

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Seng Sulfida

Seng sulfida, ZnS, memiliki sifat fotokonduktif yang menarik. Endapan ZnS yang berwarna putih sukar larut dalam air, dibuktikan dengan kecilnya harga K_{sp} sebesar 1×10^{-23} . Seng sulfida dapat diendapkan dari ion Zn^{2+} dan S^{2-} , secara langsung maupun tidak jika hasil kali konsentrasi ion-ion tersebut melampaui nilai K_{sp} . Dalam suasana alkalis, sulfida seng lebih sukar terbentuk dibanding dengan hidroksidanya, seng $Zn(OH)_2$, yang memiliki harga K_{sp} sebesar 1×10^{-17} . Kondisi alkalis menyebabkan keberadaan ion OH^- dalam larutan lebih dominan dibanding ion H^{+10} sehingga $Zn(OH)_2$ berada bersama dengan ZnS. Apabila pembentukan ZnS terganggu oleh keberadaan oksigen akibat kontak dengan udara, mengakibatkan terbentuknya oksida seng, ZnO. Gas nitrogen yang dialirkan ke dalam sistem dapat memperkecil keberadaan oksigen.

Menurut Ibanez dkk.^[6], endapan putih berupa lapisan film seng sulfida menunjukkan sifat fotokonduktif. Lapisan film ZnS memberikan sifat fotokonduktif spektrofotometer UV-Vis reflektans yang khas pada rentang 310 – 335 nm dengan titik belok yang cukup tajam pada harga $\lambda_g = 331$ nm yang berpadanan dengan energi $E_g = 3,7$ eV.

2.2 Reaksi Pembentukan Kompleks

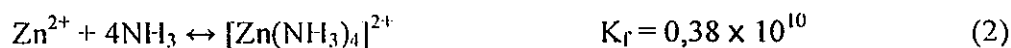
Suatu ion (molekul) kompleks terdiri dari suatu atom pusat dengan sejumlah ligan yang terikat pada atom pusat tersebut. Banyaknya ligan yang terikat dengan

atom pusat dinyatakan dengan bilangan koordinasi. Dengan memberlakukan hukum aksi massa maka dapat dinyatakan tetapan disosiasi atau tetapan ketidakstabilan kompleks (*instabilitas*). Semakin tinggi nilai tetapan ketidakstabilan larutan, K_{inst} , semakin besar kemungkinan bahwa hasil kali konsentrasi ion dalam larutan akan melebihi nilai hasil kali kelarutan endapan, maka endapan akan mulai terbentuk^[15].

Salah satu faktor yang berpengaruh dalam proses pengendapan ZnS adalah keasaman medium elektrolit. Pengaturan pH larutan elektrolit dilakukan dengan penambahan amonia. Dalam proses pengendapan, amonia berperan ganda. Hal tersebut dapat digambarkan dari persamaan berikut:



Amonia digunakan sebagai agen pengompleks untuk mengikat ion-ion logam dalam larutan^[1,4,5,6,10]. Ion Zn^{2+} diubah menjadi ion kompleks tetraamin yang merupakan bagian yang sangat penting dalam proses pengendapan lapisan film ZnS. Kation Zn^{2+} akan membentuk ion kompleks $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ^[1,4,5,6,7,10] sesuai dengan persamaan berikut:



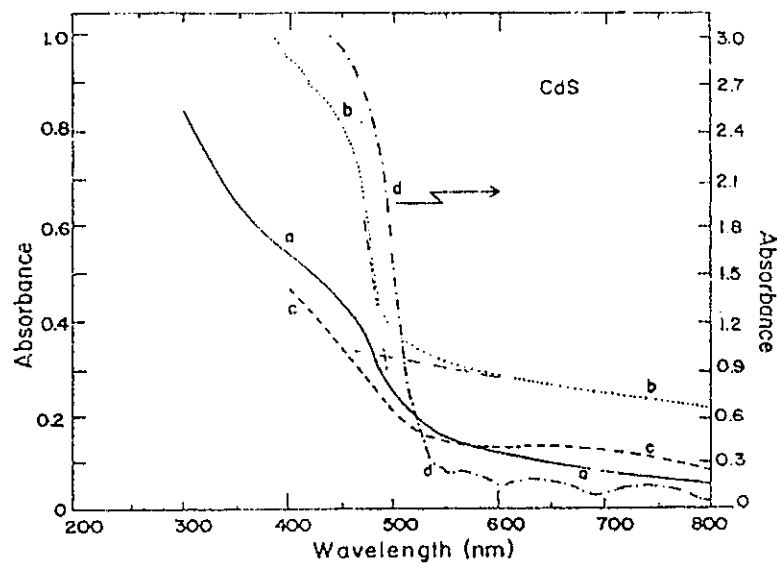
Ion kompleks $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ akan mengontrol pelepasan ion Zn^{2+} dalam larutan agar tidak begitu cepat, sehingga hasil kali konsentrasi ion Zn^{2+} dengan ion S^{2-} tidak berada jauh di atas nilai K_{sp} ZnS. Apabila K_{sp} ZnS tidak segera terlewat, maka pengendapan yang cepat dapat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

Ion kompleks tetraamin^[5,7] tersebut kemudian bereaksi dengan ion sulfida membentuk seng sulfida seperti pada persamaan:



2.3 Metode Pengendapan ZnS

Banyak metode yang sedang dikembangkan untuk mengendapkan ZnS, diantaranya adalah Metode Vakum Tinggi (HVD), Metode Pirolisis semprot, Metode Elektroplating (*Electroplating Bath Deposition*, EBD), dan Metode Perendaman Kimiawi (*Chemical Bath Deposition*, CBD).



Gambar 1. Kurva absorbansi terhadap panjang gelombang lapisan film CdS hasil pengendapan metode: (a) Metode Perendaman Kimiawi (b) Metode Pirolisis semprot (c) Metode Elektroplating (d) Metode Vakum Tinggi^[9]

Gambar 1. memperlihatkan kurva absorbansi terhadap panjang gelombang hasil pengendapan CdS pada berbagai metode. Metode-metode tersebut dapat diuraikan sebagai berikut:

(a) Metode Perendaman Kimiawi (CBD)

Dasar dari metode CBD adalah reaksi kimia pengontrolan pengendapan senyawa sukar larut dengan menggunakan agen pengompleks^[5,7,8]. Reaksi CBD biasanya dilakukan pada kondisi alkalis. Di dalam larutan elektrolitnya mengandung sumber kalkogenida, ion logam, agen pengompleks dan sedikit penambahan basa^[5,7].

Diantara beberapa metode pengendapan yang dikembangkan, CBD merupakan metode yang tepat untuk memproduksi lapisan film ZnS dalam skala laboratorium menggunakan peralatan yang sederhana. Metode ini murah dan prosesnya berlangsung pada temperatur yang lebih rendah dibanding metode pengendapan lainnya^[4,6].

(b) Metode Pirolisis semprot

Metode pirolisis semprot dilakukan dengan menyemprotkan larutan elektrolit campuran ZnCl_2 dan tiourea dalam larutan alkohol selama 2 menit dengan bantuan gas nitrogen (4 L min^{-1}) pada substrat gelas yang dipanaskan pada temperatur konstan $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Rata-rata penyemprotan $3,8 \text{ mL min}^{-1[9]}$.

(c) Metode Elektroplating (EBD)

Metode EBD untuk preparasi senyawa dalam bentuk lapisan film melibatkan kontrol kondisi elektrokimiawi. Proses pengendapan terjadi secara elektrolisis di dalam sel elektrolitik dengan larutan elektrolit yang mengandung ion-ion dari senyawa yang akan diendapkan. Dalam bentuk lapisan film, senyawa akan mengendap pada permukaan substrat yang bersifat konduktif^[9], yang sekaligus

berfungsi sebagai elektrode kerja. Dengan metode EBD, potensial listrik eksternal merupakan faktor yang sangat menentukan untuk preparasi senyawa berbentuk lapisan film.

(d) Metode Vakum Tinggi (HVD)

Teknik yang digunakan dalam metode vakum tinggi dilakukan dengan menguapkan endapan ZnS yang diletakkan di atas wadah Mo pada kondisi vakum tinggi (10^{-7} torr)^[9].

2.4 Spektrofotometri Film Kalkogenida

Spektrofotometer UV-Vis reflektans dipilih dalam sistem analisis karena substrat dalam penelitian tidak tembus cahaya, sehingga cahaya yang diserap film ZnS tidak dapat diteruskan dan harus direfleksikan agar absorbansi sampel terbaca. Hasil analisis berupa harga absorbansi panjang gelombang pada rentang 310 – 450 nm. Dengan membuat grafik hubungan antara absorbansi terhadap panjang gelombang didapatkan spektra lapisan film ZnS pada berbagai variasi pH larutan yang digunakan.

Spektra lapisan film bahan fotokonduktif dicirikan oleh nilai panjang gelombang terukur, λ_g . Harga λ_g menurut Ibanez dkk.^[9], 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.

Sensitivitas absorbansi terhadap perubahan panjang gelombang, $\Delta A/\Delta \lambda$, yang menggambarkan kemampuan lapisan film dalam merespon cahaya dari luar,

ditentukan dari perbandingan antara selisih absorbansi dengan panjang gelombang pada saat absorbansi turun tajam. Semakin tajam absorbansi 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 fotokonduktif. Menurut Ibanez dkk.^[9], lebar pita yang memberikan sensitivitas $\Delta A/\Delta\lambda$ relatif paling tinggi adalah pada daerah 310 – 335 nm dengan harga $\lambda_g = 331$ nm yang berpadanan dengan harga $E_g = 3,7$ eV.

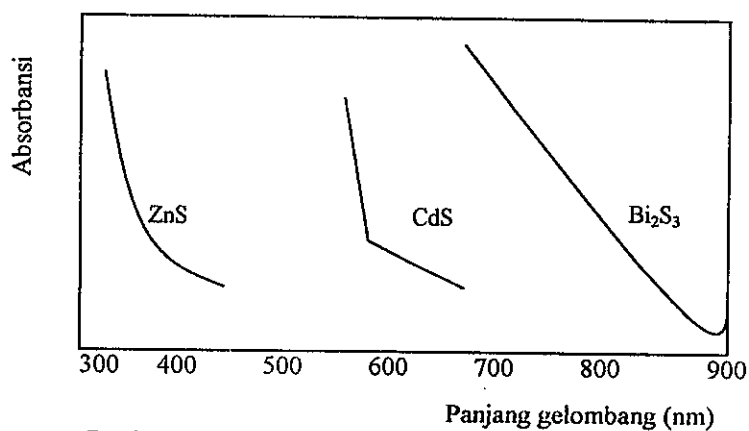
Penelitian diharapkan dapat menghasilkan lapisan film ZnS dengan karakter spektral mirip dengan yang dikemukakan Ibanez dkk.^[9], seperti yang disajikan dalam

Tabel 1:

Tabel 1. Karakteristik dan hasil penelitian Ibanez dkk.^[9]

Semikonduktor	λ_g (nm)	E_g (eV)	Warna
ZnS	331	3,7	Putih
CdS	542	2,3	Kuning
Bi ₂ S ₃	870	1,4	Abu kehitaman

Hasil penelitian Ibanez dkk.^[9] diperjelas dengan kurva absorbansi terhadap panjang gelombang yang menggambarkan pola spektral ZnS seperti pada Gambar 2.



Gambar 2. Spektral absorbansi untuk film semikonduktor

2.6. Uji kimiawi terhadap ZnS

Endapan putih seng sulfida, ZnS, dari larutan netral atau basa tidak larut dalam reagensia berlebihan, dalam asam asetat dan dalam larutan basa alkali. Endapan putih ini akan larut dalam asam-asam mineral encer, misalnya asam klorida, endapan akan terurai disertai dengan pelepasan hidrogen sulfida^[15].

