OH)_2$ dengan adanya tiourea $(NH_2)_2CS$, maka reaksi ini tidak dapat terjadi pada Zn^{2+} . Hal tersebut disebabkan oleh harga $K_{sp} ZnS$ jauh lebih besar bila dibandingkan dengan $K_{sp} CdS$ selain itu tetapan kestabilan yang dimiliki masing-masing jauh berbeda^[5].

2.2 Reaksi Pengendapan

Endapan adalah zat yang memisahkan diri sebagai suatu fase padat yang keluar dari larutan. Endapan terbentuk jika larutan menjadi terlalu jenuh dengan zat yang bersangkutan. Kelarutan (S) suatu endapan, menurut definisi adalah sama dengan konsentrasi molar dari larutan jenuh. Kelarutan bergantung pada beberapa kondisi seperti suhu, tekanan, dan konsentrasi bahan-bahan lain dalam larutan itu. Hal yang paling penting adalah perubahan kelarutan dengan suhu. Umumnya dapat dikatakan bahwa kelarutan endapan akan semakin bertambah

besar dengan kenaikan suhu. Kelarutan juga bergantung pada sifat dan konsentrasi zat-zat lain dalam larutan itu terutama ion-ion dalam campuran itu ^[11].

2.2.1 Reaksi Pembentukan Kompleks

Suatu ion (molekul) kompleks terdiri dari satu atom pusat dengan sejumlah ligan yang terikat pada atom pusat tersebut. Banyaknya ligan yang terikat dengan atom pusat dinyatakan dengan bilangan koordinasi. Dengan memberlakukan hukum aksi massa maka dapat dinyatakan tetapan desosiasi atau tetapan kestabilan kompleks. Adalah sangat menarik untuk membandingkan nilai tetapan kestabilan kompleks dan meramalkan apa yang terjadi, jika kedalam larutan yang mengandung ion kompleks, ditambahkan reagensia, yang dalam keadaan normal akan membentuk kompleks dengan ion pusat. Semakin tinggi nilai tetapan ketidakstabilan kompleks, semakin tinggi konsentrasi ion pusat yang bebas di dalam larutan dan makin besar kemungkinan bahwa hasil kali konsentrasi ion-ion dalam larutan akan melampaui nilai hasil kali kelarutan endapan, maka endapan akan mulai terbentuk ^[11].

Tabel 2. Tetapan ketidakstabilan ion-ion kompleks.

Ion kompleks	Tetapan ketidakstabilan
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{2+} \rightleftharpoons \text{Ag}^{2+} + 2\text{NH}_3$	$6,8 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,5 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$4,6 \cdot 10^{-14}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,6 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$2,0 \cdot 10^{-17}$

Dengan cara yang sama dapat kita perkirakan kemungkinan-kemungkinan dapat tidaknya suatu endapan yang telah ada dilarutkan dengan reagensia pembentuk kompleks. Jelaslah bahwa makin stabil kompleks, maka semakin besar kemungkinan endapan itu akan melarut^[11].

2.2.2 Hasil kali kelarutan

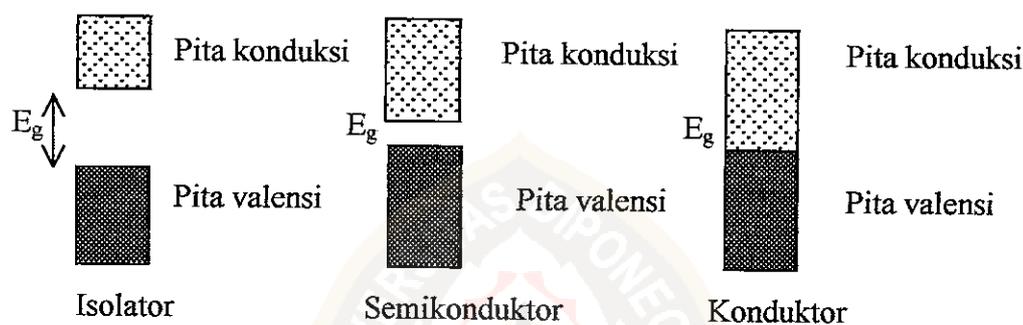
Larutan jenuh suatu garam, yang mengandung garam tersebut dan tidak larut dengan berlebihan, merupakan suatu sistem kesetimbangan, dimana hukum kegiatan masa dapat diberlakukan. Hasil kali kelarutan dalam keadaan yang sebenarnya merupakan nilai akhir yang dicapai oleh hasil kali ion-ion ketika kesetimbangan tercapai antara fasa padat dan larutan. Jadi hasil kali ion-ion dengan sengaja dibuat lebih besar dari hasil kali kelarutan, penyesuaian oleh sistem mengakibatkan pengendapan garam padat^[11].

Tabel 3. Hasil kali kelarutan pada temperatur kamar.

Zat	Hasil kali kelarutan
Zn(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-17}$
ZnS	$1 \cdot 10^{-23}$
PbS	$1 \cdot 10^{-29}$
CuS	$1 \cdot 10^{-44}$
Bi ₂ S ₃	$1 \cdot 10^{-72}$
CdS	$7,1 \cdot 10^{-28}$
Cd(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-14}$

2.3 Energi Gap

Pita energi gap dari semikonduktor atau yang juga disebut dengan E_g adalah jarak pemisah antara pita valensi dan pita konduksi. Pita tertinggi di mana orbitalnya ditempati oleh elektron disebut dengan pita valensi, sedangkan pita yang mempunyai energi lebih rendah, kosong dan tidak ditempati oleh elektron biasa disebut dengan pita konduksi. Pita energi dipisahkan oleh suatu daerah dimana elektron tidak boleh melintasinya yang selanjutnya disebut dengan celah energi^[10].



Gambar 2. Celah pita energi pada material

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. Elektron-elektron yang terdapat pada pita valensi dapat berpindah ke pita konduksi oleh karena absorpsi cahaya. Hal ini hanya dapat terjadi jika harga energi sama dengan atau lebih besar dari harga E_g . Absorpsi cahaya dapat terjadi jika energi sebanding dengan harga E_g .

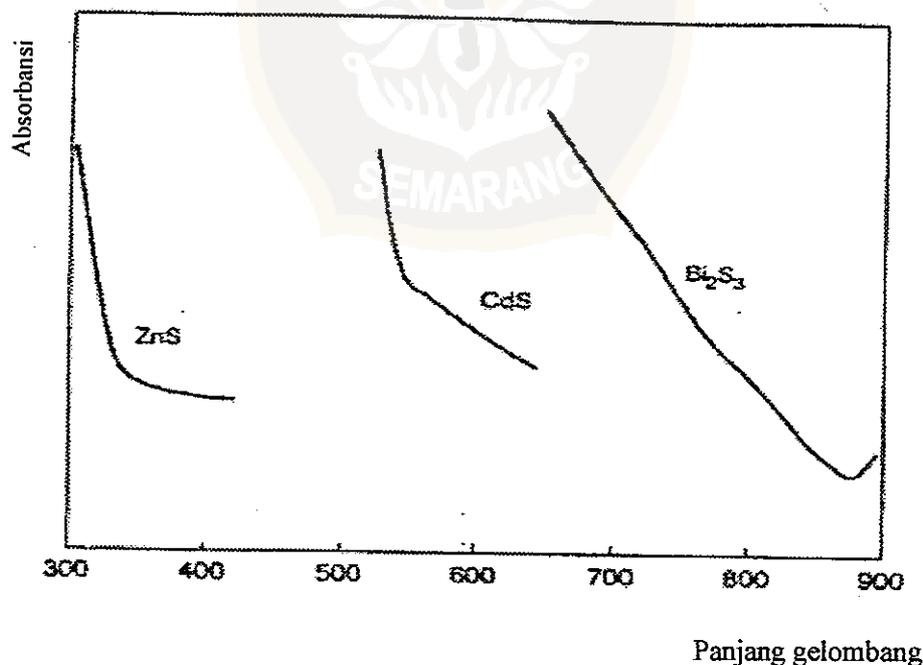
Harga E_g dapat dihitung dengan persamaan Planck sebagai berikut:

$$E_g = h\nu_g = \frac{hc}{\lambda_g} = \frac{(6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}) \cdot (2,998 \cdot 10^{17} \text{ nms}^{-1}) \cdot \left(\frac{1 \text{ eV}}{1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}} \right)}{\lambda_g} = \left(\frac{1240}{\lambda_g} \right) \text{ eV}$$

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

2.4 Analisis Spektra

Pola spektral ditentukan dengan cara mengukur absorbansi (A) di bawah variasi panjang gelombang (λ) menggunakan spektrofotometer UV-Vis diperlukan untuk analisis kualitatif. Analisis dengan spektrofotometer UV/Vis menghasilkan interaksi absorpsi radiasi dengan film tipis ZnS berupa absorbansi. Hasil yang diharapkan adalah pola spektra yang mirip dengan yang dikemukakan oleh Ibanez^[1] digambarkan sebagai berikut:



Gambar 3. Pola spektra menurut Ibanez ^[10]

Karakteristik dan hasil perhitungan dituliskan sebagai berikut:

Semikonduktor	λ_g (nm)	E_g (eV)	Warna
ZnS	331	3,7	putih
CdS	542	2,42	kuning
Bi_2S_3	870	1,47	hitam keabuan

Tabel 4. Hasil penelitian Ibanez^[1].

2.5 Kesimpulan Literatur

Faktor pH menjadi salah satu faktor yang berperan pada proses pengendapan, karena proses desosiasi tiourea $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ berlangsung pada kondisi basa. Melalui variasi pH, diharapkan dapat diketahui pH yang tepat untuk proses pengendapan ZnS sebagai film tipis dan sifatnya sebagai material semikonduktor yang dapat dianalisa menggunakan spektrofotometer UV/Vis untuk menentukan sensitivitas dan besarnya harga E_g dari film yang diperoleh.