



Pengaruh Lapisan Kalsium pada Devais Sel Surya Organik Berbasis Bahan Polimer

Widhya Budiawan^{1*} dan Slamet Widodo¹

¹Pusat Riset Elektronika, Badan Riset dan Inovasi Nasional, KST Samaun Samadikun Jalan Sangkuriang, Dago, Coblong, Kota Bandung 40135

*E-mail: widhya.budiawan@gmail.com

Abstract

Organic solar cells (OSC) as an emerging photovoltaics devices have potential clean energy source due to their advantages properties, including low-cost production, light weight, and promising for flexible devices. In this study, we investigated the effect of calcium as buffer layer on top photoactive layer of the polymer based solar cell device. Poly-3-hexylthiophene (P3HT) as donor material combining with phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PC61BM) were blended to form bulk heterojunction. Calcium was deposited on top of polymer (P3HT) and fullerene derivative (PC61BM) photoactive layer using thermal evaporation inside ultrahigh vacuum chamber. Calcium was selected as buffer layer because of its low-work -function in order to improve performance of polymer solar cells. Our study presented that calcium buffer layer enhanced the performance of solar cells mainly in open circuit voltage, VOC, (0.45 V to 0.61 V) and fill factor, FF, (44% to 65%), increasing power conversion efficiency (PCE) from 1.79% to 3.79%. This result suggested that the improvement of polymer solar cells performance because of the recombination suppression and more efficient charge transfer in cathode. The energy level alignment and work function properties of calcium form an ideal ohmic contact between the active layer and the cathode, thus ensuring effective electron injection from the active layer to the cathode. We also demonstrated the fabrication of polymer solar cells device under ambient atmosphere. However, the devices fabricated under ambient atmosphere have lower performances than fabricated inside nitrogen filled glovebox, because polymer photoactive material and calcium are easily degraded by moisture.

Keywords: Polymer; Solar Cell; Calcium; buffer layer

Pendahuluan

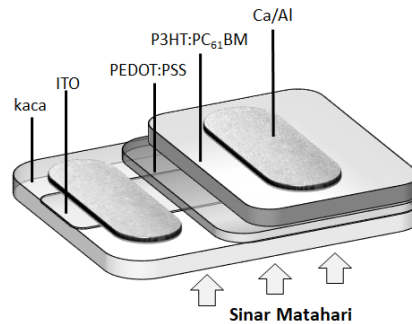
Sel surya organik berbasis bahan polimer menarik perhatian para peneliti untuk dikembangkan sebagai sumber energi alternatif terbarukan yang bersih. Hal ini karena sel surya dengan bahan polimer berpotensi untuk dikembangkan dengan biaya murah, ringan, dapat dimodifikasi materialnya, dan memungkinkan untuk diproduksi massal dengan metode *roll-to-roll printing* di atas substrat fleksibel (Sarah, 2016). Sel surya organik berbasis polimer biasanya dikenal dengan *bulk heterojunction* (BHJ) telah berhasil mencapai efisiensi yang tinggi hingga lebih dari 17% (Jianghao, 2023).

Secara umum, sel surya organik difabrikasi dengan mengapit lapisan aktif dengan dua elektroda, yaitu anoda dan katoda. Selain itu lapisan penghantar pembawa muatan positif dan negatif sebagai lapisan penyangga juga disisipkan di antara lapisan aktif dan elektroda. Keberadaan lapisan penyangga sangatlah penting untuk meningkatkan performa devais solar sel. Lapisan penghantar muatan positif yang sering digunakan adalah polimer konduktif poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS), dan lapisan penghantar muatan negatif yang banyak digunakan adalah material dengan fungsi kerja yang rendah, selain kelas material lain seperti material organik atau inorganik. Lapisan litium florida (LiF) banyak digunakan sebagai lapisan penyangga katoda karena mampu meningkatkan performa devais sel surya dengan mengontrol pembawa muatan mayoritas melalui kesesuaian tingkat energinya dengan tingkat energi lapisan aktif dan fungsi kerja logam katoda (Xuning, 2022). Peran lapisan penyangga dalam peningkatan performa solar sel menjadi sangat penting untuk karena kemampuannya untuk mentransfer pembawa muatan mayoritas ke elektroda masing-masing dan sebagai lapisan yang mencegah transport pembawa muatan ke elektroda yang tidak sesuai (*blocking layer*).

Kalsium merupakan mineral yang melimpah jumlahnya dan murah. Selain itu, kalsium juga memiliki kestabilan termal yang tinggi sehingga dapat dimungkinkan untuk dideposisi dengan metode evaporasi termal. Kalsium dengan fungsi kerja yang rendah, yaitu -2,8 eV memungkinkan diaplikasikan sebagai lapisan penyangga untuk membantu transport pembawa muatan negatif dan mencegah pembawa muatan positif ke katoda. Pada studi ini akan dikaji mengenai pengaruh lapisan kalsium untuk devais sel surya organik yang menggunakan bahan polimer sebagai material donor dan turunan *fullerene* sebagai material akseptor.

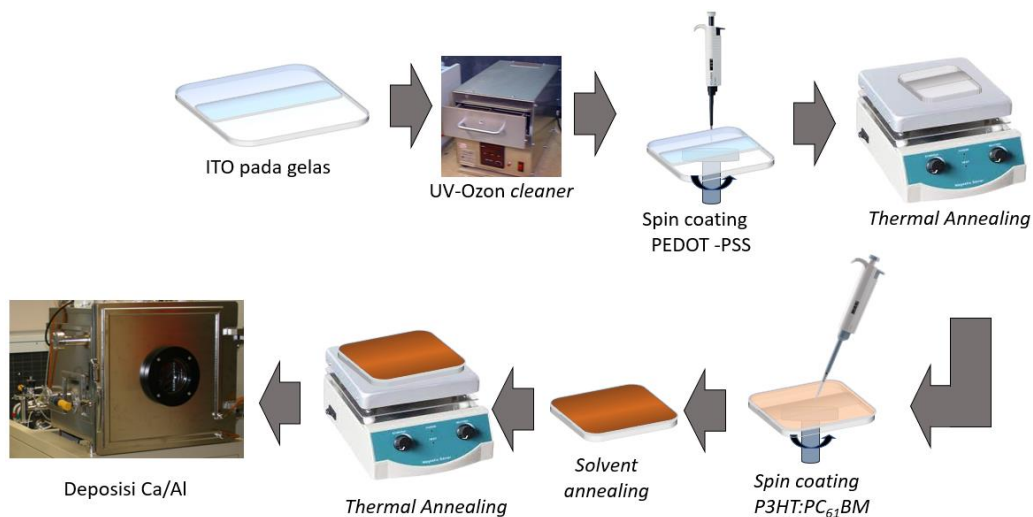
Metode Penelitian

Struktur devais yang digunakan pada studi ini adalah struktur devais sel surya konvensional, sebagaimana yang ditunjukkan pada Gambar 1, yaitu devais sel surya dengan anoda pada sisi muka yang menerima cahaya matahari. Anoda yang digunakan adalah oksida konduktif transparan (*transparent conductive oxide, TCO*), yaitu *indium-tin oxide (ITO)* pada substrat gelas. Selanjutnya, berturut-turut lapisan penghantar lubang (*hole transport layer, HTL*) lapisan fotoaktif sel surya (lapisan yang menyerap cahaya matahari) dan katoda, dengan dan tanpa kalsium dideposisi di atas ITO.



Gambar 1 Struktur devais sel surya berbahan polimer

Sebelum fabrikasi devais sel surya, gelas substrat dengan ITO di atasnya dilapisi selotip mengikuti pola yang diinginkan untuk selanjutnya dietsa dengan asam klorida (HCl). Kemudian substrat dicuci dengan deterjen, diultrasonikasi secara berturut-turut selama 15 menit dengan deterjen, dan dua kali air de-ionisasi. Selanjutnya substrat dikeringkan dengan udara kering yang disemprotkan. Substrat bersih disimpan dalam oven dengan suhu 50°C sampai akan digunakan. Adapun fabrikasi devais sel surya ditampilkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Proses fabrikasi sel surya polimer
(ukuran pada gambar tidak mencerminkan ukuran sebenarnya)

Sebelum proses deposisi material, substrat ITO mendapat perlakuan dengan sinar UV-Ozon selama 15-20 menit agar kontaminasi organik hilang dan adhesi permukaan meningkat. Polimer konduktif PEDOT:PSS sebagai HTL dideposisi di atas substrat ITO dengan kecepatan putar 4,000 rpm selama 60 detik dan dianil termal (*thermal annealing*) pada suhu 130°C selama 30 menit. Semua proses ini dilakukan di udara terbuka.

Untuk material fotoaktif, material donor P3HT dan material akseptor PC₆₁BM masing-masing sebanyak 20 mg dicampurkan ke dalam 1 mL pelarut diklorobensena. Larutan dipanaskan pada suhu 70°C minimal selama 3 jam, dan didinginkan secara alamiah sebelum digunakan. Lapisan fotoaktif dideposisi menggunakan metode *spin-coating* dengan kecepatan putar rendah (600 rpm) selama 60 detik dan langsung ditutup dengan cawan petri selama 30 menit untuk memperlambat penumbuhan lapisan aktif. (*slow growth*). Selanjutnya sample dipanaskan pada suhu 130°C selama 30 menit. Deposisi lapisan fotoaktif dilakukan di dalam glove box berisi gas nitrogen dan di udara terbuka.

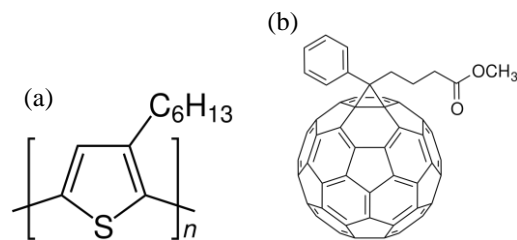
Tahap terakhir fabrikasi devais sel surya adalah deposisi elektroda atas (katoda) dengan evaporasi termal melalui *shadow mask* untuk menentukan luas area lapisan aktif. Untuk mengetahui pengaruh lapisan kalsium pada performa devais, sampel dideposisi dengan atau tanpa kalsium (30 nm) dan dilanjutkan dengan deposisi aluminium (60 nm).

Depositi termal dilakukan di dalam ruang (*chamber*) ultra vakum di bawah 6×10^{-6} Torr. Luas lapisan aktif untuk setiap sel adalah 10 mm^2 .

Devais solar sel yang telah difabrikasi diukur performa fotovoltaiiknya di bawah sinar solar simulator (Newport Oriol Solar Simulator, Thermal Oriol 1000W) dengan input rapat daya 100 W/m^2 . Absorpsi sinar UV dan cahaya tampak (*UV-Vis absorption*) lapisan tipis material donor dan material akseptor di atas gelas kaca diukur dengan spectrometer UV-Vis-NIR (Jacobs V670).

Hasil dan Pembahasan

Secara sederhana, devais sel surya terdiri atas lapisan fotoaktif yang diapit oleh dua elektroda (anoda dan katoda) yang juga disisipi dengan lapisan penghantar elektron dan/atau lapisan penghantar lubang (*hole*) di antara lapisan fotoaktif dan elektroda atau disebut dengan lapisan penyangga (*buffer layer*). Lapisan penghantar pembawa muatan bertujuan untuk meningkatkan efisiensi transport dan koleksi/pengumpulan pembawa muatan (Xuning dkk, 2022 dan Nafees dkk, 2022). Lapisan aktif yang berfungsi menyerap cahaya matahari dan mengubah menjadi listrik merupakan lapisan dari campuran material donor (tipe-p) dan material akseptor (tipe-n), disebut dengan *bulk heterojunction* (BHJ).



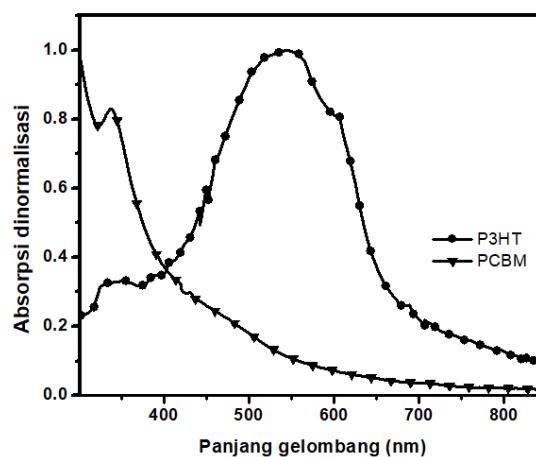
Gambar 3. Struktur kimia (a) material donor poly(3-hexyl thiophene) atau P3HT dan (b) material akseptor phenyl-C61-butyric acid methyl ester atau PC₆₁BM

Material donor pada studi ini adalah polimer poly(3-hexylthiophene), disebut P3HT, yang struktur kimiawinya ditunjukkan pada

Gambar 3a. Material P3HT adalah material polimer dengan pengulangan 3-hexylthiophene sebagai monomernya. P3HT mampu mengatur diri sehingga orientasi molekularnya saling berhadapan (*face-on*) pada fasa padat, menghasilkan kristalinitas yang tinggi, sehingga memiliki mobilitas lubang yang tinggi (PR Berger, 2018). Selain itu, proses sintesis P3HT yang sudah mapan dan ketersediaannya yang sudah melimpah secara komersial, menjadikan P3HT banyak digunakan sebagai material donor untuk studi sel surya organik atau devais organik lainnya.

Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester atau PC₆₁BM merupakan material akseptor elektron yang banyak digunakan pada sel surya organik. Struktur molekul PC₆₁BM disajikan pada

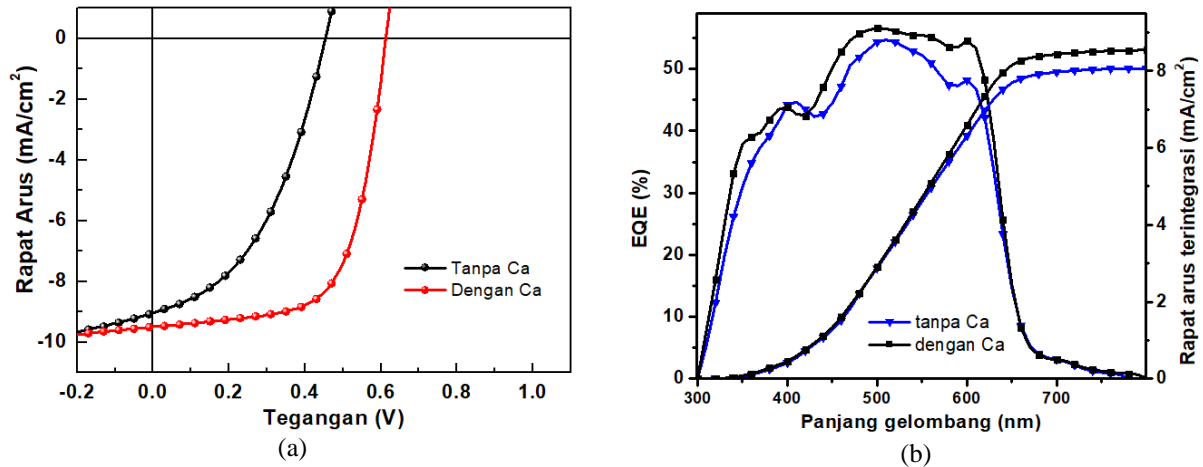
Gambar 3b. PCBM memiliki struktur *fullerene* seperti sangkar yang berbentuk bola, sehingga dapat terjadi transfer multi-elektron (*multiple electron transfer*). Struktur bola tersebut juga mampu menjaga stabilitas separasi muatan pada lapisan aktif. Senyawa turunan *fullerene* ini memiliki gugus fungsi karbonil ($-\text{C}=\text{O}$) sehingga mudah dilarutkan pada pelarut organik (kloroform, klorobensena, dikloro bensena) dan menjadikan akseptor elektron kuat yang mudah menerima elektron dari material donor di dekatnya (Wallace CHC, 2013).



Gambar 4. Kurva absorpsi ternormalisasi material P3HT dan PCBM pada rentang UV dan cahaya tampak

Kurva absorpsi sinar ultra violet dan cahaya tampak (UV-Vis) oleh material P3HT dan PCBM ditampilkan pada Gambar 4. Material donor P3HT menyerap cahaya dengan panjang gelombang dari 450 nm hingga 650 nm, yang berarti foton dengan energi antara 1,91 eV hingga 2,76 dapat diserap oleh lapisan aktif dan terbentuk pasangan lubang dan elektron (eksiton). Sebaliknya, rentang penyerapan oleh PCBM berada di panjang gelombang yang lebih pendek dan tidak efektif menyerap cahaya di rentang cahaya tampak. Dengan demikian pada sistem P3HT:PCBM, konversi energi cahaya menjadi energi listrik didominasi oleh penyerapan material donor P3HT.

Kurva rapat arus terhadap tegangan (J - V) sel surya berbahan polimer disajikan pada Gambar 5a sebagai representasi performa devais sel surya. Adapun parameter-parameter yang digunakan untuk mengevaluasi performa devais sel surya terangkum pada Tabel, meliputi efisiensi konversi daya (*power energy conversion/PCE*), rapat arus *short circuit* (J_{sc}), tegangan *open circuit* (V_{oc}), dan *fill factor* (FF).

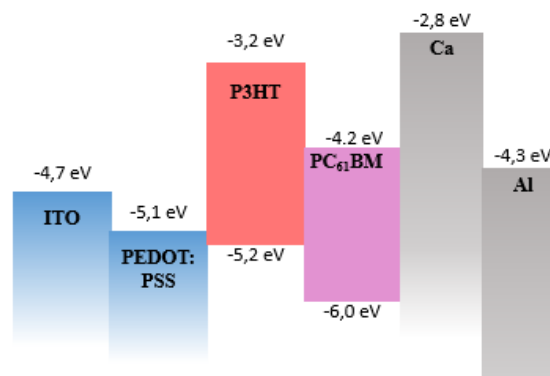


Gambar 5. (a) Kurva rapat arus terhadap tegangan (J - V) dan (b) Kurva EQE sel surya organik dengan/tanpa kalsium difabrikasi dalam glovebox

Tabel 1 Parameter Performa Sel Surya Organik P3HT:PCBM dalam Glove-box

Kondisi	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Efisiensi (%)
Dengan kalsium	0,61	9,5	65,47	3,79
Tanpa kalsium	0,45	9,0	44,05	1,79

Sel surya yang difabrikasi di dalam glove-box tanpa kalsium memberikan efisiensi 1,79% dengan nilai tegangan V_{oc} 0,45 V, rapat arus J_{sc} 9,0 mA/cm² dan FF 44,05%. Ketika kalsium dideposisi di antara lapisan aktif dan elektroda aluminium (Al) sebagai lapisan penyangga, efisiensi sel surya meningkat hingga 3,79%. Peningkatan performa devais sel surya didominasi oleh peningkatan V_{oc} dan FF, sedangkan J_{sc} juga meningkat, tetapi tidak signifikan. Selanjutnya untuk memverifikasi J_{sc} , *external quantum efficiency* (EQE) dari devais sel surya organik dilakukan. EQE merepresentasikan persentase foton yang terkonversi menjadi pembawa muatan yang terkumpul di elektroda. Sebagaimana yang terlihat pada **Gambar 5b**, spektrum EQE devais dengan kalsium dan tanpa kalsium menunjukkan rentang EQE pada panjang gelombang 350 nm hingga 650 nm. EQE pada rentang 450 nm hingga 650 nm merupakan kontribusi dari P3HT terhadap konversi foton menjadi pembawa muatan, sebagaimana rentang panjang gelombang yang diserap oleh P3HT pada kurva absorpsi, sedangkan EQE di bawah 450 nm sebagai kontribusi dari PC₆₁BM.



Gambar 6. Tingkat energi sel surya organik pada P3HT:PC₆₁BM

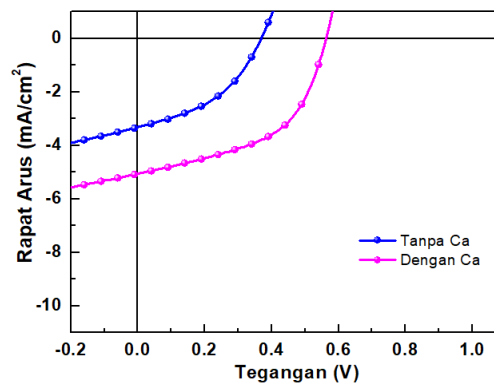
Kedua devais sel surya dengan dan tanpa kalsium menunjukkan kurva EQE yang tidak jauh berbeda. Hasil rapat arus terintegrasi dari EQE menunjukkan bahwa devais tanpa kalsium memiliki nilai $8,05 \text{ mA/cm}^2$, dan devais dengan kalsium memiliki nilai $8,5 \text{ mA/cm}^2$. Kedua nilai tersebut tidak jauh berbeda dengan hasil pengukuran menggunakan *sun simulator*, yaitu $9,5 \text{ mA/cm}^2$ untuk devais dengan kalsium dan $9,0 \text{ mA/cm}^2$ untuk devais tanpa kalsium.

Energi cahaya matahari atau foton yang diserap oleh material donor P3HT menyebabkan elektron yang ada pada tingkat energi *highest occupied molecular* (LUMO), yaitu tingkat energi tertinggi yang ditempati oleh elektron, tereksitasi ke tingkat energi *lowest unoccupied molecular* (LUMO) membentuk pasangan elektron-hole atau eksiton. LUMO adalah keadaan energi/level energi terbawah yang tidak ditempati elektron pada material semikonduktor organik. Tingkat energi P3HT dan PC₆₁BM seperti yang terlihat pada Gambar 6, LUMO P3HT lebih tinggi (-3,2 eV) daripada PC₆₁BM (-4,2 eV), sehingga eksiton akan mengalami separasi muatan menjadi muatan positif dan negatif pada antarmuka fasa P3HT dan fasa PCBM. Muatan negatif akan bergerak melalui LUMO PCBM dan muatan positif akan bergerak melalui HOMO P3HT, kemudian muatan akan terkumpul (*charge collection*) pada elektroda masing-masing (Wallace CHC, 2013). Separasi muatan akan lebih efisien, jika HOMO dan LUMO material donor lebih tinggi 0,2 hingga 0,3 eV HOMO dan LUMO material akseptor. Jika selisihnya terlalu kecil, maka separasi muatan menjadi tidak efisien dan jika selisihnya terlalu besar, maka banyak energi yang hilang (Xue Y, 2011).

Tegangan *open circuit* (V_{OC}) dari sel surya organik ditentukan secara langsung oleh selisih HOMO material donor dan LUMO material akseptor (Wallace CHC, 2013, Xue Y, 2011). Pada devais sel surya P3HT: PC₆₁BM, V_{OC} yang dicapai oleh devais tanpa kalsium adalah 0,45 V, yang berarti sekitar 60% energi hilang selama proses konversi fotoelektrik. Ketika kalsium ditambahkan sebagai lapisan penyangga, V_{OC} yang dicapai adalah 0,61 V, sehingga ada pengurangan kehilangan energi (*energy loss*) yang signifikan.

Pemilihan material yang digunakan dalam sel surya organik perlu memperhatikan kesesuaian tingkat energinya. Energi LUMO PC₆₁BM (-4,2 eV) lebih rendah dari pada fungsi kerja (*work function*) kalsium (-2,9 eV). Tingkat energi seperti ini memudahkan elektron untuk berpindah dari PC₆₁BM ke kalsium. *Work function* alumonium sebagai katoda adalah -4.3 eV sehingga yang sangat dekat dengan LUMO PC₆₁BM. Keberadaan lapisan kalsium yang sangat tipis (30 nm) mencegah elektron untuk kembali ke LUMO PC₆₁BM, dan terbentuk kontak ohmik antara lapisan aktif dan katoda sehingga elektron dapat tertransfer ke katoda. Kembalinya elektron ke LUMO PC₆₁BM memudahkan elektron mengalami rekombinasi dengan hole. Selain itu, lapisan kalsium secara tingkat energi juga mencegah pembawa muatan lubang untuk bergerak menuju ke katoda (*hole blocking*). Dengan demikian, secara pengaturan tingkat energi, keberadaan lapisan penyangga kalsium mengurangi energi yang hilang akibat rekombinasi, sehingga meningkatkan V_{OC} dan *fill factor* menghasilkan peningkatan performa sel surya secara keseluruhan.

Untuk menguji keandalan sel surya organik P3HT: PC₆₁BM, devais sel surya juga difabrikasi udara terbuka atau di luar *glovebox*. Hasilnya sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 7 dan Tabel 2.



Gambar 7. Kurva *J-V* dengan/tanpa kalsium dengan proses fabrikasi udara terbuka (*glove box*)

Tabel 2 Parameter Performa Sel Surya Organik P3HT:PCBM di Udara Terbuka

Kondisi	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm^2)	FF (%)	Efisiensi (%)
Dengan Ca	0.56	5.1	51.08	1.45
Tanpa Ca	0.38	3.3	41.08	0.52

Performa sel surya menurun signifikan secara keseluruhan ketika difabrikasi di udara terbuka, baik devais dengan kalsium atau tanpa kalsium. Penurunan performa devais di udara terbuka tanpa lapisan kalsium menunjukkan bahwa degradasi berasal dari lapisan aktif dan/atau elektroda yang bereaksi dengan oksigen dan kelembaban. Di sisi lain, penurunan performa devais dengan lapisan kalsium di udara luar, selain akibat degradasi lapisan aktif dan elektroda, juga disebabkan oleh degradasi lapisan kalsium yang membentuk senyawa kalsium oksida.



Kesimpulan

Peran lapisan kalsium sebagai lapisan penyangga antara lapisan fotoaktif dan katoda adalah untuk meningkatkan efisiensi katoda dalam mengumpulkan dan mengekstraksi elektron melalui pengaturan tingkat energi antara katoda dan lapisan aktif. Pada studi ini, lapisan kalsium berhasil meningkatkan performa sel surya dengan efisiensi 3,79% dibandingkan devais tanpa lapisan kalsium yang efisiensinya 1,79%. Peningkatan tersebut akibat peningkatan tegangan V_{OC} dan *fill factor*. Akan tetapi, pemilihan material untuk lapisan penyangga juga perlu memperhatikan kestabilannya terhadap udara terbuka.

Daftar Notasi (10 pt, *bold*, satuan SI)

J_{SC} = rapat arus *short circuit* [mA/cm²]

V_{OC} = tegangan *open circuit* [V]

FF = *fill factor* [%]

EQE = *external quantum efficiency* [%]

Daftar Pustaka

- Jianghao J, Qiao W, Kaige M, Wenfei S, Laurence A B, Xichang B, Jianguo T. Recent Developments of Polymer Solar Cells with Photovoltaic Performance over 17%. *Adv. Funct. Mater.* 2023, 33, 2213324.
- Sarah H., Raja S A, Andrew W, Derya B, Syeda A Y, Christian B. N, Ching-Hong T, Stoichko D. D, Zhengrong S, Nicola G, Maha A, Frédéric L, Christoph J. B, Alberto S, James R. D, Iain McCulloch. High-efficiency and airstable P3HT-based polymer solar cells with a new non-fullerene acceptor. *Nat. Commun.*, 2016, 7, p. 11585
- Nafees A, Huiqiong Z, Ping F, Guangxing L. Recent progress in cathode interlayer materials for non-fullerene organic solar cells. *EcoMat.* 2022;4, e12156 (1-33)
- PR Berger, M Kim, Polymer solar cells : P3HT:PCBM and beyond. *Journal of Renewable and Sustainable Energy* 2018, 10 :013508 (1-26)
- Wallace CHC. *Organic solar cells : Material and Device Physics*. London:2013:17-42
- Xue Y, Jingping Z. A rational design strategy for donors in organic solar cells: the conjugated planar molecules possessing anisotropic multibranches and intramolecular charge transfer. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 11159
- Xuning Z, Hong Z, Yanxun L, Saud-uz Z, Shuo Y, Jianhui C, Huiqiong Z, Yuan Z. Recent Progress in Hole-Transporting Layers of Conventional Organic Solar Cells with p-i-n Structure. *Adv. Funct. Mater.* 2022, 2205398 (1-28)