

PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI LAPISAN ZINC OXIDE (ZnO) NANOROD SEBAGAI LAPISAN TRANSPORT ELEKTRON PADA SEL-SURYA PEROVSKITE

ANGGIA ERDIENZY^{1,†}, YUNIAR DWI INAYATIE¹, SINTHIA RAHMANITA¹, AYI BAHTIAR², ANNISA APRILIA¹

Departemen Fisika,
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Jl. Raya Bandung-Sumedang Km.21 Jatinangor 45363,
Sumedang, Jawa Barat, Telp. 022-7796014

Abstrak. Sel surya *perovskite* dengan menggunakan ZnO *nanorod* sebagai lapisan *electron transport material* (ETM) mampu meningkatkan kinerja sel-surya. Lapisan ETM ZnO *nanorod* ditumbuhkan di atas lapisan ZnO *seed layer* yang sebelumnya dibuat di atas gelas/FTO dengan menggunakan metode *spin coating* larutan *zinc* asetat dihidrat dalam ethanol. ZnO *nanorod* disintesis dengan menggunakan metode *self assembly* heksametilentetramin (HMTA) dan *zinc* nitrat pada suhu 80°C. Variasi banyaknya pelapisan *seed layer* serta suhu aniling dapat mempengaruhi pertumbuhan ZnO *nanorod*. Pengaruh kondisi sintesis pada pertumbuhan ZnO *nanorod* secara sistematis diselidiki dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM). Semua sampel dikarakterisasi dengan menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD), sedangkan spektroskopi UV-Vis digunakan untuk mengetahui sifat optik lapisan ZnO. Hasil pengukuran menunjukkan bahwa morfologi dari ZnO *nanorod* dipengaruhi oleh suhu pertumbuhan, konsentrasi prekursor dan suhu annealing.

Kata kunci : *perovskite*, ZnO, *self assembly*, *seed layer*, *nanorod*

Abstract. A Perovskite solar cell using ZnO *nanorod* as an Electron Transport Material (ETM) is able to increase the performance of solar cells. ZnO *Nanorod* as ETM was grown on ZnO *Seed layers* that were previously deposited on glass/FTO substrates by use of *spin coating* method of *zinc acetate dihydrate* dissolved in ethanol. ZnO *nanorods* were synthesized by *self assembly* method using hexamethylenetetramine (HMTA) and *zinc* nitrate at 80°C. Variations of *seed layer* number and annealing temperature can affect the growth of ZnO *nanorod*. The effect of synthesis conditions on ZnO *nanorod* growth was systematically studied by *Scanning Electron Microscopy* (SEM). All samples were characterized by *X-ray Diffraction* (XRD), Optical properties of the ZnO films were measured using UV-visible spectroscopy. The results show that the morphology of ZnO *nanorods* is determined by the growth temperature, the overall concentration of the precursors and annealing temperature.

Keywords : *perovskite*, ZnO, *self assembly*, *seed layer*, *nanorod*

1. Pendahuluan

Sel surya merupakan sebuah piranti yang mampu mengubah secara langsung energi matahari menjadi energi listrik. Proses pengubahan energi ini terjadi melalui efek fotolistrik. Sel-surya berbahan aktif material campuran bahan halida-organik/anorganik dengan struktur *perovskite* telah banyak menarik perhatian banyak peneliti, khususnya bahan *perovskite* $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (metilamonium timbal halida) telah menghasilkan efisiensi sebesar 19% dan diharapkan dapat memenuhi target efisiensi yaitu 20% [1,2]. Dalam sel-surya *perovskite* $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ini diperlukan lapisan *transport* elektron (ETL) yang berpori, karena panjang difusi elektron ($L_{De} \sim 100 \text{ nm}$) jauh lebih kecil dibandingkan dengan panjang difusi *hole* ($L_{Dh} > 1 \mu\text{m}$) [3]. Akibatnya jumlah elektron yang bergerak ke elektroda menjadi berkurang karena terjadi proses rekombinasi elektron dengan

[†]email : anggial2004@mail.unpad.ac.id

hole di lapisan *perovskite* sebelum mencapai elektroda, sehingga efisiensi sel-surya menjadi rendah. Sebagai contoh, sel-surya *perovskite* $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ tanpa lapisan *transport* elektron berpori hanya mampu menghasilkan efisiensi 2-3% [4]. Lapisan berpori mengakibatkan elektron dapat bergerak lebih cepat melalui pori sehingga dapat mengurangi rekombinasi elektron.

Zinc Oksida (ZnO) merupakan bahan semikonduktor yang dapat dibuat dalam berbagai nanostruktur seperti *nanorods*, *nanowire*, *nanotube*, *nanodiscs*, *nanocrystal* dan *nanosheet* [5]. ZnO memiliki mobilitas elektron sebesar 205–300 $\text{cm}^2\text{V/s}$ dalam bentuk *bulk* dan 1000 $\text{cm}^2\text{V/s}$ dalam bentuk *single nanowire*, yang jauh lebih tinggi dibandingkan dengan TiO_2 (0,1 - 4 $\text{cm}^2\text{V/s}$), material yang umum digunakan sebagai ETM baik dalam sel-surya tersensitisasi *dye*, maupun dalam sel-surya *perovskite* [6]. Selain itu, ZnO dapat difabrikasi melalui berbagai metode sintesis sederhana untuk memperoleh variasi bentuk morfologi, di antaranya nanostruktur yang vertikal (*nanorod*). Struktur *nanorod* berbentuk seperti pipa pejal ini berpotensi memberikan sifat elektronik unik yang dinamakan “*ballistic transport*” yang mampu menghilangkan hamburan elastik yang sehingga pergerakan elektron menjadi lebih efisien [7]. Kinerja sel-surya dari ZnO *nanorod* pada sel surya *perovskite* secara signifikan tergantung pada sejauh mana jangkauan *seed layer* pada substrat konduktif FTO, sehingga *seed layer* memegang peranan penting sebagai tempat tumbuhnya ZnO *nanorod*.

Kinerja sel surya berbasis *perovskite* dengan ZnO-NR bergantung pada hasil penumbuhan Zn-NR pada ZnO *seed layer* berupa morfologi dan ukuran ZnO *seed layer* dan ZnO-NR. Diameter *nanorod* meningkat dengan meningkatnya suhu pemanasan, dan panjang *nanorod* bertambah dengan meningkatnya konsentrasi larutan penumbuhan ZnO-NR [8]. Pengontrolan diameter serta panjang “*rod*” ditentukan dengan lama waktu perendaman sampel dan konsentrasi larutan, sehingga diperlukan metode untuk mengontrol diameter serta panjang “*rod*” dalam sintesis ZnO *nanorod*, sehingga diharapkan dapat menghasilkan ZnO-NR yang ukuran maupun morfologinya optimum sesuai dengan yang dibutuhkan untuk diaplikasikan sebagai lapisan *transport* elektron pada sel surya *perovskite* [9-10].

2. Metode Penelitian

Bahan yang digunakan untuk sintesis ZnO *Nanorod* adalah *zinc acetate dihydrate* ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 98%), dan *ethanol* sebagai bahan pembuatan ZnO *seed layer*, serta *zinc nitrate hexahydrate* ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 98%), *deionized* (DI) *water* dan *hexamethylenetetramine* (HMTA, Aldrich, 99%) sebagai bahan pembuatan larutan tumbuh ZnO *Nanorod*. ZnO *nanorod* disintesis dengan menggunakan metode *self assembly*.

Persiapan substrat. Substrat yang digunakan adalah substrat kaca yang dilapisi oleh *Flourine-doped tin oxide* (FTO). Substrat dibersihkan dengan menggunakan tisu lensa yang telah diberikan *ethanol* dan dilanjutkan dengan pencucian menggunakan *teepol*. Kemudian substrat dibersihkan dengan *ultrasonic bath* menggunakan iso propanol selama 20 menit pada suhu 40°C dengan frekuensi tinggi. Substrat kemudian dibilas dengan menggunakan aseton panas bersuhu 200°C.

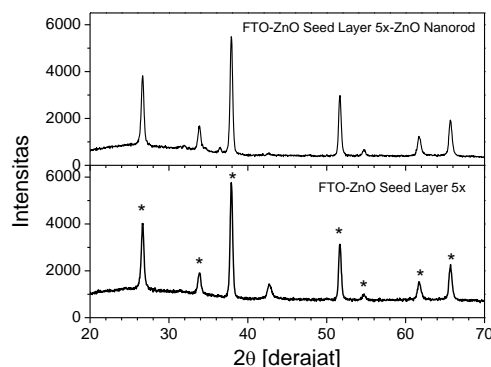
Pembuatan ZnO seed layer. *Zinc acetate dihydrate* ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 98%) sebanyak 0,033 gram dilarutkan dalam 30 ml *ethanol*. Setelah larutan tercampur dengan baik dilakukan *spin coating* diatas substrat FTO dengan kecepatan 2000 rpm selama 20 sekon dengan waktu tunggu 10 sekon, kemudian dilanjutkan dengan aniling pada suhu 150°C selama 15 menit. Proses pembuatan ZnO *seed layer* dilakukan dengan dua variasi jumlah proses *spin coating* dan aniling. Variasi pertama adalah dengan melakukan *spin coating* dan aniling sebanyak tiga kali dan

variasi kedua adalah dengan melakukan *spin coating* dan aniling sebanyak lima kali. Untuk proses terakhir, dilakukan proses aniling pada suhu 450°C.

Penumbuhan ZnO nanorod. Sebanyak 0,22 gram *zinc nitrate hexahydrate* ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 98%) dilarutkan dalam 30 ml *DI-water* dan disimpan dalam *beaker glass*. Dalam *beaker glass* kedua, sebanyak 0,105 gram *hexamethylenetetramine* (HMTA, Aldrich, 99%) dilarutkan dalam 30 *DI-water*. Kedua larutan yang dibuat harus *equimolar*. Konsentrasi larutan yang dibuat adalah 25 mM. Setelah larutan tercampur dengan baik, kedua larutan dicampurkan dan diaduk selama 4 jam. Besarnya konsentrasi larutan dapat mempengaruhi diameter dari ZnO nanorod yang akan tumbuh. ZnO *seed layer* yang telah dibuat diatas FTO direndam pada larutan penumbuhan nanorod dengan posisi *facedown* selama 2 jam pada suhu 90°C. Kemudian film ZnO nanorod dibilas dengan *DI-water* yang dicampur dengan *ethanol* dan dianiling pada suhu 450°C selama 30 menit.

3. Hasil dan Pembahasan

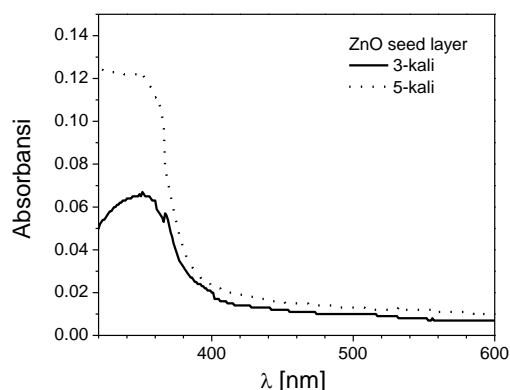
Berdasarkan hasil yang diperoleh, terlihat pada Gambar 1 yang menunjukkan pola XRD ZnO *seed layer* yang *dispin-coating* sebanyak tiga kali dan ZnO-NR yang ditumbuhkan di atas ZnO *seed layer*.



Gambar 1. Pola XRD pada sampel ZnO *seed layer* dan ZnO nanorod

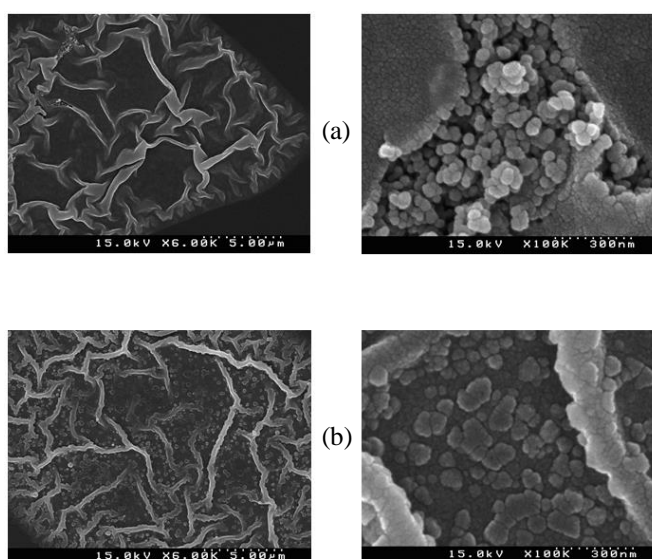
Pola XRD yang dihasilkan ZnO *seed layer* sama dengan pola XRD ZnO Nanorod yang berasal dari puncak-puncak difraksi substrat FTO [11]. Hal ini memperlihatkan bahwa ZnO nanorod pada lapisan ZnO *seed layer* tidak tumbuh. Oleh karena itu perlu optimasi pertumbuhan ZnO nanorod melalui pengontrolan konsentrasi prekursor, waktu penumbuhan dan waktu aniling termal. Variasi perulangan proses *spin coating* dan aniling ZnO *seed layer* akan mempengaruhi daerah tumbuh nanorod.

Absorbansi ZnO *seed layer* yang *dispin-coating* 3-kali dan 5-kali diperlihatkan pada Gambar 2. Tidak ada perbedaan signifikan pada spektrum absorbansi dan keduanya memiliki panjang gelombang *off-set* pada 380 nm, yang menunjukkan bahwa jumlah seed layer tidak mengubah energi *bandgap* dari ZnO. Perbedaan nilai absorbansi menunjukkan bahwa film semakin tebal seiring dengan bertambahnya jumlah *seed layer* yang dideposisikan.



Gambar 2. Hasil UV-Vis pada ZnO seed layer yang dispin-coating 3-kali dan 5-kali

Berdasarkan Gambar 2, dapat diamati perbedaan intensitas absorpsi pada ZnO *seed layer* dengan perlakuan yang berbeda. Semakin banyak proses perulangan *spin coating* dan aniling maka akan meningkatkan intensitas absorpsi ZnO *seed layer* yang terbentuk, dan tentunya hal ini akan mempengaruhi hasil pertumbuhan dari ZnO nanorod yang akan ditumbuhkan.



Gambar 3. Foto SEM film tipis (a) ZnO seed layer dan (b) ZnO nanorod

Gambar 3 memperlihatkan foto SEM film tipis ZnO *seed layer* dan ZnO nanorod. Sebaran ZnO *seed layer* dan ZnO nanorod tidak homogen di seluruh permukaan substrat. Hal ini menyebabkan morfologi ZnO *seed layer* dan ZnO nanorod belum terbentuk sempurna, sehingga masih perlu adanya optimalisasi pertumbuhan nanorod dengan mengatur konsentrasi, suhu aniling serta lama perendaman proses penumbuhan nanorod. Diameter nanorod dapat dikontrol melalui konsentrasi prekursor, sedangkan panjang rod yang terbentuk dipengaruhi oleh lamanya waktu perendaman proses penumbuhan nanorod. Suhu aniling akan mempengaruhi kristal yang terbentuk pada ZnO *seed layer* serta ZnO nanorod.

4. Kesimpulan

Variasi jumlah proses perulangan aniling dan *spin coating* pada pembuatan lapisan ZnO *seed layer* mempengaruhi pertumbuhan nanorod. Masih diperlukan beberapa optimasi untuk menumbuhkan nanorod pada ZnO *seed layer* dengan pengontrolan konsentrasi prekursor, lama perendaman untuk penumbuhan nanorod serta suhu aniling, sehingga sehingga dapat menghasilkan film ZnO nanorod yang homogen dengan panjang dan diameter yang baik sehingga dapat digunakan sebagai lapisan *transport* elektron (ETL) pada sel-surya *perovskite*.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan Penulis mengucapkan terima kasih kepada Bapak Venkatesh Reddy dari Department of Physics, National University Singapore yang telah memberikan kesempatan menggunakan fasilitas Laboratorium untuk pengukuran XRD dan SEM. Penelitian ini didanai oleh Kementerian Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi (Kemendiknas) melalui skema Penelitian Kerjasama Internasional dan Publikasi Ilmiah dengan nomor kontrak 393/UN6.R/PL/2015 tanggal 16 Februari 2015.

Daftar Pustaka

1. H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T.-b. Song, H. S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu, Y. Yang, *Science* 345 (2014), 542-546.
2. N. G. Park, *Journal of Physical Chemistry Letters* 4 (2013), 2423-2429.
3. E. Edri, S. Kirmayer, A. Henning, S. Mukhopadhyay, K. Gartsman, Y. Rosenwaks, G. Hodes and D. Cahen, *Nano Letters* 14 (2014), 1000-1004.
4. E. J. W. Crossland, N. Noel, V. Siviram, T. Leijtens, J. A. A. Webber and H. J. Snaith, *Nature* 495 (2013), 215-220.
5. Z.-L. Wang, *Materialstoday* 7 (2004), 26-33.
6. Q. Zhang, C. S. Dandeneau, X. Zhou, G. Cao, *Advanced Materials* 21 (2009), 4087-4089.
7. A. Yuwono, H. Hasriady, *Majalah Metalurgi* 26 (2011), 101-108.
8. H. Lee, J.-H. Shin, J. Chae, J. B. Kim, T.-H. Kim, K.-B. Park, *Electronic Materials Letters* 9 (2013), 357-362.
9. D.-Y. Son, J.-H. Im, H.-S. Kim, N.-G. Park, *Journal of Physical Chemistry C* 118 (2014), 16567-16573.
10. D.-Y. Son, K.-H. Bae, H.-S. Kim, N.-G. Park, *Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015), 10321-10328.
11. H.-M. Cheng, W.-F. Hsieh, *Energy & Environmental Science* 3 (2010), 442-447.