

AZTS DENGAN METODE SOL-GEL SEBAGAI LAPISAN BUFFER BEBAS CADMIUM PADA
SEL SURYA CZTS
AZTS Using Sol-Gel Method as Layer of Cadmium-Free Buffer in CZTS Solar Cells

Sukriyah Buwarda

Universitas Fajar Makassar
Jl. Prof. Dr. Abdurrahman Basalamah No.101, Karampuang, Panakkukang, Makassar, 90231
E-mail: sukriyah.warda@gmail.com

ABSTRAK

Penelitian ini memberikan rekomendasi untuk melakukan sintesis material lapisan penyusun struktur sel surya yakni pada lapisan *absorber* dan lapisan *buffer* yang memiliki peran besar terhadap pencapaian efisiensi suatu sel surya. Pada lapisan *absorber* digunakan material CZTS (CuZnSnS_4) sebagai generasi baru dari material CIGS (Cu(In,Ga)S) yang saat ini sedang menjadi topik penelitian di seluruh dunia karena keberadaan materialnya yang berlimpah di alam dan biaya *manufacturing*-nya yang relatif lebih murah. Bahan ini digunakan sebagai pengganti material CIGS yang walaupun efisiensinya telah mencapai 22.6%, namun material tersebut sangat langka dan harganya relatif mahal. Beberapa aspek yang berpengaruh pada efisiensi sel surya antara lain *thickness*, target material, *stacking order* dan *barrier layer*. Demikian pula pada lapisan *buffer* digunakan material lain pengganti Cd-S karena berdasarkan hasil penelitian bahwa material Cd-S mengandung kandungan logam berbahaya bagi kesehatan makhluk hidup dan lingkungan. Kombinasi yang dilakukan untuk memperoleh lapisan *buffer* yang optimum antara lain *thickness*, proses *annealing*, dan pengaturan temperatur. Metode yang digunakan adalah sol-gel method pada setiap layer. Kombinasi beberapa metode yang direkomendasikan dapat memperoleh sel surya yang memiliki lapisan *absorber* CZTS (CuZnSnS_4) yang *low cost manufacturing* dan lapisan *buffer* yang bebas *Cadmium Sulfida* (Cd-S)

Kata Kunci: sel surya, lapisan *absorber*, lapisan *buffer*, *sol-gel method*

ABSTRACT

This study provides a recommendation to synthesize the material of the solar cell structure in the absorber layer and buffer layer which has a large role to play in achieving the efficiency of a solar cell. In the absorber layer, CZTS (CuZnSnS_4) material is used as a new generation of CIGS (Cu (In, Ga) S) material which is currently being a research topic throughout the world because of its abundant natural presence and relatively cheaper manufacturing costs. . This material is used as a substitute for CIGS material, although its efficiency has reached 22.6%, but the material is very rare and the price is relatively expensive. Some aspects that affect the efficiency of solar cells include thickness, target material, stacking order and barrier layer. Likewise, in the buffer layer other materials are used to replace Cd-S because it is based on the results of research that the Cd-S material contains a metal content harmful to the health of living things and the environment. The combination done to obtain the optimum buffer layer includes thickness, annealing process, and temperature regulation. The method used is the sol-gel method in each layer. The combination of a number of recommended methods can obtain solar cells that have CZTS (CuZnSnS_4) absorber layers that are low cost manufacturing and Cadmium Sulfide (Cd-S) free buffer layers.

Keywords: solar cell, absorber layer, buffer layer, sol-gel method

I. PENDAHULUAN

Pemanasan global merupakan isu dunia yang sangat membutuhkan perhatian khusus. Pemanasan global adalah kondisi dimana suhu permukaan bumi semakin meningkat salah satunya disebabkan karena pemakaian listrik yang boros dan sebagian besar masih menggunakan sumber energi fosil sebagai bahan bakar. Semakin tinggi konsumsi daya listrik, semakin tinggi pula emisi karbon yang dihasilkan dari pembangkit listrik karena sebagian besar (60%) bahan bakarnya menggunakan bahan bakar fosil, pembakaran bahan bakar fosil tersebut adalah pemicu utama terjadinya *global warming* (Omar Ellaban, 2014).

Maka saat ini telah banyak alternatif yang dikembangkan untuk mengatasi *global warming* diantaranya dari segi penggunaan bahan bakar fosil sebagai sumber energi listrik, diantaranya yang paling populer adalah penggunaan panel surya dengan memanfaatkan efek *photovoltaic* yang dapat mengubah energi pada cahaya matahari menjadi energi listrik.

Efek *photovoltaic* pertama kali berhasil diidentifikasi oleh seorang ahli fisika berkebangsaan Prancis, Alexandre Edmond Becquerel pada tahun 1839. Kemudian pada tahun 1876, William Grylls Adams bersama muridnya, Richard Evans Day menemukan bahwa material padat selenium dapat menghasilkan listrik ketika terkena paparan sinar (Kim, 2018).

Dari percobaan tersebut, meskipun bisa dibilang gagal karena selenium belum mampu mengkonversi listrik dalam jumlah yang diinginkan, namun hal itu mampu membuktikan bahwa listrik bisa dihasilkan dari material padat tanpa harus ada pemanasan ataupun bagian yang bergerak. Tahun 1883, Charlez Fritz mencoba melakukan penelitian dengan melapisi semikonduktor selenium dengan lapisan emas yang sangat tipis. *Photovoltaic* yang dibuatnya menghasilkan efisiensi kurang dari 1%.

Perkembangan berikutnya adalah penemuan Albert Einstein tentang efek fotolistrik pada tahun

1904. Tahun 1927, *photovoltaic* tipe baru dirancang menggunakan tembaga dan semikonduktor *copper oxide*. Namun kombinasi ini juga hanya bisa menghasilkan efisiensi kurang dari 1%.

Pada tengah hari yang cerah radiasi matahari mampu mencapai 1000 Watt per meter persegi. Jika sebuah piranti semikonduktor seluas satu meter persegi memiliki efisiensi 10%, maka modul sel surya ini mampu menghasilkan tenaga listrik sebesar 100 Watt. Total energi surya yang diserap oleh atmosfer, lautan dan daratan di Bumi sekitar 3.850.000 EksaJoule (EJ) pertahun. Secara umum, solar cell terdiri atas lapisan *substrate*, *back contact*, *absorber*, *buffer* dan *window*.

Saat ini, di dunia banyak material yang digunakan sebagai *absorber* solar cell setelah pada generasi pertama yang paling banyak digunakan adalah Silikon dengan efisiensi samu 26.6%. *Cassterite* merupakan sel surya generasi ketiga yang banyak diteliti saat ini. *Cassterite* merupakan material in-organik CIGS dengan efisiensi 20.4 % pada polymer substrate sedangkan pada Soda Lime Glass (SLG) dengan efisiensi 22.6% [4] dan CZTS yang saat ini baru mencapai efisiensi sampai 12.7% (Li, 2016).

Meskipun material CIGS sudah mencapai efisiensi lebih dari 22%, namun penelitian lebih banyak dikembangkan ke arah pemanfaatan material CZTS (Wenjie Li, 2018). Material CIGS $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ merupakan material yang langka dan sulit diperoleh sehingga harganya relatif lebih mahal dibandingkan dengan material $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ yang keberadaannya melimpah di alam sehingga biaya yang dibutuhkan untuk produksi sel surya relatif lebih murah dibandingkan dengan yang lain. Selain itu, CZTS secara ideal memiliki bandgap 1.0-1.5 eV dengan koefisien absorpsi 10^4 cm^{-1} (S. M. Mahdavi, 2018).

Berdasarkan beberapa kajian pustaka yang diperoleh, maka dalam penelitian ini material (In,Ga) pada CIGS diganti dengan (Zn,Sn) menjadi CZTS yang memiliki sifat *electrical*

properties yang sama dengan CIGS (X. H. Chang Yan, 2017). Pada lapisan buffer, saat ini masih banyak digunakan material kadmium sulfida (Cd-S). Akan tetapi, material CdS diketahui sebagai material yang memiliki kandungan logam berbahaya dan dapat merusak kesehatan makhluk hidup serta dapat menyebabkan pencemaran lingkungan (D. Hariskos, 1996). Bahkan di Uni Eropa dan Jepang, penggunaan kadmium untuk peralatan elektronik sudah dilarang.

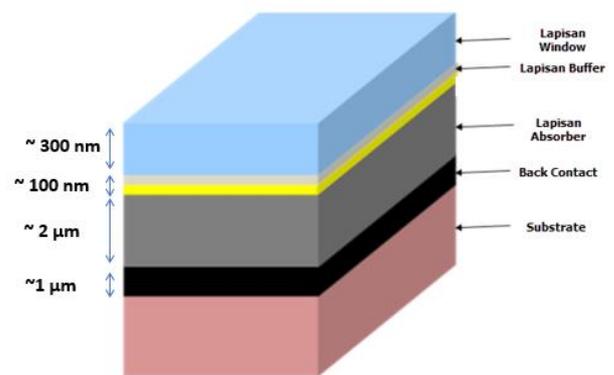
Beberapa material pengganti Cd-S yang telah diteliti diantaranya $\text{In}_x(\text{OH},\text{S})_y$ (D. Aaron R. Barkhouse, 2012), SnS_2 (S. M. Mahdavi, 2018), $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_y$ (ZTO) (N. Khemiri, 2017) dan $(\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4)$ (Huafei Gou, 2018). $\text{In}_x(\text{OH},\text{S})_y$ adalah material Indium yang termasuk langka keberadaannya, SnS_2 diperoleh bandgap yang masih besar yaitu 2.6 eV (Akhsay Jariwala, 2018), dan material $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_y$ (ZTO) saat ini sedang dilakukan penelitian. Oleh karena itu pada penelitian ini akan digunakan material AZTS ($\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$) sebagai material pengganti CdS sebagai CdS free buffer layer (Huafei Gou, 2018).

Beberapa metode yang umum dilakukan dalam sintesis *absorber solar cell* yaitu metode *sputtering*, *evaporation*, *electrodeposition*, *spray method*, *nanoparticle based* dan *sol gel method* (Kim, 2018), (Xinlu Lin, 2018). Untuk keperluan komersialisasi, digunakan metode yang lebih mudah yaitu *sputtering method* namun biaya instrumen yang dibutuhkan sangat mahal. Penelitian terakhir menunjukkan bahwa metode yang paling banyak digunakan selama Tahun 2018 adalah *sol gel method* karena kemudahannya untuk digunakan dan tidak perlu menggunakan instrumen yang mahal. Sehingga dalam penelitian ini, akan digunakan *sol gel method* untuk setiap layer.

II. METODOLOGI PENELITIAN

Secara umum struktur sel surya lapis tipis atau sering disebut dengan istilah *thin film solar cell* terdiri atas lima lapisan penyusun dasar yaitu

support substrate, *bottom electrode*, *p-type semiconductor (absorber)*, *n-type semiconductor (buffer)*, *transparent conductive oxide* dan *top electrode* sebagai *window*. Pada *support substrate* digunakan *Soda Lime Glass (SLG)*, pada lapisan *bottom electrode* digunakan *Molibdenum (Mo)* yang berfungsi sebagai *back contact*, CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$) sebagai lapisan *absorber*, AZTS sebagai lapisan *buffer*, dan AZO digunakan sebagai lapisan *window*. Struktur sel surya CZTS dapat dilihat pada Gambar 01.



Gambar 01. Struktur Dasar Sel Surya Lapis Tipis (*Thin Film Solar Cell*) (Kim, 2018) (Wenjie Li, 2018)

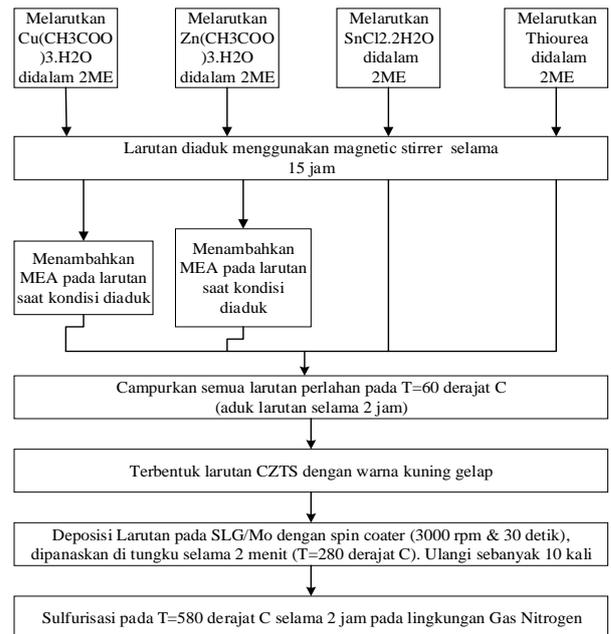
Pembentukan lapisan *absorber*, lapisan *buffer*, dan lapisan *window* dilakukan dengan metode *sol-gel*. Metode ini digunakan karena merupakan metode yang relatif lebih murah dibandingkan dengan metode yang lain seperti *sputtering* dan *evaporasi*. Selain itu hasil penelitian terbaru menunjukkan bahwa metode *sol-gel* paling banyak digunakan selama Tahun 2018.

Metode *sol gel* atau *solution gelation* adalah salah satu metode sintesis material keramik melalui tahapan fasa sol dan/atau fasa gel dengan prinsip koloid. Metode sintesis *sol gel* termasuk ke dalam kategori sintesis material secara *bottom-up* atau sintesis yang menyusun partikel-partikel kecil menjadi susunan partikel besar.

Proses dimulai dengan hidrolisis *precursor* dimana *precursor* dilarutkan ke dalam pelarut, terjadi reaksi substitusi gugus alkoksida dengan

gugus hidroksil yang kemudian membentuk hidroksida. *Precursor* selanjutnya akan bereaksi dengan pelarut sehingga membentuk koloid. Selanjutnya adalah tahapan larutan fasa sol, dimana larutan tersebut akan membentuk suspensi dan terjadi polimerisasi yang membentuk partikel-partikel yang lebih besar. Setelah memasuki fasa sol, tahapan selanjutnya dalam proses sol gel bergantung hasil produk yang diinginkan. Produk akhir sol-gel dapat berupa *xerogel*, *thin film*, *dense ceramic*, *aerogel* dan *ceramics fibers*. Partikel-partikel inorganik saling berikatan satu sama lain membentuk ruang-ruang yang terisi pelarut. Ruang-ruang inilah yang akan menjadi pori-pori. Selanjutnya adalah pengeringan untuk menghilangkan pelarut yang terdapat pada fasa gel, pelarut yang mengisi ruang-ruang pada lantai polimer akan menguap dan ruang tersebut akan menjadi pori.

Tahapan selanjutnya adalah proses kalsinasi, endapan dari fasa gel yang dikeringkan dikalsinasi sehingga partikel akan mengalami penyusutan dan saling menempel satu sama lain. Kelebihan metode *sol gel* adalah partikel yang dihasilkan akan memiliki bentuk yang seragam dan ukuran yang kecil selain itu hasil material yang disintesis dengan metode *sol gel* dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti pH, *dispersing agent*, *chelating agent*, *surface active agent* ataupun *template*.



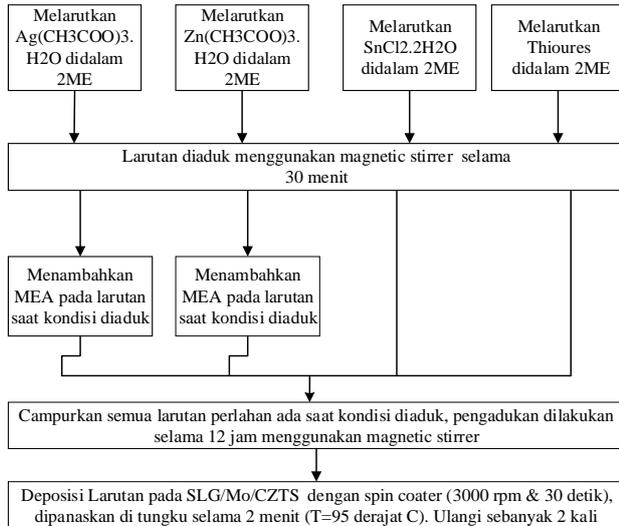
Gambar 02. Diagram alir sintesis dan deposisi CZTS

Pada dasarnya dalam pembuatan sel surya terdapat tiga tahapan utama yaitu **precursor preparation** yang dilakukan untuk mengatur ketebalan (komposisi metal) pada setiap lapisan, **sulfo selenization**, dan **cell fabrication**. Ketiga step tersebut memiliki beberapa aspek/ komponen yang dapat dilakukan optimisasi untuk memperoleh peningkatan efisiensi.

- Tahapan pertama yang dilakukan dalam proses sintesis material CZTS adalah *precursor* dan *preparation* dari Cu, Sn, Zn, S, *Back Contact* (Mo) dan substrate (SLG).
- Tahap kedua adalah deposisi larutan CZTS pada SLG/Mo menggunakan *spin coater* (3000 rpm & 30 detik). Langkah ini diulangi sebanyak 10 kali untuk menghasilkan struktur lapisan CZTS yang tebal (2 μm).
- Tahap ketiga adalah penempatan *buffer layer* dengan metode *spin coater* dengan proses deposisi larutan (AZTS) pada *substrate* SLG/Mo/CZTS.
- Tahap keempat adalah penempatan *window layer*.

Sama halnya dengan proses sintesis lapisan absorber, pada lapisan buffer dilakukan proses sintesis AZTS. Penggunaan material AZTS

sebagai lapisan buffer pernah digunakan tetapi dengan metode *co-sputtering*. Namun metode ini tergolong relatif mahal sehingga digunakan metode *sol-gel* yang lebih murah.



Gambar 03. Diagram alir sintesis dan deposisi AZTS

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Seperti yang telah dipaparkan pada bagian metodologi penelitian bahwa pembuatan sel surya terdapat tiga tahapan utama yaitu *precursor preparation* yang dilakukan untuk mengatur ketebalan (komposisi metal) pada setiap lapisan, *sulfo selenization*, dan *cell fabrication*. Pada *support substrate* digunakan *Soda Lime Glass* (SLG), pada lapisan *bottom electrode* digunakan *Molibdenum* (Mo) yang berfungsi sebagai *back contact*, CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$) sebagai lapisan *absorber*, AZTS sebagai lapisan *buffer*, dan AZO digunakan sebagai lapisan *window*.

Tabel 1. Formula larutan untuk sintesis material kasterite – CZTS (CuZnSnS)

Material	Komposisi
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.17248 gr + ethanol 5 mL
$\text{Zn}(\text{Cl}_2\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.183 gr + ethanol 5 mL
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.2265 gr + ethanol 5 mL
$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	0.9134 gr + ethanol 5 mL + deionozed water (dipanaskan)

Dalam proses sitesis material kasterite CZTS (CuZnSnS) digunakan beberapa material penyusun yaitu $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{Cl}_2\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ yang masing-masing dilarutkan menggunakan larutan ethanol dengan komposisi seperti yang disajikan pada Tabel 1. Setiap material yang telah dilarutkan dengan larutan ethanol di aduk menggunakan magnetic stirrer selama 30 menit untuk dicampurkan dan dilakukan pengadukan kembali selama 30 menit untuk memperoleh homogenitas larutan.



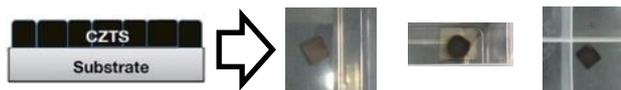
Gambar 04. Proses pengadukan larutan menggunakan *magnetc stirrer*

Larutan yang telah mencapai homogenitas atau telah tercampur dan bersenyawa dengan baik maka selanjutnya dilakukan proses *spray coating* pada *thin film* yang berukuran $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$. Proses *spray coating* dilakukan menggunakan *vacuum tube*, *nebulizer* dan *thermocuple*. Sebelum memulai proses *spray coating*, *nebulizer* harus dipastikan secara maksimal menguapkan gas ke dalam *vacuum tube*, hal tersebut ditunjukkan dengan tidak adanya gelembung yang keluar ke air. Material hasil sintesis CZTS dimasukkan ke dalam tabung yang diletakkan di atas nebulizer seperti ditunjukkan pada Gambar 5.



Gambar 05. Penempatan material hasil sintesis CZTS pada nebulizer

Thermocouple diatur pada suhu 296^0 Celcius untuk mendapatkan suhu yang sesuai sebelum disemprotkan menggunakan alat *spray coating*. Setelah proses *spray coating* selesai dilanjutkan dengan proses kalsinasi sehingga diperoleh lapisan absorber seperti ditunjukkan pada Gambar 6.



Gambar 06. Lapisan absorber CZTS yang telah terbentuk dari *thin film solar cell* menggunakan metode *sol gel method*

Berdasarkan hasil pengujian yang telah dilakukan pada substrate yang telah dibuat sebanyak beberapa kali diperoleh struktur lapisan yang belum sempurna dan selanjutnya dilakukan proses optimisasi untuk memperoleh efisiensi yang bisa mencapai efisiensi 30%. Langkah selanjutnya yang dilakukan adalah sintesis material CZTS dengan menggunakan 2ME (2-mercaptoethanol) sebagai pelarut dengan komposisi formula sebagai berikut :

- $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 + \text{H}_2\text{O}$ dilarutkan pada 2ME
- $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 + \text{H}_2\text{O}$ dilarutkan pada 2ME
- $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan pada 2ME
- Thiourea dilarutkan pada 2ME

Untuk larutan $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{ME}$ dan $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{ME}$ ditambahkan MEA pada larutan saat kondisi diaduk, Keempat larutan kemudian dicampurkan pada kondisi diaduk pada $T=60^\circ\text{C}$, Aduk hasil pencampuran keempat larutan selama 2 jam pada $T=60^\circ\text{C}$, akan terjadi perubahan warna dari biru ke larutan berwarna kuning gelap. Deposisi larutan pada SLG/Mo dengan *spin coater* (3000 rpm & 30 detik), kemudian dipanaskan pada tungku selama 2 menit pada $T=280^\circ$. Langkah tersebut dilakukan berulang sebanyak 10 kali untuk mendapatkan ketebalan lapisan absorber sampai 2 μm . Selanjutnya dilakukan proses sulfurisasi pada $T = 580^\circ$ selama 2 jam pada lingkungan gas nitrogen untuk memperoleh lapisan absorber yang sempurna.

IV. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil analisa yang telah dilakukan pada hasil sintesis AZTS dengan

metode *sol-gel* sebagai lapisan buffer bebas *Cadmium* pada sel surya CZTS diperoleh beberapa model *thin film solar cell* dengan ketebalan window layer ~500 nm, buffer layer ~60 nm dan absorber layer ~2 μm dengan nilai efisiensi yang masih membutuhkan optimisasi untuk memperoleh efisiensi hingga 30%. Beberapa hal yang dapat dilakukan diantaranya dengan mencoba komposisi larutan yang lain atau dengan menggunakan pelarut yang berbeda dan menguji kembali performansi yang dihasilkan.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada seluruh tim peneliti di Laboratorium *Advanced Material* Institut Teknologi Bandung dan kepada Kementerian Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi atas kesempatan yang diberikan untuk mengikuti magang Nanosains dan Nanoteknologi.

DAFTAR PUSTAKA

- Akhsay Jariwala, T. K. (2018). SnS₂ Films Deposited from Molecular Ink as Cd-Free Alternative Buffer Layer for Solar Cells. *American Institute of Physics*.
- D. Aaron R. Barkhouse, R. H. (2012). Cd-free buffer layer materials on Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄: Band alignments with ZnO, ZnS, and In₂S₃. *American Institute of Physics*.
- D. Hariskos, U. R. (1996). *A novel cadmium free buffer layer for Cu (In, Ga) Se 2 based solar cells In (OH / 3 In₂S₃, vol. 42, pp. 345–353.*
- Huafei Gou, C. M. (2018). The fabrication of Cd-free Cu₂ZnSnS₄-Ag₂ZnSnS₄ heterojunction photovoltaic devices. *Elsevier*, 146-153.
- Johannes Lockinger, S. N. (2018). TiO₂ as intermediate buffer layer in Cu(In,Ga)Se₂ solar cell. *Elsevier*, 397-404.
- Kim, J. H. (2018). *Developing Inorganic Thin Film Solar Cells Using Earth-Abundant Cu₂ZnSn(S,Se₄) Absorber Materials*

based on Sputtering Process. Korea: Department of Materials Science and Engineering Chonnam National University.

- Li, S. (2016). *Optimization of Buffer Layer for Copper-Zinc-Tin-Sulfide-based Solar Cells.* Tallinn.
- N. Khemiri, F. A. (2017). Tunable optical and structural properties of Zn(S,O) thin films as Cd-free. *Elsevier*, 1-4.
- Omar Ellaban, H. A.-R. (2014). Renewable and Sustainable Energy Reviews. *Elsevier*, 748-764.
- S. M. Mahdavi, N. H.-H. (2018). *A modeling study on utilizing SnS₂ as the buffer layer of CZT(S, Se) solar cells.* Elsevier.
- W. Li, M. R. (2018). Recent Progress in Solution-Processed Copper- Chalcogenide Thin-Film Solar Cells. 46-59.
- Wenjie Li, J. M. (2018). Recent Progress in Solution-Processed Copper Chalcogenide Thin-Film Solar Cells. *Energy Technology*, 46-59.
- X. H. Chang Yan, K. S. (2017). Boost Voc of pure sulfide kesterite solar cell via a double CZTS layer stacks. *Elsevier*, pp. 7–11.
- Xinlu Lin, H. L. (2018). Cu(In,Ga)Se₂ solar cell with Zn(S,O) as the buffer layer fabricated by a chemical bath deposition method. *Elsevier*, 130-141.