

Review Metode Deposisi Elektrokimia $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ sebagai Lapisan Absorber Sel Surya Lapisan Tipis

Husna Hanifa¹, Eka Cahya Prima^{2*}, dan Endi Suhendi¹

¹ Program Studi Fisika, Fakultas Pendidikan Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Pendidikan Indonesia, Bandung, Indonesia

² Program Studi Pendidikan IPA, Fakultas Pendidikan Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Pendidikan Indonesia, Bandung, Indonesia

* E-mail: ekacahyaprima@upi.edu

Abstrak

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ merupakan material absorber sel surya lapisan tipis murah dan ramah lingkungan. Metode deposisi elektrokimia menarik untuk diteliti karena mampu menghasilkan film dengan tingkat homogenitas yang tinggi untuk prekursor larutan. Review penelitian ini fokus untuk menelaah metode deposisi elektrokimia CZTS dalam rangka mengidentifikasi pengaruh proses sulfurisasi (suhu dan waktu sulfurisasi) sehingga ditemukan proses deposisi elektrokimia terbaik untuk proses fabrikasi sel surya lapisan tipis CZTS dengan efisiensi tinggi berbasis prekursor larutan. Hasil penelitian ditemukan bahwa lapisan $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ yang dihasilkan melalui proses deposisi elektrokimia memiliki celah pita energi antara 1.4-1.6 eV. Proses etsa KCN 0.1M pasca-anil mampu secara efektif dan selektif menghilangkan fase sekunder CuS, ZnS, dan Cu_6Sn_5 .

Kata kunci: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, Deposisi Elektrokimia, Sel Surya

Abstract

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ is a low-cost and environmentally friendly thin layer solar cell absorber material. The electrochemical deposition method is intended to study because it enables producing films with high homogeneity based on solution precursors. This research review focuses on examining the CZTS electrochemical deposition method in order to identify the effect of the sulfurization process (sulfurization temperature and time) so that the best electrochemical deposition process can be identified for future work of high-efficiency CZTS thin layer solar cell fabrication based on solution precursor. The results show that the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ layer deposited through the electrochemical method has a 1.4-1.6 eV bandgap range. The etching process to post-annealing 0.1M KCN is crucial to effectively and selectively remove CuS, ZnS, and Cu_6Sn_5 secondary phases.

Keywords: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, Electrochemical Deposition, Solar Cell

PENDAHULUAN

Sumber energi dunia yang mayoritas dihasilkan dari pembakaran bahan bakar fosil menjadi salah satu alasan dilakukan pencarian sumber energi alternatif. Salah satu sumber energi alternatif terbesar bumi adalah matahari dengan memanfaatkan sel fotovoltaik (Bayusari, Caroline, Hermawati, & Mawarni, L. 2023). Fotovoltaik adalah bidang pengetahuan yang mempelajari konversi radiasi matahari menjadi listrik arus searah menggunakan bahan yang menunjukkan efek fotovoltaik (Tambunan, 2020; Gong, Liang, & Sumathy,

(2012). Nama tersebut berasal dari konversi cahaya (foton) menjadi tenaga listrik (tegangan). Sel surya silikon menjadi sel surya monokristalin dengan efisiensi tertinggi (Yoshikawa et al., 2017). Namun demikian, teknologi pembuatan monokristalin silikon memerlukan temperatur tinggi dan kemurnian sangat tinggi sehingga berpengaruh terhadap biaya produksinya. Sel surya generasi kedua berbasis teknologi lapisan tipis $\text{Cu}_2\text{InGaS}_4$ masih terkendala oleh terbatasnya kandungan logam indium dan galium di alam (Akhavan et al., 2012; Kato, 2017). Selain itu, kandungan logam beracun kadmium (Cd) dan telurium

pada lapisan CdTe menjadi kendala pada saat proses produksi dan limbah produksinya (Hidayanti, 2021; Fthenakis, Athias, Blumenthal, Kulur, Magliozzo, & Ng, 2020; Mondal, & Ray, 2012; Zhang, Yuan, Si, Jiang, & Yu, 2020).

Berbagai penelitian telah dilakukan untuk memproduksi teknologi sel surya dengan bahan alternatif yang lebih melimpah dan biaya produksi yang lebih rendah. Bahan $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) menarik untuk diteliti karena memiliki sifat listrik dan optik dengan pita celah 1.4-1.6 eV untuk aplikasi fotovoltaik (Rana, M. S., Islam, & Julkarnain, M. 2021; Li, Li, Feng, & Yang, 2019). Lapisan absorber CZTS ini merupakan bahan semikonduktor tidak beracun berbasis tembaga dengan efisiensi tertinggi yang tercatat sebesar 12,6% (W. Wang et al., 2014). Bahan ini dapat digunakan sebagai pengganti material yang baik untuk penyerap kalkopirit ketika menggantikan galium (Ga) dengan timah (Sn) dan indium (In) dengan seng yang relatif murah (Zn) dalam struktur CIGS (Chen et al., 2012; Gloeckler & Sites, 2005; Han, Hasoon, Pankow, Hermann, & Levi, 2005; Siebentritt, 2013; Thomas et al., 2016; Namnuan, Amornkitbamrung, & Chatraphorn, 2019; Namnuan, 2018).

Beberapa teknik telah digunakan dalam mensintesis bahan CZTS yaitu *spin coating* (Ahmoum et al., 2020; H. S. Nugroho et al., 2021; Refantero et al., 2020; Wang, Zhang, Song, & Gao, 2014; Ziti et al., 2019; Bakr, Khodair, & Mahdi, 2016), *sol-gel* (Buwarda, 2019; Kahraman, Çetinkaya, Çetinkara, & Güder, 2014; S. Patel & Gohel, 2017; S. B. Patel & Gohel, 2018; Stathatos, Lianos, Zakeeruddin, Liska, & Grätzel, 2003; Tryba et al., 2016; Litvinenko, Kozinetz, & Skryshevsky, 2015), deposisi elektrokimia (Aldalbahi, Mkawi, Ibrahim, & Farrukh, 2016a, 2016b; Chirilă et al., 2013; Das, Frye, Muzykov, & Mandal, 2012; Dharmadasa, Burton, & Simmonds, 2006; Lee et al., 2013; Moriya, Tanaka, & Uchiki, 2007; Unveroglu & Zangari, 2016; Vanalakar, 2015), *spray pyrolysis* (Aono, Yoshitake, & Miyazaki, 2013; Bhosale, Suryawanshi, Kim, & Moholkar, 2015; Das et al., 2012; Kamoun, Bouzouita, & Rezig, 2007; Kumar, Bhaskar, Babu, & Raja, 2010; Larramona et al., 2015; Li et al., 2018; Seboui, Cuminal, & Kamoun-Turki, 2013;

Sunny & Vijayakumar, 2019), *doctor-blade coating* (Abdelhaleem et al., 2018; Ghediya & Chaudhuri, 2015a, 2015b; Hassanien et al., 2019; Karbassi, Baghshahi, Riahi-Noori, & Moakhar, 2020; Qin-Miao, Zhen-Qing, Yi, Shu-Yi, & Xiao-Ming, 2012), *co-sputtering* (Chen et al., 2012; Ma et al., 2020; Sun et al., 2012; Tanaka et al., 2005; Zhou, Cheng, Zhao, Yu, & Jia, 2017), *chemical bath deposition* (Ma et al., 2020), dan SILAR (Kaza, Pasumarthi, & P.S, 2020). Pada artikel ini, review penelitian fokus untuk menelaah teknik elektrokimia pada CZTS untuk rangka mengidentifikasi pengaruh proses sulfurisasi dan beberapa variasi penelitian diantaranya variasi suhu sulfurisasi, waktu sulfurisasi, pengaruh pemberian substrat kepada sampel. Melalui penelitian ini, akan ditemukan proses deposisi elektrokimia terbaik untuk proses fabrikasi sel surya lapisan tipis CZTS dengan efisiensi tinggi.

METODE/EKSPERIMEN

Penelitian ini mereview teknik deposisi elektrokimia yang dijelaskan sebagai berikut. Proses deposisi elektrokimia dilakukan dengan menerapkan medan listrik sebagai variabel bebas untuk melapisi elektroda (elektroda kerja) yang menjadi variabel terikat. Sistem ini terdiri dari sel 3-elektroda yang terdiri dari: elektroda kerja, elektroda lawan, dan elektroda referensi yang ditenagai oleh potensiostat. Review diambil dari 80 referensi dengan 80% berasal dari terbitan 10 tahun terakhir berdasarkan database scopus.

Pada eksperimen deposisi elektrokimia langkah pertama yaitu elektrode kerja Indium Tin oxide (ITO) dengan berukuran $1 \times 2,5 \text{ cm}^2$ digunakan sebagai area pengendapan lapisan CZTS, Ag/AgCl sebagai elektroda referensi dan Pt (kawat platinum) sebagai elektroda lawan (Khattak et al., 2019). Larutan elektrolit yang digunakan campuran 0,02M tembaga sulfat pentahidrat $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,01M seng sulfat monohidrat $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0,01M timah sulfat SnSO_4 , dan 0,02M natrium tiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ yang dilarutkan ke dalam air suling deionisasi. Untuk menjaga larutan tetap pada pH 5,0 ditambahkan 0,01M asam tartaric $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$.

Elektroda direndam ke dalam larutan

perkusor sehingga lapisan perkursor CZTS diendapkan dengan menggunakan teknik kronoamperometri pada potensial 1,05V (Ag-AgCl). Proses deposisi dilakukan dengan melakukan pengendapan selama 30 menit pada suhu kamar. Setelah proses deposisi berakhir, film CZTS dibilas dengan air deionisasi dan disimpan untuk dikeringkan di udara. Untuk mendapatkan hasil puncak dari film, film di kalsinasi pada suhu yang berbeda menggunakan proses sulfurisasi. Proses sulfurisasi menggunakan tabung sulfurisasi yang diisi gas Argon (Ar) dengan variasi suhu 400-550°C selama 40 menit.

Pada eksperimen menuju film CZTS kesterit murni melalui elektrodposisi Cu-Zn-Sn diikuti dengan sulfurisasi elektroda kerja yang digunakan adalah lembaran Mo dengan ketebalan 0,1 mm 99,95% (Alfa Aesar) yang telah dibersihkan secara berurutan dalam aseton, isopropanol, dan etanol (masing-masing 30 menit), kemudian digores dalam 25 vol% larutan NH₄OH selama 3 menit, dibilas dan segera digunakan setelahnya, Mesh Pt digunakan sebagai elektroda lawan, dan sulfat merkuri jenuh sebagai referensi. Percobaan dilakukan menggunakan EG&G-PAR potensiostat-galvanostat Model 263A. Film CZT ditumbuhkan dari larutan asam (pH 2,3) yang menggabungkan 0,2M C₆H₈O₇, 0,2M Na₂SO₄, 30mM SnSO₄, 30mM ZnSO₄ dan 40mM CuSO₄, menggunakan air Milli-Q ultra-murni.

Pada larutan elektrolit ini pH diatur dengan NaOH encer, dan larutan akan disaring setelah penambahan SnSO₄ dan sebelum penyesuaian pH dilakukan. Untuk proses sulfurisasi dilakukan pada suhu 500-550 selama 1 jam dalam tabung tertutup menggunakan atmosfer Ar dengan kemurnian 99,99% (Alfa Aesar). Setelah proses anil dilakukan, sampel di biarkan di suhu ruangan selama 12 jam.

Proses optimalisasi suhu sulfurisasi untuk preparasi kasterit CZTS fase tunggal dengan teknik elektrodposisi, teknik yang digunakan sama seperti percobaan elektrodposisi satu langkah namun menggunakan dua elektroda dimana kaca FTO digunakan sebagai elektroda kerja (Boudaira et

al., 2020). Larutan elektrolit disiapkan dengan mencampurkan 20 mM tembaga klorida (CuCl₂), 10 mM seng sulfat heptahidrat (ZnSO₄·7H₂O), 20 mM timah klorida dihidrat (SnCl₂·2H₂O) dan 20 mM natrium tiosulfat pentahidrat (Na₂S₂O₃·5H₂O) powder yang dilarutkan dalam air deionisasi. Pada larutan ini, pH dijaga kondisi 4,2 menggunakan 0,1M asam tartarat. Lebih lama dari eksperimen sebelumnya, kali ini sampel diendapkan selama 40 menit dalam suhu ruangan dengan besar potensial -7,20 V.

Pada penelitian Boudaira et al. (2020), sampel setelah diendapkan kemudian dituangkan ke dalam tabung *furnace* dengan menambahkan 30 mg bubuk belerang (diisi dengan campuran gas argon-neon (75% argon dan 25% neon) pada tekanan 10mbar. Untuk mengetahui efek temperatur, proses sulfurisasi dilakukan selama 60 menit dengan variasi suhu 400-550°C dengan laju pemanasan 20°C min⁻¹. Setelah itu, sampel didinginkan secara alami hingga mencapai suhu ruangan (Boudaira et al., 2020).

Pada percobaan persiapan CuZnSnS₄ film tipis melalui deposisi elektrokimia dan anil termal cepat, Lee et al. (2013) mengendapkan CZTS dengan menggunakan potensiostat pada larutan yang mengandung kation Cu, Zn, dan Sn (0,02 M CuSO₄·5H₂O, 0,035 M ZnSO₄·7H₂O, 0,014 M SnCl₂, 0,5 M Tri-natrium sitrat sebagai zat pengompleks). Proses pengendapannya sama dengan eksperimen elektrodposisi satu langkah dimana tiga elektroda konvensional dengan substrat kaca soda-kapur berlapis molybdenum digunakan sebagai elektroda kerja, pelat Pt sebagai elektroda lawan, dan Ag/AgCl jenuh sebagai elektroda referensi. Substrat dibersihkan dengan aseton, etanol, dan air deionisasi diikuti dengan pengeringan dengan aliran nitrogen. Voltametri siklik dilakukan menggunakan potensiostat yang sama dengan laju pemindaian 10 mV/s. Proses sulfurisasi dilakukan dalam tungku tabung kuarsa di bawah atmosfer Ar dan powder belerang digunakan sebagai sumber atom belerang pada kristal CZTS. Sampel disulfurisasi pada berbagai suhu dengan waktu sulfurisasi tetap 10 menit. Proses etsa KCN dilakukan dengan

merendam films dalam larutan KCN (0,1 M) selama 1 menit.

Percobaan pengaruh waktu sulfurisasi terhadap sifat film tipis CZTS yang ditumbuhkan dengan elektrokimia endapan dilakukan menggunakan potensiostat/galvanostat (Aldalbahi et al., 2016b; Gautam, Shi, & Jayatissa, 2017). Sama seperti percobaan elektrodposisi satu tahap sebelumnya yaitu menggunakan tiga elektroda, namun, untuk elektroda kerjanya menggunakan gelas soda-kapur berlapis molibdenum. Sebelum dideposisi, elektroda kerja dibersihkan secara berurutan dengan isopropanol, metanol, aseton, dan aquades, kemudian dikeringkan dalam oven. Elektroda kerja kemudian direndam dalam larutan amonia 25 vol.% selama 10 menit untuk menghilangkan lapisan oksida molibdenum pada permukaannya. Deposisi elektrokimia CZTS dilakukan secara potensiostatik menggunakan pulsa gelombang segitiga dari 0 hingga 1,2 V vs. Ag/AgCl.

Larutan elektrolit yang digunakan adalah $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,886 g, 4,3 mmol), $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,675 g, 3,0 mmol), dan $\text{Sn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,541 g, 2,5 mmol) dalam air deionisasi (50 mL) yang mengandung trisodium sitrat (5 mL) pekat sebagai zat pengompleks. Elektrolit disesuaikan pada pH 4 dengan larutan natrium hidroksida dan asam laktat.

Pada percobaan ini, pengendapan dilakukan selama 60 menit. Setelah proses elektrodposisi selesai, sampel langsung dibilas menggunakan air suling dan dibiarkan mongering menggunakan suhu udara.

Perbedaan eksperimen ini, setelah elektroplating, lapisan prekursor CZTS dimuat ke dalam wadah grafit dan dimasukkan ke dalam tungku tabung kuarsa tiga zona untuk waktu yang berbeda dari 75, 90, 105, dan 120 menit. Tabung diisi dengan nitrogen dan sampel kemudian dipanaskan pada laju pemanasan $20^\circ\text{C}/\text{menit}$. Sebanyak 20 mg Sulfur diuapkan dari pelet (kemurnian 99,999%) pada 400°C dari sumber yang ditempatkan di ujung kiri tungku (zona pertama) dan laju aliran Argon yang sangat rendah. Sampel dipanaskan untuk waktu yang berbeda pada 580°C di zona pemanasan kedua.

Sampel kemudian dibiarkan dingin sampai suhu kamar secara alami. Setelah anil, etsa KCN dilakukan dengan merendam film tipis tersulfurisasi dalam larutan KCN berair (0,1 M) selama 1 menit.

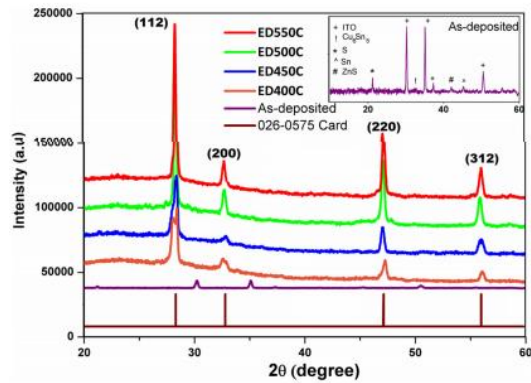
Pada percobaan pengaruh material pengompleks pada morfologi dan suhu anil Film tipis kesterit CZTS dengan deposisi elektrokimia, penelitian dilakukan dengan metode dan yang sama dengan eksperimen elektrodposisi satu langkah dan untuk elektroda referensinya menggunakan SCE (*Saturated Calomel Electrode*). Namun, para eksperimen ini dilakukan variasi pemberian Na_2SO_4 untuk mengetahui pengaruh larutan tersebut terhadap sampel. Untuk proses sulfurisasi dilakukan di rentang $350\text{--}550^\circ\text{C}$ selama 45 menit (Khattak et al., 2019; Toura et al., 2019).

Struktur kristal film ditentukan dengan difraksi sinar-X (XRD). Morfologi permukaan lapisan prekursor CZT dan film CZTS diperiksa dengan *Scanning Electron Microscope* (SEM). Komposisi film diukur dengan detektor spektrometri sinar-X (EDX) dispersi energi yang dipasang pada SEM. Spektrum Raman film CZTS dilakukan pada panjang gelombang eksitasi 514 nm atau 785 nm dengan panjang gelombang 3000 mm^{-1} dan 1200 mm^{-1} kisi (Unveroglu & Zangari, 2016). Sifat optik film diselidiki menggunakan spektrofotometer inframerah ultraviolet terlihat dekat Sifat listrik dicirikan oleh pengukuran *Four probe Hall Effect*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Analisis XRD

Pada percobaan elektrodposisi satu langkah sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 1, menunjukkan dengan jelas bahwa film terdposisi CZTS menunjukkan puncak yang sesuai dengan fase sekunder dari phase ZnS , Cu_6Sn_5 dan S.

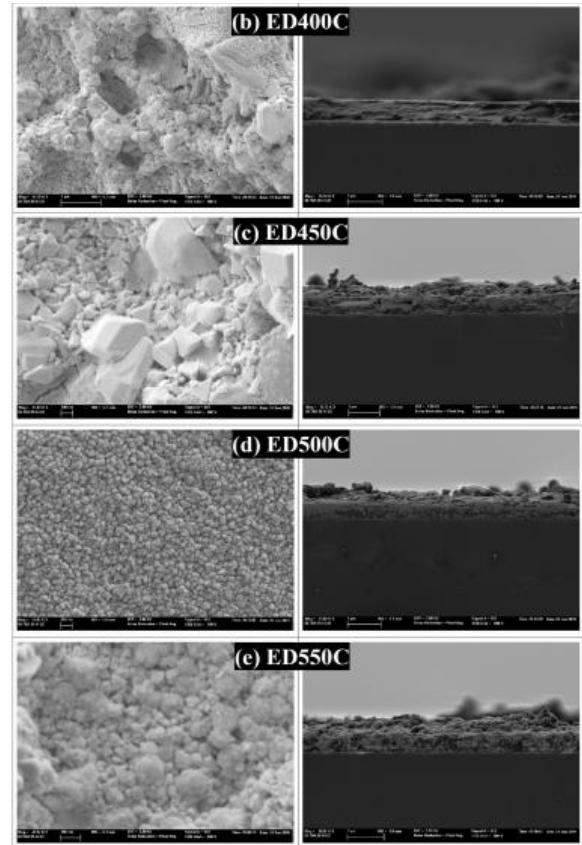


Gambar 1. Pola XRD film CZTS dengan metode deposisi elektrokimia (Khattak et al., 2019)

Pola XRD untuk sampel anil yang diendapkan menunjukkan puncak kuat yang terletak di 28.31°, 47.10°, dan 55.93°. Beberapa puncak yang lebih lemah juga diamati pada sampel anil pada titik 22,76°, 29,51°, 32,83° untuk struktur kesterit. intensitas puncak di XRD menunjukkan bahwa deposisi memiliki lebih banyak partikel kristal (Khattak et al., 2019). Analisis XRD menyatakan posisi puncak, ukuran kristal dan lebar penuh pada setengah maksimum (FWHM).

2. Analisis SEM

Pada percobaan elektrodeposisi satu langkah menunjukan morfologi permukaan sampel anil sangat bergantung pada nilai suhu. Studi morfologi menunjukkan bahwa dengan naiknya suhu anil, morfologi butir terdefinisi dengan baik dan efek ini dapat dilihat dengan mengamati Gambar 2. Morfologi film ED400C dan ED450C menunjukkan bahwa film memiliki permukaan yang tidak seragam dengan adanya beberapa rongga (Khattak et al., 2019).

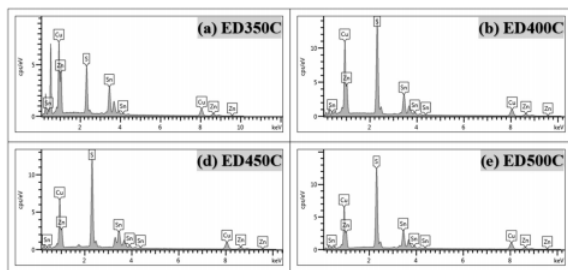


Gambar 2. Morfologi permukaan CZTS (Khattak et al., 2019)

Hasil untuk densitas dislokasi dan regangan sampel CZTS anil yang berbeda diberikan pada Gambar 2. Berdasarkan Tabel 1, kenaikan suhu menyebabkan penurunan regangan kristal hingga nilai 500°C tetapi pada 550°C terjadi peningkatan dalam regangan yang menunjukkan ketidaksempurnaan kisi kristal. Hasil yang disajikan untuk regangan menunjukkan pertumbuhan butir kristal seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2. Spectrum EDS ditunjukan pada Gambar 3.

Tabel 1. Dislokasi masa jenis dan regangan

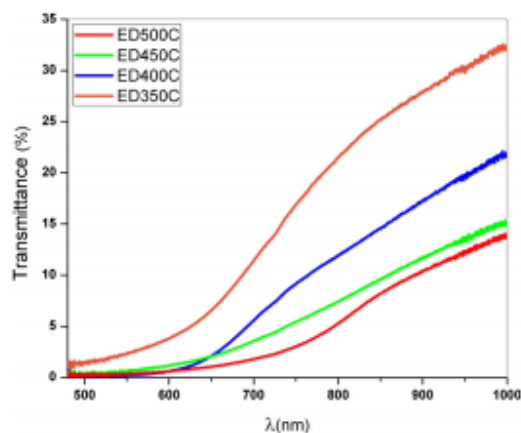
Temperatur (°C)	Dislokasi Masa Jenis δ (10^{14} lin.m ⁻²)	ϵ (regangan)
400	7.15	0.106367
450	4.88	0.08747
500	4.67	0.08578
550	5.78	0.095569



Gambar 3. EDX Lapisan CZTS (Khattak et al., 2019)

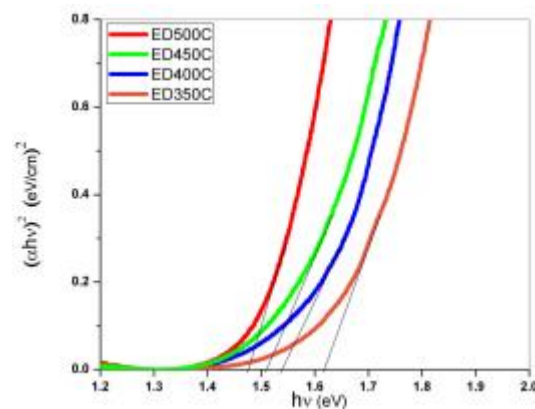
3. Spektroskopi UV-Vis

Pada suhu kamar, spektrum serapan optik yang terekam dalam panjang gelombang untuk film tipis kesterit CZTS dianalisis pada panjang gelombang 450 nm sampai 1000 nm. Konversi efisiensi sel surya sangat tergantung pada celah pita material. Energi celah pita diplot dengan menggambar garis tangensial dengan mempolarisasi bagian linier dari spektrum energi menunjukkan bahwa energi celah pita film tipis CZTS anil berkisar antara 1,48 eV dan 1,61 eV dan kenaikan suhu anil mengurangi celah pita (Khattak et al., 2019; Echendu, & Dharmadasa, 2015).



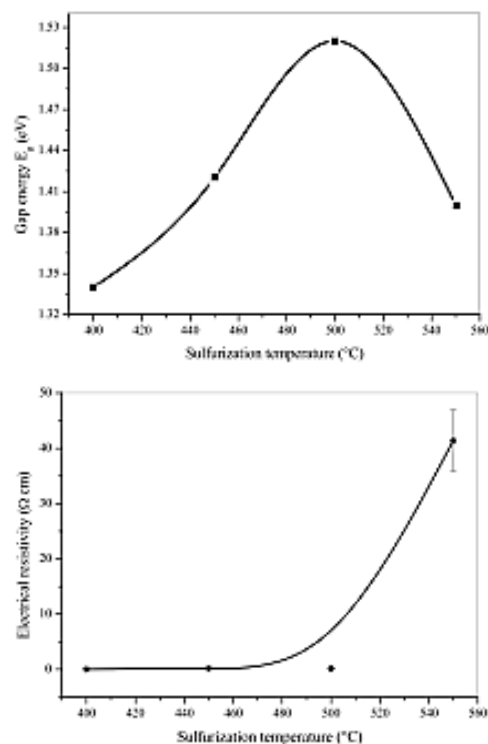
Gambar 4. Spektrum transmitansi film tipis CZTS (Khattak et al., 2019)

Energi celah pita sampel ED400C, ED450C, ED500C dan ED550C adalah 1,61 eV, 1,54 eV, 1,51 eV dan 1,48 eV masing-masing sebagaimana terlihat pada Gambar 4 dan 5. Sampel yang didepositkan secara elektrokimia ED500C memiliki nilai celah pita optimal yang mendekati celah pita optimal untuk merancang efisiensi konversi daya tinggi dari sel surya.

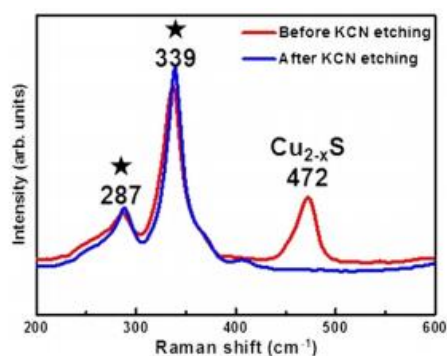


Gambar 5. Energi gap film tipis CZTS (Khattak et al., 2019)

Pada penelitian optimalisasi suhu sulfur menunjukkan bahwa peningkatan suhu sulfurasasi lebih lanjut hingga 550°C menyebabkan hilangnya fase CuS dan SnS₂ sepenuhnya dan film yang diperoleh adalah fase mono kesterit CZTS murni. Spektrum Raman menunjukkan garis yang berpusat pada 334 cm⁻¹. Tinggi puncak ini adalah tercatat dalam spektrum film yang disulfurasasi pada 500 dan 550 °C (Gambar 6). Film disulfurasasi pada 550 °C, memiliki celah pita ideal 1,40 eV dan resistivitas listrik



Gambar 6. Pengaruh temperatur sulfurasasi terhadap resistivitas dan pita energi CZTS (Boudaira et al., 2020)



Gambar 7. Spektrum raman sebelum dan setelah etsa KCN 0.1M selama 1 menit dengan panjang gelombang eksitasi laser pada 532 nm

Pada percobaan persiapan CuZnSnS₄ film tipis melalui deposisi elektrokimia dan anil termal cepat menunjukkan bahwa film-film yang diendapkan terdiri dari paduan logam biner, yang dapat dikonversi ke fase CZTS yang sangat kristal setelah sulfurisasi pada suhu di atas 500°C (Lee et al., 2013). Komposisi film CZT hampir tidak berubah selama sulfurisasi, dan sejumlah kecil fase sekunder berbasis CuS ada bahkan pada 550°C. Namun, etsa KCN pasca-anil cepat secara efektif dan selektif menghilangkan fase sekunder, dibuktikan dengan spektroskopi Raman pada Gambar 7. Percobaan pengaruh waktu sulfurisasi terhadap sifat film tipis CZTS melalui deposisi elektrokimia diantaranya struktur, morfologi, listrik, dan sifat optik film CZTS. Film tipis CZTS polikristalin dengan struktur kristal kesterit diperoleh setelah proses kalsisasi pada temperatur 580°C selama 120 menit. Film-film ini menunjukkan topografi yang cukup halus, padat dan seragam pada substrat kaca berlapis Mo. Film tipis CZTS ini dengan ukuran kristal rata-rata 55nm dicirikan oleh respons XRD yang luas (Aldabhi et al., 2016b; Yin, Xue, Wang, Cheng, & Liu, 2012).

Film-film yang dianil untuk periode yang berbeda semuanya menunjukkan puncak difraksi yang berbeda dari fase murni tunggal CZTS dengan struktur kesterit. Analisis EDX mengungkapkan bahwa sampel yang dianil selama 120 menit hampir stoikiometrik, tetapi sedikit kekurangan Cu dan kaya akan komposisi Zn, yang cocok untuk aplikasi sel surya. Morfologi permukaan film tipis CZTS

yang dianil selama 120 menit adalah homogen dan kompak dengan ukuran butir sekitar 4 m. Peta elemen STEM-EDS dari penampang CZTS film tipis mengkonfirmasi distribusi elemen yang homogen di dalamnya.

Sementara itu, spektroskopi serapan UV-Vis mengungkapkan bahwa film tipis CZTS yang dianil selama 120 menit memiliki celah energi sekitar 1,47eV dan optik yang kuat penyerapan melebihi 10⁴ cm⁻¹ di wilayah cahaya tampak. Sifat optik film tipis CZTS ini mampu untuk mengonversi energi matahari secara efisien. Dengan demikian, metode deposisi elektrokimia CZTS satu langkah dilakukan dengan sulfurisasi pada 580°C selama 120 menit memiliki berpotensi terbaik untuk diaplikasikan pada sel surya.

KESIMPULAN

Berdasarkan beberapa penelitian yang telah dilakukan, teknik deposisi elektrokimia mempengaruhi struktur, morfologi, listrik, dan sifat optik film CZTS. Salah satunya terlihat pada spektrum raman menunjukkan garis yang berpusat pada 334 cm⁻¹. Komposisi film CZTS hampir tidak berubah selama sulfurisasi, dan sejumlah kecil fase sekunder berbasis CuS, ZnS, dan Cu₆Sn₅. Metode deposisi elektrokimia CZTS satu langkah yang dilakukan dengan sulfurisasi pada 580°C selama 120 menit memiliki berpotensi terbaik untuk diaplikasikan pada sel surya. Lapisan Cu₂ZnSnS₄ yang dihasilkan melalui proses deposisi elektrokimia memiliki celah pita energi antara 1.4-1.6 eV. Proses etsa KCN 0.1M pasca-anil mampu secara efektif dan selektif menghilangkan fase sekunder CuS, ZnS, dan Cu₆Sn₅.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penelitian ini didanai oleh Hibah Penelitian Unggulan Universitas Pendidikan Indonesia, 2024.

REFERENSI

- Abdelhaleem, S., Hassanien, A. E., Ahmad, R., Schuster, M., Ashour, A. H., Distaso, M., . . . Wellmann, P. J. (2018). Tuning the Properties of CZTS Films by Controlling the Process Parameters in

- Cost-Effective Non-vacuum
Technique. *Journal of Electronic Materials*, 47(12), 7085-7092. doi:10.1007/s11664-018-6636-4
- Ahmoum, H., Chelvanathan, P., Su'ait, M., Boughrara, M., Li, G., Al-Waeli, A. H., . . . Amin, N. (2020). Impact of preheating environment on microstructural and optoelectronic properties of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films deposited by spin-coating. *Superlattices and Microstructures*, 140, 106452.
- Akhavan, V. A., Goodfellow, B. W., Panthani, M. G., Steinhagen, C., Harvey, T. B., Stolle, C. J., & Korgel, B. A. (2012). Colloidal CIGS and CZTS nanocrystals: A precursor route to printed photovoltaics. *Journal of Solid State Chemistry*, 189, 2-12.
- Aldalbahi, A., Mkawi, E., Ibrahim, K., & Farrukh, M. (2016a). Effect of sulfurization time on the properties of copper zinc tin sulfide thin films grown by electrochemical deposition. *Scientific Reports*, 6(1), 1-9.
- Aldalbahi, A., Mkawi, E., Ibrahim, K., & Farrukh, M. (2016b). Effect of sulfurization time on the properties of copper zinc tin sulfide thin films grown by electrochemical deposition. *Scientific Reports*, 6, 32431.
- Aono, M., Yoshitake, K., & Miyazaki, H. (2013). XPS depth profile study of CZTS thin films prepared by spray pyrolysis. *physica status solidi c*, 10(7-8), 1058-1061.
- Bakr, N. A., Khodair, Z. T., & Mahdi, H. I. (2016). Influence of thiourea concentration on some physical properties of chemically sprayed Cu₂ZnSnS₄ thin films. *International Journal of Materials Science and Applications*, 5(6), 261-270.
- Bayusari, I., Caroline, C., Hermawati, H., & Mawarni, L. (2023). Desain Prototipe Pembangkit Listrik Tenaga Surya Untuk Sumber Energi Alternatif Pada Mesin Sterilisasi Alat Medis Portable. *Jurnal Rekayasa Elektro Sriwijaya*, 4(2), 73-82.
- Bhosale, S., Suryawanshi, M., Kim, J., & Moholkar, A. (2015). Influence of copper concentration on sprayed CZTS thin films deposited at high temperature. *Ceramics International*, 41(7), 8299-8304.
- Boudaira, R., Meglali, O., Bouraiou, A., Attaf, N., Sedrati, C., & Aida, M. (2020). Optimization of sulphurization temperature for the production of single-phase CZTS kesterite layers synthesized by electrodeposition. *Surface Engineering*, 36(9), 1000-1011.
- Buwarda, S. (2019). AZTS dengan Metode Sol-Gel sebagai Lapisan Buffer Bebas Cadmium pada Sel Surya CZTS. *Jurnal Keteknik dan Sains (JUTEKS)*, 2(1), 1-7.
- Chapin, D. M., Fuller, C., & Pearson, G. (1954). A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *Journal of Applied Physics*, 25(5), 676-677.
- Chen, C.-H., Shih, W.-C., Chien, C.-Y., Hsu, C.-H., Wu, Y.-H., & Lai, C.-H. (2012). A promising sputtering route for one-step fabrication of chalcopyrite phase Cu (In, Ga) Se₂ absorbers without extra Se supply. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 103, 25-29.
- Chirilă, A., Reinhard, P., Pianezzi, F., Bloesch, P., Uhl, A. R., Fella, C., . . . Tiwari, A. N. (2013). Potassium-induced surface modification of Cu(In,Ga)Se₂ thin films for high-efficiency solar cells. *Nature Materials*, 12(12), 1107-1111. doi:10.1038/nmat3789
- Das, S., Frye, C., Muzykov, P. G., & Mandal, K. C. (2012). Deposition and characterization of low-cost spray pyrolyzed Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin-films for large-area high-efficiency heterojunction solar cells. *ECS Transactions*, 45(7), 153.
- Dharmadasa, I., Burton, R., & Simmonds, M. (2006). Electrodeposition of CuInSe₂ layers using a two-electrode system for applications in multi-layer graded bandgap solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(15), 2191-2200.
- Echendu, O. K., & Dharmadasa, I. M. (2015). Graded-bandgap solar cells using all-

- electrodeposited ZnS, CdS and CdTe thin-films. *Energies*, 8(5), 4416-4435.
- Fthenakis, V. M. (2004). Life cycle impact analysis of cadmium in CdTe PV production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 8(4), 303-334.
- Fthenakis, V., Athias, C., Blumenthal, A., Kulur, A., Magliozzo, J., & Ng, D. (2020). Sustainability evaluation of CdTe PV: An update. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 123, 109776.
- Gautam, M., Shi, Z., & Jayatissa, A. H. (2017). Graphene films as transparent electrodes for photovoltaic devices based on cadmium sulfide thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 163, 1-8.
- Ghediya, P. R., & Chaudhuri, T. K. (2015a). Dark and photo-conductivity of doctor-bladed CZTS films above room temperature. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48(45), 455109.
- Ghediya, P. R., & Chaudhuri, T. K. (2015b). Doctor-blade printing of Cu₂ZnSnS₄ films from microwave-processed ink. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(3), 1908-1912.
- Gloeckler, M., & Sites, J. (2005). Efficiency limitations for wide-band-gap chalcopyrite solar cells. *Thin Solid Films*, 480, 241-245.
- Gong, J., Liang, J., & Sumathy, K. (2012). Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8), 5848-5860.
- Guo, Q., Ford, G. M., Yang, W.-C., Walker, B. C., Stach, E. A., Hillhouse, H. W., & Agrawal, R. (2010). Fabrication of 7.2% Efficient CZTSSe Solar Cells Using CZTS Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 132(49), 17384-17386. doi:10.1021/ja108427b
- Han, S.-H., Hasoon, F. S., Pankow, J. W., Hermann, A. M., & Levi, D. H. (2005). Effect of Cu deficiency on the optical bowing of chalcopyrite Cu In_{1-x}Ga_xSe₂. *Applied Physics Letters*, 87(15), 151904.
- Hara, K., Arakawa, H., Luque, A., & Hegedus, S. (2003). *Dye-sensitized Solar Cells, dalam Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, (pp. 692-699). England: Wiley.
- Hassanien, A., Abdelhaleem, S., Ahmad, R., Schuster, M., Moustafa, S., Distaso, M., . . . Wellmann, P. (2019). Effect of Fast Annealing on Structural Characteristics and Optical Properties of Cu₂ZnSnS₄ Absorber Films Deposited by Doctor-Blade Technique. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 14(10), 1394-1400.
- Hidayanti, F. (2021). *Aplikasi Sel Surya: Sistem Sel Surya Wearable*.
- Kahraman, S., Çetinkaya, S., Çetinkara, H., & Güder, H. (2014). A comparative study of Cu₂ZnSnS₄ thin films growth by successive ionic layer adsorption-reaction and sol-gel methods. *Thin Solid Films*, 550, 36-39.
- Kamoun, N., Bouzouita, H., & Rezig, B. (2007). Fabrication and characterization of Cu₂ZnSnS₄ thin films deposited by spray pyrolysis technique. *Thin Solid Films*, 515(15), 5949-5952.
- Karbassi, M., Baghshahi, S., Riahi-Noori, N., & Moakhar, R. S. (2020). Deposition of Cu₂ZnSnS₄ films by doctor blade printing using a one-step microwave heated ink as an absorber layer for solar cells. *Ceramics International*, 46(2), 2325-2331.
- Katagiri, H., Jimbo, K., Maw, W. S., Oishi, K., Yamazaki, M., Araki, H., & Takeuchi, A. (2009). Development of CZTS-based thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 517(7), 2455-2460.
- Kato, T. (2017). Cu(In,Ga)(Se,S)₂ solar cell research in Solar Frontier: Progress and current status. *Japanese Journal of Applied Physics*, 56(4S), 04CA02. doi:10.7567/jjap.56.04ca02
- Kaza, J., Pasumarthi, M. R., & P.S, A. (2020). Superstrate and substrate thin film configuration of CdS/CZTS solar cell fabricated using SILAR method. *Optics & Laser Technology*, 131, 106413. doi:https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106413

- Khattak, Y. H., Baig, F., Toura, H., Harabi, I., Beg, S., & Soucase, B. M. (2019). Single step electrochemical deposition for the fabrication of CZTS kesterite thin films for solar cells. *Applied Surface Science*, 497, 143794.
- Kumar, Y. K., Bhaskar, P. U., Babu, G. S., & Raja, V. S. (2010). Effect of copper salt and thiourea concentrations on the formation of Cu₂ZnSnS₄ thin films by spray pyrolysis. *physica status solidi (a)*, 207(1), 149-156.
- Larramona, G., Levchenko, S., Bourdais, S., Jacob, A., Choné, C., Delatouche, B., . . . Dennler, G. (2015). Fine-Tuning the Sn Content in CZTS_{Se} Thin Films to Achieve 10.8% Solar Cell Efficiency from Spray-Deposited Water–Ethanol-Based Colloidal Inks. *Advanced Energy Materials*, 5(24), 1501404. doi:https://doi.org/10.1002/aenm.201501404
- Lee, K. D., Seo, S.-W., Lee, D.-K., Kim, H., Jeong, J.-H., Ko, M. J., . . . Kim, J. Y. (2013). Preparation of Cu₂ZnSnS₄ thin films via electrochemical deposition and rapid thermal annealing. *Thin Solid Films*, 546, 294-298.
- Li, W., Tan, J. M. R., Leow, S. W., Lie, S., Magdassi, S., & Wong, L. H. (2018). Recent Progress in Solution-Processed Copper-Chalcogenide Thin-Film Solar Cells. *Energy Technology*, 6(1), 46-59. doi:https://doi.org/10.1002/ente.201700734
- Li, W., Li, W., Feng, Y., & Yang, C. (2019). Numerical analysis of the back interface for high efficiency wide band gap chalcopyrite solar cells. *Solar energy*, 180, 207-215.
- Litvinenko, S. V., Kozinetz, A. V., & Skryshevsky, V. A. (2015). Concept of photovoltaic transducer on a base of modified p–n junction solar cell. *Sensors and Actuators A: Physical*, 224, 30-35.
- Liu, B., Guo, J., Hao, R., Wang, L., Gu, K., Sun, S., & Aierken, A. (2020). Effect of Na doping on the performance and the band alignment of CZTS/CdS thin film solar cell. *Solar Energy*, 201, 219-226.
- Ma, C., Lu, X., Xu, B., Zhao, F., An, X., Li, B., . . . Chu, J. (2020). Effect of CZTS/CdS interfaces deposited with sputtering and CBD methods on Voc deficit and efficiency of CZTS solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 817, 153329. doi:https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153329
- Mondal, S. P., & Ray, S. K. (2012). Cadmium sulfide nanostructures for photovoltaic devices. *Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section A: Physical Sciences*, 82, 21-29.
- Moriya, K., Tanaka, K., & Uchiki, H. (2007). Fabrication of Cu₂ZnSnS₄ thin-film solar cell prepared by pulsed laser deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46(9R), 5780.
- Namnuan, B., Amornkitbamrung, V., & Chatraphorn, S. (2019). Effects of Cu (In, Ga) 3Se₅ defect phase layer in Cu (In, Ga) Se₂ thin film solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 800, 305-313.
- Namnuan, B. (2018). Effect of Cu (In, Ga)? Se? ultra-thin layer on optical properties and photovoltaic efficiency of Cu (In, Ga) Se? thin film solar cells.
- Nugroho, H., Refantero, G., Prima, E., Panatarani, C., Nugraha, N., & Yuliarto, B. (2021). *Crystal structure and optical properties of non-vacuum solution-based processed Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin-film*. Paper presented at the IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.
- Nugroho, H. S., Refantero, G., Prima, E. C., Panatarani, C., Suyatman, Nugraha, N., & Yuliarto, B. (2021). Crystal structure and optical properties of non-vacuum solution-based processed Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin-film. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1045(1), 012039. doi:10.1088/1757-899x/1045/1/012039
- O'Regan, B., & Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353, 737-740.
- Patel, S., & Gohel, J. (2017). Effect of type of solvent on the sol-gel spin coated

- CZTS thin films. *Phys Astron Int J*, 1(4), 00023.
- Patel, S. B., & Gohel, J. V. (2018). Optimization of sol-gel spin-coated Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin-film control parameters by RSM method to enhance the solar cell performance. *Journal of Materials Science*, 53(17), 12203-12213.
- Qin-Miao, C., Zhen-Qing, L., Yi, N., Shu-Yi, C., & Xiao-Ming, D. (2012). Doctor-bladed Cu₂ZnSnS₄ light absorption layer for low-cost solar cell application. *Chinese Physics B*, 21(3), 038401.
- Rana, M. S., Islam, M. M., & Julkarnain, M. (2021). Enhancement in efficiency of CZTS solar cell by using CZTSe BSF layer. *Solar Energy*, 226, 272-287.
- Refantero, G., Prima, E. C., Setiawan, A., Panatarani, C., Cahyadi, D., & Yuliarto, B. (2020). Etching process optimization of non-vacuum fabricated Cu₂ZnSnS₄ solar cell. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(4), 3674-3680. doi:10.1007/s10854-020-02925-7
- Reynolds, D. C., Leies, G., Antes, L. L., & Marburger, R. E. (1954). Photovoltaic Effect in Cadmium Sulfide. *Physical Review*, 96(2), 533-534. doi:10.1103/PhysRev.96.533
- Satale, V. V., & Bhat, S. V. (2020). Superstrate type CZTS solar cell with all solution processed functional layers at low temperature. *Solar Energy*, 208, 220-226. doi:https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.07.055
- Sawant, J. P., & Kale, R. B. (2020). Surfactant mediated TiO₂ photoanodes and Cu₂ZnSnS₄ counter electrodes for high efficient dye sensitized solar cells. *Materials Letters*, 265, 127407. doi:https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127407
- Seboui, Z., Cuminal, Y., & Kamoun-Turki, N. (2013). Physical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films deposited by spray pyrolysis technique. *Journal of renewable and Sustainable Energy*, 5(2), 023113.
- Siebentritt, S. (2013). Why are kesterite solar cells not 20% efficient? *Thin Solid Films*, 535, 1-4. doi:https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.12.089
- Stathatos, E., Lianos, P., Zakeeruddin, S. M., Liska, P., & Grätzel, M. (2003). A Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell Based on a Sol-Gel Nanocomposite Electrolyte Containing Ionic Liquid. *Chemistry of Materials*, 15(9), 1825-1829. doi:10.1021/cm0213568
- Sun, L., He, J., Chen, Y., Yue, F., Yang, P., & Chu, J. (2012). Comparative study on Cu₂ZnSnS₄ thin films deposited by sputtering and pulsed laser deposition from a single quaternary sulfide target. *Journal of Crystal Growth*, 361, 147-151.
- Sunny, G., & Vijayakumar, K. (2019). *Copper tin sulfide thin film through chemical spray pyrolysis material characterization and trials on device fabrication*. Cochin University of Science and Technology.
- Suryawanshi, M. P., Agawane, G. L., Bhosale, S. M., Shin, S. W., Patil, P. S., Kim, J. H., & Moholkar, A. V. (2013). CZTS based thin film solar cells: a status review. *Materials Technology*, 28(1-2), 98-109.
- Tambunan, H. B. (2020). *Sistem Pembangkit Listrik Tenaga Surya*. Deepublish.
- Tanaka, T., Nagatomo, T., Kawasaki, D., Nishio, M., Guo, Q., Wakahara, A., . . . Ogawa, H. (2005). Preparation of Cu₂ZnSnS₄ thin films by hybrid sputtering. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(11), 1978-1981.
- Thomas, S. R., Chen, C.-W., Date, M., Wang, Y.-C., Tsai, H.-W., Wang, Z. M., & Chueh, Y.-L. (2016). Recent developments in the synthesis of nanostructured chalcopyrite materials and their applications: a review. *RSC Advances*, 6(65), 60643-60656.
- Toura, H., Khattak, Y. H., Baig, F., Soucase, B. M., Touhami, M. E., & Hartiti, B. (2019). Effect of complexing agent on the morphology and annealing temperature of CZTS kesterite thin films by electrochemical deposition.

- Current Applied Physics*, 19(5), 606-613.
- Tryba, B., Tygielska, M., Colbeau-Justin, C., Kusiak-Nejman, E., Kapica-Kozar, J., Wróbel, R., . . . Guskos, N. (2016). Influence of pH of sol-gel solution on phase composition and photocatalytic activity of TiO₂ under UV and visible light. *Materials Research Bulletin*, 84, 152-161.
- Unveroglu, B., & Zangari, G. (2016). Towards phase pure kesterite CZTS films via Cu-Zn-Sn electrodeposition followed by sulfurization. *Electrochimica Acta*, 219, 664-672.
- Vanalakar, S. A., Agawane, G. L., Shin, S. W., Suryawanshi, M. P., Gurav, K. V., Jeon, K. S., ... & Kim, J. H. (2015). A review on pulsed laser deposited CZTS thin films for solar cell applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 619, 109-121.
- Vellini, M., Gambini, M., & Prattella, V. (2017). Environmental impacts of PV technology throughout the life cycle: Importance of the end-of-life management for Si-panels and CdTe-panels. *Energy*, 138, 1099-1111.
- Wang, J., Zhang, P., Song, X., & Gao, L. (2014). Cu₂ZnSnS₄ thin films: spin coating synthesis and photoelectrochemistry. *RSC Advances*, 4(41), 21318-21324.
- Wang, W., Winkler, M. T., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T. K., Zhu, Y., & Mitzi, D. B. (2014). Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency. *Advanced Energy Materials*, 4(7), 1301465.
- Yin, X., Xue, Z., Wang, L., Cheng, Y., & Liu, B. (2012). High-performance plastic dye-sensitized solar cells based on low-cost commercial P25 TiO₂ and organic dye. *ACS applied materials & interfaces*, 4(3), 1709-1715.
- Yoshikawa, K., Kawasaki, H., Yoshida, W., Irie, T., Konishi, K., Nakano, K., . . . Uzu, H. (2017). Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%. *Nature Energy*, 2(5), 1-8.
- Ziti, A., Hartiti, B., Labrim, H., Fadili, S., Ridah, A., Belhorma, B., . . . Thevenin, P. (2019). Study of kesterite CZTS thin films deposited by spin coating technique for photovoltaic applications. *Superlattices and Microstructures*, 127, 191-200.
- Zhang, J., Yuan, X., Si, M., Jiang, L., & Yu, H. (2020). Core-shell structured cadmium sulfide nanocomposites for solar energy utilization. *Advances in Colloid and Interface Science*, 282, 102209.
- Zhou, H., Cheng, S., Zhao, P., Yu, J., & Jia, H. (2017). Characterisation and properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films synthesised by sputtering from an alloy target. *Materials Research Innovations*, 21(2), 97-101.