

Struktur dan sifat-sifat listrik bahan semikonduktor $\text{Cu}(\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ masif hasil preparasi dengan metode Bridgman.

Ariswan¹, Hari Sutrisno dan Suharto²

¹). Dosen Jurdik. Fisika FMIPA Universitas Negeri Yogyakarta

²). Dosen Jurdik. Kimia FMIPA Universitas Negeri Yogyakarta

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui struktur, sifat-sifat listrik bahan semikonduktor sel surya $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ hasil penumbuhan kristal dengan teknik Bridgman. Selanjutnya dilakukan karakterisasi meliputi struktur kristal menggunakan Difraksi Sinar X dan Komposisi kimia bahan dengan *Energy Dispersive Spectroscopy*.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa senyawa $\text{Cu}(\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ terkristalisasi dalam struktur Tetragonal Pusat Badan (I) dengan parameter kisi sebagai fungsi komposisi x atom galium pada $\text{Cu}(\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ diberikan oleh persamaan :

$$a = 5.78 - 0.187 x \text{ dan } c = 11,62 - 0.53 x.$$

Kata Kunci : Semikonduktor, Kalkopirit dan Sel Surya

In this work we present the technique of Bridgman permitting to get the photovoltaic materials of the type $\text{Cu}(\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$. The characterization that has been carried out is X-ray Diffraction and Energy Dispersive Spectroscopy.

We got the results of this preparation is a good qualities. The results showed that phase of tetragonal I and has an unit cell parameters a and c are a function of gallium composition of x by:

$$a = 5.78 - 0.187 x \text{ dan } c = 11,62 - 0.53 x.$$

Keywords: semiconductors, Chalcopyrit and solar cells.

PENDAHULUAN

Sejak ditemukan gejala konversi energi matahari menjadi energi listrik dengan menggunakan piranti sel surya, maka energi matahari diharapkan menjadi sumber energi alternatif pada masa yang akan datang, terutama bagi daerah- daerah tropis seperti Indonesia. Piranti sel surya tersebut bisa dalam bentuk hubungan hetero dari bahan semikonduktor lapisan tipis kristal banyak (*polycrystalin*) berbasis $\text{Cu}(\text{Ga},\text{In})(\text{Se},\text{S})_2$ tipe P dan $\text{Cu}(\text{Ga},\text{In})_3(\text{Se},\text{S})_5$ tipe N. Hal ini jelas sangat memungkinkan bahwa bahan-bahan tersebut di atas merupakan alternatif pilihan bagi realisasi piranti sel surya selain Silikon.

Preparasi bahan dilakukan dengan teknik Bridgman. Penentuan alur pemanasan berupa alur kenaikan/ penurunan suhu ditentukan dengan berdasarkan diagram fasa dari bahan tersebut (Fearhelly,). Teknik ini telah terbukti menghasilkan bahan paduan sesuai dengan komposisi yang diharapkan. Tentu saja bahan dasar yang digunakan adalah bahan dengan kemurnian tinggi (99,9999 %).

Selanjutnya preparasi bahan pada penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh komposisi atom galium pada semikonduktor sel surya $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ terhadap struktur kristal (parameter kisi kristal). Untuk itu perlu dihitung parameter kisi masing-masing paduan yang telah diketahui komposisi kimianya. Komposisi kimia bahan dapat dilakukan dengan menggunakan *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS). Hasil penelitian ini akan mendasari penelitian berikutnya berupa preparasi lapisan tipis dan aplikasinya dalam realisasi sel surya berbasis $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$.

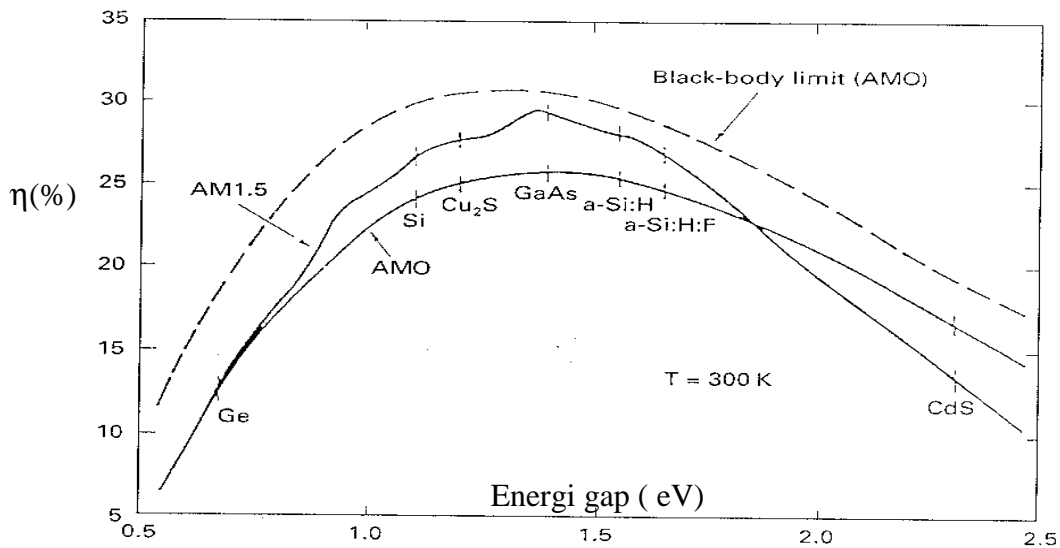
TINJAUAN PUSTAKA

Seperti telah disebutkan, bahwa penelitian ini bertujuan menentukan variasi parameter kisi dari kristal dan energi gap bahan semikonduktor sel surya $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$. Hal ini sangat penting dilakukan, oleh karena kualitas persambungan (jonction) sel surya ditentukan oleh kesesuaian parameter kisi bahan, yaitu $\frac{\Delta a}{a} \approx 0.01$ (G. Hanna, 2001),

sedangkan efisiensi konversi energi surya salah satunya tergantung pada energi gap (A. Goetzberger, 2000). A. Goetzberger telah menemukan hubungan antara efisiensi konversi energi matahari sebagai fungsi dari energi gap bahan seperti ditunjukkan pada gambar 1. Selain itu telah diketahui bahwa konstanta kisi dan energi gap tersebut ditentukan oleh komposisi atom gallium pada $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ (D. Liao, 2002). Energi gap bahan $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ sebagai fungsi dari fraksi gallium (x) dinyatakan oleh persamaan : (Chakrabarti et.al.)

$$E_g(x)[\text{eV}] = 1.011 + 0.411 x + 0.505 x^2$$

Hasil tersebut menunjukkan bahwa energi gap merupakan fungsi kuadrat dari komposisi gallium x untuk senyawa $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$. Oleh karena itu kiranya dapat ditentukan komposisi x gallium sehingga memberikan efisiensi konversi energi surya maksimum. (Contreras, 1999) menemukan komposisi gallium yang diperkenankan, yakni x sekitar 28 % agar mampu memberikan bahan sel surya berbasis $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ dengan efisiensi optimal sebesar 18.8 % .



Gambar 1. Efisiensi konversi energi surya sebagai fungsi dari energi gap

(A. Goetzberger, 2000)

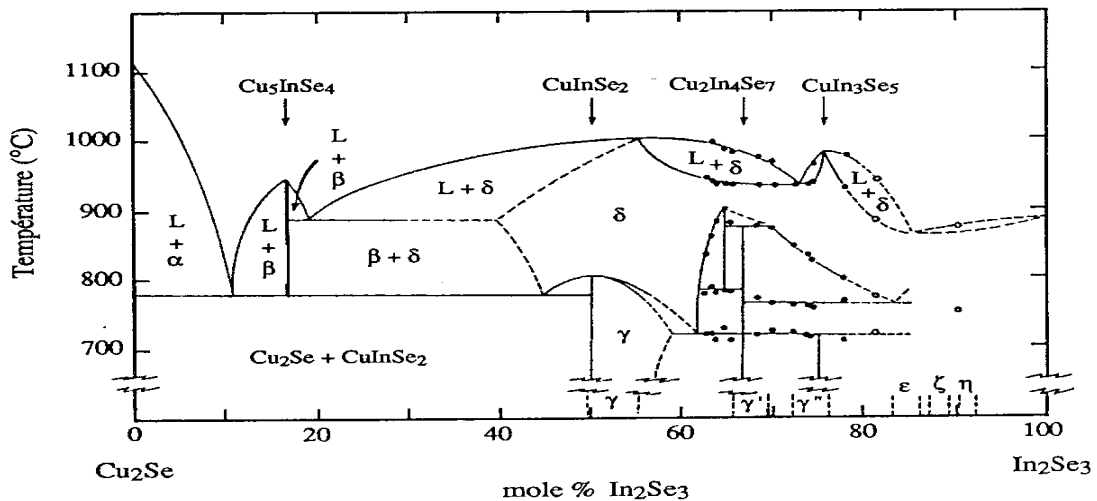
Penentuan Struktur Kristal

Prinsip dasar penentuan struktur kristal hasil preparasi bahan adalah dengan teknik difraksi sinar x, dimana berlaku Hukum Bragg :

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (1)$$

dengan d adalah jarak antar bidang atom-atom dalam kristal (bidang dengan indeks Miller tertentu), θ adalah sudut difraksi dan λ adalah panjang gelombang sinar X yang dipergunakan. Bila diambil bidang-bidang dengan Indeks Miller berbeda, maka dengan teknik analisa Cohen, dapat ditentukan parameter kisi hasil preparasi.

Penelitian awal yang telah dilakukan adalah preparasi senyawa semikonduktor CuInSe_2 dan CuGaSe_2 masif (*alloy*). Hasil preparasi menunjukkan bahwa bahan tersebut terkristalisasi dalam struktur Kalkopirit (tetragonal) dengan intensitas difraksi maksimum pada arah $\{112\}$. Sedangkan alur suhu dalam pemanasan selama preparasi masif didasarkan pada diagram fase seperti tampak pada gambar 2 (Fearheily, 1986).

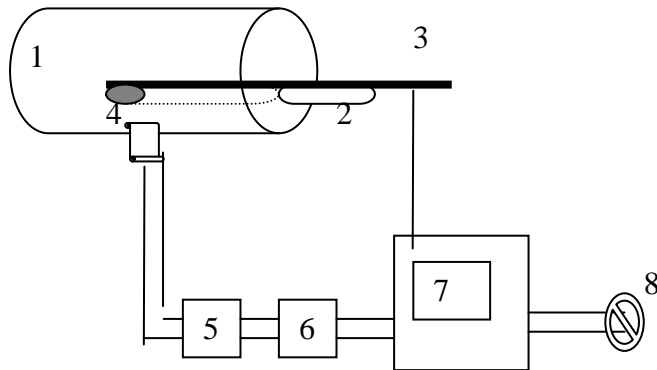


Gambar 2. Diagram fase sistem $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$ menurut Fearheily.

METODE PENELITIAN

Bahan yang diperlukan untuk preparasi masif adalah tembaga (Cu), Indium (In), Galium (Ga) dan Selen (Se) yang masing-masing memiliki derajat kemurnian 99.9 %. Preparasi masif dengan menggunakan metode Bridgman dilakukan di laboratorium Fisika

Material FMIPA Universitas Negeri Yogyakarta dengan skema preparasi seperti tampak pada gambar 3 berikut:



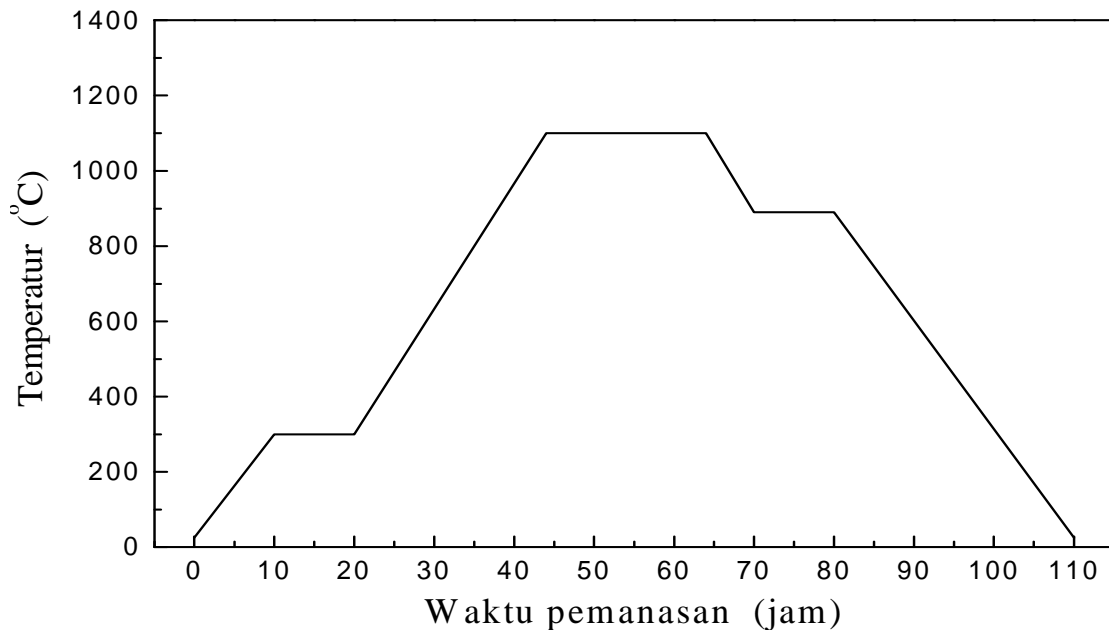
Gambar 3: Skema preparasi massif : 1: furnace; 2: Tabung quartz; 3: Termokopel; 4: Bahan Cu, In, Ga, dan Se dengan kemurnian 99.9 %; 5: Amperemeter; 6: Autotransformator; 7: Regulator terprogram dan 8: Sumber arus

Untuk preparasi $\text{Cu}(\text{In}_a, \text{Ga}_b)\text{Se}_2$, mula-mula ditimbang tembaga (Cu) yang telah dielektrolisis menggunakan larutan HPO_4 (80 %) misalnya p gram. Selanjutnya dapat

dihitung massa Indium (In) sebesar $\left(\frac{p}{63.546} \cdot x \cdot 114,79 \cdot x a \right)$ gram, galium (Ga) sebesar

$\left(\frac{p}{63.546} \cdot x \cdot 69,72 \cdot x b \right)$ gram dan selen (Se) sebesar $\left(\frac{p}{63.546} \cdot x \cdot 2 \cdot x 78,96 \right)$ gram.

Keempat bahan tersebut dimasukkan dalam tabung quartz yang memiliki diameter dalam dan luar berturut-turut 12 mm 16 mm. Tabung tersebut dicuci dengan campuran larutan HF, HNO_3 dan H_2O dengan perbandingan 2:3:5. dan dikeringkan dalam ruang pemanas bersuhu 80°C selama 8 jam. Tabung bersama bahan-bahan di atas ditempatkan pada vakum berorde 10^{-5} Torr dan dilas pada salah satu ujungnya. Tabung quartz yang telah dilas tersebut kemudian ditempatkan pada furnace (gambar 3) yang temperaturnya dapat di atur sesuai kebutuhan , misalnya seperti tampak pada gambar 4 berikut ini:



Gambar 4. Proses pemanasan selama preparasi $\text{Cu}(\text{In}_{1-x},\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ masif

Selanjutnya karakterisasi sampel hasil preparasi meliputi:

- Difraksi sinar X, untuk menentukan struktur dan parameter kisi. Penentuan parameter kisi dihitung dengan metode analitis, sehingga dihasilkan hasil perhitungan yang akurat. Prinsip metode analitis tersebut adalah perhitungan konstanta kisi dilakukan dengan melibatkan seluruh bidang (hkl) dari hasil difraksi sinar X, sehingga hasil perhitungan tersebut melibatkan seluruh puncak - puncak difraksi.
- Mikroskop elektron dan *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS=EDAX) untuk mengetahui morfologi permukaan dan komposisi kimia. Hasil karakterisasi ini dan interpretasi hasil difraksi sinar X memungkinkan peneliti untuk memastikan komposisi hasil preparasi sesuai dengan yang direncanakan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil analisa EDAX

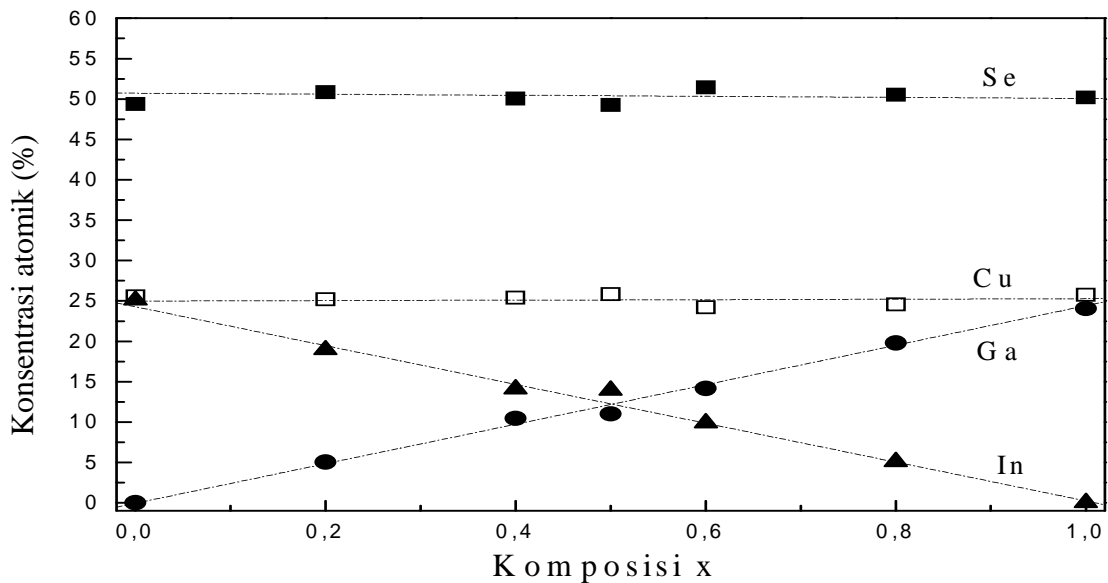
Elemen-elemen yang digunakan Cu, In, Ga dan Se setelah ditimbang dengan perbandingan yang sesuai dengan formulasi yang telah dituliskan sebelumnya, kemudian

dimasukkan dalam tabung kuarsa dengan diameter dalam 12 mm dan diameter luar 16 mm. Tabung berisi elemen-elemen tersebut dilas pada tekanan 10^{-6} Torr, lalu ditempatkan pada *furnace* terprogram dengan alur suhu seperti pada gambar 4 di atas. Bahan yang dapat dipreparasi dalam seri $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$, dengan hasil preparasi riilnya ditunjukkan pada tabel 1.

No	Besarnya x (Ga)	Cu (%)	In (%)	Ga (%)	Se (%)	Formulasi bahan hasil preparasi
1	0	25,759	24,062	0	50,179	$\text{CuIn}_{0,93}\text{Se}_{1,95}$
2	0,2	24,575	19,791	5,095	50,54	$\text{CuIn}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}\text{Se}_2$
3	0.4	24,215	14,174	9,879	51,432	$\text{CuIn}_{0,59}\text{Ge}_{0,41}\text{Se}_{2,1}$
4	0.5	25,826	11,006	13,922	49,246	$\text{CuIn}_{0,43}\text{Ge}_{0,54}\text{Se}_{1,91}$
5	0.6	25,402	10,467	14,07	50,062	$\text{CuIn}_{0,41}\text{Ge}_{0,55}\text{Se}_{1,97}$
6	0.8	25,02	5,043	18,932	50,823	$\text{CuIn}_{0,2}\text{Ge}_{0,75}\text{Se}_{2,01}$
7	1.0	25,553	0	25,088	49,359	$\text{CuGa}_{0,98}\text{Se}_{1,93}$

Tabel 1. Hasil preparasi riil senyawa $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ berdasarkan pengukuran EDAX.

Hasil analisa EDAX menunjukkan bahwa hasil preparasi bahan dengan teknik Bridgman mendekati hasil yang diharapkan. Presentase masing-masing elemen pada hasil preparasi seperti tampak pada gambar 5 berikut ini.



Gambar 5. Komposisi hasil preparasi seri $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ hasil pengamatan EDAX

■ Se, □ Cu, ▲ In et ● Ga.

Interpretasi hasil terhadap sifat Molekularitas (*Molecularity*) dan Stoekimetri (*Stoichiometry*) bahan.

Sebuah senyawa semikonduktor quarterner tipe $Cu_aM_bSe_c$ dapat dinyatakan sebuah parameter molekularitas dan stoekimetri berturut-turut dinyatakan (Groenink dan Janse, 1978)

$$\Delta m = \frac{a}{b} - 1 \text{ et } \Delta s = c - \frac{a}{2} - \frac{3b}{2} \quad (3)$$

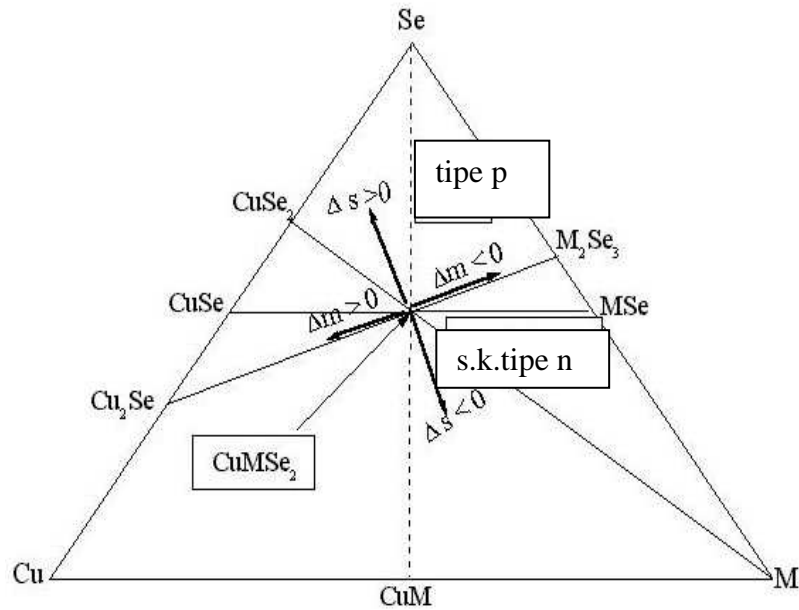
a, b, c adalah konsentrasi atom dalam senyawa (dalam persen).

Dengan perhitungan yang telah dilakukan (Ariswan...) dapat ditentukan besarnya penyimpangan molekularitas dan stoekimetri (Δm) dan (Δs) seperti dalam tabel berikut:

Senyawa	Formulasi	Molekularitas (Δm)		Stoekimetri (Δs)	
		kelebihan selen (Se)	kelebihan Cu	kelebihan selen (Se)	kelebihan Cu
CuInSe ₂	$Cu_aIn_bSe_c$	$\frac{a}{b} - 1$	$\frac{2c-3b}{b+d} - 1$	$\frac{2c}{a+3b} - 1$	$1 - \frac{a+3b}{2c}$
CuGaSe ₂	$Cu_aGa_dSe_c$	$\frac{a}{d} - 1$	$\frac{2c-3d}{b} - 1$	$\frac{2c}{a+3d} - 1$	$1 - \frac{a+3d}{2c}$
Cu(In,Ga)Se ₂	$Cu_a(In_b,Ga_d)Se_c$	$\frac{a}{b+d} - 1$	$\frac{2c-3(b+d)}{b+d} - 1$	$\frac{2c}{a+3(b+d)} - 1$	$1 - \frac{a+3(b+d)}{2c}$

Tabel 2 . Formulasi perhitungan besarnya penyimpangan molekularitas dan stoekimetri untuk senyawa Cu(In,Ga) Se₂

Sifat konduktivitas senyawa Cu(In,Ga)Se_2 kaitannya dengan penyimpangan molekularitas dan stoekimetri untuk senyawa Cu(In,Ga)Se_2 dapat dirangkum dalam gambar 6 .



Gambar 6. Tipe Semikonduktor CuMSe_2 (M adalah In atau Ga). dalam penyimpangan molekularitas dan stoekimetri

Dari tabel komposisi kimia (tabel 1) dapat dihitung penyimpangan molekularitas dan stoekimetri, hasilnya seperti tampak pada tabel 3 berikut ini.

harga x	Molecularity (Δm)	Stoichiometry (Δs)	Tipe konduktivitas teoritis	Tipe konduktivitas terdeteksi
0.0	-0.06	-0.01	n	n
0.2	-0.01	0.02	p	p
0.4	-0.01	0.02	p	p
0.5	0.03	-0.02	p	p
0.6	0.04	0.01	p	p
0.8	0.05	0.05	p	p
1.0	0.02	-0.02	p	p

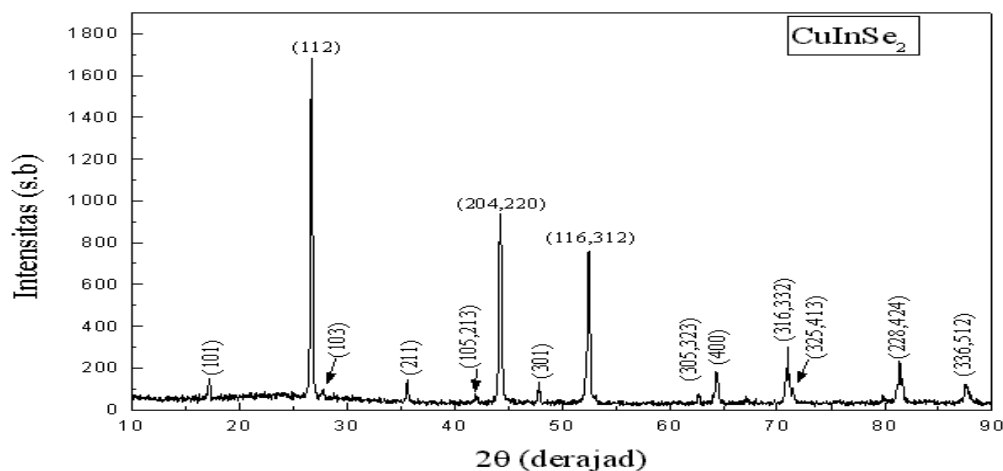
Tabel 3 . Penyimpangan molekularitas dan stoekimetri serta type konduktivitas dari hasil preparasi sampel $\text{Cu(In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{)Se}_2$ dengan x (0.0 ;0.2 ;0.4 ;0.5 ;0.6 ;0.8 et 1.0).

Nilai molekularitas Δm dikaitkan dengan kandungan logam dalam senyawa yang bersangkutan. Jika Δm positif menunjukkan bahwa senyawa mengandung banyak logam (Cu) dan sebaliknya. Untuk hasil yang ideal tentu saja kedua kuantitas tersebut adalah nol. Hasil senyawa dalam penelitian ini menunjukkan bahwa $1\% \leq |\Delta m| \leq 6\%$, artinya dekat pada stoekimetri sempurna.

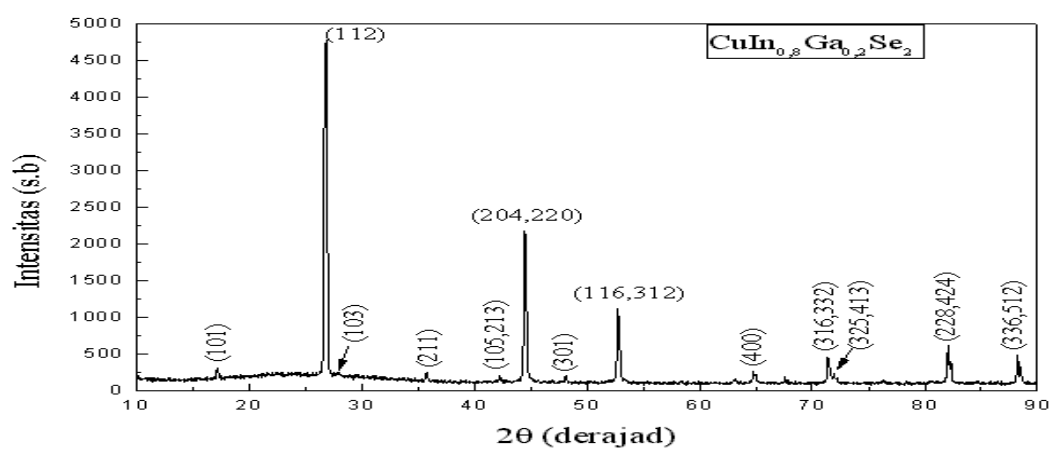
Untuk CuInSe_2 tipe konduktivitasnya dapat p atau n tergantung pada nilai Δm dan Δs . Untuk sebuah nilai Δm dan Δs positif menghasilkan semikonduktor tipe p, sedangkan untuk Δm dan Δs negatif memberikan semikonduktor tipe n. Sedangkan untuk sebagian besar sampel seri $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ ($x \neq 0$), tipe konduktivitas adalah p.

KARAKTERISASI DENGAN DIFRAKSI SINAR X

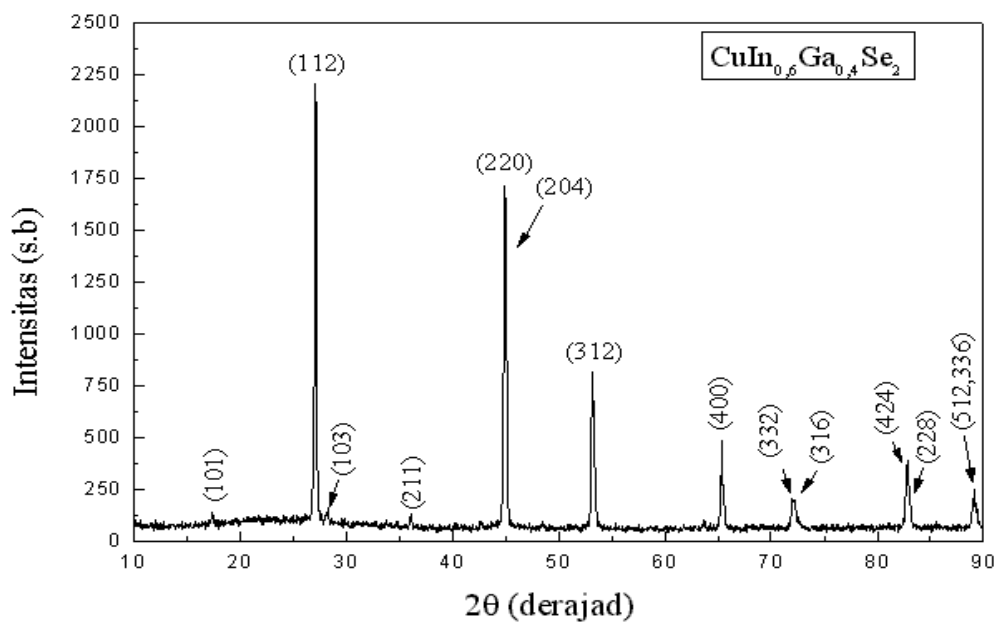
Penentuan struktur kristal dari sampel yang telah dipreparasi menggunakan teknik difraksi sinar X. Hasil spektrum difraksi sinar X beberapa sampel hasil preparasi dengan teknik Bridgman tersebut seperti tampak pada gambar 7 berikut ini.



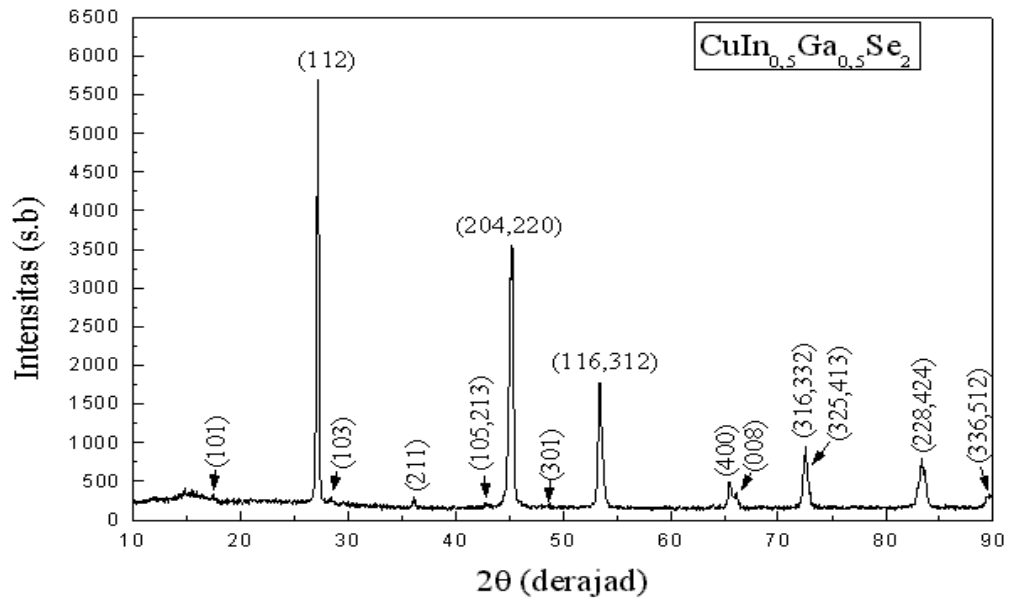
Gambar 7.a : Hasil spektrum XRD CuInSe_2



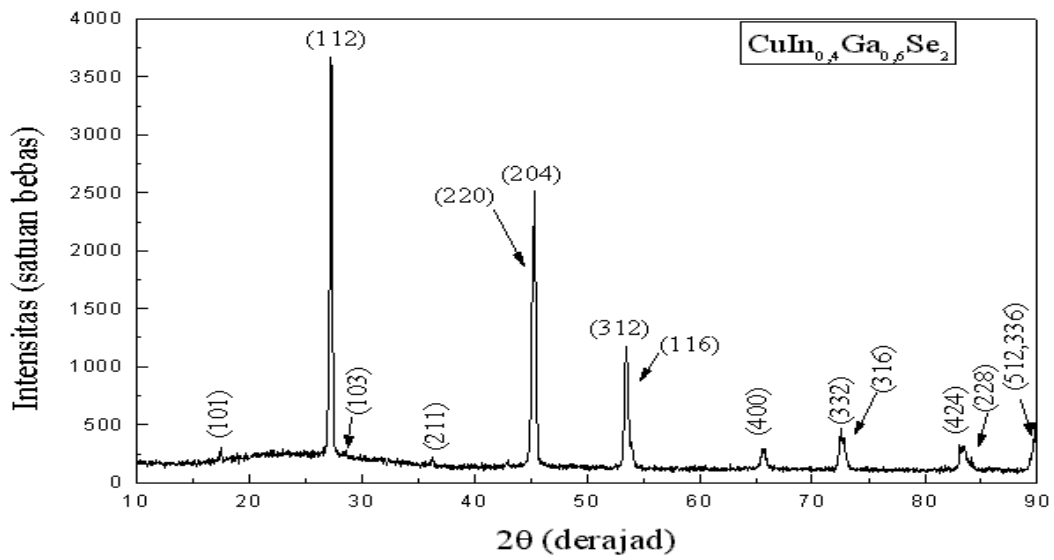
Gambar 7.b. Hasil spektrum XRD $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$



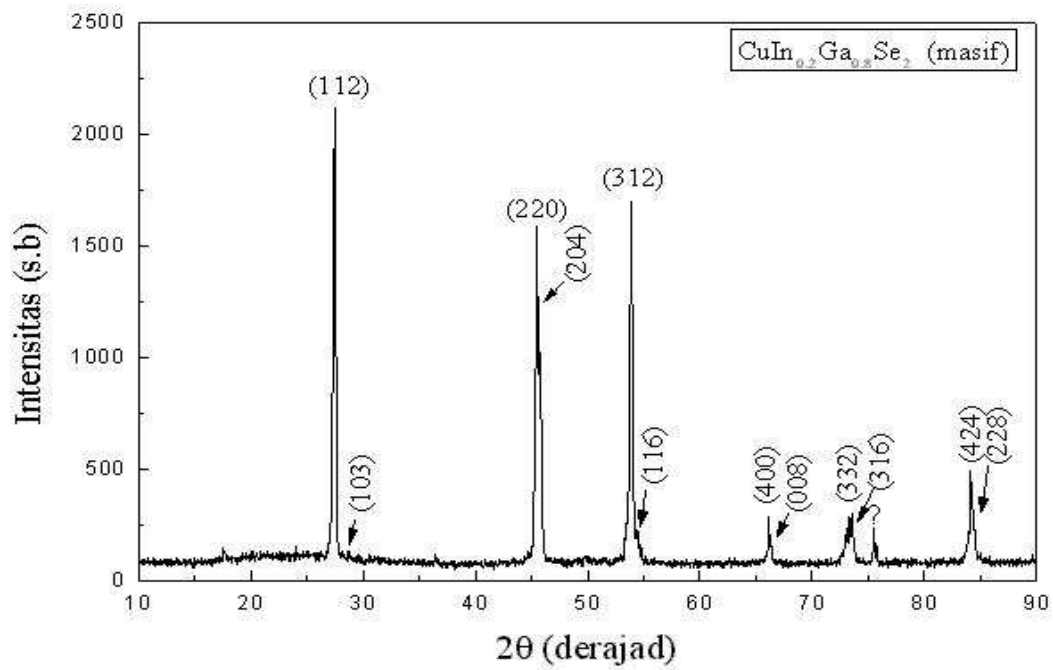
Gambar 7.c. Hasil spektrum XRD $\text{CuIn}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Se}_2$



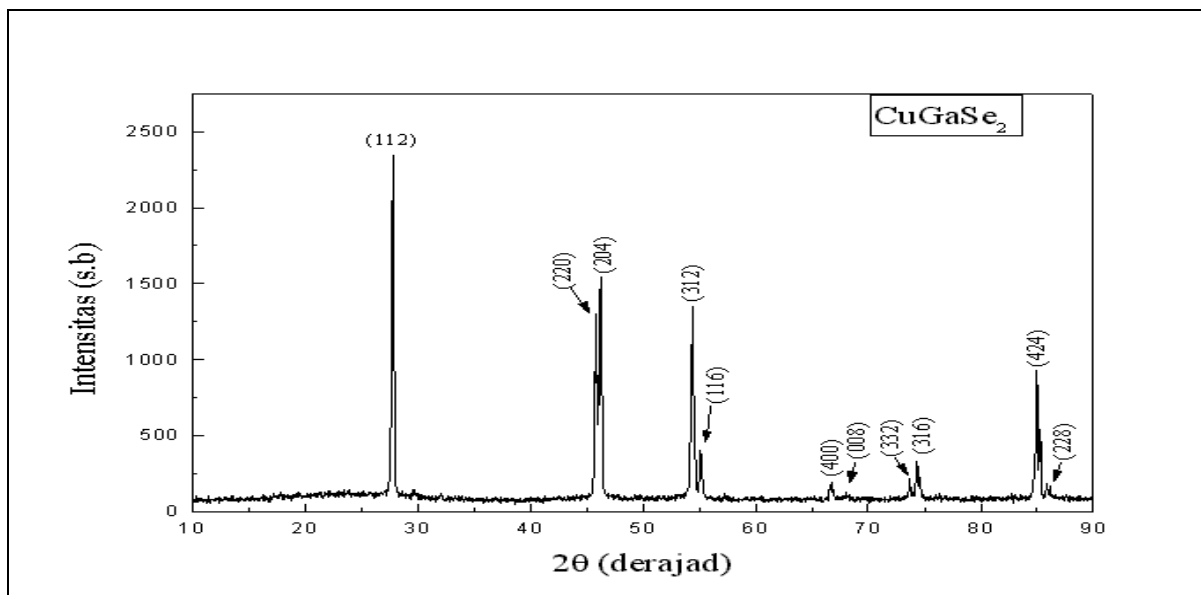
Gambar 7.d. Hasil spektrum XRD $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$



Gambar 7.e. Hasil spektrum XRD $\text{CuIn}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{Se}_2$

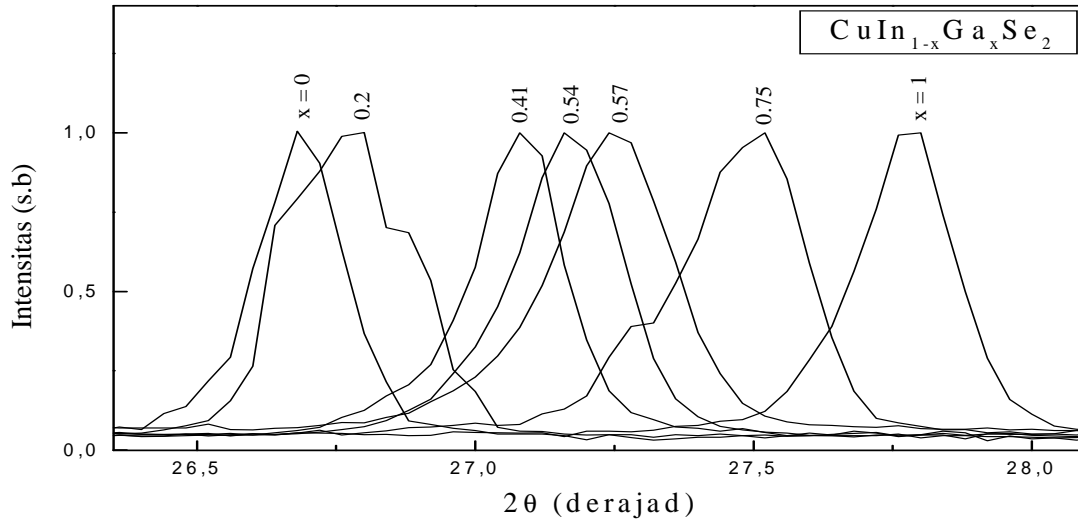


Gambar 7.f. Hasil spektrum XRD $\text{CuIn}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Se}_2$



Gambar 7.g. Hasil spektrum XRD CuGaSe_2

Berdasarkan hasil spektrum pada gambar 7.a-g tersebut di atas, dapat ditunjukkan pada Gambar 8 berikut, tentang perubahan posisi 2θ puncak {112} sebagai fungsi dari komposisi galium x



Gambar 8. Posisi puncak bidang indeks Miller {112} bahan $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ sebagai fungsi dari 2θ .

Selanjutnya dari data spektrum sinar X tersebut diatas dapat dihitung parameter kisi hasilnya seperti pada tabel 4 berikut ini.

$\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$	a (Å)	c (Å)	c/a	Vol. (Å ³)
$x = 0$	5,7806	11,5970	2.006	387,5
$x = 0,2$	5,7579	11,5131	2.00	381,3
$x = 0,4$	5,7073	11,3824	2,00	370,8
$x = 0,5$	5,6857	11,3732	2.00	367,7
$x = 0.6$	5,6510	11,3431	2.00	362,2
$x = 0,8$	5,6381	11,2787	2.00	358,2
$x = 1$	5,6000	11,0077	1,96	345,2

Tabel 4. Nilai parameter kisi a , c dan c/a dari bahan $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$.

Nilai $\Delta(c/a) = 2 - c/a$ menunjukkan distorsi positif untuk sampel dengan $x=1$, namun pada $0.2 < x < 0.8$ kristal memiliki struktur sphalerit ditandai dengan $c = 2a$. Sedangkan untuk $x = 1$ memiliki distorsi negative. Dengan nilai pada tabel 6 di atas tampak bahwa keberadaan atom galium pada sistem $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ menentukan parameter kisi baik a maupun c . Kedua parameter kisi semakin berkurang dengan naiknya fraksi galium x , begitu pula pada pengurangan volume sel satuan dari kristal. Variasi nilai parameter kisi sebagai fungsi dari komposisi x atom galium diberikan oleh persamaan :

$$c = 11.62 - 0.53x \quad \text{dan} \quad a = 5.78 - 0.187x$$

SIMPULAN

Setelah melakukan penelitian tentang preparasi bahan $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ disimpulkan sebagai berikut:

1. Hasil preparasi bahan semikonduktor menggunakan teknik Bridgman mampu memberikan bahan yang diinginkan dengan komposisi kimia yang mendekati ideal.
2. Tipe konduktivitas bahan CuInSe_2 ditentukan oleh berapa nilai dari molekularitas Δm dan stoikiometri Δs . Bila kedua kuantitas tersebut bernilai positif, maka akan memberikan semikonduktor dengan tipe konduktivitas p, sedangkan sebaliknya bila keduanya negatif semikonduktor akan memiliki tipe konduktivitas n.
3. Bahan kristal semikonduktor $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ memiliki struktur Tetragonal Pusat Badan (I) dengan parameter kisi sebagai fungsi komposisi galium x diberikan oleh persamaan $c = 11.62 - 0.53x$ dan $a = 5.78 - 0.187x$. Hasil ini memungkinkan untuk melakukan preparasi bahan $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ dengan parameter kisi dikontrol oleh prosentasi atom galium pada senyawa tersebut.

Daftar Pustaka.

- A. Goetzberger, C. Hebling, *Solar Energy Materials and solar cells*, 62 (2000) p.1
- A. Gronenik and P.H. Janse, *Z. Phys.Chem.* 110 (1978)17
- D. Liao and A. Rockett, *Journal of Applied Physics*, 91 (2002) p. 1978
- D. S. Albin, J.R. Tuttle, G. D. Mooney, J.J. Carapella, A. Duda, A. Mason and R. Noufi, *Proc 21 st IEEE photovoltaic Specialists conf.* Orlando F.A (1990)p.562
- Fearheiley, M. L., *Solar Cells* 16 (1986)p.91
- G. Hanna, A. Jasenek, U. Rau, H. W. Schock, *Thin Solid Films* 387 (2001) p.71
- G.Orsal, F. Mailly, N. Romain, M.C. Artaud, S. Duchemin. Study of polycrystalline thin films deposited by MOCVD onto ZnO substrates. *Thin solid film* 361-262 :135-139 (2000).
- H. Sakata and H. Ogawa, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 63 (2000) 256
- J. Kessler, Thèse de l'Université Paris VII (1988)
- M. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, *Prog. Photov.* 7 (1999) p.311
- M. Zoud Sardi, Thèse de l'Université Paris VI (1989)
- R. Chakrabarti, B. Maiti, S. Chaudhuri and A. K. Pal, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 43 (1996)p.237
- Turcu M, Kotschan I. M. , Rau U, *Journal off Applied Physics*, 91 (3) (2002) p. 1391