

Fabrikasi Film Tipis ZnO dengan Metode Spincoating Assisted Chemical Bath Deposition (SA-CBD) sebagai Alternatif Semikonduktor pada Dye-sensitized Solar Cells (DSSC)

Putu Septian Eka A.P.¹, Ni Putu Sri Ayuni²

¹Chemistry Department, Bandung Institute of Technology, Bandung, Indonesia.

^{1,2} Chemistry Department, Ganesha University of Education, Bali, Indonesia.

Abstrak.

Dye-sensitized solar cell (DSSC) merupakan salah satu teknologi terbarukan yang banyak dikembangkan. Komponen DSSC terdiri dari elektroda kerja, pewarna (dye), elektroda pembanding, semikonduktor, dan elektrolit yang terletak diantara kedua elektroda tersebut. Salah satu kandidat semikonduktor yang cocok adalah zink (II) oksida (ZnO). Penelitian bertujuan untuk mengetahui pengaruh *spin-coating* terhadap morfologi dan struktur Kristal ZnO dalam perannya sebagai material semikonduktor DSSC. Penelitian akan dilakukan dalam 3 kegiatan, yaitu pembersihan substrat SiO₂, fabrikasi ZnO dengan dan tanpa *spin coating* dan analisis data. Pola difraksi dan fotografi SEM diukur sebagai parameter. Dari penelitian ini dapat diketahui sementara bahwa dengan *treatment* tambahan *spincoating* pada penumbuhan film tipis ZnO menyebabkan kecenderungan preferensi pertumbuhan kristal ZnO hanya dalam satu sumbu saja, yaitu sumbu-c. Kristal ZnO dengan perlakuan awal *spin coating* memiliki morfologi *nanorods* yang lebih baik dibandingkan tanpa perlakuan awal *spin coating*. Hasil ini juga memiliki kecocokan dengan hasil karakterisasi XRD, yaitu pertumbuhan *nanorod* dominan secara epitaxial ke sumbu-c.

Katakunci: ZnO, spin-coating, SA-CBD

Abstract.

Dye-sensitized solar cell (DSSC) is one of the most widely developed renewable technologies. DSSC components consist of working electrodes, dyes, comparison electrodes, semiconductors, and electrolytes located between the two electrodes. One suitable semiconductor candidate is zinc (II) oxide (ZnO). This research aims to determine the effect of spin-coating on the morphology and structure of ZnO crystals in its role as a DSSC semiconductor material. This research will be conducted in 3 activities, namely SiO₂ substrate cleaning, ZnO fabrication with and without spin coating and data analysis. Diffraction patterns and SEM photography measured as parameters. From this study it can be known temporarily that with the additional treatment of spin-coating on the growth of thin film ZnO causes a tendency to grow the growth preferences of ZnO crystals in just one axis, namely the c-axis. ZnO crystals with the initial spin coating treatment have better nanorods morphology than without the initial spin coating treatment. These results also match the results of XRD characterization, i.e., epitaxial dominant nanorod growth to the c-axis.

Keywords: ZnO, spin-coating, SA-CBD

Pendahuluan

Dye-sensitized solar cell (DSSC) merupakan salah satu teknologi terbarukan yang banyak dikembangkan oleh para peneliti dengan berbagai keunggulan yaitu proses produksinya ramah lingkungan dan mampu memenuhi kebutuhan energi di masa depan ^[1]. Teknologi DSSC memanfaatkan energi matahari dan dapat menghasilkan energi listrik. Komponen DSSC terdiri dari

elektroda kerja, pewarna (*dye*), elektroda pembanding, semikonduktor, dan elektrolit yang terletak diantara kedua elektroda tersebut^[2]. Penggunaan material semikonduktor pada DSSC harus memiliki bandgap yang lebar, mobilitas elektronnya tinggi dan lapis tipis dengan luas permukaan yang besar sehingga proses penyerapan energi pada *dye* akan lebih efisien dan lebih ringan. Sifat semikonduktor yang seperti ini diperoleh dari senyawaan logam oksida. Semikonduktor yang saat ini marak digunakan sebagai material DSSC adalah titanium (IV) oksida (TiO_2).

Senyawa TiO_2 paling banyak diaplikasikan untuk semikonduktor pada DSSC karena (1) memiliki *bandgap* yang besar; (2) tidak berbahaya; dan (3) murah^[3]. Namun pada pengaplikasiannya, TiO_2 memiliki kelemahan (1) karakteristiknya sebagai *indirect bandgap semiconductor* yaitu posisi pita valensi letaknya sedikit jauh dari pita konduksi sehingga eksitasi electron pada saat absorpsi *foton* kurang efisien^[4]. Oleh karena itu, diperlukan alternative pengganti TiO_2 sebagai semikonduktor pada DSSC. Pilihan dari peneliti jatuh pada Zink (II) oksida (ZnO).

Penggunaan ZnO sebagai semikonduktor pada DSSC karena telah menunjukkan sifat multifungsi dengan (1) kekuatan mengikat energi yang besar (60 MeV); (2) resistivitas rendah (10^{-4} ohm.cm); (3) tidak beracun; (4) transparansi yang tinggi dalam rentang cahaya tampak (visible); (5) karakteristik bandgap yang lebar, yaitu 3,3 eV; dan (6) mobilitas electron sebesar $200\text{cm}^2/\text{vs}$ ^[5]. Keunggulan lain dari ZnO dalam aplikasinya dalam DSSC meliputi kestabilan kimia yang tinggi dan kemampuan absorpsi radiasi UV yang luas.

Secara umum, ZnO disintesis melalui beberapa metode meliputi Sol-gel dan solvotermal. Namun, sintesis ZnO melalui metode ini memiliki beberapa kelemahan, yaitu (1) terjadi penyusutan massa yang cukup besar selama proses pengeringan; (2) adanya sisa hidroksil dan karbon dalam senyawa yang disintesis, sehingga membuat senyawanya tidak murni; dan (3) pembuatan film tipis semikonduktor DSSC memerlukan *precursor* yang relatif sedikit, sehingga diperlukan metode yang lebih efisien. Salah satu metode yang dimaksud adalah metode deposisi larutan^[2]. Namun, metode ini jika ingin diaplikasikan dalam sintesis film tipis ZnO belum menunjukkan hasil yang baik, seperti (1) belum menghasilkan ZnO dengan morfologi *nanorods* yang cukup baik; (2) ukuran Kristal ZnO masih dalam orde millimeter dan kerapatan yang belum cukup tinggi^[6]. Maka dari itu, diperlukan tahap perlakuan awal yang bisa mengatasi kelemahan tersebut. Tahap perlakuan tersebut adalah *spin coating*^[7].

Spin coating merupakan teknik yang saat ini banyak digunakan untuk membuat film tipis yang seragam dengan ketebalan dalam orde mirometer hingga nanometer. Melalui *spin coating*, diharapkan dapat disintesis Film tipis ZnO dengan morfologi dan struktur kristal ZnO yang lebih baik. Oleh karena itu, peneliti tertarik untuk melakukan sintesis film tipis ZnO dengan metode deposisi larutan berbantuan perlakuan *spin coating*. Selanjutnya hasil sintesis ini akan dikarakterisasi dengan

XRD, dan SEM untuk mengetahui struktur, dan morfologinya sebagai material semikonduktor dalam aplikasi DSSC.

Metode

Alat dan Bahan

Alat yang digunakan antara lain alat timbang yang menggunakan neraca analitis, batang pengaduk, spatula, corong, desikator, labu takar 50 mL dan 100 mL, gelas kimia 50 mL dan 100 mL, dan statif. Tempat reaksi menggunakan botol balok berkapasitas 80 mL dengan ketebalan 2,5 cm. Proses Pemanasan menggunakan oven. Proses pencucian menggunakan sonikator *Ultrasonic Cleaning Bath* Branson 2110. Proses karakterisasi difraksi sinar-X menggunakan *X-ray Diffractometer PAN analytical PW3373*. Karakterisasi morfologi menggunakan alat *JEOL Scanning Electron Microscope*. Karakterisasi *bandgap* ZnO menggunakan *ThermoInsight UV-DRS Spectrophotometer*. Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini didapatkan dari CV. Levin. Bahan-bahan yang digunakan adalah $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sebagai sumber bibit kristal ZnO pada proses *spin coating*, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sebagai sumber Zn^{2+} dalam proses sintesis kristal ZnO, heksametilentetramin (HMT) sebagai sumber basa, SiO_2 sebagai substrat pertumbuhan kristal, HCl pekat, aseton teknis, dan etanol p.a sebagai pencuci substrat sebelum penumbuhan kristal dilakukan, serta akuades sebagai pelarut dalam proses sintesis.

Prosedur

a. Fabrikasi Film Tipis ZnO

Film tipis ZnO difabrikasi di atas permukaan SiO_2 berukuran 0.5 x 0.5 cm. Sebelum proses fabrikasi, substrat SiO_2 direndam terlebih dahulu di dalam HCl pekat selama kurang lebih 2 jam untuk menghilangkan lemak di atas permukaan SiO_2 . Setelah perendaman, substrat SiO_2 disonikasi di dalam etanol p.a dan aseton teknis selama masing-masing 20 menit menggunakan *Ultrasonic Cleaning Bath* Branson 2110 lalu dikeringkan pada oven dengan suhu 70 °C. Dalam penelitian ini disintesis 2 buah film tipis ZnO yaitu ZnO tanpa *spin coating*, serta ZnO dengan *spin coating*. Untuk ZnO tanpa *spin coating* tahapannya dimulai dengan penyiapan larutan Zn^{2+} 100 mM dari $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan HMT 100 mM. Larutan lalu dicampurkan hingga homogen. Larutan yang telah homogen lalu dimasukkan ke dalam botol reaksi, kemudian botol reaksi ditutup. Untuk ZnO yang disintesis menggunakan *spin coating*, disiapkan larutan Zn^{2+} menggunakan $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ yang dilarutkan dalam etanol p.a dengan konsentrasi 5 mM. Larutan ini kemudian diteteskan di atas permukaan substrat SiO_2 dan di *coating* menggunakan *spin coater* berkecepatan ~1500 rpm selama 30 detik, dan dilakukan lagi penetesan hingga empat kali siklus *coating*. Substrat yang telah selesai di *coating* kemudian dimasukkan ke dalam oven bersuhu 250 °C dan dipanaskan selama 90

menit. Substrat yang telah dipanaskan kemudian digunakan sebagai substrat pertumbuhan ZnO yang menggunakan larutan $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ dan HMT masing-masing 100 mM dan dilanjutkan dengan prosedur yang serupa dengan sintesis ZnO tanpa *spin coating*.

b. *Analisis Data Difraksi Menggunakan Fullprof*

Data difraksi di-refine menggunakan software Fullprof dengan *le-Bail Method* ^[15] sambil di-*profiling* terhadap database menggunakan software Match!

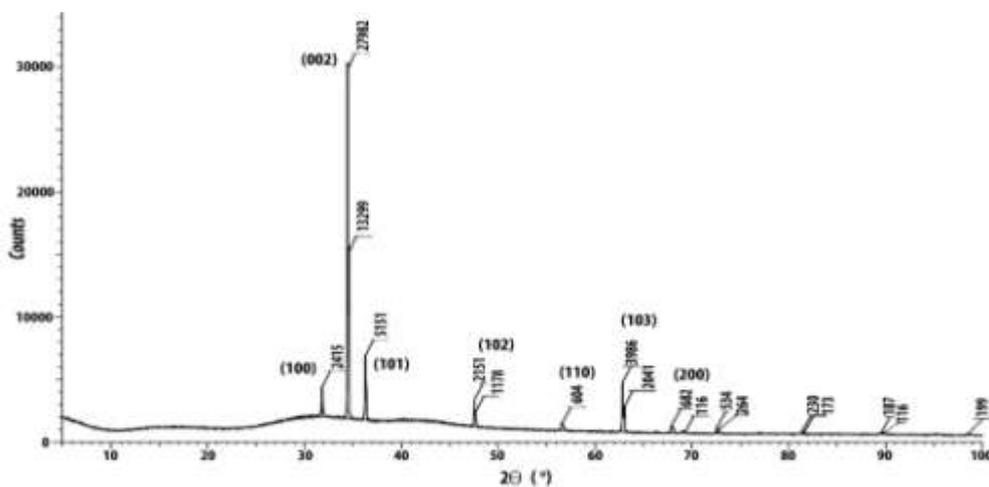
c. *Characterization*

Setelah sintesis dilakukan dan kristal ZnO didapatkan, kristal kemudian dikarakterisasi menggunakan difraksi sinar-X, dan SEM untuk mengetahui morfologi dan struktur kristal yang telah didapatkan.

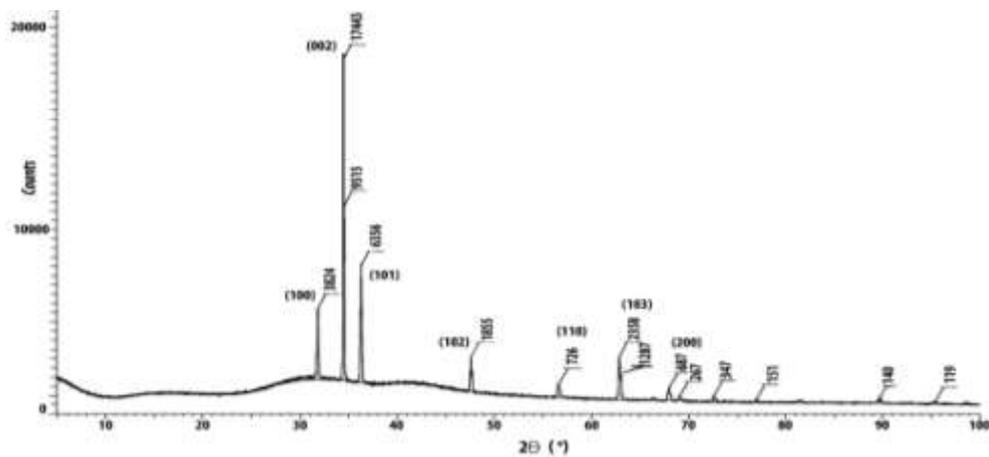
Result and Discussion

Sintesis Film tipis ZnO pada Permukaan SiO₂

Karakterisasi menggunakan difraksi sinar-X (XRD) dilakukan untuk menentukan kristalinitas serta orientasi pertumbuhan kristal yang ditunjukkan oleh perbandingan intensitas puncak difraksi bidang tersebut terhadap bidang lainnya secara kualitatif. *Raw data* diproses dan di-refine menggunakan *Fulproff* dikombinasikan dengan Match! Adapun difraktogram hasil *refinement* dari kedua spesi ZnO yang disintesis yaitu ZnO tanpa *spin coating* dan ZnO dengan *spin coating* adalah sebagai berikut:



(a)



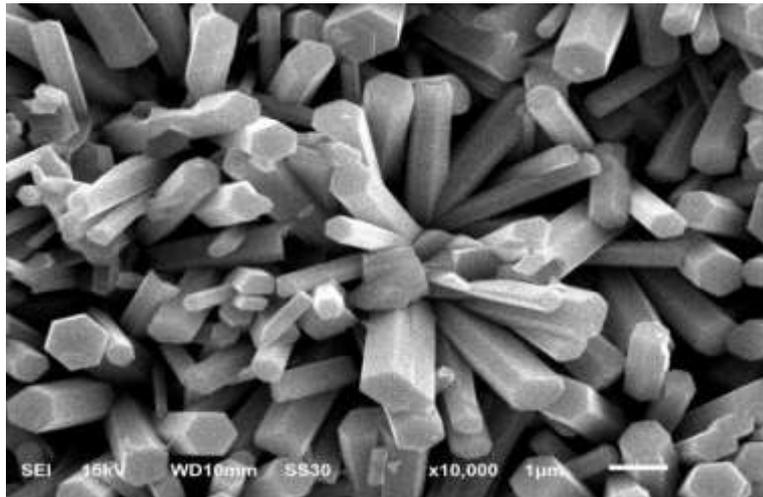
(b)

Gambar 3.1. Difraktogram ZnO (a) tanpa *spin coating* dan (b) dengan *spin coating*

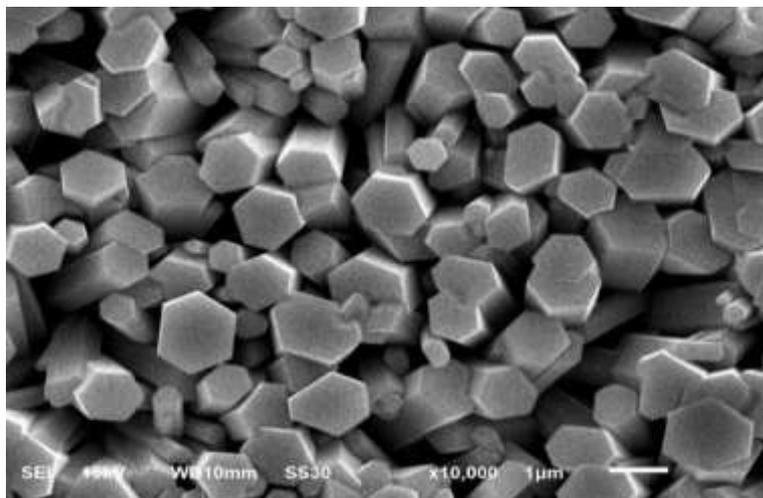
Dari difraktogram XRD untuk ZnO tanpa *spin coating* (**Gambar 3.1.a**) dapat kita lihat bahwa puncak dengan nilai 2θ sekitar $34,5^\circ$ memiliki intensitas yang jauh lebih tinggi dibandingkan intensitas puncak lainnya. Puncak ini berkaitan dengan bidang (002) yang menunjukkan pertumbuhan kristal ZnO dengan preferensi pertumbuhan yang dominan ke arah sumbu-c telah berhasil didapatkan. Dari difraktogram XRD untuk ZnO dengan *spin coating* (**Gambar 3.1.b**) didapatkan puncak yang memiliki intensitas jauh lebih tinggi dibandingkan intensitas lainnya pada nilai 2θ sekitar $34,5^\circ$ yang berkaitan dengan bidang (002). Hal ini menunjukkan bahwa ZnO yang diberikan perlakuan *spin coating* juga mengalami pertumbuhan dominan secara aksial ke sumbu-c.

Morfologi Hasil Karakterisasi SEM

Pada penelitian kali ini, kami mencoba untuk menentukan apakah perlakuan dengan *spin coating* akan meningkatkan kerapatan dan mengarahkan pertumbuhan secara aksial menjadi lebih baik dibandingkan tanpa perlakuan *spin coating*. Perbedaan dari kedua perlakuan di atas dapat dianalisis menggunakan hasil karakterisasi SEM berikut:



Gambar 3.2.1. Kristal ZnO tanpa spincoating



Gambar 3.2.2. Kristal ZnO dengan Spincoating

Dari hasil SEM di atas tampak bahwa kristal ZnO dengan perlakuan awal menggunakan *spin coating* menghasilkan preferensi pertumbuhan yang dominan ke arah sumbu-c, sedangkan untuk kristal ZnO yang tidak diberikan perlakuan awal *spin coating* preferensi pertumbuhan kristal kurang seragam jika dibandingkan kristal yang diberikan perlakuan awal karena masih terdapat struktur kristal yang rebah yang disebut '*flower like*'. Untuk kristal ZnO tanpa *spin coating* dan ZnO dengan *spin coating* didapatkan diameter kristal yang berkisar antara 500 nm hingga 1000 nm.

Berdasarkan hasil karakterisasi SEM di atas, diketahui memiliki kecocokan dengan hasil analisis XRD, sehingga untuk penelitian berikutnya adalah pengujian *bandgap* menggunakan karakterisasi Spektrofotometer UV-DRS

Simpulan

Dengan treatment tambahan *spincoating* pada penumbuhan film tipis ZnO menyebabkan kecenderungan preferensi pertumbuhan kristal ZnO hanya dalam satu sumbu saja, yaitu sumbu-c. Dari hasil karakterisasi film tipis SEM didapatkan bahwa kristal ZnO dengan perlakuan awal *spin coating* memiliki morfologi *nanorods* yang lebih baik dibandingkan tanpa perlakuan awal *spin coating*. Hasil ini juga memiliki kecocokan dengan hasil karakterisasi XRD, yaitu pertumbuhan *nanorod* dominan secara epitaxial ke sumbu-c.

Daftar Pustaka

- Kashif, M. K. *et al.* A new direction in dye-sensitized solar cells redox mediator development: In situ fine-tuning of the cobalt(II)/(III) redox potential through lewis base interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 16646–16653 (2012).
- Yang, L. L., Zhao, Q. X. & Willander, M. Size-controlled growth of well-aligned ZnO nanorod arrays with two-step chemical bath deposition method. *J. Alloys Compd.* **469**, 623–629 (2009).
- Gratzel, M. Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **4**, 145–153 (2003).
- Yuwono, A.H., Dharma, H. Fabrikasi Nanorod Seng Oksida (ZnO) menggunakan Metode SOI-Gel dengan Variasi Konsentrasi Polyethylene Glycol dan waktu tunda Evaporasi Amonia. *Maj. Metal.* **26**, 101–108 (2015).
- Bacaksiz, E. *et al.* The effects of zinc nitrate, zinc acetate and zinc chloride precursors on investigation of structural and optical properties of ZnO thin films. *J. Alloys Compd.* **466**, 447–450 (2008).
- Sussardi, Al. N. P. Fabrikasi Sambungan p-n dan p-i-n Semikonduktor Dioda ZnO dengan Metode Deposisi Larutan dan Karakterisasinya. *ITB* 25–30 (2013).
- Sahu, Niranjana, Parija, B., Panigrahi, S. Fundamental understanding and modelling of spin coating process: A review. *Indian J. Phys.* **83**, 493–502 (2009).
- Kao, M. C., Chen, H. Z., Young, S. L., Lin, C. C. & Kung, C. Y. Structure and photovoltaic properties of ZnO nanowire for dye-sensitized solar cells. *Nanoscale Res. Lett.* **7**, 2–7 (2012).
- Vittal, R. & Ho, K. C. Zinc oxide based dye-sensitized solar cells: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **70**, 920–935 (2017).
- Deepa, H. A., Madhu, G. M. & Venkatesham, V. Performance evaluation of DSSC's fabricated employing TiO₂ and TiO₂-ZnO nanocomposite as the photoanodes. *Mater. Today Proc.* (2020) doi:10.1016/j.matpr.2020.09.711.
- Mishra, A., Fischer, M.K., Bauerle, P. Metal-free Organic dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From structure: Property relationships to design rules. *Angew. Chemie Int. Ed.* **48**, 2474–2499 (2009).
- Özgür, Ü. *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.* **98**, 1–103 (2005).
- Zheng, M.J., Zhang, L.D., Li, G.H., Shen, W. Z. Fabrication and optical properties of large-scale uniform zinc oxide nanowire arrays by one-step electrochemical deposition technique. *Chem. Phys. Lett.* **363**, 123–128 (2002).

- Govender, Kuveshni, Boyle, David S., Kenway, Peter B., O'Brien, P. Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution. *J. Mater. Chem.* **14**, 2575–2591 (2004).
- Tsubota, M., Paik, B. & Kitagawa, J. Inter-comparison of lattice parameters and evaluation of peak-shift obtained by Rietveld refinements. *Results Phys.* **15**, 102640 (2019).
- Christy, A. A., Kvalheim, O. M. & Velapoldi, R. A. Quantitative analysis in diffuse reflectance spectrometry: A modified Kubelka-Munk equation. *Vib. Spectrosc.* **9**, 19–27 (1995).