

PENUMBUHAN FILM CdO DENGAN METODE CHEMICAL BATH DEPOSITION (CBD)

Akhiruddin Maddu, Johan D. Sirait, Setyanto Tri Wahyudi dan Mahfuddin Zuhri

Departemen Fisika FMIPA - IPB
Kampus IPB Darmaga, Bogor 16680
e-mail: akhirmaddu@ipb.ac.id

ABSTRAK

PENUMBUHAN FILM CdO DENGAN METODE CHEMICAL BATH DEPOSITION (CBD).

Film CdO ditumbuhkan pada substrat kaca dalam dua tahap, yaitu deposisi dengan metode *Chemical Bath Deposition (CBD)* dan dilanjutkan dengan pemanasan pada 250 °C dan 400 °C. Morfologi film CdO memperlihatkan bentuk bongkahan berukuran sekitar 1 µm, sedangkan ketebalan film sekitar 1 µm berdasarkan hasil SEM. Hasil analisis XRD memperlihatkan bahwa fasa kristal mengalami transformasi akibat pemanasan. Film yang dipanaskan pada 250 °C didominasi oleh fasa CdCO₃ dan pemanasan lanjutan pada 400 °C berubah fasa CdCO₃ menjadi fasa CdO. Fasa kristal CdO memiliki struktur FCC dengan nilai parameter kisi yang diperoleh sebesar 4,70 Å. Nilai celah pita energi (E_g) ditentukan berdasarkan spektrum transmisi film CdO, diperoleh nilai E_g sebesar 2,1 eV untuk kedua film.

Kata kunci : Film CdO, Metode CBD, Fasa Cd(OH)₂, Fasa CdCO₃

ABSTRACT

GROWTH OF CdO FILMS BY CHEMICAL BATH DEPOSITION (CBD).

CdO films were grown onto glass substrates in two steps, deposition by chemical bath deposition and then heated at 250 °C and 400 °C. Morphology of CdO films show granular form in a size of 1 µm, whereas the film thickness of 1 µm as obtained from SEM result. Results of XRD analysis show that the films undergo transformation of its crystal phase due to heat treatment. The film heated at 250 °C was dominated by CdCO₃ phase and further heating at 400 °C changed CdCO₃ phase into CdO phase. Crystal phase of CdO films have FCC structure with lattice parameter obtained is 4,70 Å. Energy bandgap (E_g) was determined from its the transmission spectrum of the CdO film, their E_g values obtained is 2,1 eV for both films.

Key words : CdO film, CBD method, Cd(OH)₂ phase, CdCO₃ phase

PENDAHULUAN

Cadmium oksida (CdO), seperti halnya ZnO, SnO₂ dan In₂O₃, dalam bentuk film tipis banyak dimanfaatkan sebagai bahan elektronik, khususnya sebagai lapisan elektroda transparan karena memiliki konduktivitas dan transparansi yang tinggi dalam daerah cahaya tampak dan spektrum inframerah dekat [1]. Film tipis konduktif transparan berbasis oksida logam (TCO) sangat penting dalam bidang mikroelektronik dan nanoelektronik, terutama untuk piranti-piranti optoelektronika seperti sel surya dan LED [2]. CdO merupakan salah satu dari oksida-oksida konduktif transparan (TCO) karena memiliki celah pita menengah dan konduktivitas listrik tinggi [2].

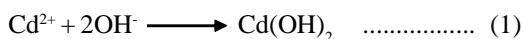
Bahan CdO juga banyak digunakan pada sistem sel surya, diantaranya persambungan CdO/Si [3,4], CdO/Cu₂O [5], n-CdO/CdTe [6] dan sistem sel surya tersensitisasi dye [7]. CdO memiliki struktur kristal kubik,

yang terdiri dari dua kisi *Face Centered Cubic (FCC)*, dimana satu kisi ditempati oleh ion Cd⁺ dan kisi yang lainnya ditempati oleh ion O⁻. Bahan CdO merupakan semikonduktor tipe-*n* dan memiliki celah pita energi langsung 1,98 eV serta pita tak langsung 2,32 eV [8], yang dapat dimanfaatkan sebagai *window layer* pada piranti sel surya persambungan p-n [9].

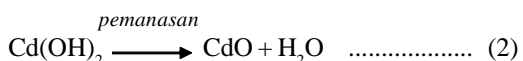
Film tipis CdO dapat ditumbuhkan dengan berbagai teknik deposisi fisika maupun kimia, seperti teknik *sputtering* RF [2], *spray pyrolysis* [1,10], sol gel [11,12], evaporasi termal DC [9,13], *Chemical Bath Deposition* [8,14,15], teknik Langmuir-Blodgett [16] dan teknik *Self-Assembly* [17]. Metode-metode ini memiliki kelebihan dan kekurangan. Metode *Chemical Bath Deposition (CBD)* sangat sederhana dan relatif murah dibandingkan metode deposisi fisika.

Metode *CBD* didasarkan pada proses reduksi kimia dimana elektron yang diperlukan dalam reaksi akan disediakan oleh senyawa yang berfungsi sebagai pereduksi dalam larutan. Film hasil deposisi menempel pada permukaan substrat yang dicelupkan dalam larutan. Hasil deposisi itu sendiri akan terus mengkatalisis reaksi reduksi, sehingga proses deposisi menjadi autokatalisis. Keunikan serta keistimewaan metode *CBD* menjadikan metode ini mampu menghasilkan lapisan hasil deposisi yang relatif tebal. Deposisi akan berhenti ketika terjadi kesetimbangan antara lapisan pada substrat dan larutan.

Penumbuhan film CdO dengan metode *CBD* hanya menggunakan larutan garam cadmium seperti $CdCl_2$ dan larutan reduktor seperti larutan amonia (NH_4OH). Reaksi kimia dari pencampuran kedua larutan tersebut membentuk $Cd(OH)_2$, yaitu [14]



Cd^{2+} berasal dari $CdCl_2$ yang ada dalam larutan dan ion OH^- berasal dari disosiasi NH_4OH . Lapisan $Cd(OH)_2$ terbentuk pada permukaan substrat yang diletakkan (biasanya diletakkan vertikal pada dinding wadah reaksi) di dalam larutan deposisi. Lapisan $Cd(OH)_2$ selanjutnya dipanaskan pada suhu tertentu (sekitar $\geq 300^\circ C$) untuk membentuk film CdO melalui reaksi oksidasi termal [14].



Tujuan penelitian ini adalah menumbuhkan film CdO melalui dua tahap, mula-mula dilakukan deposisi dengan metode *CBD* pada substrat kaca yang diikuti dengan proses pemanasan. Variasi suhu pemanasan pada film CdO berpengaruh terhadap fasa kristal, struktur mikro dan sifat optik film CdO. Dalam penelitian ini digunakan larutan $CdCl_2$ sebagai sumber ion cadmium, berbeda dengan yang dilakukan oleh peneliti sebelumnya yang menggunakan larutan *cadmium acetate* [14] serta peneliti lainnya yang menggunakan larutan *cadmium nitrate* [4, 15].

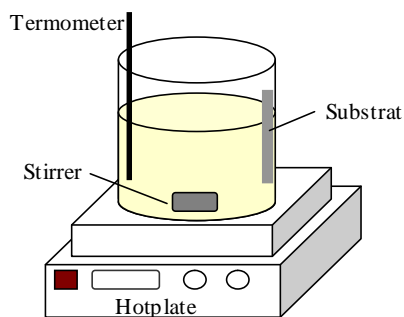
METODE PERCOBAAN

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah $CdCl_2$, NH_4OH 25 %, dan etanol. Peralatan yang digunakan antara lain substrat kaca preparat, gelas piala, gelas ukur, *furnace*, *magnetic stirrer hot plate*, termometer, *Ultrasonic Cleaner* dan Spektrofotometer *UV-Vis*.

Film CdO ditumbuhkan pada substrat kaca preparat dengan metode *Chemical Bath Deposition (CBD)*. Larutan 1M $CdCl_2$ sebanyak 3 mL dimasukkan kedalam gelas piala 100 mL dan dicampur dengan 4 mL larutan NH_4OH , kemudian ditambahkan air destilasi sampai volumenya tepat 50 mL. Substrat kaca terlebih dahulu dibersihkan dengan *ultrasonic cleaner* yang berisi etanol selama 1 jam, kemudian dibilas dengan air

destilasi lalu dikeringkan di udara. Substrat diletakkan secara vertikal pada dinding sebelah dalam wadah larutan deposisi (Gambar 1). Larutan dipanaskan pada $50^\circ C$ sambil diaduk dengan pengaduk magnetik selama 18 jam. Setelah deposisi, substrat segera dibilas dengan air destilasi dan dikeringkan, kemudian di panaskan dalam *furnace*.

Film yang dihasilkan dikarakterisasi dengan *XRD* untuk mengetahui struktur kristal dan foto *SEM* untuk mengetahui morfologinya. Sifat optik film diuji dengan spektroskopi *UV-Vis* untuk mengetahui spektrum transmisi, selanjutnya ditentukan nilai celah pita energinya berdasarkan karakteristik spektrum transmisi.



Gambar 1. Metode *CBD*

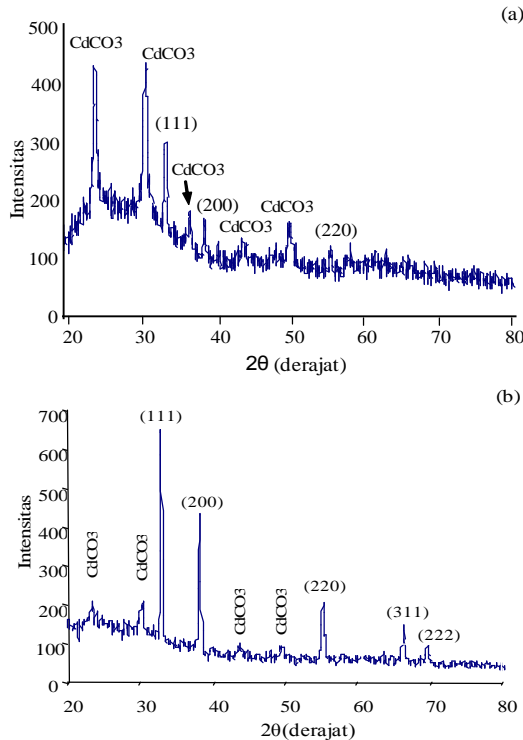
HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik kristal film CdO dianalisis dengan difraksi sinar-X (*XRD*). Dua buah sampel dikarakterisasi *XRD*, masing-masing dipanaskan pada $250^\circ C$ (film CdO-250) dan $400^\circ C$ (film CdO-400) selama dua jam. Sampel film CdO dipindai pada rentang sudut $2\theta=20^\circ$ hingga 80° dengan sumber tegangan 30 kV dan arus 20 mA. *XRD* menggunakan sumber $CuK\alpha$ dengan panjang gelombang sinar-X adalah 0,154 nm. Hasil *XRD* film CdO-250 diperlihatkan pada Gambar 2(a), sedangkan film CdO-400 ditunjukkan pada Gambar 2(b). Pola *XRD* berbeda untuk kedua sampel akibat perubahan fasa dengan pemanasan berbeda.

Film hasil *CBD* diyakini sebagai film $Cd(OH)_2$, seperti yang dilaporkan oleh peneliti sebelumnya [8, 14]. Pemanasan pada $250^\circ C$ selama 2 jam tidak langsung mentransformasikan film $Cd(OH)_2$ sepenuhnya menjadi fasa CdO, namun melewati fasa transisi $CdCO_3$ seperti ditunjukkan dengan pola difraksi (Gambar 2(a)). Puncak-puncak difraksi $CdCO_3$ muncul pada sudut $2\theta=23,27^\circ, 30,15^\circ, 36,49^\circ, 44,43^\circ$ dan $48,98^\circ$ mendominasi puncak-puncak difraksi pada film CdO-250. Puncak-puncak $CdCO_3$ ini mirip dengan yang dilaporkan oleh peneliti sebelumnya [18]. Munculnya puncak-puncak $CdCO_3$ diyakini akibat reaksi ion Cd^{2+} dengan CO_2 di udara menggantikan ion OH^{2-} yang terlepas ketika pemanasan. Sedangkan fasa CdO mulai muncul pada $32,21^\circ; 38,54^\circ$ dan $55,294^\circ$, namun belum cukup dominan dengan intensitas lebih rendah daripada puncak-puncak $CdCO_3$. Artinya sampel CdO-250 belum

teroksidasi penuh ketika dipanaskan pada suhu 250 °C namun menghasilkan fasa transisi sehingga memiliki fasa campuran, yaitu CdCO₃ dan CdO.

Pemanasan hingga 400 °C menghasilkan pola difraksi berbeda, dimana puncak-puncak CdCO₃ jauh menurun dan hampir menghilang dari difraktogram, sebaliknya puncak-puncak CdO menguat dan mendominasi seperti pada Gambar 2(b). Pola difraksi sampel CdO-400 ini memperlihatkan puncak-puncak CdO yang sangat dominan berturut-turut muncul pada 2θ= 32,21 (111), 38,54°, 55,29°, 65,91° dan 68,76° masing-masing bersesuaian dengan bidang-bidang refleksi (111), (200), (220), (311) dan (222) dari CdO. Setelah pemanasan pada 400 °C, film Cd(OH)₂ hasil CBD hampir sepenuhnya berubah menjadi fasa CdO. Intensitas puncak yang sangat kuat pada 2θ = 32,21° (111) mengindikasikan orientasi preferensial dari film CdO-400. Pola difraksi CdO ini mirip dengan yang dihasilkan oleh peneliti sebelumnya [14].



Gambar 2. Hasil XRD film CdO setelah pemanasan (a). 250 °C dan (b). 400 °C.

Berdasarkan nilai FWHM dari puncak-puncak difraksi CdO, dapat ditentukan ukuran kristal (σ) CdO yang terbentuk pada substrat dengan menggunakan persamaan Scherre [19],

$$(FWHM) \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{\sigma} + \eta \sin \theta \quad \dots\dots\dots (3)$$

dengan

- σ = Ukuran kristal,
- λ = Panjang gelombang sinar-X yang digunakan
- θ = Sudut difraksi
- η = Sebuah kostanta.

Dari hasil perhitungan didapatkan ukuran kristal CdO adalah 168 nm untuk film yang dipanaskan pada 250 °C, dan 172 nm untuk film yang dipanaskan pada suhu 400 °C selama 2 jam. Pemanasan pada suhu lebih tinggi meningkatkan ukuran kristal CdO.

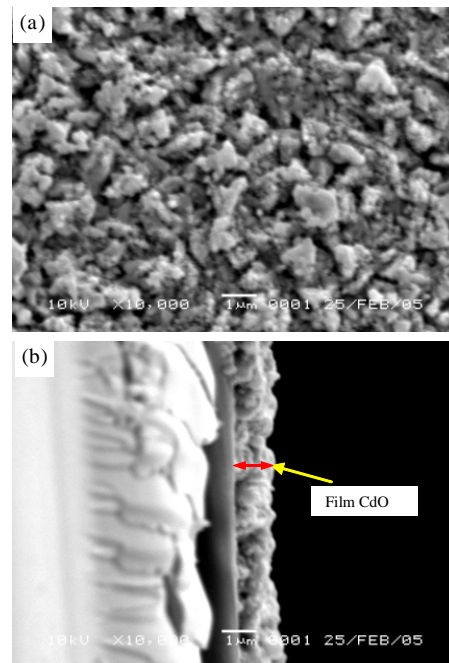
Berdasarkan pola XRD juga dapat ditentukan parameter kisi kristal CdO. Bahan CdO diketahui memiliki struktur kristal kubik, dimana ketiga sisinya memiliki panjang yang sama, yaitu a = b = c, dan ketiga sudut pembentuknya juga memiliki besar yang sama, yaitu α = β = γ = 90°. Untuk penentuan parameter kisi pada kristal kubik digunakan persamaan [19],

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad \dots\dots\dots (4)$$

Nilai parameter kisi yang diperoleh untuk sampel CdO-250 adalah 4,70 Å, dan untuk sampel CdO-400 adalah 4,71 Å. Berdasarkan nilai parameter kisi yang dihasilkan dapat dipastikan bahwa struktur CdO adalah Face Centered Cubic (FCC). Tidak terdapat perbedaan berarti pada nilai parameter kisi akibat pemanasan. Nilai parameter kisi yang diperoleh sangat mirip dengan hasil yang diperoleh beberapa peneliti terdahulu, yaitu 4,69 Å untuk metode evaporasi [9]; 4,695 Å untuk metode spray pyrolysis [1] dan 4,68 Å untuk tehnik CBD [14].

Struktur mikro Film CdO

Morfologi film CdO pada substrat kaca hasil fotografi SEM diperlihatkan pada Gambar 3(a). Pada citra SEM tampak struktur mikro permukaan film CdO hasil pemanasan 400°C berbentuk bongkahan tak simetris dan tak beraturan yang saling interkoneksi, namun



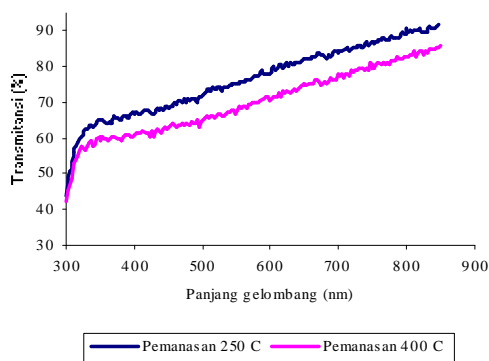
Gambar 3. Foto permukaan (a) dan penampang (b) film CdO dengan SEM

batas-batas bongkahan tidak terlalu jelas. Ukuran rata-rata bongkahan sekitar 1µm, yang diukur berdasarkan skala yang tertera pada foto SEM. Akibat pemanasan pada suhu lebih tinggi ini mengakibatkan strukturmikro film CdO tergranulasi dengan ukuran yang cenderung melebar, sayangnya film CdO-250 tidak diambil foto SEMnya sehingga tidak bisa dibandingkan.

Ketebalan film ditentukan melalui foto melintang sampel film CdO dengan SEM, diperoleh sekitar 1 µm, seperti ditunjukkan pada Gambar 3(b). Waktu deposisi film CdO adalah 18 jam, sehingga laju deposisi film CdO ditentukan sebesar 8,3 nm per menit.

Sifat Optik Film CdO

Sifat optik film CdO yang diuji dengan spektroskopi UV-VIS bertujuan untuk mengetahui spektrum transmisi optik karakteristik film CdO. Spektrum transmisi ditunjukkan pada Gambar 4. Kurva transmisi kedua sampel film CdO yang dihasilkan memperlihatkan bahwa film CdO mentransmisikan spektrum optik yang lebar dari spektrum tampak hingga inframerah, mirip yang diperoleh oleh beberapa peneliti terdahulu [1,2,8,14]. Namun, film CdO yang dibuat ini juga mentransmisikan sedikit spektrum UV dengan tepi absorpsi pada sekitar 330 nm. Tidak ada perbedaan berarti pada spektrum transmisi kedua sampel film baik film CdO-250 maupun film CdO-400, kecuali pada intensitas transmisi yang menurun terhadap kenaikan suhu pemanasan. Pemanasan pada suhu lebih tinggi mengakibatkan film CdO berwarna lebih gelap sehingga intensitas spektrum transmisinya menurun.



Gambar 4. Transmittansi film CdO yang dipanaskan pada suhu 250 °C dan 400 °C.

Lebar celah pita energi dapat ditentukan berdasarkan spektrum transmisi dengan terlebih dahulu menentukan koefisien absorpsi (α) film CdO untuk setiap panjang gelombang, berdasarkan hubungan [13,20]

$$\alpha_{\lambda} = \frac{1}{d} \log \left[\frac{100}{T_{\lambda}(\%)} \right] \dots\dots\dots (5)$$

Absorpsi yang terjadi pada bahan semikonduktor menyebabkan terjadinya eksitasi elektron dari pita valensi

ke pita konduksi. Transisi yang terjadi terdiri dari transisi langsung dan tak langsung. Perumusan transisi yang terjadi pada bahan semikonduktor dinyatakan dengan persamaan [1]

$$\alpha(h\nu) = C(h\nu - E_g)^n \dots\dots\dots (6)$$

dengan :

- α = Koefisien absorpsi
- C = Kostanta
- $h\nu$ = Energi foton
- E_g = Celah energi
- n = Bernilai ½ untuk transisi langsung
 Bernilai 2 untuk transisi tak langsung

Dalam hal ini, absorpsi dan intensitas cahaya yang ditransmisikan merupakan fungsi panjang gelombang. Untuk transisi langsung dapat dituliskan dari hubungan [13]

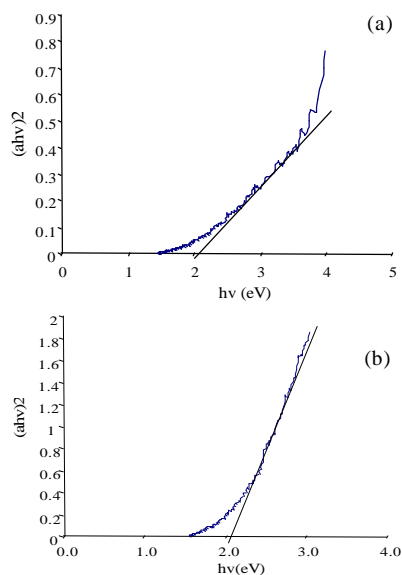
$$\alpha(h\nu) = C(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (7)$$

atau

$$(\alpha(h\nu))^2 = C(h\nu - E_g) \dots\dots\dots (8)$$

Bila diplotkan pada sistem koordinat kartesian dimana $h\nu$ sebagai sumbu x dan $(\alpha(h\nu))^2$ sebagai sumbu y, maka C adalah kemiringan kurva bagian liniernya. Perpotongan kurva bagian linier dengan sumbu $h\nu$ merupakan nilai E_g dari bahan CdO. Plot ini biasa disebut *Tauc plot*. E_g adalah energi minimal yang dibutuhkan oleh elektron untuk eksitasi dari pita valensi ke pita konduksi.

Pada kurva didapatkan nilai E_g transisi langsung untuk kedua film sebesar 2,1 eV. Nilai E_g yang diperoleh lebih kecil dari yang dihasilkan oleh beberapa peneliti terdahulu [9,12-14]. Namun demikian nilai E_g ini masih mendekati nilai E_g untuk CdO yaitu dalam rentang 2,2 eV hingga 2,7 eV [13]. Tidak ada perbedaan berarti pada nilai E_g untuk kedua film CdO walaupun dengan suhu pemanasan berbeda.



Gambar 5. Kurva penentuan nilai E_g film CdO pemanasan (a). 250 °C dan (b). 400 °C

KESIMPULAN

Film CdO berhasil ditumbuhkan dari larutan CdCl₂ dan ammonia dengan metode *Chemical Bath Deposition* (CBD). Variasi suhu pemanasan terhadap film CdO yaitu 250 °C dan 400 °C berpengaruh terhadap karakteristik film. Pemanasan pada suhu 250 °C menghasikan fasa campuran CdCO₃ dan CdO yang didominasi oleh CdCO₃. Pemanasan lanjutan pada 400 °C mentransformasi film Cd(OH)₂ menjadi CdO. Ukuran kristal CdO diperoleh sebesar 168 nm untuk pemanasan pada 250 °C dan 172 nm untuk pemanasan pada suhu 400 °C selama dua jam. Struktur kristal CdO adalah kubik FCC dengan parameter kisi untuk CdO-250 adalah 4,70 Å, sedangkan untuk CdO-400 adalah 4,71 Å, mirip dengan nilai parameter kisi CdO standar, yaitu 4,69 Å. Nilai celah energi E_g diperoleh sebesar 2,1 eV untuk kedua sampel film CdO.

DAFTAR ACUAN

- [1]. K. GURUMURUGAN, D. MANGALARAJ, S.K.NARAYANDASS, K. SEKAR and C.P.G. VALLABHAN, *Semicond. Sci. Technol.*, **9** (1994) 1827
- [2]. B. SAHA, R. THAPA and K.K. CHATTOPADHYAY, *Solid State Commun.*, **145** (2008) 33
- [3]. R.A. ISMAIL and O.A. ABDULRAZAQ, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells*, **91** (2007) 903
- [4]. S. DHAR and S. CHAKRABARTI, *Semicond. Sci. Technol.*, **15** (2000) 139
- [5]. Y. HAMES and S.E. SAN, *Solar Energy*, **77** (2004) 291
- [6]. C. SRAVANI, K.T.R. REDDY, O. Mh. HUSSAIN and P. JAYARAMA REDDY, *Thin Solid Films*, **253** (1994) 339
- [7]. R.S. MANE, H.M. PATHAN, C.D. LOKHANDE and S-H. HAN, *Solar Energy*, **80** (2006) 185
- [8]. M.Z. NAJDOSKI, I.S. GROSDANOV and B. MINCEVA-SUKAROVA, *J. Mater. Chem.*, **6** (1996) 761
- [9]. A.A. DAKHEL and F.Z.HENARI, *J. Cryst. Res. Tech.*, **38** (2003) 979
- [10]. G. SANTANA and A. MORALES-ACEVEDO, *Superficies y Vacío*, **9** (1999) 300
- [11]. Y.-S. CHOI, C.-G. LEE and S.M. CHO, *Thin Solid Films*, **289** (1996) 153
- [12]. P.K. GHOSH, S. DAS and K.K. CHATTOPADHYAY, *J. Nanopart. Res.*, **7** (2005) 219
- [13]. R.S. RUSU and G.I. RUSU, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **7** (2005) 1511
- [14]. O. OCAMPO, A.M. FERNANDEZ and P.J. SEBASTIAN, *Semicond. Sci. Technol.*, **8** (1993) 750
- [15]. A.J. VARKEY and A. F. FORT, *Thin Solid Film*, **239** (1994) 211
- [16]. N. MATSUURA, D.J. JOHNSON and D.T. AMM, *Thin Solid Films*, **295** (1997) 260
- [17]. Y. ZHANG and J. MU, *J. Disper. Sci. Technol.*, **26** (2005), 509–511
- [18]. H. YANG, G. QIU, X. ZHANG, A. TANG and W. YANG, *J. Nanopart. Res.*, **6** (2004) 539
- [19]. B.D. CULLITY, *Element Of X-Ray Diffraction*, 2nd Edition., Addison–Wesley Publishing Company, Philipina, (1987)
- [20]. H. ZHANG, X. MA, Y. JI, J. XU and D. YANG, *Mater. Lett.*, **59** (2005) 56