

## FABRIKASI DAN KARAKTERISASI PADUAN $\text{Cu}_2\text{Se} \cdot 3\text{In}_2\text{Se}_3$ SUATU KOMPONEN SEMIKONDUKTOR<sup>1</sup>

S. Kertoatmodjo<sup>2</sup>, M. Djamin<sup>3</sup>, A. Rezavidi<sup>3</sup>, F. Guastavino<sup>4</sup> dan Budiarto<sup>5</sup>.

### ABSTRAK

**FABRIKASI DAN KARAKTERISASI PADUAN  $\text{Cu}_2\text{Se} \cdot 3\text{In}_2\text{Se}_3$  SUATU KOMPONEN SEMIKONDUKTOR.** Telah diketahui bahwa paduan  $\text{Cu}_2\text{Se} \cdot 3\text{In}_2\text{Se}_3$  dari sistem pseudobinari  $\text{Cu}_2\text{Se} \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$  kelihatannya pegang peran utama pada mekanisme photovoltaik sel-surya  $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInSe}_2/\text{Mo}$ . Akan tetapi belum banyak informasi yang didapat tentang sifat paduan ini. Untuk alasan inilah kami telah memulai mempelajari secara sistematis paduan  $\text{Cu}_2\text{Se} \cdot 3\text{In}_2\text{Se}_3$  tersebut dalam bentuk kristal batangan dan lapisan film tipis yang masing-masing dibuat dengan metoda Bridgman horisontal dan deposisi dari evaporasi-cepat. Pada makalah ini disajikan hasil karakterisasi difraktografi sinar-x dari paduan yang dibuat dengan metoda pemanasan bertahap berdasarkan energi bebas Gibbs untuk pembuatan paduan. Sifat optik paduan diambil dari hasil photoluminesen pada suhu 4.2 °K dan 77 °K, dan transmisi dan refleksi pada 300 °K untuk lapisan tipis. Komposisi paduan ditentukan dengan mikroanalisa probe elektron.

### ABSTRACT

**FABRICATION AND CHARACTERISATION OF  $\text{Cu}_2\text{Se} \cdot 3\text{In}_2\text{Se}_3$  ALLOY OF SEMICONDUCTOR COMPONENT.** It is well known that  $\text{Cu}_2\text{Se} \cdot 3\text{In}_2\text{Se}_3$  alloy from pseudobinary of  $\text{Cu}_2\text{Se} \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$  plays an important role on photovoltaic effect in  $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInSe}_2/\text{Mo}$  solar cells. Unfortunately, only is few information on the properties of this alloy available. For this, we systematically study crystalline and thin film  $\text{Cu}_2\text{Se} \cdot 3\text{In}_2\text{Se}_3$  alloys deposited by horizontal Bridgman and flash-evaporation methods, respectively. The x-ray diffraction results are presented. The optical properties of the crystalline samples are determined by photoluminescence at 4.2 °K and 77 °K, and the optical transmission and reflection of the thin film are determined by spectrophotometer at 300 °K. The composition of the alloy is determined by electron probe microanalyzer.

### KEY WORDS

*Alloy, photovoltaic, thin layer films, photoluminescence, electron probe microanalyzer.*

### PENDAHULUAN

Paduan  $\text{Cu}_2\text{Se} \cdot 3\text{In}_2\text{Se}_3$  merupakan salah satu paduan dari kelarutan padat pseudobinari  $\text{Cu}_2\text{Se} \cdot \text{In}_2\text{Se}_3$  dengan perbandingan komposisi 1/3:1, dan membentuk formula  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ . Paduan lain yang penting dalam kelompok chalcopirit ini adalah dengan formula  $\text{CuInSe}_2$ , CIS, dan perbandingannya 1:1. Kelompok ini dikenal dengan struktur zinc blende bersifat semikonduktor dan memiliki cacat kisi dari pelarut  $\text{In}_2\text{Se}_3$  [1]. Cacat kisi ini dikenal dengan *incomplete lattice* yang posisinya dapat acak ataupun terstruktur. Yang terakhir ini sering dikenal dengan *ordered vacancy compounds (OVC)*, khusus untuk paduan  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .

Dari laporan para peneliti yang terdahulu terhadap struktur, paduan ini [2,3,4] dibuat dengan bentuk lapisan tipis. Sedangkan Hanada [5] membuatnya dengan pencampuran komponen sistem pseudobinary dalam tabung silika yang divakumkan.

Pada penelitian ini, paduan tersebut dipersiapkan dari unsurnya di dalam krusibel kuarsa yang divakumkan dan ditutup. Pemanasan dilakukan secara bertahap pada suhu yang tertentu menurut reaksi pembentukan  $\text{Cu}_2\text{Se}$  dan  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , dan paduan dengan enthalpi-eksotermis yang tinggi. Dengan metoda fabrikasi ini diharapkan cacat kisi yang terbentuk pada paduan  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  menjadi lebih terstruktur. Pembuatan kristal dengan metode

Bridgman-horisontal juga diawali dengan prosedur diatas.

### PERCOBAAN

#### Fabrikasi Paduan

Komposisi paduan dari sistem pseudo binari,  $\text{Cu}_2\text{Se} \cdot 3\text{In}_2\text{Se}_3$ , tercakup dalam fasa tunggal dengan rentang komposisi yang melebar, serta titik leleh kongruennya tidak tajam. Karenanya fasa ini merupakan paduan *non-stoichiometrik* dengan rentang yang lebar pula. Struktur paduan dari komposisi tersebut, dengan formula  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ , bila dikaitkan dengan pengertian *non-stoichiometric* maka realisasinya akan berupa vakansi Cu atau miskin Cu; dan kaya dengan Cu yang menempati posisi In atau Cu(In). Juga versi lain dapat terjadi yaitu In(Cu), di sini In menempati posisi Cu. Masih dalam konsep *non-stoichiometrik* di atas, dapat pula terjadi In interstisial. Struktur  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  kenyataannya mengikuti konsep stoichiometrik dengan struktur tetrahedron yang terjadi karena parameter c unit selnya dua kali unit sel  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Dengan demikian  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  kemudian dikenal dengan struktur stichiometrik yang mengandung banyak vakansi yang mampu menampung unsur lain dalam satu kolom seperti Galium (Ga) dengan rumusan  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$  sebagai paduan terneri  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ . Demikian pula Sulfur dan Telerium, masing-masing dapat mendampingi Selenium secara bersamaan. Adanya unsur Ga,

<sup>1</sup>Dipresentasikan pada Pertemuan Ilmiah Sains Materi 1997

<sup>2</sup>Teknik Fisika ITB, Bandung

<sup>3</sup>BPPT/LSDE, Serpong, Tangerang 15314

<sup>4</sup>Universite Montpellier II, 34095 Montpellier, Cedex 05, France

<sup>5</sup>PPSM-BATAN, Serpong, Tangerang 15314

dalam  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ , dapat teramati dengan uji difraksi sinar-x bila vakansi dalam bentuk yang terstruktur dari pada yang tidak terstruktur (acak).

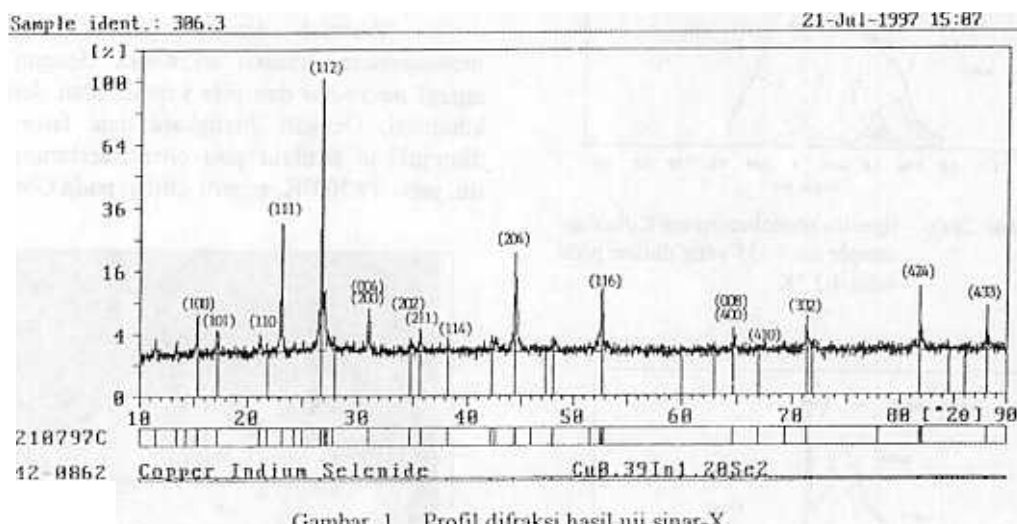
Fabrikasi paduan  $\text{Cu}_2\text{Se} \cdot 3\text{In}_2$  dan paduan lain yang terkait, harus mengacu pada terbentuknya vakansi-terstruktur pada paduan tersebut, *ordered vacancy compound* (OVC). Hal ini sangat tergantung pada proses pemanasan untuk tidak membiarkan reaksi terjadi pada panas yang berlebihan. Karena reaksinya bersifat eksotermis yang kuat dan tidak dapat dikendalikan maka pemanasan dilakukan secara bertahap pada suhu-suhu tertentu yang dapat dihitung dari harga energi bebas Gibbs dan enthalpi. Karena data termodinamika untuk pembentukan paduan ini tidak

jarak antara bahan yang diuapkan dengan substrat gelas 0,1 dan 0,5 cm dan suhu pemanasan  $700^\circ\text{C}$ . Metoda ini dilakukan untuk mendapatkan metoda yang murah dan sederhana. Hasilnya ditunjukkan dengan struktur mikro

## HASIL PERCOBAAN DAN PEMBAHASAN

### Hasil Difraksi Sinar-X

Telah dibuat paduan  $\text{Cu}_2\text{Se} \cdot 3\text{In}_2\text{Se}_3$ , sampel no. 306.3 dalam krusibel kuarsa divakum dan ditutup. Pemanasan dilakukan bertahap sampai pada suhu leleh: sampai  $275^\circ$  (selama 12 jam), dinaikkan sampai  $660^\circ\text{C}$  (untuk waktu 24 jam) dan sampai  $900^\circ\text{C}$  (selama 6 jam), kemudian dilelehkan pada suhu  $1100^\circ\text{C}$  termasuk dilakukan pencampuran fasa



Gambar. 1 Profil difraksi hasil uji sinar-X

tersedia, digunakan metoda Kopp-Newman.

Suhu pemanasan bertahap yang digunakan adalah  $277^\circ\text{C}$ ,  $660^\circ\text{C}$  dan kemudian pelelehan pada suhu leleh  $1080^\circ\text{C}$  -  $1100^\circ\text{C}$  yang diikuti pencampuran fasa cair, dan dilakukan dalam tungku horisontal. Bahan yang digunakan Cu-99,999%, In-99,999%, Se-99,9999% kemurnian, total berat sekitar 25 gram dengan komposisi yang disesuaikan.

Pembuatan paduan dilakukan dalam krusibel kuarsa yang divakum kemudian ditutup. Proses de-gassing dilakukan untuk krusibel ataupun bahan yang dicampurkan menurut prosedur dari Yip [6].

### Lapisan Film Tipis

Untuk keperluan uji sifat optik, khususnya photoluminesense, dipersiapkan dengan metode *flash evaporation*, dalam reaktor vakum yang tertutup. Di samping itu telah dilakukan pula dengan metoda evaporasi bebas jarak dekat dengan

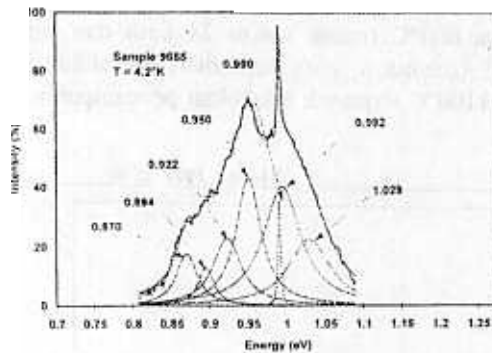
cair dalam krusibel tertutup (selama 12 jam).

Terhadap sampel ini telah dilakukan karakterisasi dengan metoda difraksi sinar-X seperti terlihat pada Gbr. 1. Pola difraksi terlihat seperti sesuai benar dengan acuan tabel XRD No. 42-0862, untuk paduan  $\text{Cu}_{0,39}\text{In}_{1,28}\text{Se}_2$ . Formula ini dapat ditulis dalam bentuk *non stoichiometric*:  $\text{Cu}_{(0,4-x)}\text{In}_{1,2}\text{Se}_2$ , di sini  $x = 0,01$ ; atau  $\text{Cu}_{(1-x)}\text{In}_3\text{Se}_5$  dengan  $x = 0,025$ . Pada formula yang terakhir ini menunjukkan adanya vakansi-Cu,  $V_{\text{Cu}}$ , pada paduan sampel no. 306.3. Kesimpulan ini terasa tidak meyakinkan karena analisa XRD seharusnya untuk struktur paduan, bukan untuk menunjukkan adanya vakansi kecuali didukung dengan data-data lain. Oleh karena itu, dibuat analisa pola *peak* pada bidang kristal yang terkait dengan menggunakan asumsi bahwa strukturnya tetrahedra, kemudian hasilnya dibandingkan dengan data dari para peneliti terdahulu. Tabel 1 menunjukkan perbedaan

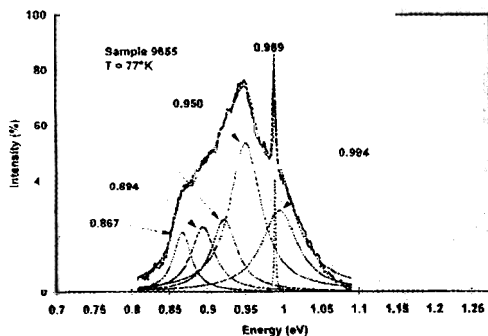
posisi *peak* pada absis  $2\theta$  terhadap observasi dengan metoda analitik. Harga  $\Delta 2\theta^\circ$  terlihat lebih kecil dari  $0,01^\circ$ . Tabel 2 menunjukkan perhitungan parameter kisi kristal  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  dengan asumsi strukturnya tetrahedra. Harga  $a_0 = 5,7516 \text{ \AA}$  dan  $c_0 = 11,5151 \text{ \AA}$ , yang lebih dekat pada hasil dari Hönle [7] untuk kristal

**Analisa Photoluminesen**

Sampel no. 9655 dari paduan yang ditinjau, telah dibuat sesuai dengan metoda fabrikasi yang

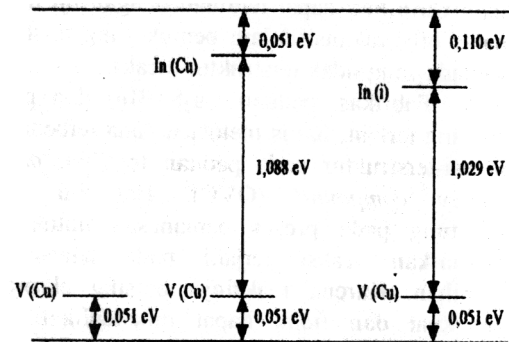


Gambar. 2(a). Spectra photoluminesen  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  sample no. 9655 yang diukur pada suhu  $4.2^\circ\text{K}$



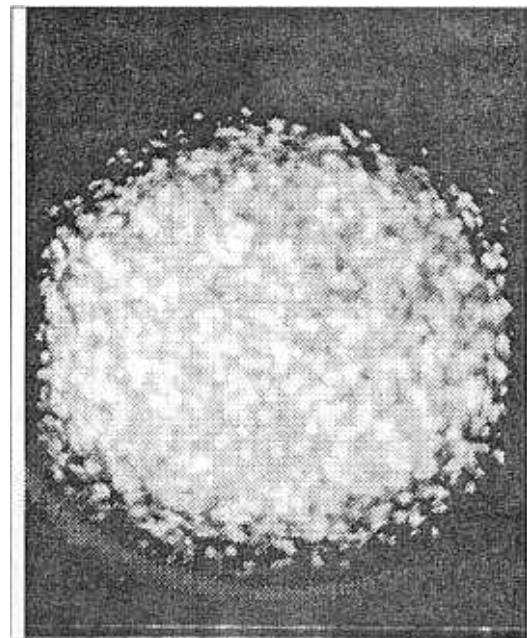
Gambar. 2(b) Spectra photoluminesen  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  sample no. 9655 yang diukur pada suhu  $77^\circ\text{K}$ .

dilakukan, yang kemudian digunakan sebagai persiapan pembuatan sampel untuk analisa sifat optik dengan photoluminesen. Gbr. 2 menunjukkan spektra-photoluminesen pada suhu (a)  $4,2^\circ\text{K}$  dan (b)  $77^\circ\text{K}$ . Komposisi %-atom diperoleh dari data *electron dispersive spectroscopy* masing-masing: 11,6% at. Cu, 33,1% at. In dan 55,2% at. Se. Paduan ini diamati dengan *secondary electron retrodiffusion image* menunjukkan fasa tunggal. Dapat diamati bahwa terdapat adanya pergeseran posisi puncak utama karena ada perbedaan suhu,  $T=4,2^\circ\text{K}$  dan  $T=77^\circ\text{K}$ .



Gambar. 3 pita energi terlarang paduan  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  pada suhu  $300^\circ\text{K}$

Transisi dengan puncak yang tipis menunjukkan transisi eksitonik dengan tingkat energi *interband* dan pita valensi atau dengan pita konduksi. Dengan dilengkapi data lainnya dapat ditunjukkan struktur pita energi terlarang paduan ini, pada  $T=300^\circ\text{K}$ , seperti dilihat pada Gbr. 3.



Gambar.4. Gambar struktur mikro sample no. 306.3

**Analisa Metalografi**

Terhadap sampel no. 306.3 telah dilakukan pembuatan lapisan tipis dengan metoda *close spaced sublimation* (CSS) sebagai sumber evaporasi dalam bentuk pelet pada suhu  $670^\circ\text{C}$ , jarak terhadap

substrat gelas 0,5 cm. untuk waktu sekitar 7 menit. Gambar struktur mikro dengan kamera metalografi menunjukkan besaran butiran merata. Uji struktur dengan XRD menunjukkan komposisi paduan yang sama dengan sampel no. 306.3. Struktur mikro ini seperti dilihat pada Gbr.4.

#### KESIMPULAN

Studi fabrikasi monokristalin  $\text{Cu}_2\text{Se}$ .  $3\text{In}_2\text{Se}_3$  dengan metoda seperti yang disajikan dalam makalah ini, bila dibandingkan kesesuaiannya dengan hasil monokristalin dari laporan Hönle [6] yang mengacu pada nilai kunci dari parameter kisi  $a_0$  dan  $c_0$ , maka metode ini boleh dikatakan cukup berhasil. Pemahaman tentang *ordered vacancy compound* dari  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  pada arti fisik struktural dapat diperdalam lebih lanjut dengan paduan ternernya yang melibatkan unsur Galium ataupun Sulfur dan Telerium.

Metoda karakterisasi seperti yang disajikan dapat lebih dipersempit dan spesifik untuk dapat menjawab permasalahan yang dihadapi seperti sifat optik dari pengaruh rentang komposisi yang *non-stoichiometrik* pada pemakaiannya sebagai sel-surya.

#### DAFTAR PUSTAKA

- [1] PHILLIPS, J. C., *Covalent Bonding in Crystals, Molecules, and Polymers*, University of Chicago Press (1969).
- [2] NEGAMI, T., KOHARA, N., NISHITAMI, M., WADA, T., Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994), 1251.
- [3] NELSON, A. J., HORNER, G. S., SINHA, K., BODE, M. H., Appl. Phys. Lett. 64, 26, (1994), 3600
- [4] CONTRERAS, M. A., WIESNER, H., MATSON, R., TUTTLE, C., RAMANATHAN, K., NOUFI, R., Mat. Res. Soc. Symp. Vol. 426 (1996).
- [5] HANADA, T., YAMANA, A., NAKAMURA, Y., NITTONO, O., Int'l. PVSEC-9.595, Japan (1996), A-VIII-5.
- [6] YIP, L. S., SHUKRI, Z. A., SHIH, I., CHAMPNESS, C. H., HTH E. C. Photovoltaic Solar Energy Conf., Montreux, Switzerland, 12 Oct. (1992).
- [7] HÖNLE, W., KÜHN, G., BOEHNKE, U., Cryst. Res. Technol. 23, 10/11 (1988), 1347.