

TITANIUM OXIDE DISPERSED ON NATURAL ZEOLITE (TiO₂/ZEOLITE) AND ITS APPLICATION FOR CONGO RED PHOTODEGRADATION

Titan Dioksida Terdispersi Pada Zeolit Alam (TiO₂/Zeolit) dan Aplikasinya untuk Fotodegradasi Congo Red

Is Fatimah^{a,*}, Eko Sugiharto^b, Karna Wijaya^c, Iqmal Tahir^c and Kamalia^c

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Universitas Islam Indonesia, Jl. Kaliurang km 14, Sleman, Indonesia

^b Centre for Environmental Studies, Gadjah Mada University, Sekip Utara Yogyakarta, Indonesia 55281

^cDepartment of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Gadjah Mada University, Yogyakarta, Indonesia 55281

Received 23 December 2005; Accepted 3 January 2006

ABSTRACT

The utilization of TiO₂ dispersed on natural zeolite (TiO₂/Zeolite) for degradation of Congo Red photocatalytically has been performed. The TiO₂/Zeolite was prepared by mechanically mixing of 100 g of natural zeolite, which it has been heated at 400°C, with TiO₂ powder, The final weight ratio of the mixture was 5% (w/w). The mixture was then calcined at 400°C for 6 hours. The calcined product was characterized using x-ray diffractometry, x-ray fluorescence analysis and gas sorption analysis methods to determine its physicochemical properties changes caused by mixing and calcination. Investigation of Congo Red photodegradation using TiO₂/Zeolite was carried out by mixing 25 mL 10⁻⁴ M solution of Congo Red with 25 mg of TiO₂/Zeolite and irradiating the suspension with UV-light of 350 nm for 10, 20, 30, 40, 50 and 60 minutes, respectively. The characterization results showed that dispersion of TiO₂ on zeolite resulted in the increasing of titanium concentration on TiO₂/Zeolite. The concentration of Ti on natural zeolite was found to be 0.15%(w/w), meanwhile on TiO₂/Zeolite was 2.29% (w/w). From X-ray diffractometry analysis result no information was found that TiO₂ was dispersed on natural zeolite. It was caused by overlapping of the reflections of zeolite with reflections of TiO₂. On the otherhand, the gas sorption analysis result exhibited that the dispersion of TiO₂ on zeolite resulted in the decreasing of total pore volume as well as specific surface area of the natural zeolite. The specific surface areas of natural zeolite and TiO₂/Zeolite were 21.98 and 16.74 m²/g, respectively, meanwhile the total pore volumes of natural zeolite and TiO₂/Zeolite were 20.10x10⁻³ and 13.47x10⁻³ mL/g. The simple kinetic of photodegradation of Congo Red exhibited that the rate of degradation followed a first order kinetic and the reaction rate constant was 0.0017 minute⁻¹.

Keywords: natural zeolite, TiO₂, photodegradation, Congo Red.

PENDAHULUAN

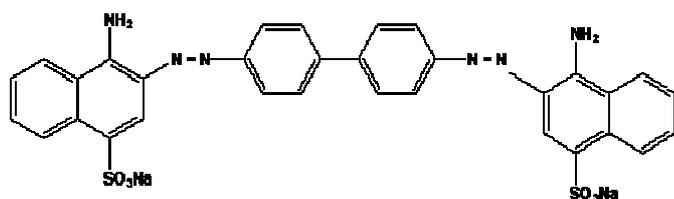
Indonesia merupakan negara dengan sumber daya alam mineral yang melimpah, di mana salah satunya adalah zeolit. Namun sayangnya mineral zeolit tersebut belum dimanfaatkan secara optimal. Zeolit adalah mineral berstruktur pori yang dewasa ini sangat intensif dipelajari karena wilayah aplikasinya yang sangat luas [1]. Dalam bidang industri zeolit dimanfaatkan sebagai penukar ion, bahan pengisi dalam detergent, sebagai katalis, industri pertanian dan peternakan dan adsorben. Dalam bidang teknologi pengolahan lingkungan, zeolit telah dikenal luas sebagai bahan adsorben yang handal [2].

Selain dikenal sebagai negara kaya sumber alam, Indonesia juga dikenal dengan perindustrian tekstilnya. Industri tekstil Indonesia termasuk penyumbang devisa yang penting selain pariwisata dan minyak bumi, namun kemajuan dalam bidang industri ini tidak diiringi dengan kesadaran yang memadai dalam pengelolaan lingkungan sebagai dampak kemajuan

industri tersebut. Industri tekstil merupakan kontributor penting dalam pencemaran lingkungan, khususnya lingkungan perairan karena limbah yang dihasilkannya. Walaupun limbah yang keluar umumnya tidak lagi berwarna namun masih tetap berbahaya untuk lingkungan. Berbagai upaya dan metode untuk mengatasi pencemaran zat warna pra pembuangan ke perairan telah dilakukan, seperti metode koagulasi, oksidasi, elektrokimia, namun metode ini dirasa kurang memadai untuk mengatasi masalah pencemaran zat warna, karena peran metode ini pada dasarnya hanya penciptaan fase yang mengandung polutan yang lebih terkonsentrasi. Beberapa metode modern metode biodegradasi, klorinasi, dan ozonisasi telah dikembangkan [3-4]. Metode ini memang memberikan hasil yang cukup memuaskan, tetapi membutuhkan biaya operasional yang cukup mahal sehingga kurang efektif diterapkan di Indonesia. Di antara metode modern penanggulangan limbah, metode fotodegradasi merupakan metode yang relatif murah serta mudah diterapkan [5 - 7]. Metode ini memerlukan bahan

* Corresponding author.

Email address : isfatimah@fmipa.uui.ac.id (I. Fatimah)



Gambar 1 Struktur zat warna Congo Red [9]

semikonduktor seperti TiO_2 , CdS dan Fe_2O_3 serta radiasi sinar ultraviolet (UV) dengan panjang gelombang sesuai dengan energi celah yang dimiliki oleh bahan semikonduktor tersebut [8].

Di antara bahan-bahan semikonduktor yang ada, TiO_2 merupakan bahan semikonduktor yang ketersediaannya banyak di pasaran serta tergolong yang paling unggul [9,10] sehingga menarik banyak perhatian peneliti. TiO_2 biasanya diolah menjadi film tipis sebelum digunakan untuk keperluan degradasi zat-zat organik secara fotokatalitik. Selain teknik lapis tipis dikenal pula teknik TiO_2 dispersi ke dalam matriks [11].

Di dalam tulisan ini akan dipaparkan teknik pembuatan fotokatalis zeolit alam termodifikasi titan dioksida untuk mendegradasi zat warna *Congo Red*. Fotokatalis dibuat dengan teknik dispersi mekanik titan dioksida ke dalam pori-pori dan permukaan zeolit alam yang diikuti dengan kalsinasi pada temperatur tinggi [12].

METODE PENELITIAN

Bahan

Zeolit alam jenis mordenit dari PT Prima Zeolita, TiO_2 (Merck), etanol absolut (Merck), *Congo Red* (Merck), aquabides (Laboratorium Pasca Sarjana UGM), aquades (Laboratorium Kimia Fisika, UGM), *glass wool*, kertas aluminium, kertas saring biasa, kertas saring *Whatman 41*.

Alat

Satu set alat gelas, pengayak 270 *mesh*, lumpang porselin dan penggerus, pengaduk magnet, corong buchner, pompa vakum, *centrifuge* (Kokusan Ogawa Seiki Co. Ltd), tabung *centrifuge*, lampu UV TUV 30 Watt, 365 nm Philips, reaktor kalsinasi (Naberthem), *oven* pemanas (Fisher Scientific 655 K), timbangan analit, (Mettler-AT 200), *Gas Sorption Analyzer* NOVA 1000 (P₃TM, BATAN Yogyakarta), *X-Ray Fluorescence Analyzer* EG & g OTEG 7001, *X-Ray Diffractometer Shimadzu 6000*, Spektrofotometer UV-Vis Hitachi 130-20.

Prosedur

Preparasi TiO_2 terdispersi pada zeolit ($\text{TiO}_2/\text{zeolit}$)

Seratus gram zeolit alam digerus sampai halus hingga lolos penyaring 270 *mesh*, zeolit alam hasil ayakan itu dicuci dengan 2 L air bebas ion, sambil

diaduk selama 5 jam, kemudian dicentrifuge selama 30 menit, sehingga terbentuk endapan zeolit, zeolit dipisah dan dikeringkan dalam *oven* pada temperatur 400 °C selama 5 jam. Setelah kering zeolit alam digerus dan diayak menggunakan pengayak 270 *mesh*. Hasil yang diperoleh kemudian dianalisis dengan XRF, XRD, *Gas Sorption Analyzer* untuk mempelajari kandungan titan (Ti) dalam zeolit alam.

Fotokatalis $\text{TiO}_2/\text{Zeolit}$ dibuat dengan cara mencampurkan 100 g zeolit yang telah digerus dan diayak dengan ayakan 270 *mesh*, dengan 5 g TiO_2 ditambah dengan 100 mL etanol absolut sambil diaduk dengan pengaduk magnet selama \pm 5 jam. Fotokatalis yang terbentuk dipisahkan dengan penyaring kertas *Whatman 41*. $\text{TiO}_2/\text{zeolit}$ dikeringkan dalam *oven* pada temperatur 120 °C selama 5 jam untuk membersihkan pori-pori dari parikel TiO_2 yang tidak terikat dengan baik pada permukaan zeolit. Setelah kering digerus sampai halus kemudian diayak menggunakan ayakan 270 *mesh* kemudian dikalsinasi pada temperatur 400-500 °C dengan dialiri gas N_2 selama 5 jam. Hasil kemudian dianalisis dengan XRD, XRF, *Gas Sorption Analyzer*, untuk mempelajari kandungan Ti dalam zeolit terpillar.

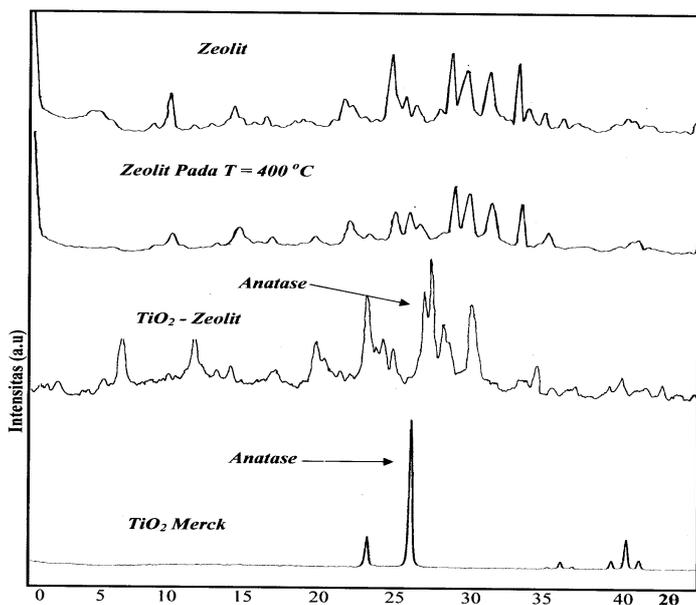
Fotodegradasi Congo Red

Delapan gelas beker 50 mL masing-masing diisi dengan 25 mL larutan *Congo Red* dengan konsentrasi 10^{-4} M. Ke dalam tujuh gelas tersebut dimasukkan 25 mg $\text{TiO}_2/\text{zeolit}$ sehingga terbentuk suspensi. Enam dari tujuh gelas tersebut dibungkus dengan plastik hitam sebelum disinari oleh sinar UV masing-masing selama 10, 20, 30, 40, 50, 60 menit sedangkan suspensi sisanya yaitu $\text{TiO}_2/\text{zeolit}$ dalam *Congo Red* dibiarkan di tempat gelap sebagai pengontrol. Suspensi disaring dengan penyaring vakum menggunakan kertas saring *Whatman 41*. Larutan *Congo Red* yang dibuat kemudian dipindai panjang gelombangnya untuk mengetahui panjang gelombang maksimum (491 nm). Keasaman (pH) larutan juga ditentukan. Filtrat kemudian dianalisis konsentrasinya dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum. Hasil pembacaan absorbansi dikonversi ke konsentrasi dengan bantuan larutan standar *Congo Red*. Sebagai pembanding maka dibuat juga larutan *Congo Red* yang ditambahkan dengan zeolit alam dan diberi perlakuan yang sama. Dari data tersebut di atas kemudian dibuat grafik $\ln(C_t/C_0)$ sebagai fungsi waktu. Dengan bantuan grafik tersebut maka diperoleh nilai konstanta laju reaksi (k) sebagai *slope*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil Analisis Zeolit dan $\text{TiO}_2/\text{Zeolit}$

Hasil analisis difraksi sinar-X dalam bentuk difraktogram ditampilkan pada Gambar 2. Dari



Gambar 2 Difraktogram XRD TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{zeolit}$ dan zeolit setelah pemanasan 400°C

Tabel 1 Hasil analisis kandungan Ti pada zeolit, $\text{TiO}_2/\text{zeolit}$ dengan metode XRF

Kode sampel	Konsentrasi (b/b)
Zeolit	0,15
$\text{TiO}_2/\text{zeolit}$	2,29

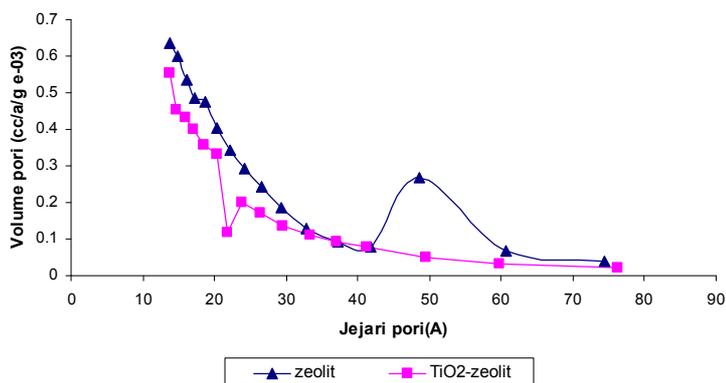
Tabel 2 Data hasil pengukuran luas permukaan spesifik dan volume pori dari zeolit dan $\text{TiO}_2/\text{zeolit}$

Jenis sampel	Luas permukaan spesifik (m^2/g)	Volume total pori (mL/g)
Zeolit	21,98	$20,10 \times 10^{-3}$
$\text{TiO}_2/\text{zeolit}$	16,74	$13,47 \times 10^{-3}$

difraktogram $\text{TiO}_2/\text{Zeolit}$ tersebut tidak terlihat refleksi TiO_2 secara jelas di daerah $2\theta = 20$ sampai 25° . Hal ini mungkin disebabkan oleh tumpang tindihnya refleksi TiO_2 dengan zeolit. Namun pada daerah $2\theta = 40^\circ$ terlihat 2 puncak kecil yang mungkin disebabkan oleh refleksi TiO_2 .

Hasil analisis unsur dengan XRF ditampilkan dalam Tabel 1. Dari Tabel 1 tersebut terlihat bahwa dispersi TiO_2 ke dalam zeolit menyebabkan kenaikan konsentrasi titan total secara signifikan. Dari hasil analisis XRF tidak dapat dibedakan antara titan yang terdispersi pada permukaan eksternal maupun internal zeolit.

Luas permukaan spesifik, volume total pori zeolit dan $\text{TiO}_2/\text{Zeolit}$ ditentukan dengan metode analisis serapan gas. Hasil analisis ditampilkan pada Tabel 2 dan Gambar 3. Dari data tersebut terlihat bahwa pendispersian TiO_2 ke dalam zeolit menyebabkan



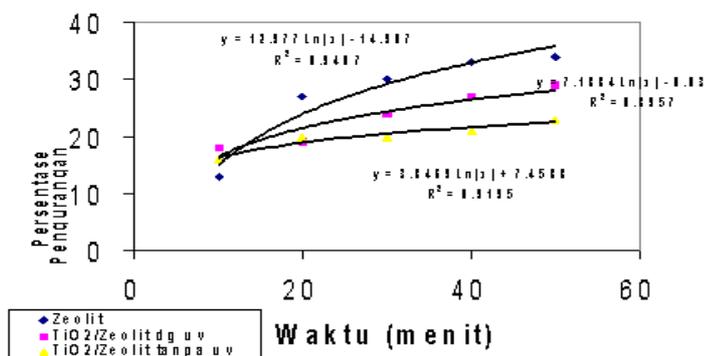
Gambar 3 Distribusi ukuran pori zeolit dan $\text{TiO}_2/\text{zeolit}$

penurunan luas permukaan spesifik dan volume total pori zeolit cukup besar. Ada dua faktor yang menyebabkan penurunan luas permukaan spesifik dan volume total pori, yang pertama disebabkan oleh terjadinya proses *sintering* partikel-partikel titan dioksida pada permukaan eksternal maupun internal zeolit. *Sintering* adalah penggabungan partikel-partikel pada temperatur tinggi. Faktor kedua adalah penutupan pori-pori zeolit oleh partikel-partikel titan dioksida.

Dispersi titan dioksida ke dalam zeolit yang diikuti dengan proses kalsinasi mengakibatkan pergeseran ukuran pori ke wilayah mikropori (Gambar 3), sedangkan zeolit sendiri memiliki pori-pori di wilayah mesopori (100 \AA). Penurunan luas permukaan spesifik, volume pori dan ukuran pori dapat mengakibatkan berkurangnya kemampuan adsorpsi bahan, namun $\text{TiO}_2/\text{zeolit}$ memiliki sifat semikonduktor yang mungkin lebih dominan daripada ke tiga faktor yang telah disebutkan.

Fotodegradasi Congo Red Menggunakan TiO_2 ($\text{TiO}_2/\text{Zeolit}$) Terdispersi Pada Zeolit Sebagai Katalis

Kajian fotodegradasi *Congo Red* dengan menggunakan katalis $\text{TiO}_2/\text{zeolit}$ dilakukan pada suhu kamar. Fotodegradasi *Congo Red* dengan menggunakan TiO_2 -zeolit dilakukan dengan bantuan sinar UV dengan panjang gelombang 350 nm . Agar sinar UV dapat mengenai semua bagian fotokatalis secara merata maka saat proses fotodegradasi berlangsung dilakukan pengadukan. Variasi waktu penyinaran dilakukan untuk mengetahui berapa banyak *Congo Red* yang dapat didegradasi oleh fotokatalis TiO_2 -zeolit dan sinar UV sebagai fungsi waktu. Sebagai pembandingan maka fotodegradasi dan adsorpsi juga dilakukan terhadap *Congo Red* dan zeolit alam dengan penyinaran dan TiO_2 -zeolit tanpa penyinaran (di tempat gelap) dengan perlakuan yang sama. Pengukuran konsentrasi *Congo Red* dilakukan pada panjang gelombang maksimum 491 nm . Selain itu dalam penelitian ini juga dipelajari persentase pengurangan

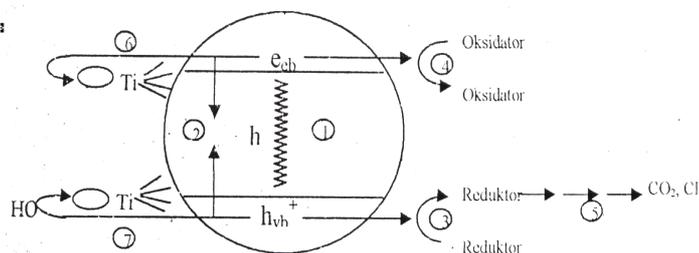


Gambar 4 Grafik persentase pengurangan Congo Red lawan waktu (menit)

Congo Red pada fotodegradasi TiO₂/zeolit dengan radiasi UV, TiO₂/zeolit tanpa radiasi UV dan zeolit alam dengan radiasi UV (Gambar 4).

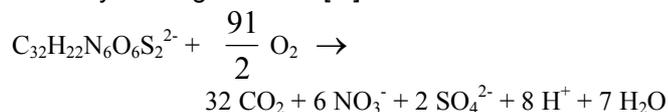
Dari Gambar 4 tersebut terlihat bahwa dalam waktu 60 menit sistem TiO₂/zeolit dan sinar UV mampu mendegradasi dan mengadsorpsi sekitar 40% Congo Red, sedangkan dengan bahan yang sama tanpa sinar UV, hanya berkisar kurang dari 40 % Congo Red yang mampu diadsorpsi dalam waktu yang sama. Untuk zeolit alam, persentase pengurangan Congo Red yang diadsorpsi oleh zeolit dalam waktu 60 menit berkisar 45 %. Pola grafik persentase pengurangan tidak linear seperti pola grafik dua bahan lainnya. Penyebab pola grafik yang tidak beraturan belum dapat dipastikan, karena tidak dilakukan kajian terhadap produk fotodegradasi, namun demikian degradasi fotokatalitik dapat diduga hanya terjadi pada TiO₂/zeolit dengan sinar UV, sedang pada TiO₂/zeolit tanpa UV dan zeolit alam dengan UV tidak terjadi proses tersebut. Hal ini dapat dilihat pada saat proses fotodegradasi berlangsung yang ditandai dengan perubahan warna filtrat, dimana filtrat hasil perlakuan larutan Congo Red dengan zeolit dengan sinar UV dan TiO₂/zeolit tanpa sinar UV tidak terlalu jernih, sedangkan dengan menggunakan sistem TiO₂/zeolit dan sinar UV, filtratnya jauh lebih jernih. Selain itu jika sinar UV tidak mengambil peranan penting dalam degradasi CR, maka kedua grafik TiO₂/Zeolit dengan sinar UV dan TiO₂/Zeolit tanpa sinar UV akan berimpitan, atau setidaknya datanya berdekatan. Kedua fakta itu menunjukkan bahwa degradasi CR terjadi akibat proses fotokatalitik.

Secara teoritik fotodegradasi terjadi karena TiO₂/zeolit mengandung oksida titan yang merupakan suatu bahan semikonduktor dengan struktur elektronik yang khas yaitu memiliki pita valensi terisi dan pita konduksi yang kosong (Gambar 5), Hal ini berakibat ketika TiO₂/zeolit dikenai sinar UV yang bersesuaian atau melebihi energi celah pita dalam oksida titan tersebut, maka elektron akan mengalami eksitasi dari pita valensi ke pita konduksi (menghasilkan e_{cb}⁻) yang menyebabkan adanya kekosongan atau hole (h_{cb}⁺) yang dapat berperan sebagai muatan positif. Selanjutnya hole



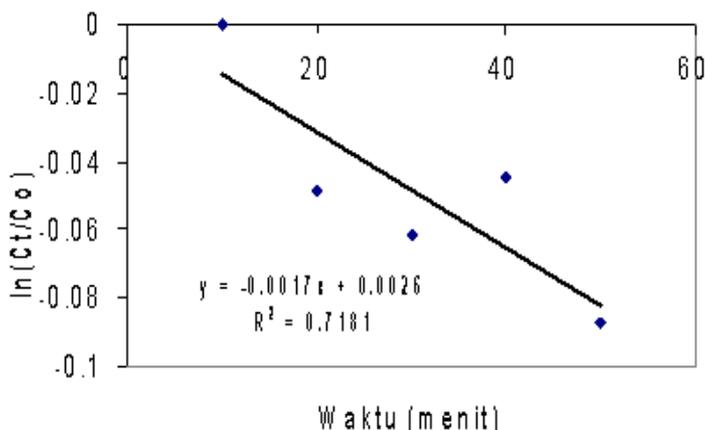
Gambar 5 Mekanisme fotokatalis dari TiO₂ [8].

(h_{cb}⁺) akan bereaksi dengan hidroksida logam yaitu hidroksida titan yang terdapat dalam larutan membentuk radikal hidroksida logam yang merupakan oksidator kuat untuk mengoksidasi Congo Red. Elektron (e_{cb}⁻) pada permukaan semikonduktor dapat terjebak dalam hidroksida logam dan dapat bereaksi dengan penangkap elektron yang ada dalam larutan misalnya H₂O atau O₂ membentuk radikal hidroksil (OH) atau superoksida (O₂⁻) yang akan mengoksidasi Congo Red dalam larutan. Radikal-radikal ini akan terus-menerus terbentuk selama sinar UV masih mengenai TiO₂/zeolit dan akan menyerang Congo Red yang ada pada permukaan katalis sehingga Congo Red mengalami degradasi. Jadi semakin lama penyinaran maka energi sinar UV yang mengenai TiO₂/zeolit akan semakin banyak maka hole (h_{cb}⁺) dan elektron (e_{cb}⁻) yang terbentuk akan semakin banyak sehingga reaksi degradasi Congo Red semakin banyak terjadi. Fotodegradasi Congo Red menggunakan fotokatalis TiO₂/zeolit terjadi melalui proses adsorpsi Congo Red ke permukaan partikel fotokatalis yang secara simultan disertai dengan proses oksidasi fotokatalitik terhadap Congo Red. Mineralisasi total terhadap Congo Red dapat ditulis persamaan reaksinya sebagai berikut [8]:



Untuk mengetahui orde reaksi dan konstanta laju reaksi fotodegradasi Congo Red menggunakan TiO₂/zeolit dan sinar UV, dibuat grafik ln Ct/Co sebagai fungsi waktu penyinaran UV, di mana Ct merupakan konsentrasi Congo Red setelah waktu tertentu (menit) sedang Co adalah konsentrasi Congo Red (awal) sebelum degradasi yaitu (10⁻⁴), grafik ln Ct/Co disajikan pada Gambar 6.

Dari grafik yang disajikan pada Gambar 6, konstanta laju reaksi (k) untuk reaksi yang dikatalisis oleh TiO₂/zeolit dan sinar UV dapat ditentukan melalui perhitungan slope grafik tersebut yaitu sebesar



Gambar 6 Grafik $\ln(C_t/C_0)$ lawan waktu (menit) pada fotodegradasi Congo Red

$k = 0.0017 \text{ menit}^{-1}$. Hasil kajian kinetika fotodegradasi CR dengan menggunakan sistem $\text{TiO}_2/\text{Zeolit}$ dan sinar UV ini sebenarnya kurang memuaskan karena nilai R^2 yang didapat cukup rendah. Hasil yang kurang memuaskan ini mungkin disebabkan oleh beberapa faktor seperti luas permukaan spesifik serta volume total pori $\text{TiO}_2/\text{zeolit}$ yang lebih rendah daripada zeolit tak termodifikasi selain itu zat warna CR yang didegradasi oleh sistem fotokatalis ini merupakan bagian anion dari senyawa CR, sehingga tidak dapat berinteraksi secara optimum dengan permukaan zeolit yang bermuatan negatif.

KESIMPULAN

1. Pendispersian serbuk kristal TiO_2 sebagai bahan fotokatalis ke dalam zeolit telah berhasil dilakukan yang ditunjukkan dengan perubahan-perubahan sifat-sifat fisikokimia seperti luas permukaan spesifik, volume total pori, konsentrasi titan serta pemunculan refleksi titan dioksida dalam difraktogram $\text{TiO}_2/\text{zeolit}$.
2. Diperlukan waktu satu jam untuk mendegradasi kira-kira 40% Congo Red secara fotokatalitik oleh sistem $\text{TiO}_2/\text{zeolit}$ dan sinar UV.
3. Fotodegradasi Congo Red dengan menggunakan katalis $\text{TiO}_2/\text{zeolit}$ dan sinar UV merupakan reaksi fotodegradasi orde satu dengan konstanta laju reaksi sebesar $(k) = 0.0017 \text{ menit}^{-1}$.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini dibiayai oleh Proyek Riset Unggulan Terpadu XIII dengan Nomor Kontrak :08/Perj/Dep III/RUT/PPKI/III/2005 Tanggal 1 Februari 2005.

DAFTAR PUSTAKA

1. Hamdan, H., 1992, *Introduction to Zeolites, Synthesis, Characterization and Modification*, Universiti Teknologi Malaysia, Kuala Lumpur.
2. Corrent, S., Cosa, G., Scaiano, J.C., Galletero, M.S., Alvaro, M., Garcia, H., 1999, *Chem. Mater.*, 13, 715-722.
3. Gunlazuardi, J., 2000, Fotelektrokatalisis untuk Detoksifikasi Air, *Prosiding, Seminar Nasional Elektrokimia*, 1-21.
4. Takeda, N., Torimoto, T., Yonegama, H., 1999, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 72, 1615-1621.
5. Hofmann, M.R., Seot, C.W., and Bahnemann, D.W., 1995, *Chem. Rev.*, 95., 69-96
6. Lachheb, H., Puzenat, E., Houas, A., Khisbi, M., Elaloui, E., Guillard, C., and Hermann, J.M., 2002, *Appl. Catal. B. Environ.*, 39, 75-90 Ekimov, A.I., Efros, A.I.L. dan Anuchenko, A.A., 1985, *Solid State*, 5611, 921-1524.
7. Rao, K.V.S., Srivinas, B., Prasad, A.R., and Subrahmanyam, M., 2000, *Chem. Commun.*, 1553-1534
8. Nogueira, R.F.P., and Jardim, W.F., 1993, *J. Chem. Ed.*, 79, 10, 861-862
9. Fox, M.A., and Dulay, M.T., 1993, *Chem. Rev.*, 93, 341-357.
10. Gunlazuardi, J., 2001, *Fotokatalisis Pada Permukaan TiO_2 : Aspek Fundamental dan Aplikasinya*, Seminar Nasional Kimia Fisika II, Jakarta, 14-15 Juni.
11. Purnaningrum, Y., 2004, *Preparasi $\text{TiO}_2/\text{Zeolit}$ dan Aplikasinya untuk Degradasi Fenol*, Skripsi FMIPA Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
12. Ekimov, A.I., Efros, A.I.L. dan Anuchenko, A.A., 1985, *Solid State Comm.* 5611, 921-1524