

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Seng Sulfida

Seng sulfida, ZnS, merupakan senyawa dari unsur seng yang mengikat anion sulfida dan bersifat sebagai semikonduktor^[14]. Padatan ZnS berupa endapan putih^[15,16] yang sukar larut dalam air. Hal tersebut dibuktikan dengan kecilnya harga K_{sp} ZnS, yaitu 1×10^{-23} ^[15]. Seng sulfida dapat diendapkan dari ion Zn^{2+} dan S^{2-} jika hasil kali konsentrasi ion-ionnya melampaui nilai K_{sp} ZnS. Pembentukan ZnS dalam suasana alkalis lebih sukar dibandingkan dengan pembentukan hidroksida seng $Zn(OH)_2$ yang memiliki K_{sp} sebesar 1×10^{-17} ^[15]. Kondisi alkalis menyebabkan keberadaan ion OH^- dalam larutan lebih dominan dibanding ion H^+ ^[9]. Adanya oksigen dalam larutan elektrolit akibat kontak dengan udara juga dapat mengakibatkan terbentuknya oksida seng ZnO ^[12].

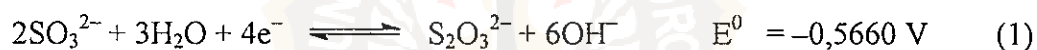
Kristal ZnS dapat berbentuk kubik maupun heksagonal^[2,11,16], sehingga identifikasi struktur dapat dilakukan menggunakan analisis XRD. Menurut Ibanez dkk^[5], sulfida seng mempunyai serapan pada daerah UV.

2.2 Metode Perendaman Elektrokimiawi (*Electrochemical Bath Deposition, EBD*)

Salah satu cara preparasi lapisan film ZnS adalah dengan metode EBD. Teknik yang digunakan dalam metode EBD melibatkan reaksi pengendapan terkendali dari suatu senyawa di atas permukaan substrat yang sesuai dalam suatu media alkali berisi sumber kalkogenida, ion logam, dan basa tambahan. Teknik

dengan kondisi tersebut akan melepas ion S^{2-} secara perlahan ke dalam larutan alkali. Konsentrasi ion logam bebas dikendalikan dengan pembentukan senyawa kompleks^[2,11].

Berdasarkan metode tersebut, seng sulfida diendapkan di atas permukaan substrat aluminium teranodisasi pada temperatur 60 °C di bawah pengaruh potensial listrik eksternal -0,60 V. Proses berlangsung selama 2 jam. Substrat aluminium teranodisasi ditempatkan sebagai elektroda kerja, sedangkan batang karbon bekerja sebagai elektroda bantu. Larutan elektrolit yang digunakan adalah campuran antara seng sulfat $ZnSO_4$ sebagai sumber ion seng dan natrium tiosulfat $Na_2S_2O_3$ sebagai sumber ion sulfida. Dengan adanya potensial yang sesuai, tiosulfat akan terdekomposisi, sehingga terbentuk ion S^{2-} . Potensial dekomposisi tiosulfat dalam larutan alkalis dapat dihitung dari harga potensial standar unsur-unsurnya^[17].



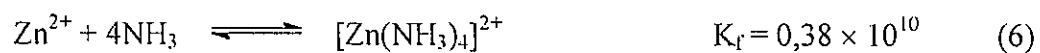
2.3 Efek pH pada Proses Pengendapan ZnS

Salah satu faktor yang berpengaruh dalam proses pengendapan ZnS adalah keasaman medium elektrolit. Pengaturan pH larutan elektrolit dilakukan dengan penambahan amonium hidroksida.

Dalam proses pengendapan, amonium hidroksida berperan ganda. Hal tersebut dapat digambarkan dari Persamaan (5).



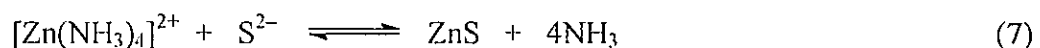
Amonium hidroksida digunakan sebagai agen pengompleks untuk mengikat ion-ion logam dalam larutan^[1,2,4,5,9]. Ion Zn^{2+} diubah menjadi ion kompleks tetramin yang merupakan bagian yang sangat penting dalam proses pengendapan lapisan film ZnS. Kation Zn^{2+} akan membentuk ion kompleks $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ^[1,2,4,5,9,11,15] sesuai dengan Persamaan (6).



Ion kompleks $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ akan mengontrol pelepasan ion Zn^{2+} dalam larutan agar tidak begitu cepat, sehingga hasil kali konsentrasi ion Zn^{2+} dengan ion S^{2-} tidak berada jauh di atas nilai K_{sp} ZnS. Apabila K_{sp} ZnS tidak segera terlampaui, maka pengendapan yang cepat dapat dihindari dan diharapkan akan diperoleh lapisan film ZnS yang homogen pada permukaan substrat.

Selain itu, amonium hidroksida juga berfungsi sebagai penghasil ion OH^- yang dapat mendissosiasi sumber sulfida seperti pada Persamaan (1). Kondisi yang diharapkan adalah konsentrasi NH_3 sebesar mungkin agar ion Zn^{2+} yang membentuk ion kompleks lebih banyak, sedangkan konsentrasi OH^- dibuat serendah mungkin agar disosiasi tiosulfat berjalan dengan lambat, sehingga ion S^{2-} akan bergerak perlahan-lahan menuju substrat^[1].

Ion kompleks tetramin^[2,11] tersebut kemudian bereaksi dengan ion sulfida membentuk seng sulfida seperti pada Persamaan (7).



2.4 Substrat sebagai Media Pengendapan

Pengendapan dalam bentuk lapisan film memerlukan suatu substrat yang bersifat adsorben. Adanya pori pada permukaan membuat substrat dapat mengadsorpsi suatu senyawa^[18].

Substrat yang biasanya digunakan dalam pengendapan lapisan film adalah substrat gelas. Sebelum digunakan, substrat gelas diberi perlakuan awal, sehingga permukaannya menjadi berpori^[9,12]. Substrat gelas sebaiknya bersifat konduktor, seperti gelas oksida penghantar listrik yang transparan (TCO) maupun gelas berlapis timah oksida^[8-10]. Selain gelas, dapat juga digunakan substrat logam yang terlapis oksidanya, misalnya aluminium yang terlapis aluminium oksida. Lapisan aluminium oksida diperoleh dari proses anodisasi aluminium. Aluminium tanpa lapisan oksida tidak dapat digunakan sebagai substrat karena permukaannya yang licin dan tidak berpori, sehingga endapan tidak dapat melekat dengan kuat. Dengan anodisasi, aluminium dapat digunakan sebagai adsorben^[18] karena tertutupi lapisan aluminium oksida yang berpori. Dalam penelitian digunakan plat aluminium oksida hasil anodisasi sebagai media pengendapan ZnS.

2.4.1 Aluminium

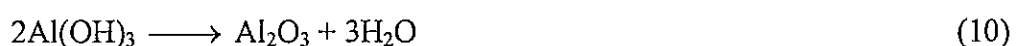
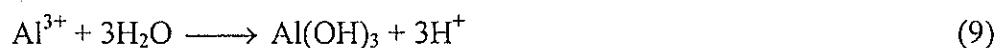
Aluminium adalah logam putih yang liat dan dapat ditempa. Bubuk aluminium berwarna abu-abu dan melebur pada 659 °C. Logam aluminium lebih mudah larut dalam asam klorida encer. Bila terkena udara, aluminium teroksidasi pada permukaannya, tetapi lapisan oksida tersebut melindungi aluminium dari oksidasi lebih lanjut^[15]. Logam aluminium menjadi primadona dalam penggunaannya karena ringan dan mudah didapat, merupakan sumber daya alam

yang berlimpah, sehingga berharga lebih murah dibandingkan logam-logam lain. Di samping sifat-sifat di atas, logam aluminium lebih tahan korosi, sehingga logam-logam paduan yang mengandung komposisi aluminium lebih tinggi akan lebih tahan korosi. Logam aluminium banyak digunakan dalam bangunan sebagai bingkai-bingkai jendela, pintu, atap, dan lain-lain. Walaupun demikian, ada beberapa sifat aluminium yang harus diperbaiki untuk dapat digunakan sesuai dengan manfaatnya, antara lain dengan proses anodisasi^[18].

2.4.2 Anodisasi Aluminium

Anodisasi aluminium adalah suatu proses untuk memperoleh lapisan oksida (alumina) secara elektrolitik dengan cara menempatkan logam aluminium sebagai elektroda kerja, yaitu anoda, dalam larutan elektrolit. Larutan yang digunakan dalam anodisasi berupa asam encer^[18].

Pada anodisasi, adanya asam akan mengoksidasi logam aluminium menjadi ion Al^{3+} . Ion Al^{3+} tersebut akan berikatan dengan H_2O dari larutan membentuk $\text{Al}(\text{OH})_3$ yang terdekomposisi menjadi Al_2O_3 . Proses tersebut terjadi secara kontinyu, sehingga lapisan oksida akan terbentuk di atas permukaan logam. Proses anodisasi berlangsung menurut Persamaan (8) – (10)^[18].



2.5 Karakterisasi Produk

2.5.1 Spektra UV–Vis

Karakter spektral lapisan film ZnS yang diungkapkan dalam titik belok absorbansi λ_g , energi gap E_g , dan sensitivitas absorbansi terhadap perubahan panjang gelombang $\Delta A/\Delta \lambda$ diperoleh dari pola spektral UV–Vis hasil analisis menggunakan spektrofotometer UV–Vis reflektans. Spektrofotometer UV–Vis reflektans digunakan karena substrat dalam penelitian tidak tembus cahaya, sehingga cahaya yang diserap film ZnS tidak dapat diteruskan dan harus direfleksikan agar absorbansi sampel terbaca. Data yang didapat berupa harga absorbansi berbagai panjang gelombang pada rentang 300 – 400 nm. Dengan membuat grafik hubungan antara absorbansi terhadap panjang gelombang didapatkan pola spektral lapisan film ZnS pada berbagai variasi pH larutan yang digunakan.

Nilai panjang gelombang terukur λ_g , menurut Ibanez dkk^[7], ditentukan pada suatu titik saat terjadi perubahan mencolok dalam slope kurva absorbansi terhadap panjang gelombang dari lapisan film ZnS. Titik tersebut, λ_g , merupakan titik belok bawah dari kurva absorbansi terhadap panjang gelombang.

Dari harga λ_g , besarnya energi gap E_g dapat ditentukan. Energi gap merupakan energi pemisah antara pita valensi dan pita konduksi^[5,7]. Pita yang orbitalnya ditempati elektron disebut pita valensi, sedangkan pita yang tidak ditempati elektron disebut pita konduksi. Material isolator mempunyai harga E_g sangat besar, sehingga kemungkinan elektron untuk berpindah dari pita valensi ke pita konduksi sangat kecil, sedangkan harga E_g semikonduktor berada di antara material isolator dan konduktor^[7]. Elektron-elektron pada pita valensi dapat

berpindah ke pita konduksi melalui absorpsi cahaya. Hal tersebut hanya dapat terjadi apabila harga energi cahaya sama dengan atau lebih besar dari harga E_g . Harga E_g dapat dihitung melalui persamaan Planck^[7].

$$E_g = \frac{h.c}{\lambda_g} = \frac{(6,626.10^{-34} \text{ Js})(2,998.10^{17} \text{ nm.s}^{-1})}{\lambda_g} = \left(\frac{1,987.10^{-16}}{\lambda_g} \right) \text{ Joule} \quad (11)$$

dengan λ_g adalah panjang gelombang dalam nm.

Sensitivitas absorpsi terhadap perubahan panjang gelombang $\Delta A/\Delta \lambda$ menggambarkan kemampuan lapisan film dalam merespons cahaya dari luar yang ditentukan dari perbandingan antara selisih absorpsi dengan panjang gelombang pada rentang λ saat absorpsi turun tajam. Semakin tajam absorpsi turun, maka sensitivitas semakin tinggi dan semakin baik pula kemampuan lapisan film tersebut merespons cahaya dari luar.

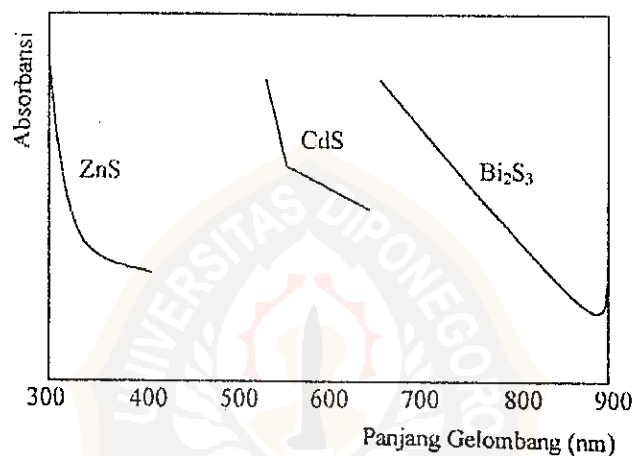
Bila diandaikan kurva $\Delta A/\Delta \lambda$ sebagai suatu diagram energi, maka λ_g merupakan batas energi terendah yang dibutuhkan oleh lapisan film ZnS untuk bisa bekerja sebagai semikonduktor fotokonduktif. Berdasarkan literatur^[5], lebar pita yang memberikan sensitivitas $\Delta A/\Delta \lambda$ relatif paling tinggi adalah pada daerah 310 sampai 335 nm dengan λ_g 331 nm yang berpadanan dengan E_g 3,7 eV.

Penelitian diharapkan bisa menghasilkan lapisan film ZnS dengan karakter spektral mirip dengan yang dikemukakan Ibanez dkk^[5], seperti yang disajikan dalam Tabel 1.

Tabel 1. Karakteristik dan hasil penelitian Ibanez^[5]

Semikonduktor	λ_g (nm)	$E_{g\text{ lit}}$ (eV)	Warna
ZnS	331	3,40	Putih
CdS	542	2,42	Kuning
Bi_2S_3	870	1,47	Abu kehitaman

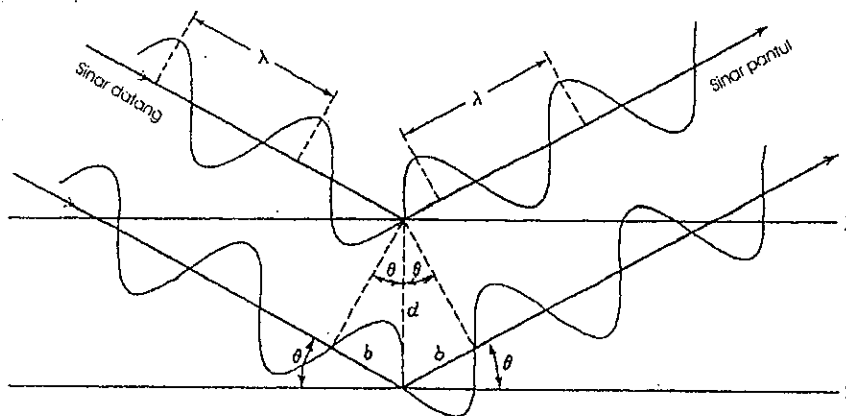
Hasil penelitian Ibanez dkk^[5] diperjelas dengan kurva absorbansi terhadap panjang gelombang yang menggambarkan pola spektral ZnS seperti pada Gambar 1.



Gambar 1. Spektra absorbansi untuk film semikonduktor

2.5.2 Difraktogram Sinar-X

Sinar-X merupakan radiasi elektromagnetik yang mempunyai panjang gelombang sekitar 0,01 nm – 1 nm yang dihasilkan dari penembakan logam oleh elektron dengan energi tinggi^[19-22]. Difraksi Sinar-X dapat digunakan untuk mengidentifikasi mineral dan logam. Karakter yang diperlukan antara lain bentuk padatan (kristal tunggal atau polikristalin), struktur kristal, cacat kristal, dan ukuran partikel^[21]. Dalam penelitian, analisis XRD digunakan untuk mengidentifikasi aluminium oksida hasil anodisasi dan ZnS hasil pengendapan.



Gambar 2. Mekanisme Difraksi Sinar-X

Ketika sinar-X monokromatik mengenai bidang atom kristal yang berdekatan, sinar yang dihamburkan saling berinterferensi satu sama lain dan akan meninggalkan kristal dengan panjang gelombang yang hampir sama dengan jarak antar atom. Sinar-X yang dihamburkan dari bidang kristal menghasilkan sinar terdifraksi^[19,22-24]. Keadaan tersebut didefinisikan oleh Bragg^[19,20,22-24] melalui Persamaan (12).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \sin \theta \quad (12)$$

dengan n adalah bilangan bulat, λ adalah panjang gelombang sinar-X yang digunakan, θ adalah sudut difraksi, dan d adalah jarak antar atom.

Dengan memvariasi sudut θ , kondisi Bragg dipenuhi untuk perbedaan jarak d pada material polikristalin. Difraktometer akan mengukur sudut 2θ . Pengeplotan posisi sudut dan intensitas yang dihasilkan oleh puncak difraksi menghasilkan pola yang disebut difraktogram, yang khas dari setiap bentuk yang ada dalam sampel^[23].

Identifikasi sampel dilakukan dengan membandingkan difraktogram sampel dan referensi dalam *database* yang telah ditetapkan oleh *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS)^[23,25]. Melalui penelitian, diharapkan hasil analisis mempunyai difraktogram yang sama dengan referensi, sehingga dapat dibuktikan kebenaran dari senyawa yang diperoleh.

