

PENUMBUHAN KRISTAL TUNGGAL SENYAWA *TERNARY* CuInSe_2 DENGAN METODE BRIGDMAN TEGAK TERMODIFIKASI¹

Budiarto² dan Achmad Arslan²

36

ABSTRAK

PENUMBUHAN KRISTAL TUNGGAL SENYAWA *TERNARY* CuInSe_2 DENGAN METODE BRIGDMAN TEGAK TERMODIFIKASI. Senyawa *ternary* CuInSe_2 adalah salah satu bahan semikonduktor yang penggunaannya sebagai divais optoelektronik. Salah satu syarat yang harus dipenuhi bahan ini harus kristal tunggal. Untuk itu dilakukan penumbuhan kristal tunggal dari senyawa *ternary* CuInSe_2 . Metode yang digunakan dalam penumbuhan kristal tunggal ini adalah metode Bridgman tegak termodifikasi. Dalam metode ini digunakan peralatan dua tungku terprogram yaitu tungku satu zone terprogram untuk menumbuhkan polikristal dan dua zone (zone hot dan zone cold) terprogram untuk menumbuhkan kristal tunggal. Hasil penumbuhan berbentuk kerucut dengan panjang 36,5 mm dan diameter 13 mm. Kemudian cuplikan dipotong bentuk *wafer* setebal 1,5 mm dengan mesin pemotong kristal, selanjutnya dikarakterisasi terhadap komposisi unsur dengan ICP-ES, dan sifat konduktivitas listrik serta tipe semikonduktornya dengan alat Probe empat titik. Adapun hasil analisa komposisi unsur ingot CuInSe_2 bagian atas 19,16%±0,90, bagian tengah 34,39%±1,20, dan bagian bawah 47,01%±0,35. Konduktivitas listrik ingot bagian atas 0,017 - 0,083 S/Cm, bagian tengah 0,017 - 0,035 S/Cm adapun bagian bawah 0,015 - 0,095 S/Cm, serta semikonduktornya bertipe-p pada semua bagian.

ABSTRACT

THE GROWTH SINGLE CRYSTALS OF *TERNARY* CuInSe_2 WITH BRIDGMAN METHOD VERTICAL MODIFIED. The ternary compound CuInSe_2 is a semiconductor materials used for optoelectrical device. One condition of the material, which must be fulfilled is a single crystal. In order to the condition we growth the material with vertical Bridgman method using vertical furnaces. In this method two programmed furnaced are used, one vertical zone furnace for polycrystal growing and vertical double zone furnace for single crystal growing. The crystal result form a long cone 36,5 mm long and 13 mm diameter. Then the sample is cut several wafers 1,5 mm thick. The crystal samples are characterized using ICP-ES, and the electric conductivity and semiconductor type are measured using four point probe. The compositions of the CuInSe_2 at the top, middle and bottom section are 19.16%, 34.34%±1.20 respectively. Electron conductivity of the top, middle and bottom section are in the range of 0.017 - 0.083S/cm, 0.017 - 0.035 S/cm and 0.015 - 0.095 S/cm respectively. This material has a p type in all section.

KEY WORD

single crystal, The ternary compound CuInSe_2 , Bridgman method

PENDAHULUAN

Senyawa *ternary* Copper Indium Diselenide (CuInSe_2) adalah salah satu diantara bahan semikonduktor yang penting pada saat ini terutama untuk divais optoelektronik, contoh penggunaannya sebagai bahan penyerap sinar matahari pada sel surya. CuInSe_2 memiliki koefisien penyerap lebih dari 10^5 cm^{-1} , memiliki *energy gap* 10,2 eV (direct gap)^[1,2], mendekati nilai optimum band gap sehingga berpeluang besar sebagai bahan *fotovoltaik* berefisiensi tinggi^[3]. Keuntungan lain dari pada bahan CuInSe_2 adalah dapat didoping menjadi semi konduktor tipe-p dan tipe-n, sehingga memungkinkan untuk dibuat divais *homojunction/heterojunction*.

Metode yang paling baik untuk membuat crystal adalah metode dengan mencairkan bahan dasar kristal (Melt Growth Technique). Pada metode ini diinginkan agar bahan dasar mencair secara mendasar. Pemilihan teknik penumbuhan kristal untuk material tergantung pada banyak faktor. Dengan metode ini kristal *directional freezing* (metode Bridgman) kristal CuInSe_2 dapat tumbuh dengan baik. Keuntungan dengan metode Bridgman

tegak dengan termodifikasi adalah sebagai berikut :

- Temperatur dapat dikontrol secara teliti.
- Kecepatan penumbuhan kristal dapat diatur.
- Kecepatan penerunan temperatur sewaktu material berubah dari keadaan cair menjadi padat (solid) dapat dikontrol secara teliti. Sehingga dapat meminimkan tekanan mekanis didalam material yang mengakibatkan keretakan.
- Penggunaan wadah tertutup (ampol) akan mengurangi bahaya terhadap ledakan dan pengotoran (kontaminasi).

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mencari parameter optimum penumbuhan kristal tunggal dengan metode Bridgman tegak termodifikasi. Dalam metode ini digunakan peralatan dua tungku terprogram yaitu tungku satu zone terprogram untuk menumbuhkan polikristal dan dua zone (zone hot dan zone cold) terprogram untuk menumbuhkan kristal tunggal, selanjutnya dikarakterisasi terhadap komposisi unsur dengan alat ICP-Emission Spektrometer, dan sifat konduktivitas listrik serta tipe semikonduktor dengan alat Probe empat titik.

¹ Dipresentasikan pada Pertemuan Ilmiah Sains Materi 1997

² Pusat Penelitian Sains Materi - BATAN

BAHAN DAN TATAKERJA

Bahan

Cooper 99,999 %; Indium 99,999 %; Selenium 99,999 %; Asam Florida (HF); Asam Nitrat (HNO₃); Etanol G.R; Gas Nitrogen UH; Gas Helium UHP ; Resin serta pasta untuk metalografi.

Alat

Tungku satu zone dan dua zone terprogram vertikal; Probe empat titik, model FPP-100 (Vecco); Kontrol temperatur (Shimaden); Mesin pemotong kristal (Buchler), dan ICP-ES (Shimadzu).

TATAKERJA

Penumbuhan kristal tunggal CuInSe₂

Untuk menumbuhkan kristal tunggal diperlukan dua tahap yaitu tahap pertama pembuatan polikristal dengan metoda tungku satu zone dan tahap kedua dengan metoda tungku dua zone terprogram.

Penumbuhan polikristal CuInSe₂

Penumbuhan polikristal CuInSe₂ dengan metoda Tungku Satu Zone adalah sebagai berikut :

1. Temperatur tungku dinaikkan sampai 200°C dengan kenaikan temperatur 1°C/2 menit.
2. Temperatur tungku dijaga pada 200°C selama 24 jam.
3. Temperatur dinaikkan sampai 500°C dengan kenaikan temperatur 100°C/jam
4. Temperatur dinaikkan sampai 1100°C dengan kenaikan temperatur 200°C/jam dan dijaga pada Temperatur tersebut selama 24 jam.pada jam ke-12, tungku digoyang (*rocking*) selama 1jam, kemudian posisi tungku diletakkan pada posisi vertikal.
5. Temperatur diturunkan dengan cara mematikan pengontrol Temperatur.

Penumbuhan kristal tunggal CuInSe₂

Dilakukan dengan menggunakan metoda Tungku Dua Zone Terprogram. Dengan menggunakan teknik ini, gradien Temperatur penumbuhan dan jangka waktu penumbuhannya bisa diatur.

Untuk menumbuhkan kristal CuInSe₂, CuInSe₂ fasa cair harus diubah menjadi CuInSe₂ fasa padat. Pengubahan ini dengan memanfaatkan gradien Temperatur tungku. Mula-mula CuInSe₂ fasa cair diletakkan pada *hot zone*, kemudian “digerakkan” menuju *cold zone* agar menjadi fasa padat. Cara menggerakkannya adalah dengan menurunkan kedua Temperatur seting. Dengan menggunakan

pengontrol Temperatur, Temperatur tungku diturunkan sedemikian rupa sehingga tanpa menimbulkan perubahan pada gradien temperatur. Pada permulaan, keseluruhan ingot polikristal dicairkan di atas titik cairnya (untuk CuInSe₂ di atas 987°C) pada *hot zone* kemudian dibekukan di bawah titik cairnya (untuk CuInSe₂ di bawah 987°C) pada *cold zone*. Dengan adanya gradien Temperatur, kecepatan pembekuan/ penumbuhannya bisa diatur. Tabel 1 menunjukkan gradien Temperatur pada zone di atas dan di bawah Temperatur 987°C di beberapa posisi pada tungku. Dengan menggunakan teknik ini, gradien Temperatur penumbuhan bisa dijaga kestabilannya.

Tabel 1. Gradien Temperatur Penumbuhan (°C/cm)

Seting Temperatur Atas/Bawah (°C/cm)	Posisi di dalam Tungku (cm)		
	60 ~ 65	62.5 ~ 67.5	65 ~ 70
950/940	8.8	7.4	5.6
937/927	9.0	7.4	5.6
923/913	9.0	7.4	5.6
910/900	9.0	7.2	5.6
897/887	8.6	7.2	5.6
883/873	8.8	7.0	5.4
870/860	9.0	7.0	5.4

Untuk menumbuhkan kristal CuInSe₂ dengan teknik Tungku Dua Zone Terprogram ini, ampoule berisi kristal tunggal CuInSe₂ diletakkan di tempat tertentu pada tungku (60 cm dari mulut bawah tungku) dengan penopang dari batang silinder keramik. Ampoule berisi kristal tunggal tidak diubah-ubah letaknya selama penumbuhan.

Penumbuhan kristal CuInSe₂ dilakukan dengan beberapa tahap penumbuhan. Program penumbuhan ditunjukkan pada Gambar 1. Urutannya adalah sebagai berikut :

1. Poli kristal dicairkan secara cepat sampai mencapai Temperatur 1061/1030°C dalam waktu 6 jam. Kecepatan penaikan Temperatur 175°C/jam.
2. Temperatur diturunkan sampai Temperatur dimana kristal siap untuk ditumbuhkan (1030/999°C). Kecepatan penurunan Temperatur 1.3°C/jam.
3. Penumbuhan kristal dimulai dari Temperatur dimana seluruh kristal tunggal CuInSe₂ berada di atas Temperatur 987°C sampai berada di bawah Temperatur 987°C semuanya dengan : - Gradien Temperatur penumbuhan : 9.0°C/cm, -

- Kecepatan penurunan Temperatur : 0.99°C/jam,
 - Rentang Temperatur penumbuhan: 72°C, yaitu mulai dari 1030/999 °C sampai dengan 958/928 °C,
 - Jangka waktu penumbuhan : 73 jam 45 menit.
4. Temperatur diturunkan secara pelan sampai di bawah Temperatur transformasi fase solid state (810°C). - Gradien Temperatur penurunan diubah mulai dari 9.0°C/cm sampai menjadi 7.2°C/cm, - Kecepatan penurunan Temperatur : 1.8°C/jam, -Rentang Temperatur penurunan 958/926°C - 784/759°C, - Jangka waktu penumbuhan : 94 jam 25 menit.
 5. Penurunan Temperatur secara agak cepat sampai Temperatur 340°C dengan kecepatan penurunan Temperatur 10°C/jam selama 48 jam.
 6. Penurunan Temperatur secara cepat sampai temperatur kamar dengan kecepatan penurunan temperatur 40°C/jam selama 7 jam 30 menit.

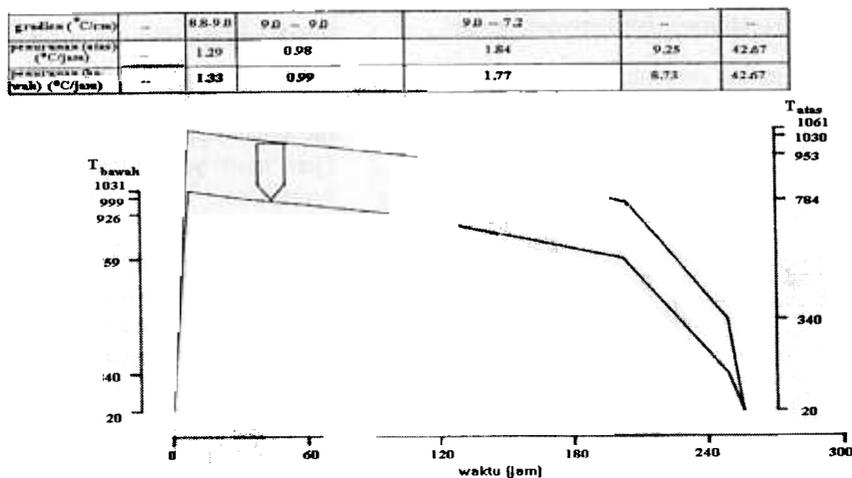
Pengujian Komposisi unsur

Pengujian komposisi unsur CuInSe₂ dengan menggunakan alat ICP-ES (Inductivity Couple Plasma Emisi Spektrometer) adalah alat yang dipergunakan untuk menganalisa unsur suatu bahan pada order ppm. Plasma, selain digunakan sebagai sumber energi termal juga sebagai sumber ionisasi didalam spektrometer. Untuk pembuatan sampel pengukuran dilakukan prosedur sebagai berikut :

- a. Menimbang sampel seberat 1 gram.
- b. Melarutkan sampel dengan aqua regia (HNO₃ : HCl = 1 : 3) dalam labu takar.
- c. Mengencerkan sampel dari labu takar sebanyak 40 kali.
- d. Mengambil sampel yang telah diencerkan sebanyak 2-10 cc, untuk dianalisa.

Pengukuran analisa dilaksanakan dengan prosedur seperti berikut :

- a. Pengukuran unsur standar yang telah diketahui ppm-nya.



Gambar 1. Program Penumbuhan Kristal Tunggal CuInSe₂

METODE KARAKTERISASI

Sebelum dilakukan pengujian kristal tunggal CuInSe₂, diperlukan persiapan cuplikan dipotong-potong berbentuk lempengan (*wafer*) setebal 1,5 mm menggunakan alat pemotong kristal dengan kecepatan putar 10 rpm, kemudian dipoles dengan amplas kertas dari ukuran 2000 sampai dengan pasta ukuran 3 dan 1 µm serta pemolesan secara vibrasi dengan aluminium oxide berukuran 0,03µm. Selanjutnya dilakukan proses etsa yaitu larutan 1% Bromine dalam alkohol selama 30 detik, atau larutan H₂SO₄ : K₂CrO₇, selama 5 detik.

- b. Membuat kurva kalibrasi konsentrasi terhadap intensitas, sehingga didapat harga intensitas unsur standar.
- c. Melakukan pengukuran sampel, seperti prosedur untuk unsur standar, yang selanjutnya mengukur intensitas unsur dari sampel.
- d. Menghitung komposisi unsur.

Pengujian konduktivitas listrik dan tipe semikonduktor.

Pengujian sifat konduktivitas listrik dan tipe semikonduktor^[19] menggunakan alat Probe empat titik. Cuplikan ditempatkan pada pemegang cuplikan, kemudian probe empat titik

disentuh pada cuplikan, selanjutnya ditutup dan ditekan pelen-pelan. Dari alat tersebut akan menunjukkan sinyal pada tipe-p/n. Kalau cuplikan bertipe-p, maka sinyal tipe-p akan menyala merah bersamaan dengan itu pada monitor akan menunjukkan besar konduktivitas listriknya. Pada percobaan yang sama dilakukan pengukuran dengan posisi yang berbeda. Akhirnya dilakukan perhitungan untuk mendapatkan harga yang tepat

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis komposisi unsur

Dari hasil pengujian komposisi unsur-unsur CuInSe₂ dengan ICP-ES tersebut, dapat diketahui komposisi unsur sebagai berikut :

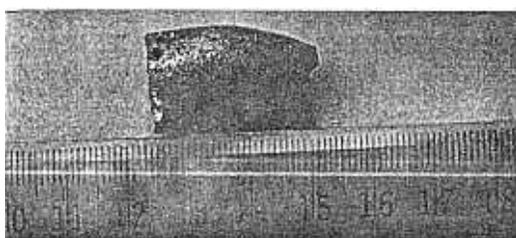
Tabel 4. Komposisi ingot CuInSe₂ berdasarkan persen berat

Ingot bagian	Cu (% berat)	In (% berat)	Se (% berat)
Atas	18.97 ± 0,15	33.74 ± 0,76	47.26 ± 0,55
Teng.	19.28 ± 1,4	34.78 ± 2,25	46.86 ± 0,29
Bawah	19.22 ± 1,15	34.57 ± 1,6	46.92 ± 0,17

Dari data di atas, jumlah prosentase berat dari Cu, In dan Se hanya sekitar 99,91%.

Komposisi unsur CuInSe₂ akan stoikiometri apabila perbandingan persen berat unsur-unsurnya :

Cu : In : Se = 19% : 34% : 47%.



b

Gambar 2. (a). Foto ingot kristal tunggal CuInSe₂ setelah selesai penumbuhan (b). Foto ingot kristal tunggal CuInSe₂ setelah ampol dipecah

Analisa Konduktivitas listrik dan tipe semikonduktor

Konduktivitas listrik dan tipe semikonduktor sangat tergantung pada komposisi elemennya. Kristal tunggal dan polikristal memiliki sifat yang mirip kecuali dalam hal *grain boundary* (batas butir), yang bisa menyebabkan perbedaan sifat, misalnya konduktivitas. Konduktivitas listrik dan tipe semikonduktor diukur dari beberapa tempat dan kemudian diambil rata-ratanya. Hasil pengukuran tipe menunjukkan bahwa *wafer* CuInSe₂ menunjukkan tipe-p dengan konduktivitas listrik sebagai berikut :

- Ingot bagian atas: $(1.7 \sim 8.3) \times 10^{-2}$ S/Cm.
- Ingot bagian tengah: $(1.7 \sim 3.5) \times 10^{-2}$ S/Cm
- Ingot bagian bawah : $(1.5 \sim 9.5) \times 10^{-2}$ S/Cm

Dari hasil penelitian yang terdahulu oleh Rockett A. dan Birkmare.R.W^[17], mengatakan bahwa CuInSe₂ akan bersifat semikonduktor tipe-p dengan konduktivitas listrik rendah yaitu 0,001 - 10 S/Cm.

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

Dari hasil yang telah diperoleh dari penelitian ini dapat disimpulkan beberapa hal :

1. Telah berhasil melakukan penelitian penumbuhan kristal tunggal senyawa *ternary* CuInSe₂ dengan metode Bridgman tegak termodifikasi menggunakan dua tungku terprogram.
2. Dari hasil yang diperoleh, analisis komposisi prosentase berat dari Cu, In dan Se sebesar 99,91%.
3. Hasil pengukuran tipe semikonduktor menunjukkan bahwa *wafer* CuInSe₂ tipe-p dengan sifat konduktivitas listrik sebagai berikut, ingot bagian atas, tengah, dan bawah: $\sim 8.3) \times 10^{-2}$ S/Cm, $(1.7 \sim 3.5) \times 10^{-2}$ S/Cm, dan $(1.5 \sim 9.5) \times 10^{-2}$ S/Cm

Saran

Dalam melakukan penumbuhan kristal tunggal ternary compound CuInSe₂ dengan metode tungku duadoble zone hasil kristal tunggal yang di didapat masih berukuran kecil untuk dapat dibuat divais , untuk itu diperlukan metode penumbuhan yang lebih memenuhi persyaratan divais, yaitu dengan metode Bridgman tegak termodifikasi (Vertical Gradien Freeze Methode) dan untuk mengukur ketunggalan kristal diperlukan pengukuran difraksi sinar-x metode Laue.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih ditujukan kepada Dr. Martin Djamin sebagai Peneliti Utama dan rekan-rekan Tim RUT.III : CuInSe₂ dan GaSb dan sdr.

Sudarman serta Sdr. Agus Sunardi dari Balai Tekno Fisika, PPSM, BATAN, atas bantuan dalam penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] PAULET, J., CHAMBRON, J. and UNTERREINER, R. *J. Appl. Phys.*, v. 55, (1980) 738
- [2] OZOLIN'ZH, G.V., GORYUNOVA, G.A, and LEVIN'SH, L.N, " *K Kristallografiya*", 8(2), Russian, (1963) 272.
- [3] FEARHELLEY, M.L., " *Solar Cell*", 16, (1986) ,pp 91- 100.
- [4] KNIGHT, K.S., *Met. Res. Bull.*, Vol.27, (1992) , p.161-167.
- [5] NEUMAN, H. and TOMLINSON, R.D., " *Solar Cell*", 28, (1986) pp301
- [6] CHAMPNESS, C.H., *Non-Stoichiometri in semiconductors*, (1992) , pp.119-124
- [7] HORIG, W et al., *Thin Solid Films* 48, (1978) 67.
- [8] LANDIS, A.G. and HEPP, A.F., *Proceeding of European Space Power Conference*, lorence, Italy, (1991) pp517.
- [9] DJAMIN, M., *Prosiding Pengkajian, Pengembangan, dan Penerapan Teknologi Konversi* (1987).
- [10] TOMLINSON, R.D., *Growth and Properties of Single Crystals of CuInSe₂*, Depart. of Elect. and Electrical Eng., Univ. of salford, England, pp.471.
- [11] PARKES, J., TOMLINSON R.D. and HAMPSHIRE M.J.1983, *Journal Appl. Crystallogr.*, 6, (1983) 414.
- [12] Cezek, T.F. et al. 1987, *Proc. IEEE*, (1987) 1448.
- [13] PURNAMA, A.B. 1992, " *Penumbuhan dan Karakterisasi Kristal Tunggal GaSb dengan Metoda Bridgman*", Thesis S1, Universitas Tokyo, (1992).
- [14] TADDEUS, B. M.1994, " *Binary Alloy Phase Diagrams*", vol 2; ASM, International, The materials information society, Second edition(1994).
- [15] GARANDET, J. P. et al., *J. Cryst. Growth.*, 96(1989), pp. 888-898.
- [16] T.F., EVANS.C.D., DEBB, S.K., *Materials Reasearch Society*, (1987).
- [17] ROCKETT, A. and BIRKMARE, R.W., *Research Project 2702-1*, EPRI, (1989)
- [18] YIP, L.S., and LEE, Y.J. 1994, *Proc. 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, (1994), 210-213.
- [19] ACHMAD ARSLAN., BUDIARTO., Penaruh Aniling pada tipe semikonduktor CuInSe₂., Akan diseminarkan pada PISM'97, PPSM-BATAN.