

Pemetaan Keadaan Elektronik pada Pembentukan Cacat Intrinsik di Permukaan $(112)/(1\bar{1}2)$ pada Sel Surya $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) dengan *First-principles Method*

OLEH :

KEVIN OCTAVIAN 13316011
MICHAEL YOSHUA 13316050

PEMBIMBING :

PROF. BRIAN YULIARTO ST,M.ENG., PH.D.,
GANES SHUKRI ST, M.ENG., PH.D

Outline Presentasi

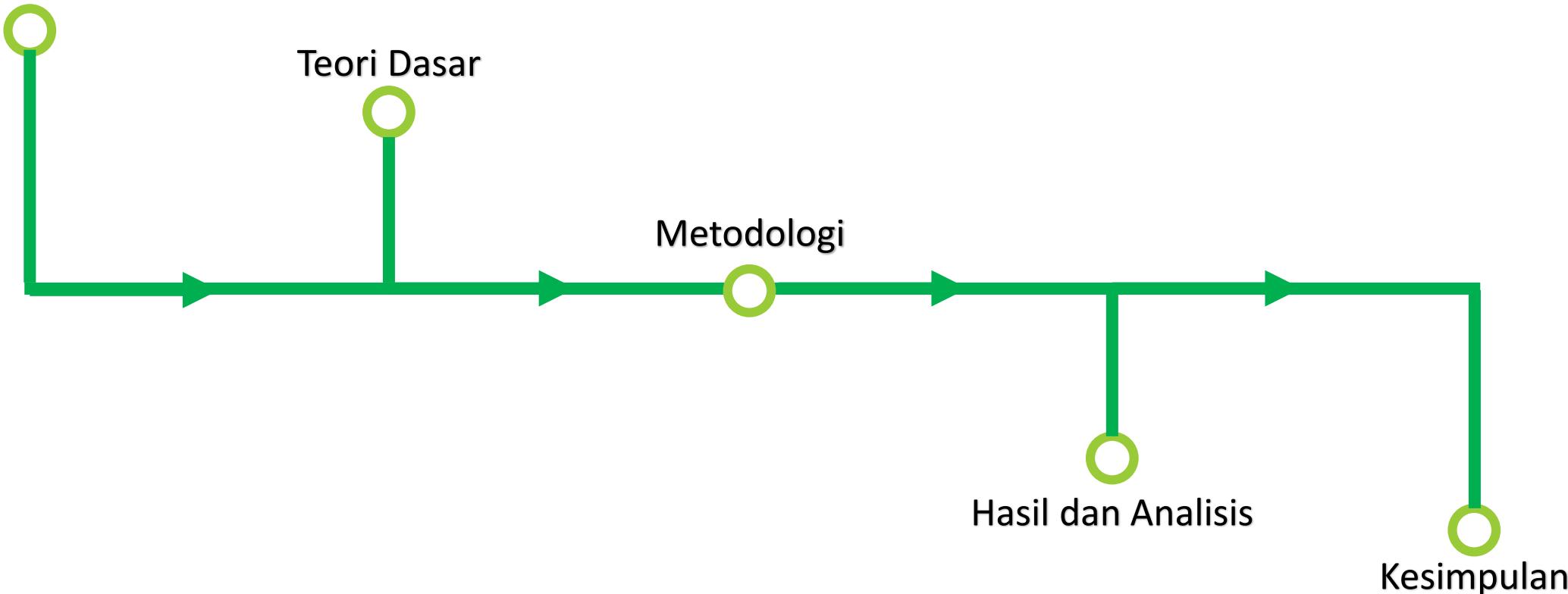
Pendahuluan

Teori Dasar

Metodologi

Hasil dan Analisis

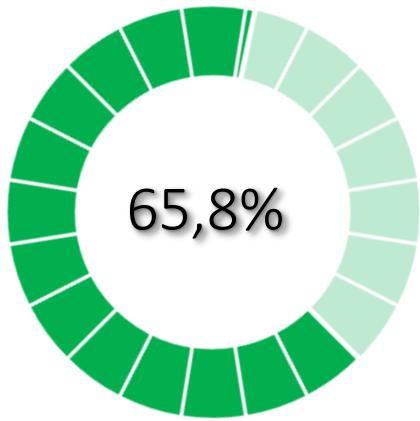
Kesimpulan



Pendahuluan

Latar Belakang

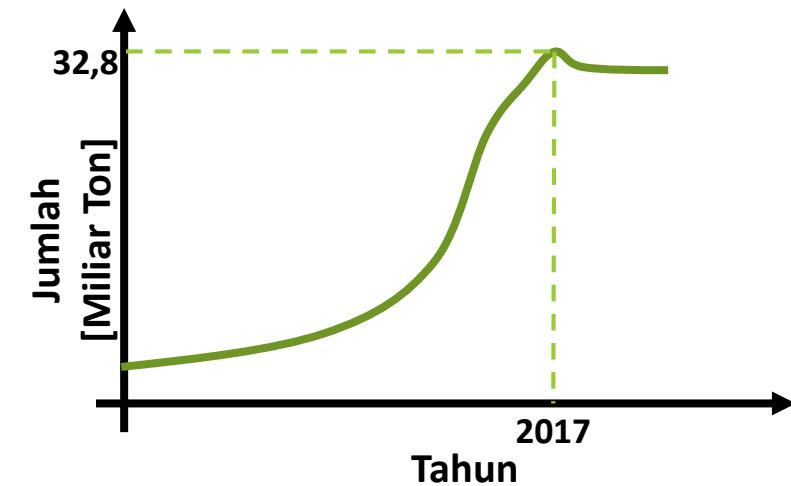
Penggunaan gas bumi, batu bara, dan minyak bumi



Kebutuhan listrik di dunia mencapai **25.606 TWh** pada tahun 2017 [1] dan diprediksi akan mencapai **30.000 TWh** pada tahun 2050 [2]

Di mana pada tahun 2017 hanya digunakan 9% energi terbarukan bukan air dalam pemenuhan listrik tersebut [1]

Jumlah Emisi CO₂



Menurut OECD, emisi gas CO₂ hingga akhir 2017 mencapai rekor tertingginya yaitu **32,8 miliar ton** [3]

CO₂ merupakan gas rumah kaca terbesar, sebesar 65%, yang dihasilkan dari pembakaran bahan bakar fosil [4]

Perkembangan Sel Surya



Solar Sel Silikon

- + Efisiensi yang stabil
- Biaya produksi mahal
- Tebal

Solar Sel CIGS



- + Tipis
- + Efisiensi stabil
- Material penyusun yang berbahaya
- Material penyusun yang langka (*rare earth element*)

Solar Sel CZTS $(\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4)$

- + Tipis
- + Material tidak berbahaya
- + Material tidak langka
- + Efisiensi Teoritik 32%
- Efisiensi maksimum **12,6% [5]**

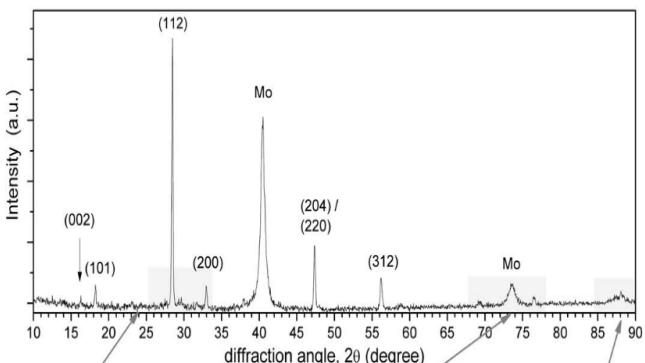
Masalah dan Tujuan

Faset $(112)/(\overline{112})$
banyak terbentuk
menurut hasil XRD
[6]

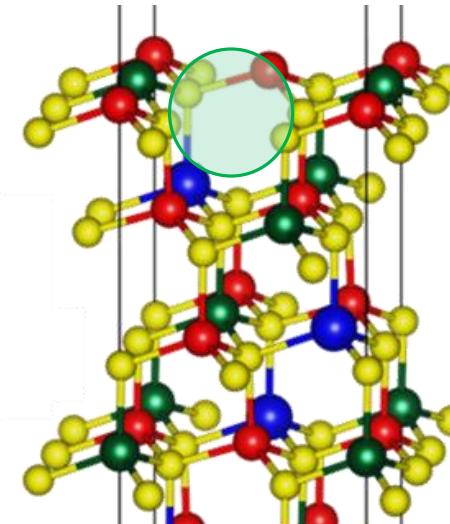
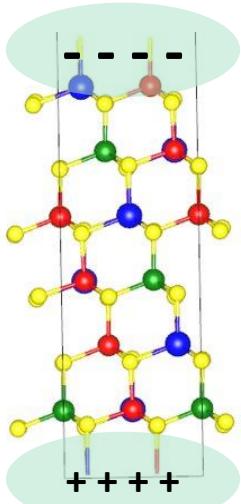
Permukaan faset
 $(112)/(\overline{112})$ polar

Rekonstruksi permukaan
atau pembentukan **cacat**
membuat permukaan
lebih stabil [7]

Efisiensi CZTS rendah



Sumber : Moholkar (2011) .Development of CZTS thin films solar cells by pulsed laser deposition: Influence of pulse repetition rate

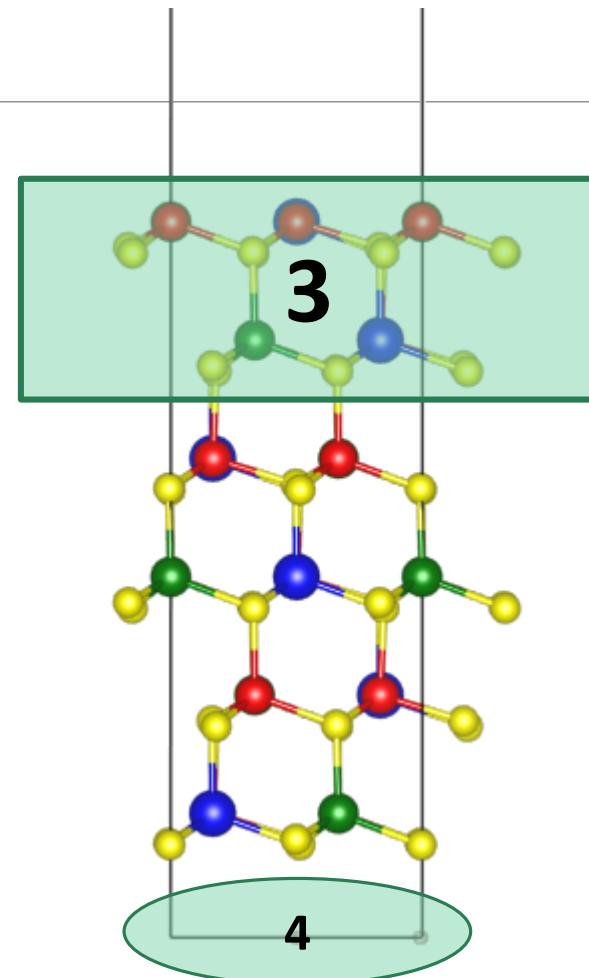


Tujuan Penelitian

- Menentukan konfigurasi cacat pada lapisan CZTS (variasi posisi) yang paling mungkin terbentuk berdasarkan **ENERGI FORMASI** .
- Mengetahui **KEADAAN ELEKTRONIK** dari konfigurasi cacat tersebut.
- Menentukan **KONDISI FABRIKASI** dan **SARAN** untuk eksperimen

Batasan Penelitian

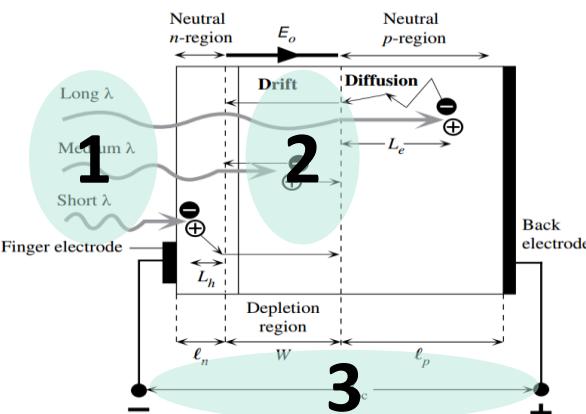
1. Proses kalkulasi sepenuhnya menggunakan perangkat lunak **VASP**
2. Cacat yang ditinjau pada penelitian ini hanya **CACAT INTRINSIK** dan berupa cacat titik.
3. Supersel yang digunakan ukuran 1×1 (*high concentration defect*)
4. Empat lapisan atomik ditinjau sebagai permukaan.
5. Pasivasi muatan hanya dilakukan pada permukaan bawah
6. Permukaan bagian atas yang ditinjau adalah permukaan yang belum mengalami rekonstruksi struktur.
7. Penggunaan potensial semu :**PBE** digunakan untuk proses relaksasi struktur, sedangkan penggunaan potensial semu **PBE + U** digunakan untuk proses perhitungan keadaan elektronik dari sistem



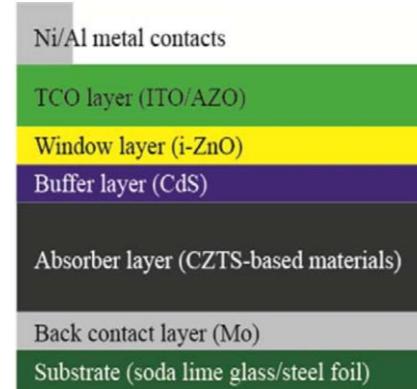
Teori Dasar

Sel Surya dan Sel Surya CZTS

1. Suatu devais semikonduktor (*PN-Junction*) yang menghasilkan arus listrik dari **emisi** yang dihasilkan oleh **cahaya**
2. **Eksitasi** elektron dari pita valensi ke pita konduksi dan menghasilkan ***Electron-holes pairs (EHP)*** dan mengubah konsentrasi *EHP*
3. Perubahan ini dimanfaatkan untuk menghasilkan **arus listrik**



Kasap, S. . (2017). *Principles of Electronic Materials and Devices*. 586



Huang, T. J., Yin, X., Qi, G., & Gong, H. (2014).

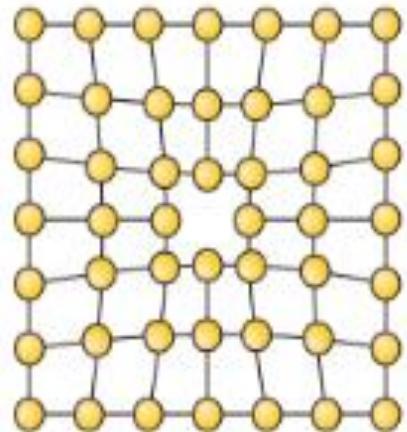
Sel surya CZTS memiliki lapisan *absorber* (p-type) yang terbentuk dari Kristal $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, dimana memiliki karakteristik

1. **Bandgap** di sekitar 1,2-1,5 eV
2. Koefisien absorpsi yang besar 10^4 cm^{-1}
3. Bahan penyusun yang **berlimpah** di bumi

Faktor-faktor yang mempengaruhi efisiensi sel surya:

1. Arus rangkaian tertutup (I_{sc})
2. Tegangan rangkaian terbuka (V_{oc})
3. *Fill Factor (FF)*

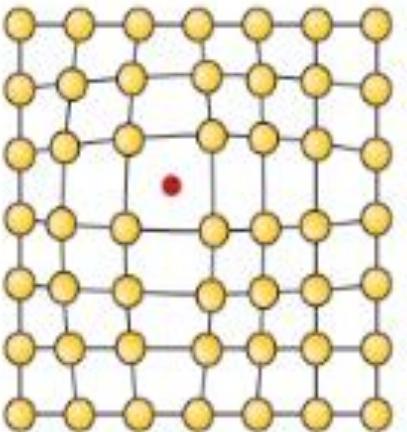
Cacat Intrinsik



(a)

Kekosongan

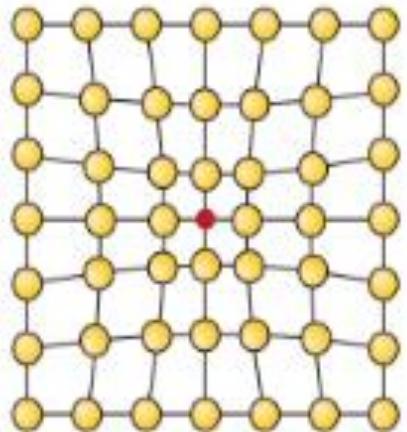
Kondisi di mana atom meninggalkan situsnya



(b)

Interstitial

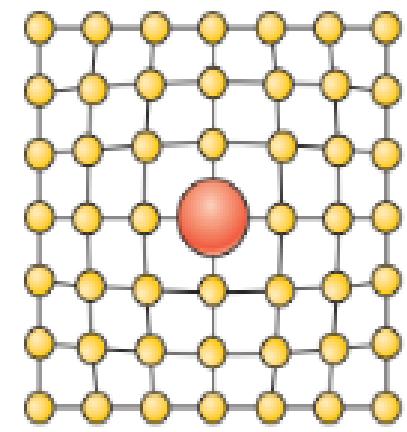
Kondisi di mana terdapat atom berlebih masuk ke dalam posisi normal tidak terisi



(c)

Substitusi

Kondisi di mana terdapat atom lain yang menggantikan posisi dari atom normal pada Kristal



(d)

Persamaan Kohn-Sham

$$\underbrace{\left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right]}_{\hat{\mathcal{H}}_{elektron}} \underbrace{\left[-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right]}_{\hat{\mathcal{H}}_{ion}} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_{tot} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}).$$

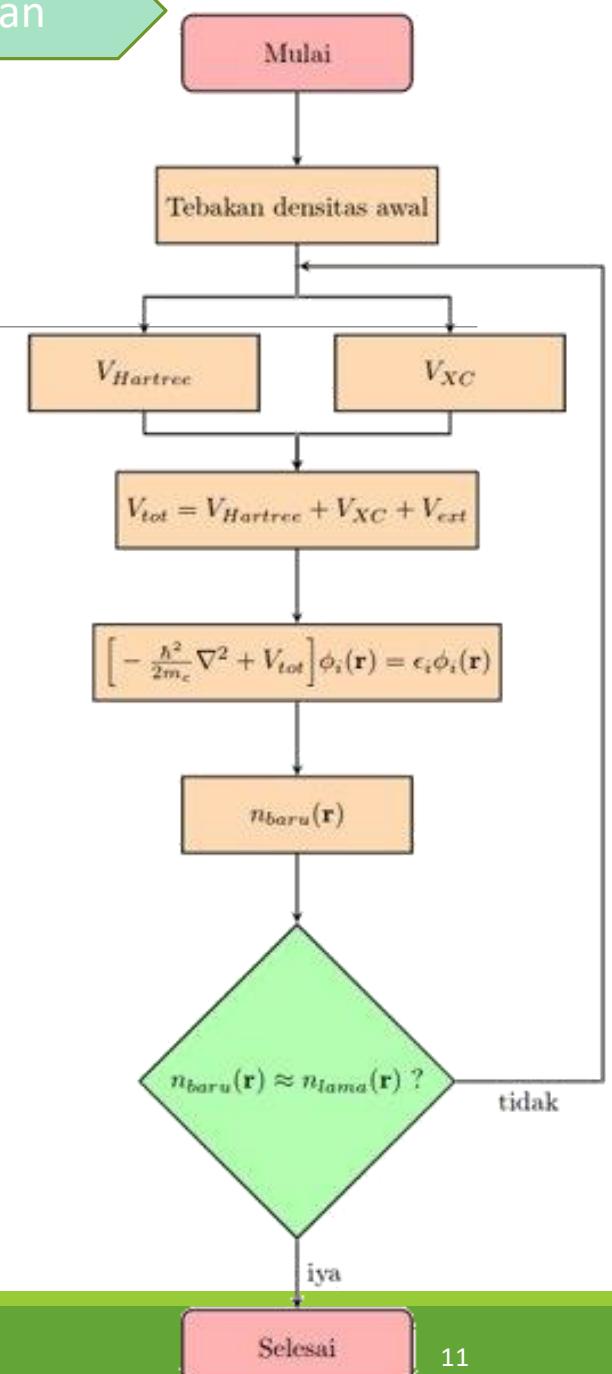
DFT 

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r})$$

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = - \sum_I \frac{Z_I e^2}{\mathbf{R}_I - \mathbf{r}}$$

$$V_{Hartree} = e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n}$$



Energi Pembentukan

- Energi Pembentukan

$$E_{F_{cacat}} = E_{tot} - E_{pristine} + \sum n_i(\mu_i + \mu_{i, env})$$

Suku	Keterangan
$E_{F_{cacat}}$	Energi pembentukan cacat
E_{tot}	Energi bulk dengan cacat
$E_{pristine}$	Energi bulk tanpa cacat
n_i	Jumlah atom yang berkurang (+) atau bertambah (-)
μ_i	Potensial kimia atom
$\mu_{i, env}$	Potensial kimia atom lingkungan fabrikasi

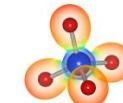
- Potensial Kimia Atom

$$\mu_i = \frac{E_{tot}}{N_{atom}/unit\ sel}$$

Suku	Keterangan
μ_i	Potensial Kimia atom
E_{tot}	Energi bulk atom
$N_{atom}/unit$	Jumlah atom per unit sel

Metodologi

Metodologi



VESTA
Visualization for Electronic and STructural Analysis



Proses Perhitungan 1

- Pembuatan struktur CZTS (bulk)
- Pembuatan struktur permukaan CZTS $(112)/(1\bar{1}\bar{2})$
- Penentuan **parameter** dan kalkulasi energi permukaan tanpa cacat
- Penentuan keadaan elektronik dengan **Potensial semu PBE**

Proses Perhitungan 2

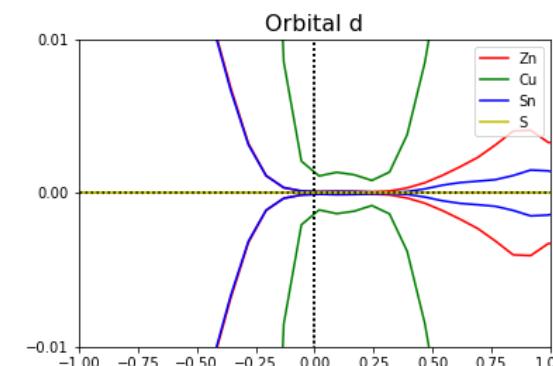
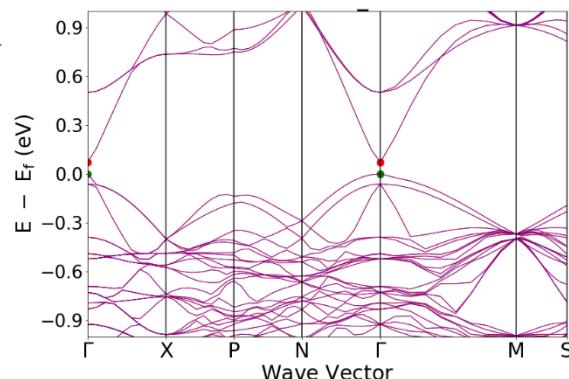
- Pembuatan struktur CZTS dengan variasi cacat
- Kalkulasi energi struktur permukaan dengan cacat
- Kalkulasi potensial kimia atom bebas

Proses Perhitungan 3

- Perhitungan nilai energi pembentukan cacat
- Kalkulasi keadaan elektronik untuk pembentukan cacat yang spontan dengan **potensial semu PBE+U**

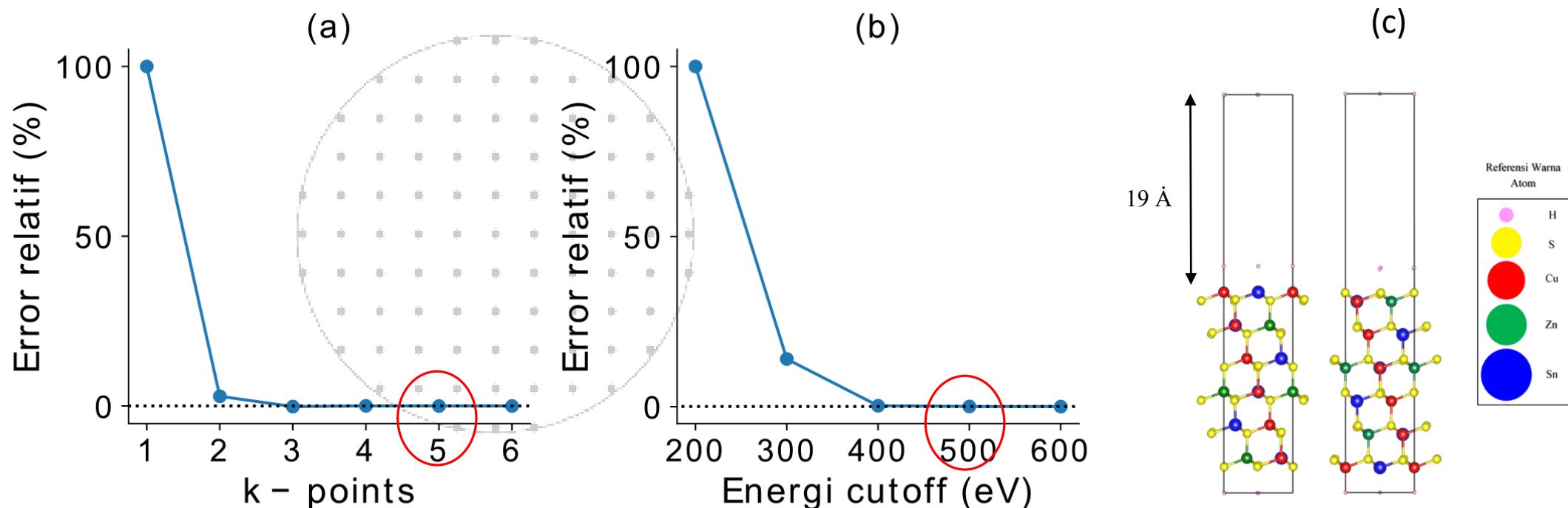
Analisis awal

Diperoleh nilai *bandgap* $< 0,2$ eV yang jauh lebih kecil dari eksperimen



Terdapat kontribusi yang cukup berpengaruh dari atom Cu dan Sn di sekitar Fermi. Faktor koreksi interaksi Coulomb 5,5 eV dan 8,5 eV ditambahkan [8]

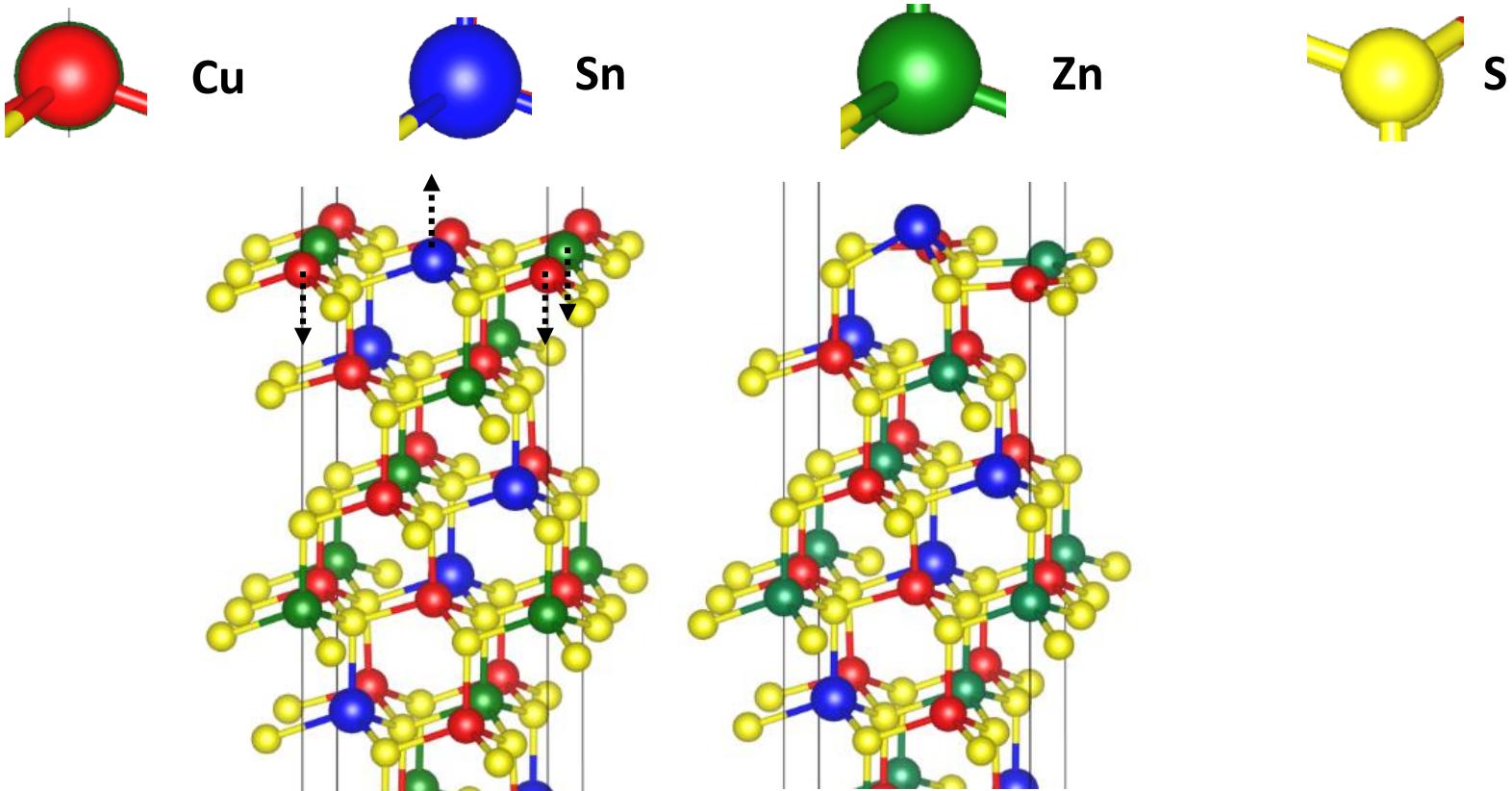
Parameter Komputasi dan Vakum



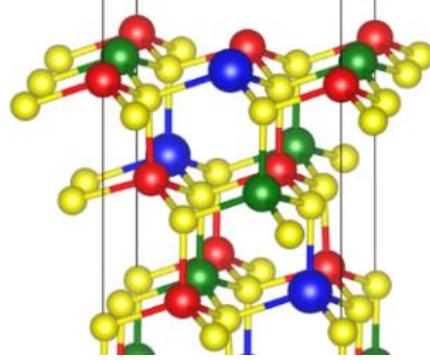
- (a) K-points → Jumlah pencacahan pada ruang resiprokal sebagai *mesh* perhitungan numerik.
- (b) Energi cutoff → Menyatakan batas energi gelombang bidang yang digunakan
- (c) Jarak vakum → Jarak agar tidak terjadi interaksi pada arah sumbu z (normal permukaan)

Hasil dan Analisis

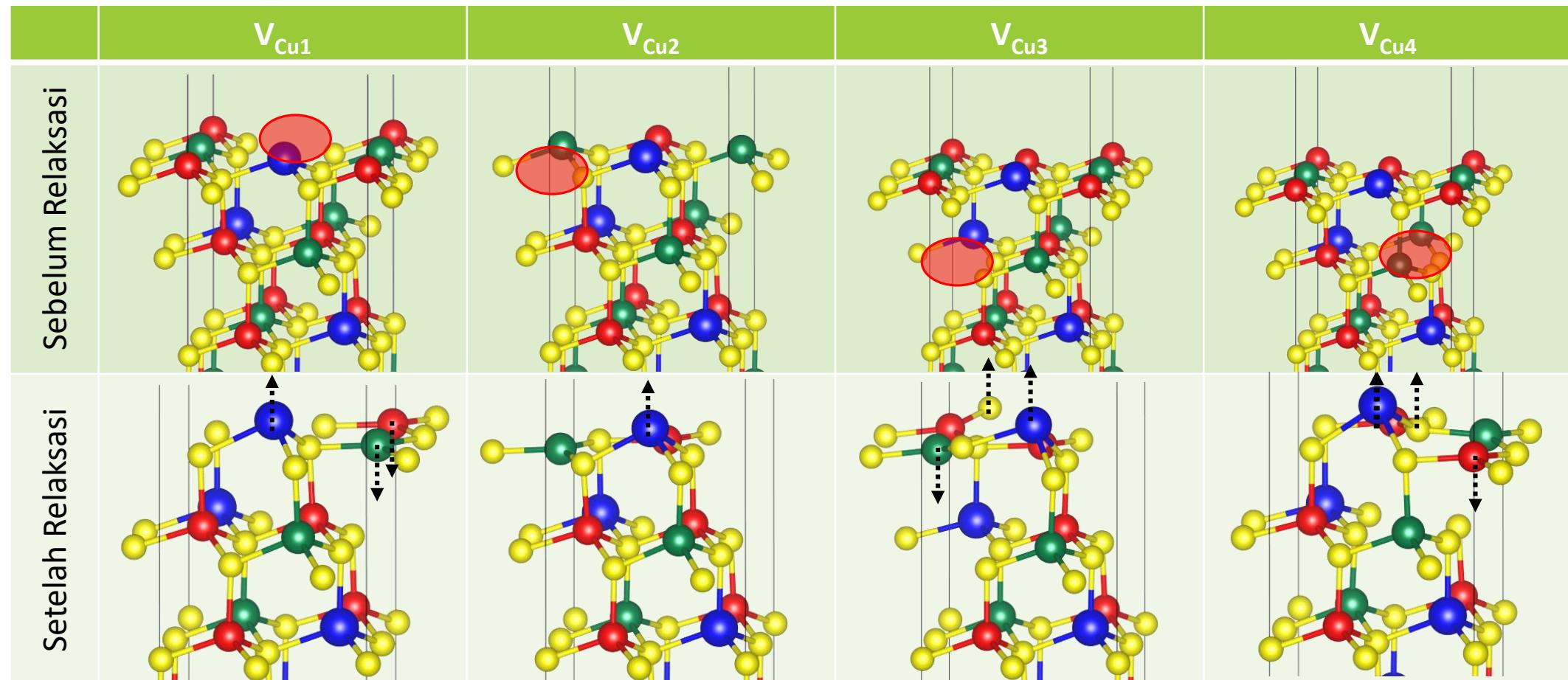
Relaksasi Struktur Murni



Sebelum dan setelah relaksasi



Relaksasi Cacat V_{Cu}



Cu



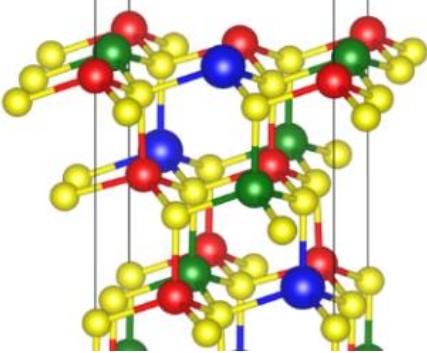
Sn



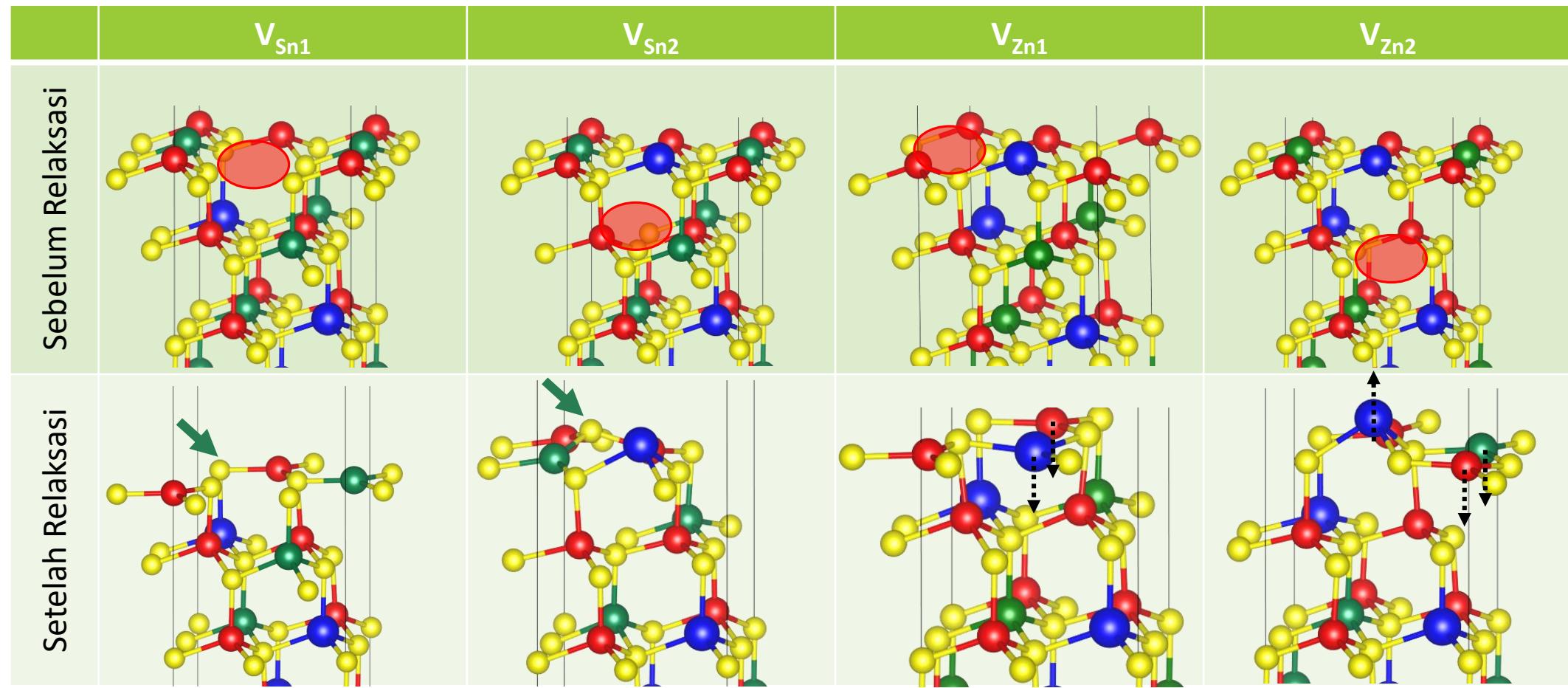
Zn



S



Relaksasi Cacat V_{Sn} dan V_{Zn}



Cu



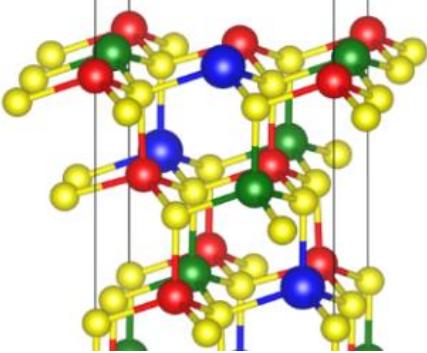
Sn



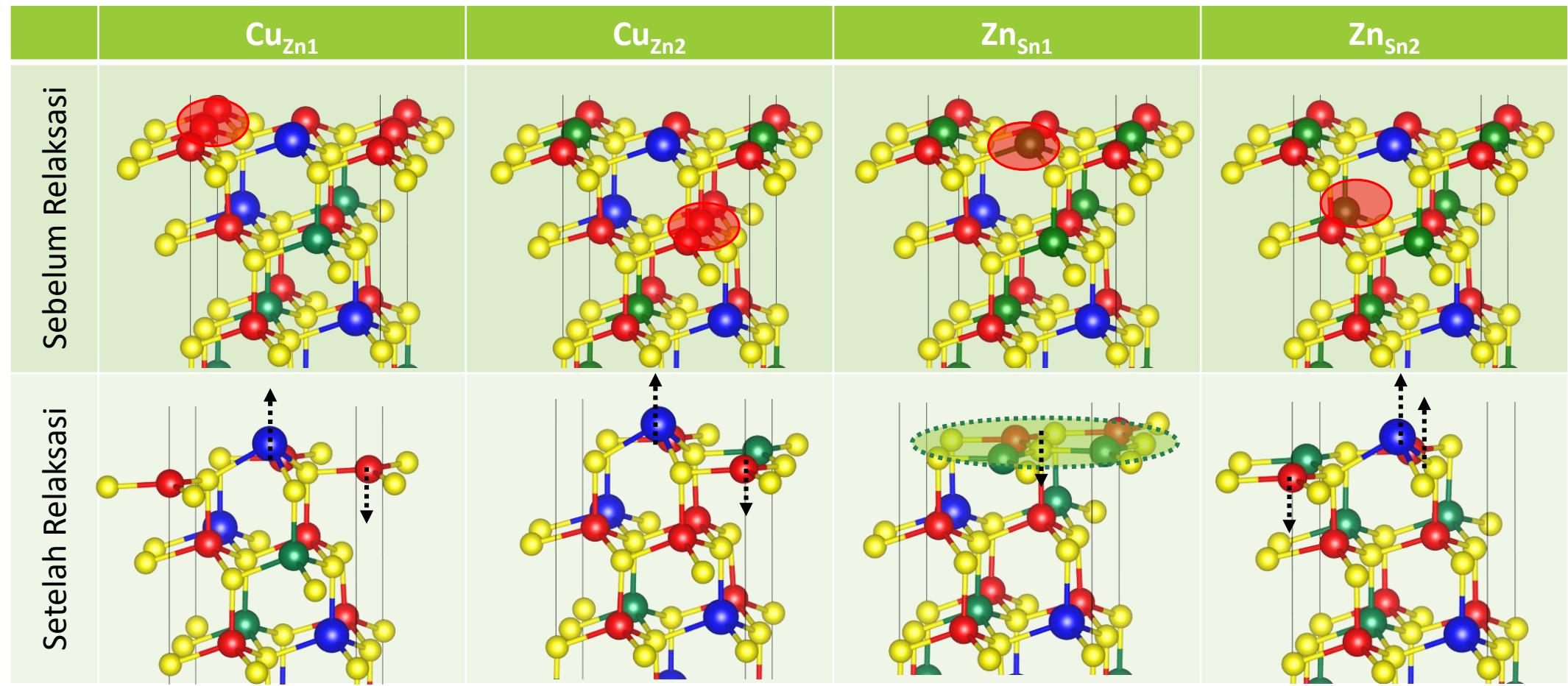
Zn



S



Relaksasi Substitusi Cu_{Zn} dan Zn_{Sn}



Cu



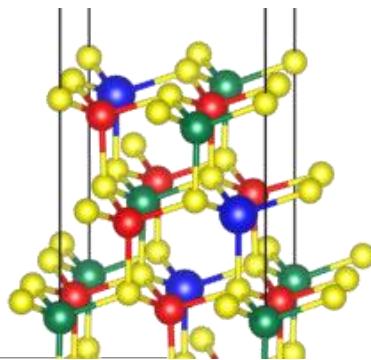
Sn



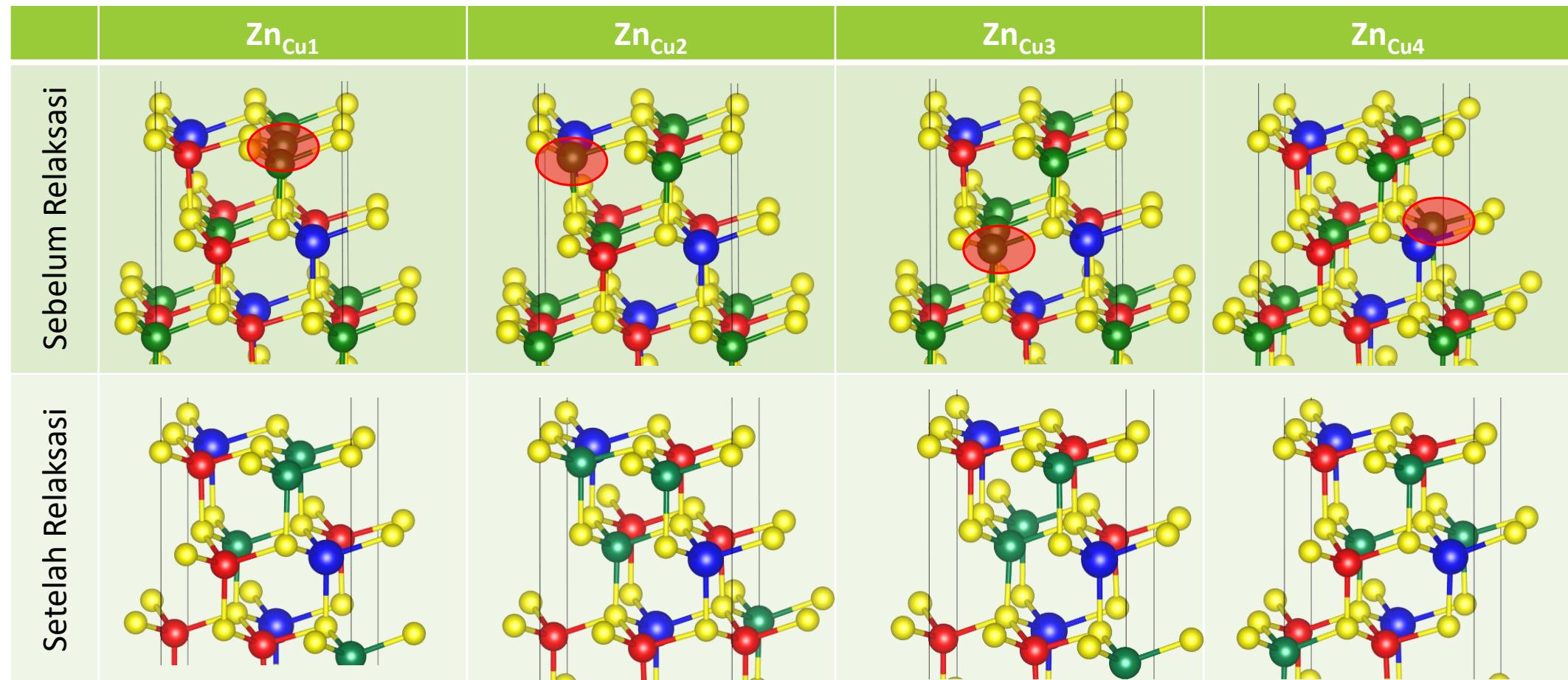
Zn



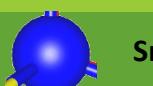
S



Relaksasi Substitusi Zn_{Cu}



Cu



Sn



Zn



S

Energi Pembentukan

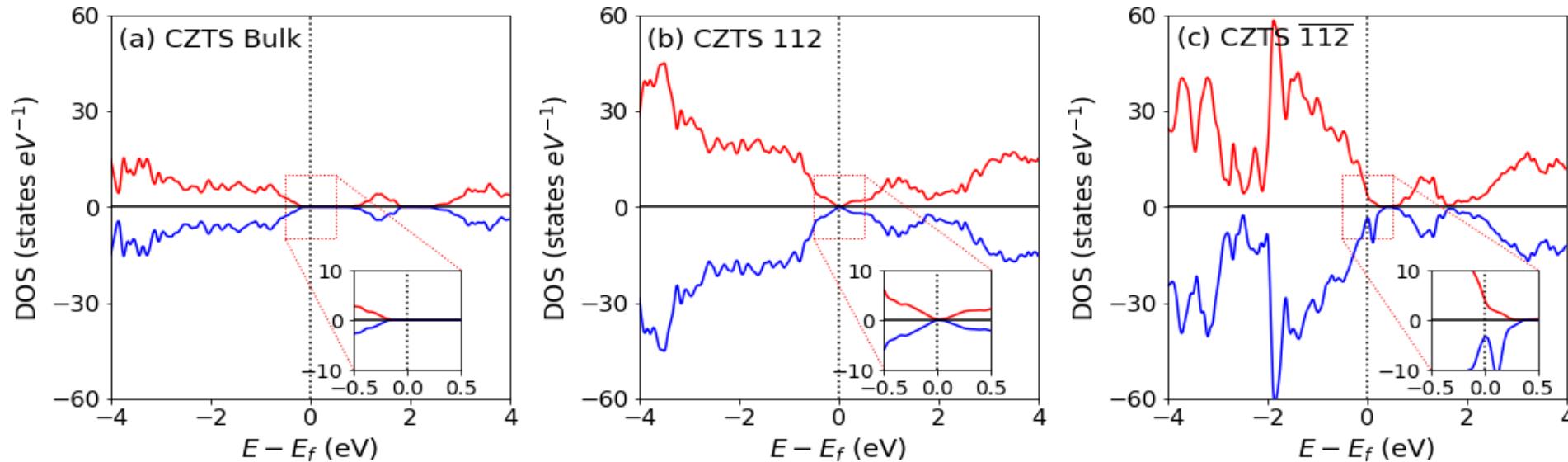
Perhitungan Energi pembentukan cacat

Faset	Cacat	E_{form} [eV]
<i>Cation terminated</i>	Vcu1	-4,659
	Vcu2	-4,656
	Vcu3	-4,522
	Vcu4	-4,475
	Vsn1	-3,752
	Vsn2	-2,546
	Vzn1	1,427
	Vzn2	2,212

Faset	Cacat	E_{form} [eV]
<i>Cation terminated</i>	Cuzn1	-7,195
	Cuzn2	-6,948
	Znsn1	2,282
	Znsn2	2,613
<i>Anion terminated</i>	Zncu1	-1,492
	Zncu2	-1,497
	Zncu3	-1,032
	Zncu4	-1,029

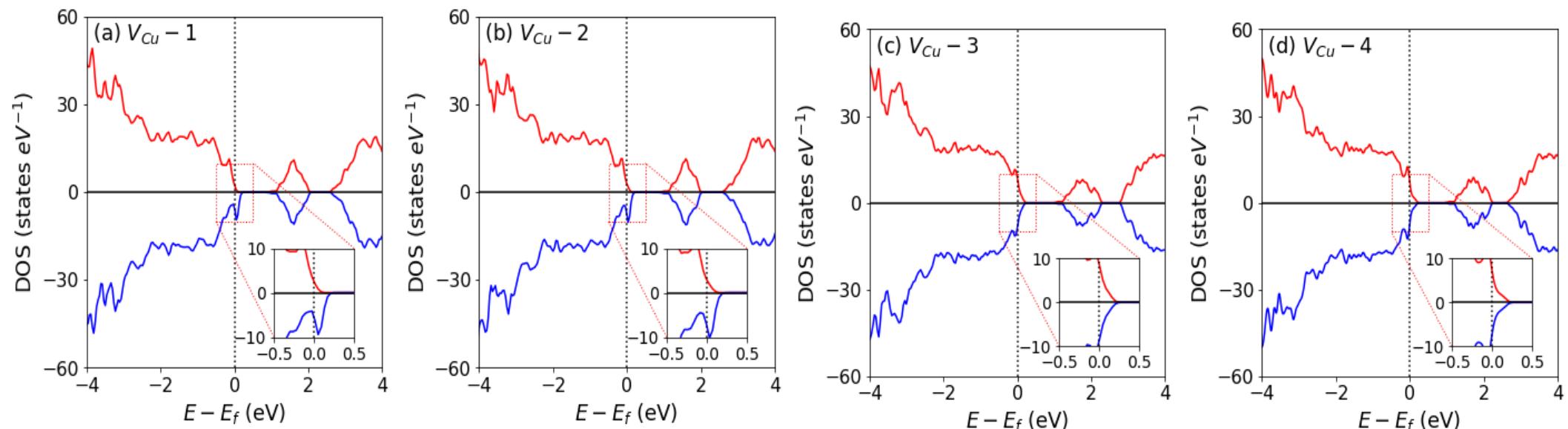
Energi pembentukan **negatif** mengindikasikan cacat tersebut mudah terbentuk dan dapat terbentuk secara spontan.

Keadaan Elektronik Tanpa Cacat



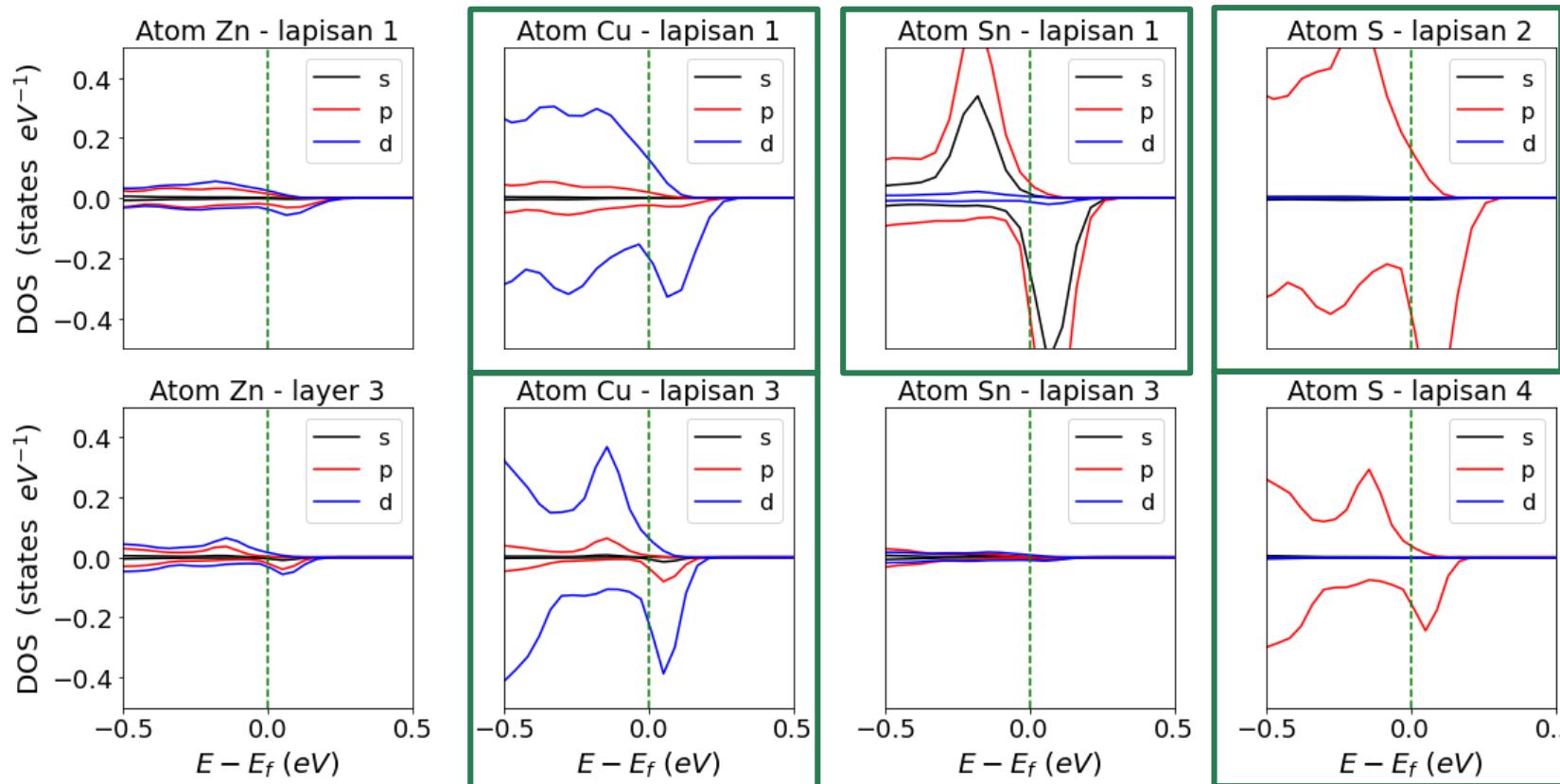
- Penggunaan koreksi Coulomb pada atom Cu dan Sn [8] memberikan nilai *bandgap* yang lebih lebar, yaitu 0,62 eV.
- Permukaan faset (112) memiliki *bandgap* yang sangat kecil dan tidak ditemukan sifat kemagnetan.
- Permukaan faset ($\bar{1}\bar{1}2$) memiliki sifat logam dan terdapat sifat kemagnetan.

Keadaan Elektronik V_{Cu}



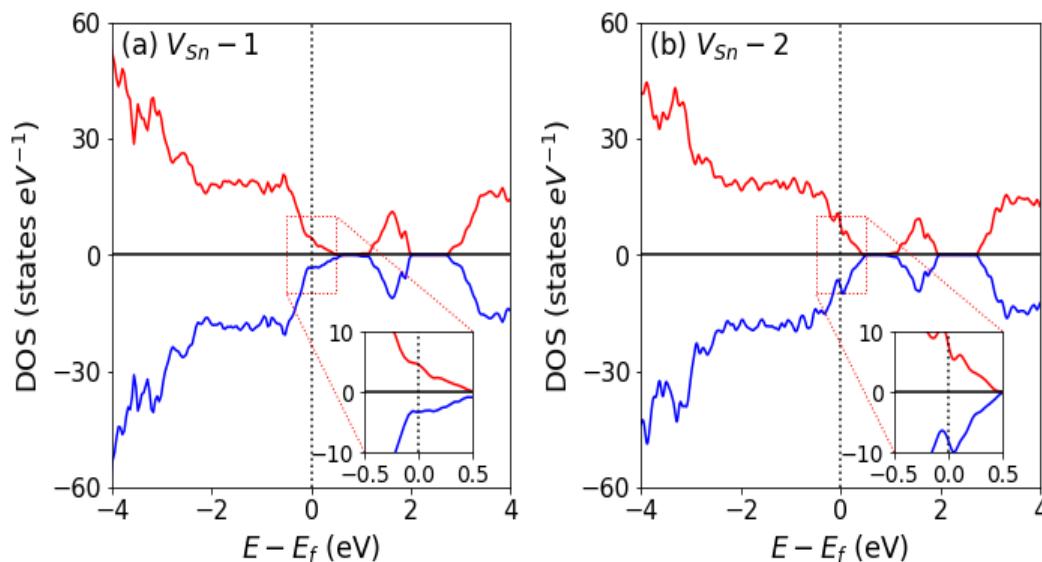
- Keempat konfigurasi cacat kekosongan situs Cu ini memiliki sifat logam
- Sifat magnetik muncul pada konfigurasi cacat pada lapisan atomik pertama, dengan rata-rata magnetisasi sebesar $0,577 \mu_b$ pada 2 lapisan atomik teratas dari total $0,653 \mu_b$ keseluruhan sistem

Sifat Magnet Konfigurasi V_{Cu}



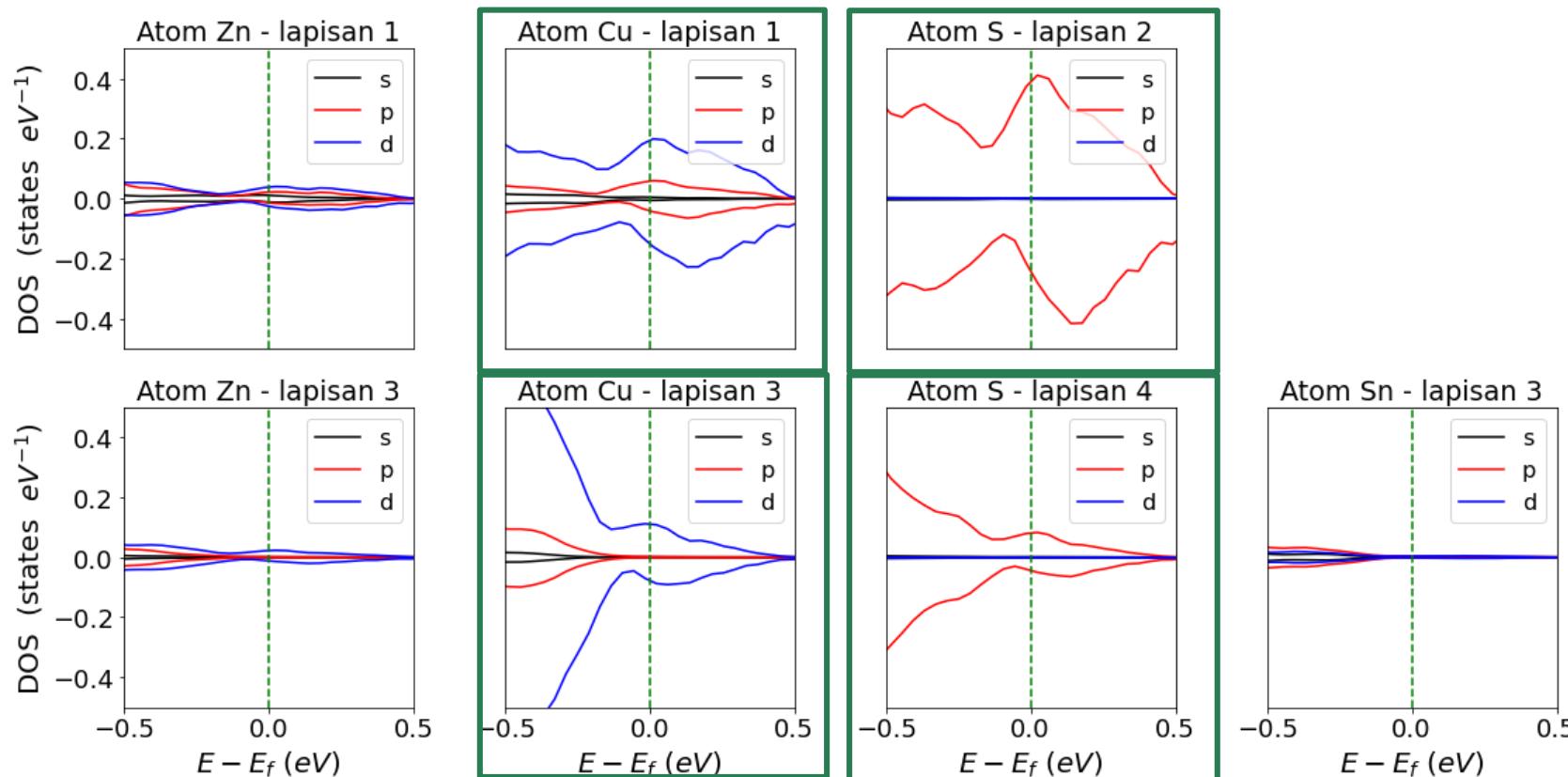
- Ada kelebihan 1e- pada permukaan teratas
- Terjadi interaksi untuk mengompensasi kelebihan tersebut
- Sifat kemagnetan tidak muncul pada konfigurasi cacat di lapisan atomik ketiga karena tidak ada interaksi antara kelebihan elektron di permukaan dengan situs kekosongan itu sendiri

Keadaan Elektronik V_{Sn}



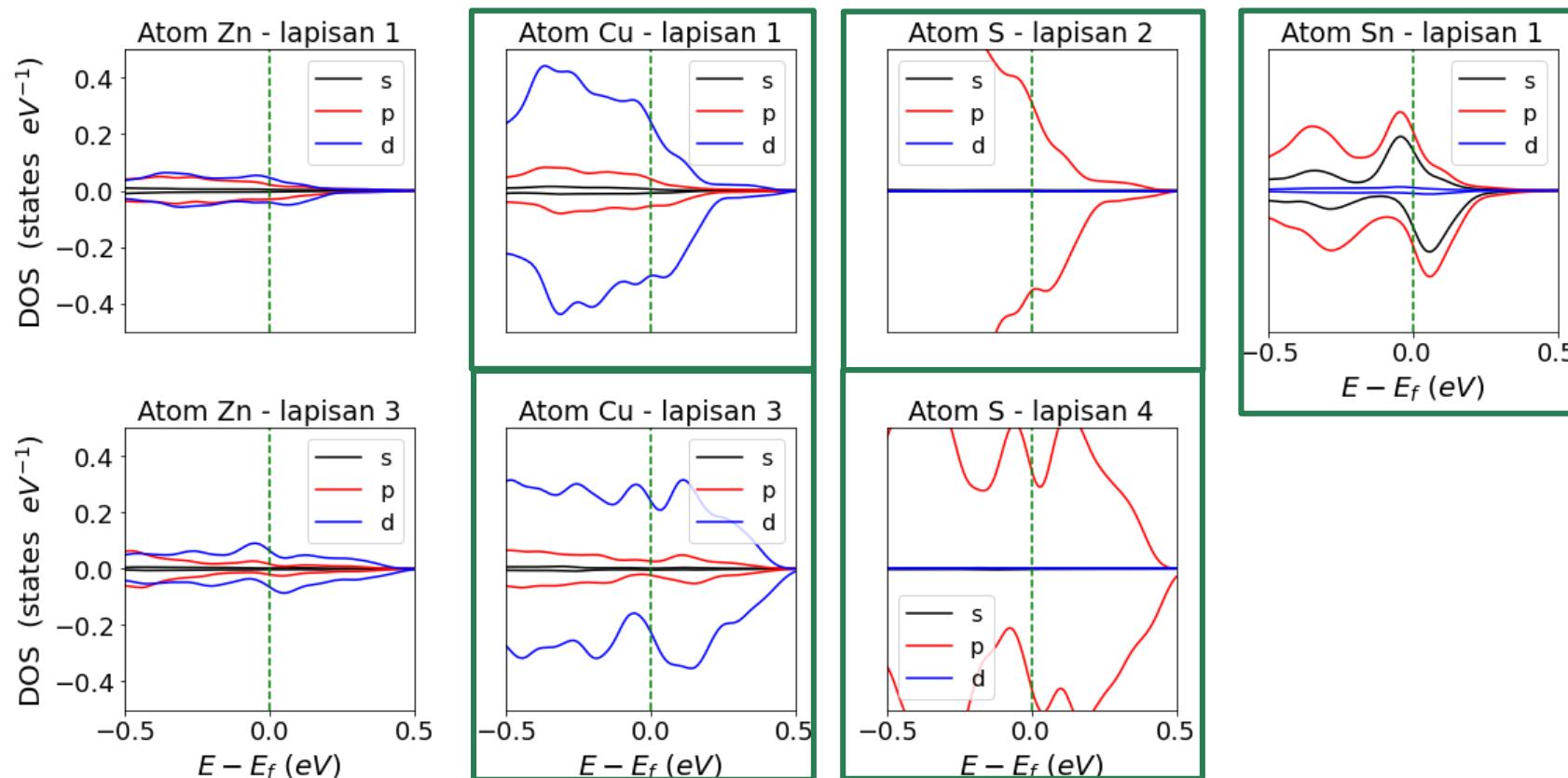
- Kedua konfigurasi cacat kekosongan situs Sn ini memiliki sifat logam
- Sifat magnetik muncul pada konfigurasi cacat lapisan atomik pertama, dengan magnetisasi sebesar $0,211 \mu_b$ pada 2 lapisan atomik teratas dari total $0,287 \mu_b$ keseluruhan sistem
- Sifat magnetik muncul pada konfigurasi cacat lapisan atomik kedua, dengan magnetisasi sebesar $0,593 \mu_b$ pada 2 lapisan atomik teratas

Sifat Magnet Konfigurasi V_{Sn1}



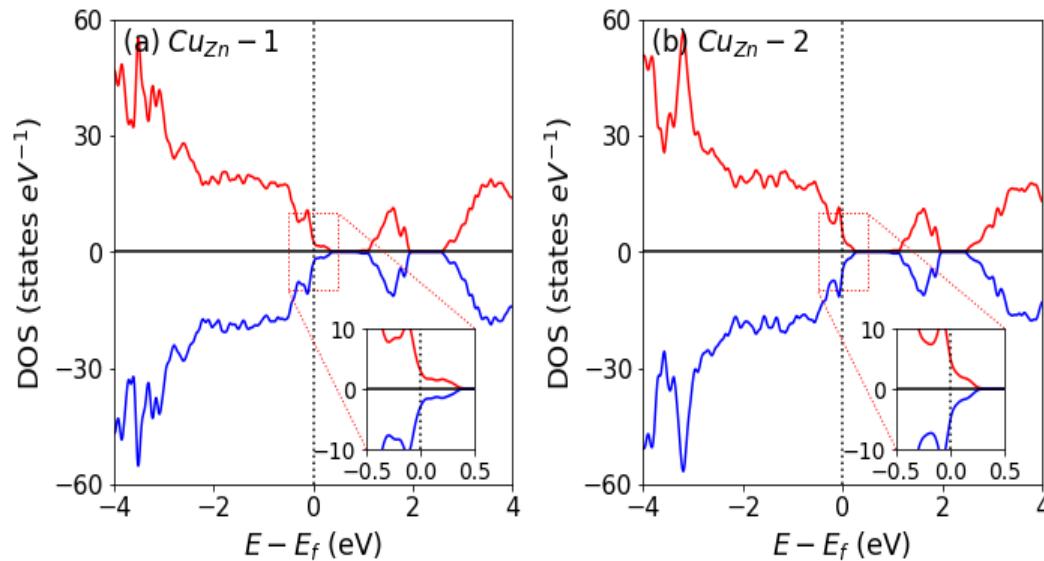
- Ada kekurangan 2e- pada permukaan teratas
- Terjadi interaksi untuk mengompensasi kekurangan tersebut

Sifat Magnet Konfigurasi V_{Sn2}



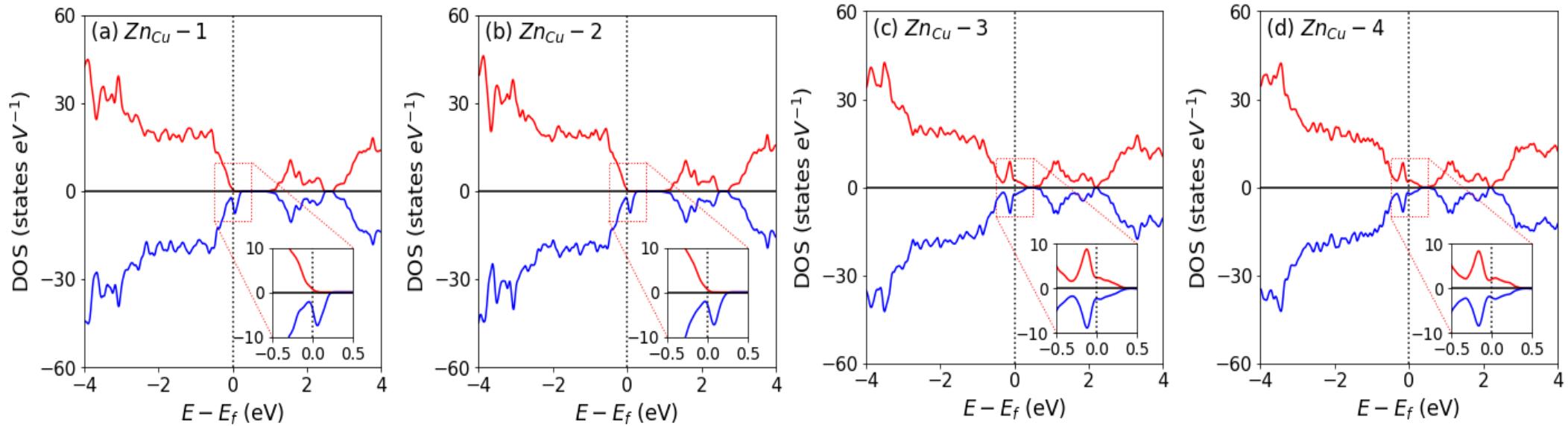
- Terdapat kelebihan 2e- di lapisan teratas
- Terdapat *hole* di lapisan atomik ketiga akibat dari hilangnya atom Sn
- Terjadi interaksi yang lebih besar dibandingkan konfigurasi cacat pada lapisan atomik pertama

Keadaan Elektronik Cu_{Zn}



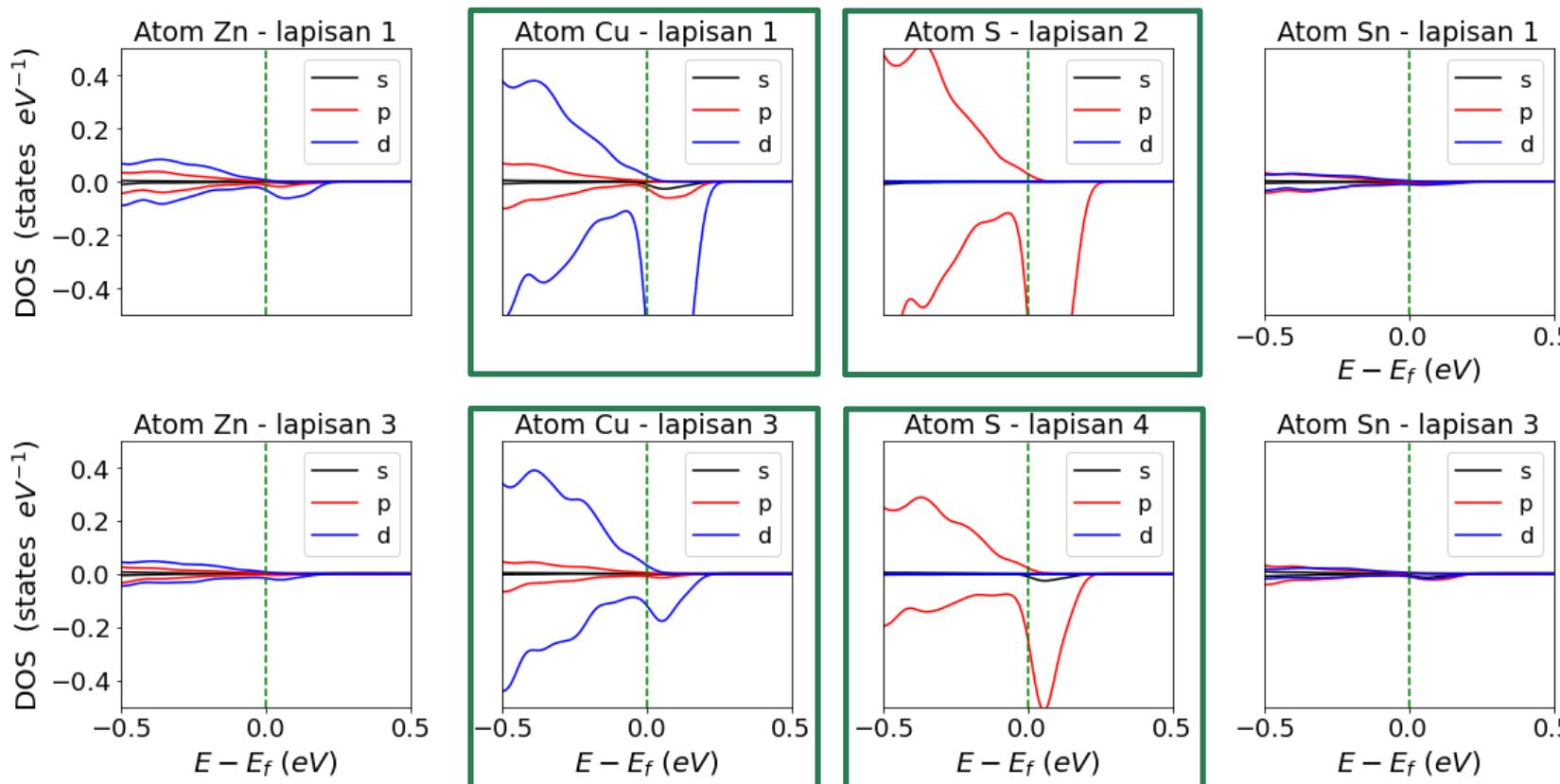
- Kedua konfigurasi cacat substitusi ini memiliki sifat logam
- Tidak adanya sifat kemagnetan.

Keadaan Elektronik Zn_{Cu}



- Kedua konfigurasi cacat substitusi ini memiliki sifat logam
- Sifat kemagnetan muncul pada lapisan atomik pertama dengan rata-rata magnetisasi sebesar $0,72 \mu_b$ pada 2 lapisan atomik teratas dari total $0,961 \mu_b$ pada keseluruhan sistem

Kehadiran Elektronik Zn_{Cu}

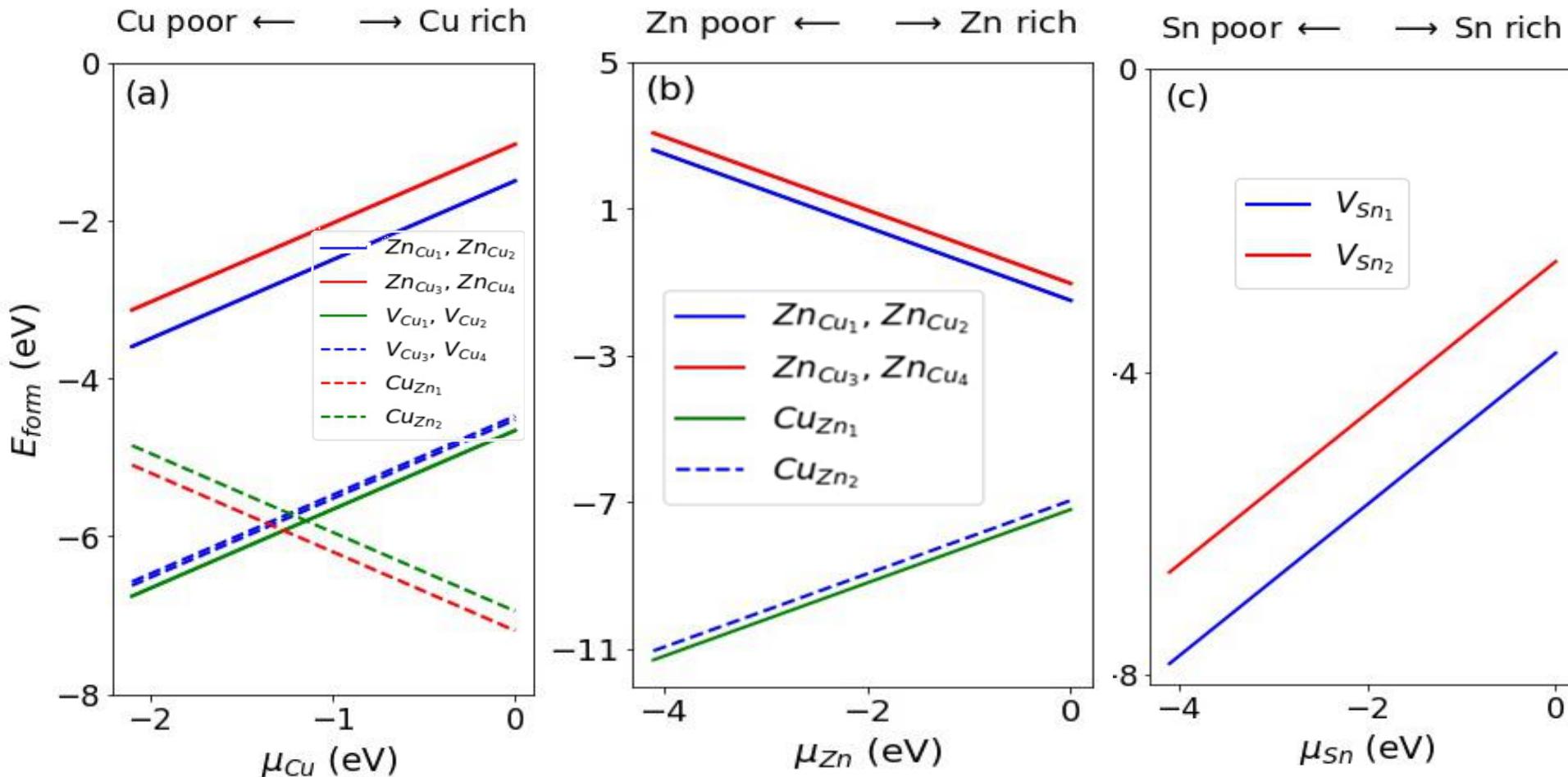


- Ada kekurangan 1e- di lapisan paling atas
- Terjadi interaksi untuk mengompensasi kelebihan tersebut

Keadaan elektronik

Faset	Cacat	Lapisan Atomik	Sifat Logam	Sifat Magnet
<i>Cation terminated</i>	V_{Cu}	1	✓	$0,577 \mu_b$
		3	✓	
	V_{Sn}	1	✓	$0,211 \mu_b$
		3	✓	$0,593 \mu_b$
	Cu_{Zn}	1	✓	
		3	✓	
<i>Anion terminated</i>	Zn_{Cu}	1	✓	$0,72 \mu_b$
		3	✓	

Kondisi Fabrikasi

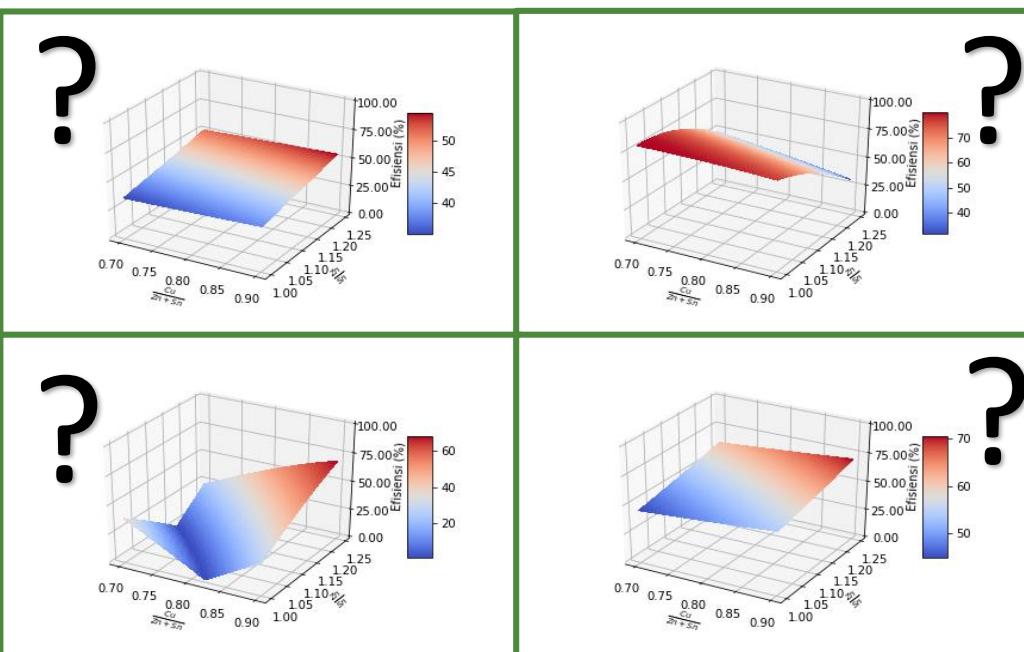


Kondisi eksperimen yang disarankan

- Sn-rich untuk mengurangi V_{Sn}
- Cu-rich untuk mengurangi V_{Cu}
- Zn-poor & Cu-rich untuk mengurangi Zn_{Cu}
- Zn-rich & Cu-poor untuk mengurangi Cu_{Zn}

Kondisi Fabrikasi

Dilakukan **eksperimen** untuk menentukan nilai rasio yang paling optimum untuk menjawab *trade-off* ini



$$\frac{Cu}{Zn + Sn} = 0,8 \text{ dan } \frac{Zn}{Sn} = 1,2$$

Kondisi eksperimen yang disarankan

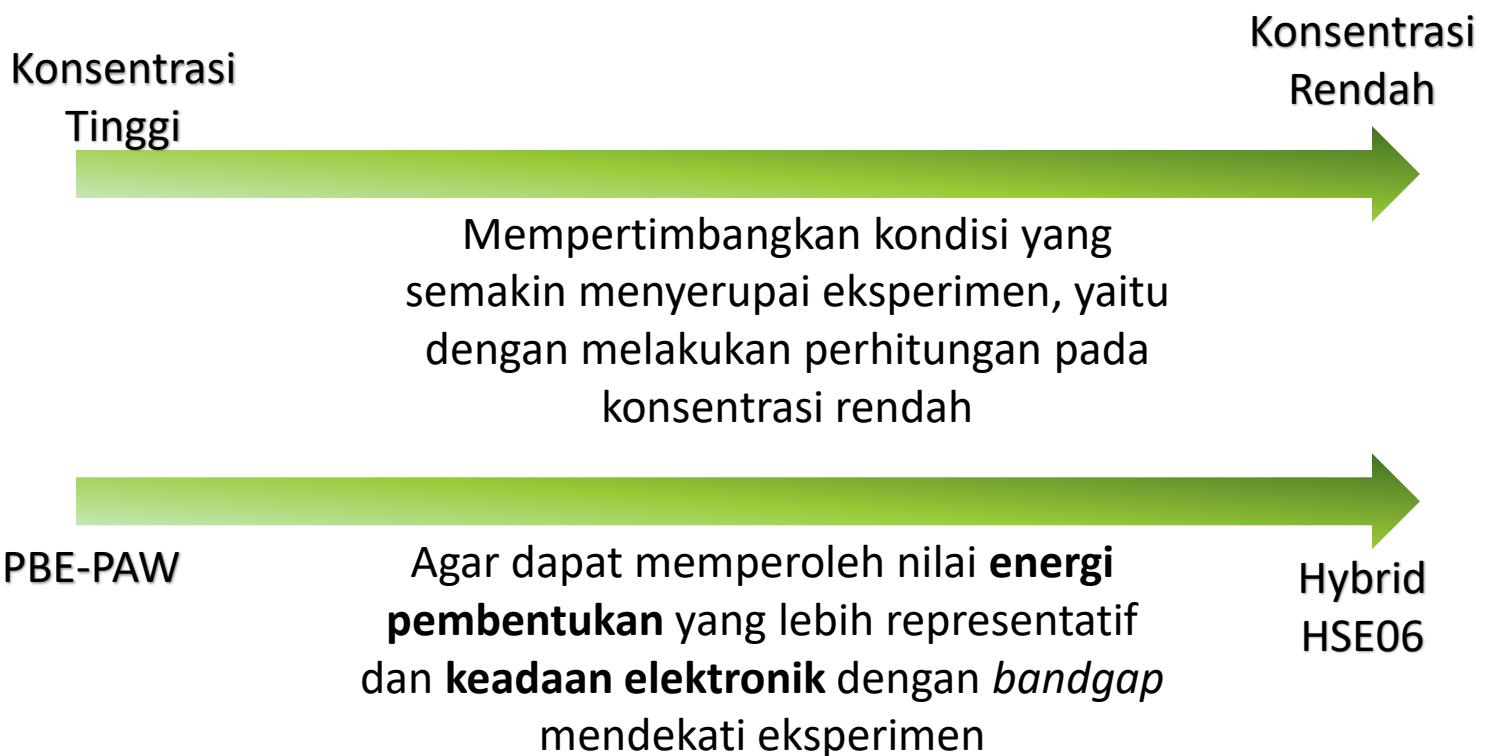
- Sn-rich untuk mengurangi V_{Sn}
- Cu-rich untuk mengurangi V_{Cu}
- Zn-poor & Cu-rich untuk mengurangi Zn_{Cu}
- Zn-rich & Cu-poor untuk mengurangi Cu_{Zn}

Kesimpulan

Kesimpulan



Saran



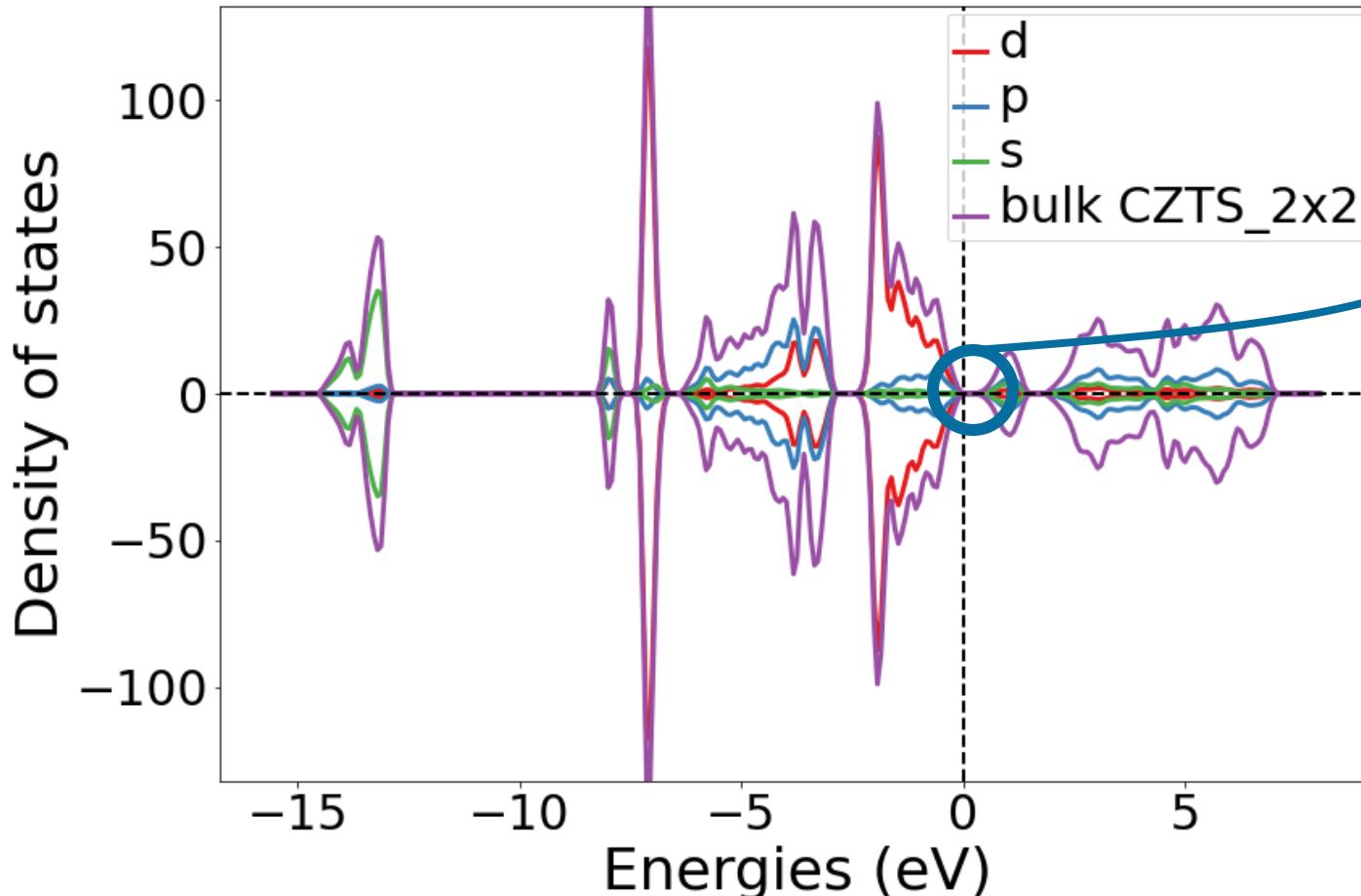
Terima kasih

Daftar Pustaka

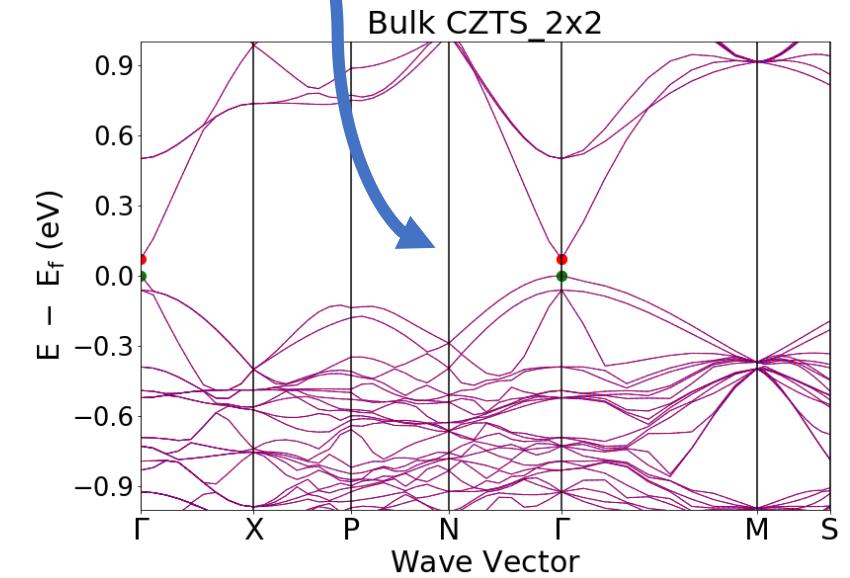
- [1] Ranganadham MVS. Energy Statistics. 2018;101.
- [2] Service RF. Is it time to shoot for the sun? Science (80-). 2005;309(5734):548–51.
- [3] OECD. Climate-Change-Archive-December-2019.pdf. 2019.
- [4] EPA. Global Greenhouse Gas Emissions Data [Internet]. 2019. Available from: <https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data#Sector>
- [5] Huang TJ, Yin X, Qi G, Gong H. CZTS-based materials and interfaces and their effects on the performance of thin film solar cells. Phys Status Solidi - Rapid Res Lett. 2014;8(9):735–62.
- [6] Moholkar A V., Shinde SS, Babar AR, Sim KU, Kwon Y bin, Rajpure KY, et al. Development of CZTS thin films solar cells by pulsed laser deposition: Influence of pulse repetition rate. Sol Energy [Internet]. 2011;85(7):1354–63. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2011.03.017>
- [7] David Sholl JAS. Density Functional Theory: A Practical Introduction. 2009. 103 p.
- [8] Jyothirmai M V., Saini H, Park N, Thapa R. Screening of suitable cationic dopants for solar absorber material CZTS/Se: A first principles study. Sci Rep [Internet]. 2019;9(1):1–12. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-019-52410-3>

File cadangan

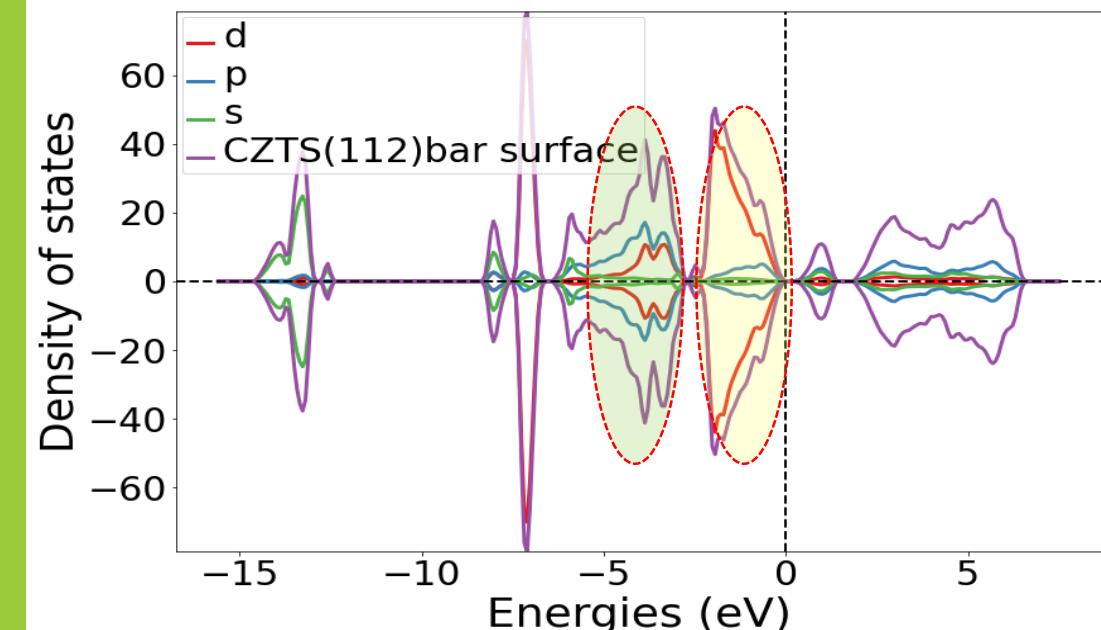
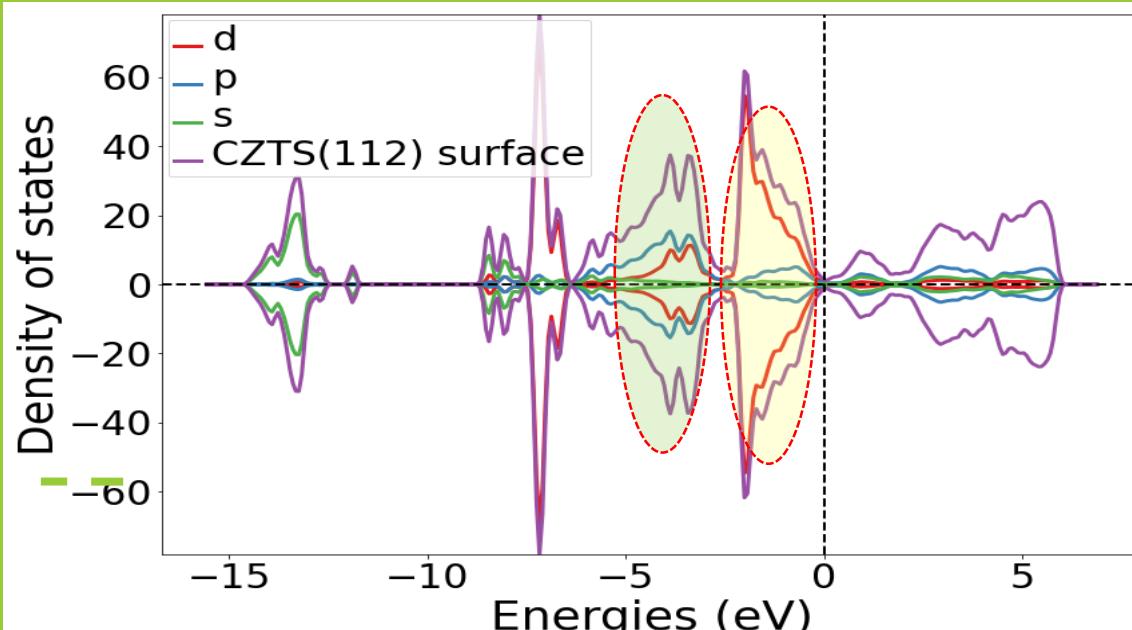
Hasil *density of states* (DOS) struktur *bulk*



Terdapat bandgap sebesar <0,2 eV
namun tetap dapat menggambarkan
direct bandgap dengan tepat



Hasil DOS permukaan

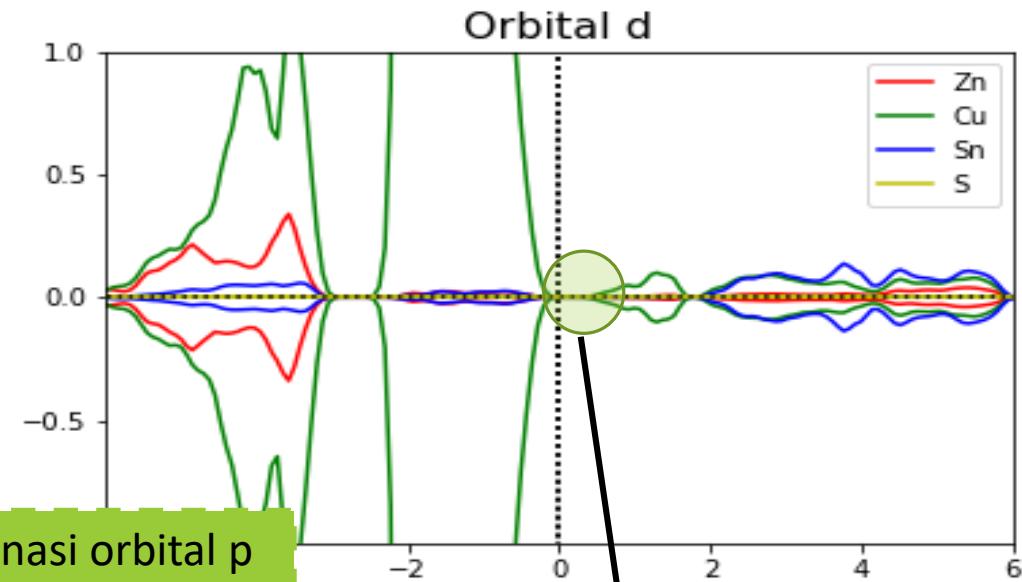
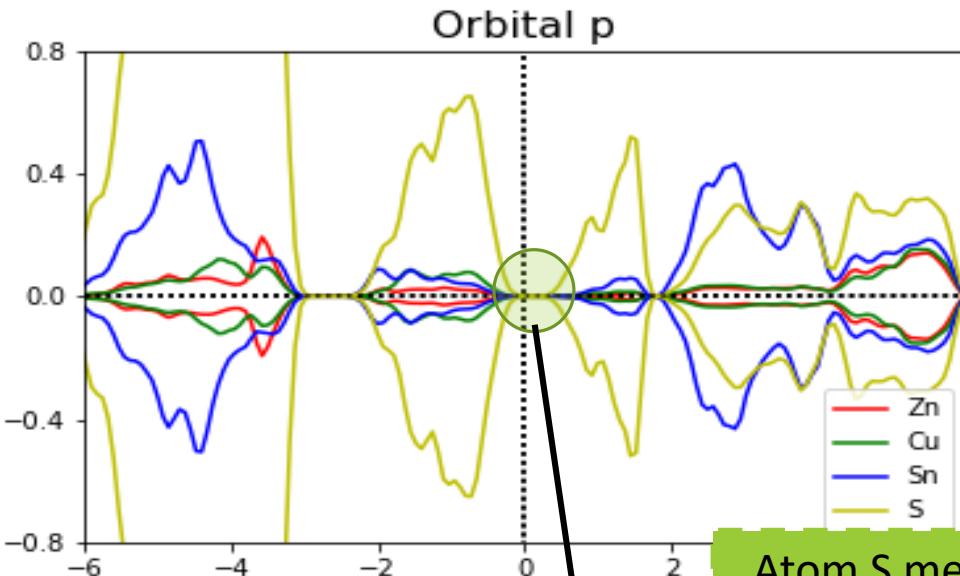


State didominasi orbital d

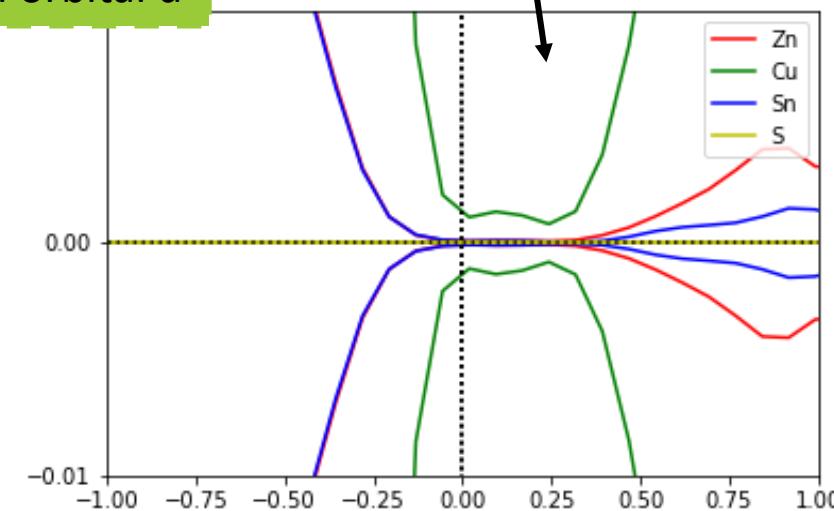
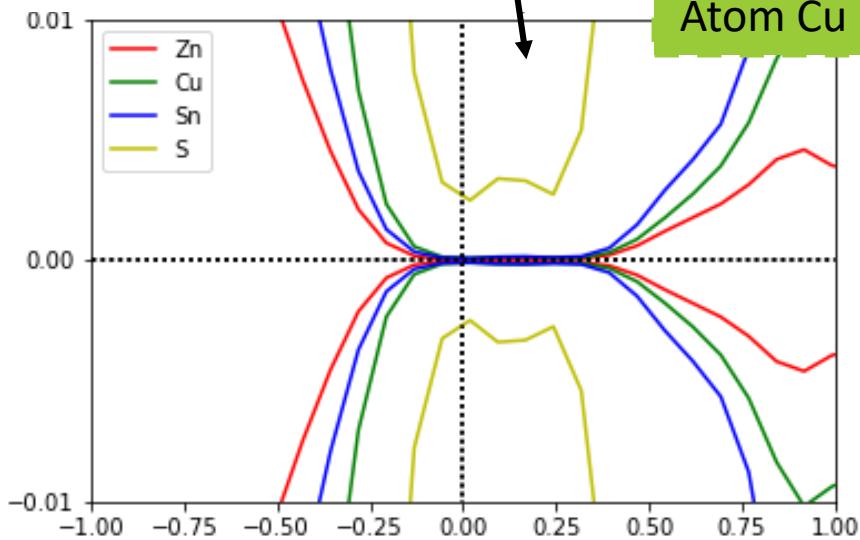
State didominasi orbital p

Pada faset $112/\overline{112}$ tidak terbentuk *bandgap*, sehingga perilaku dari permukaan ini menyerupai logam

Proyeksi 2 Lapisan Atomik Permukaan

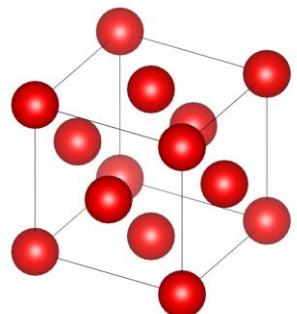


Atom S mendominasi orbital p
Atom Cu mendominasi orbital d

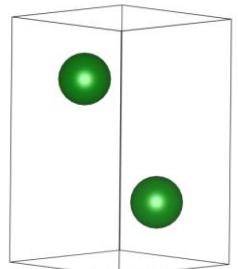


Potensial Kimia

Perhitungan potensial kimia atom bebas



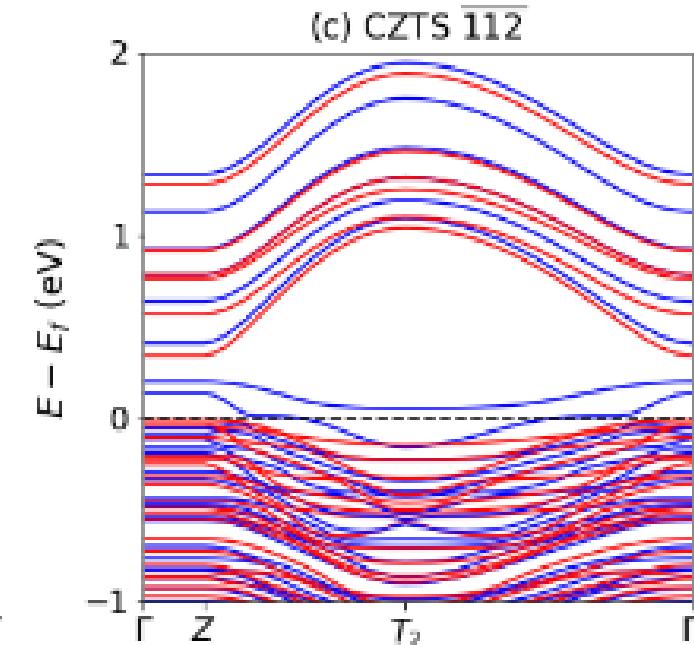
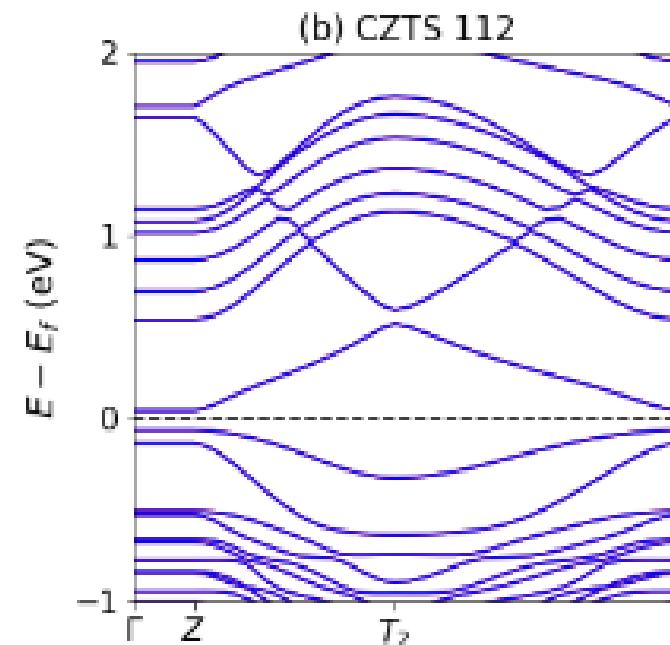
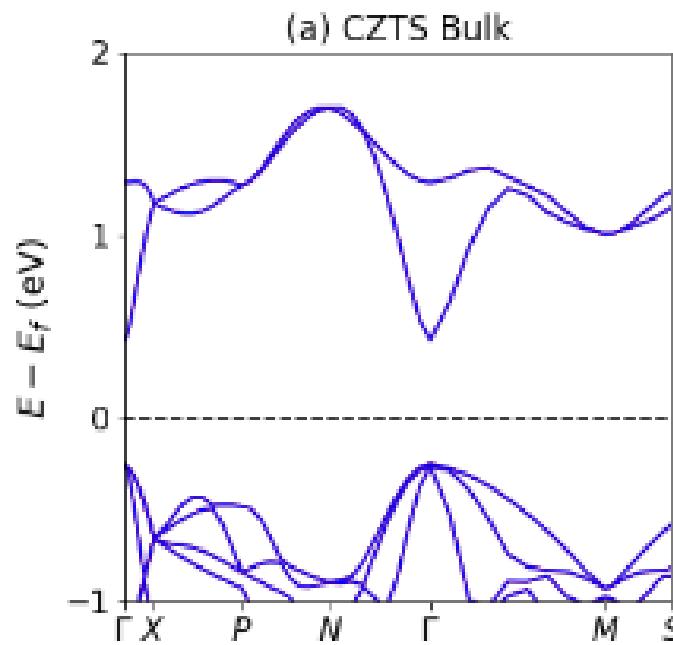
Atom Cu (FCC)



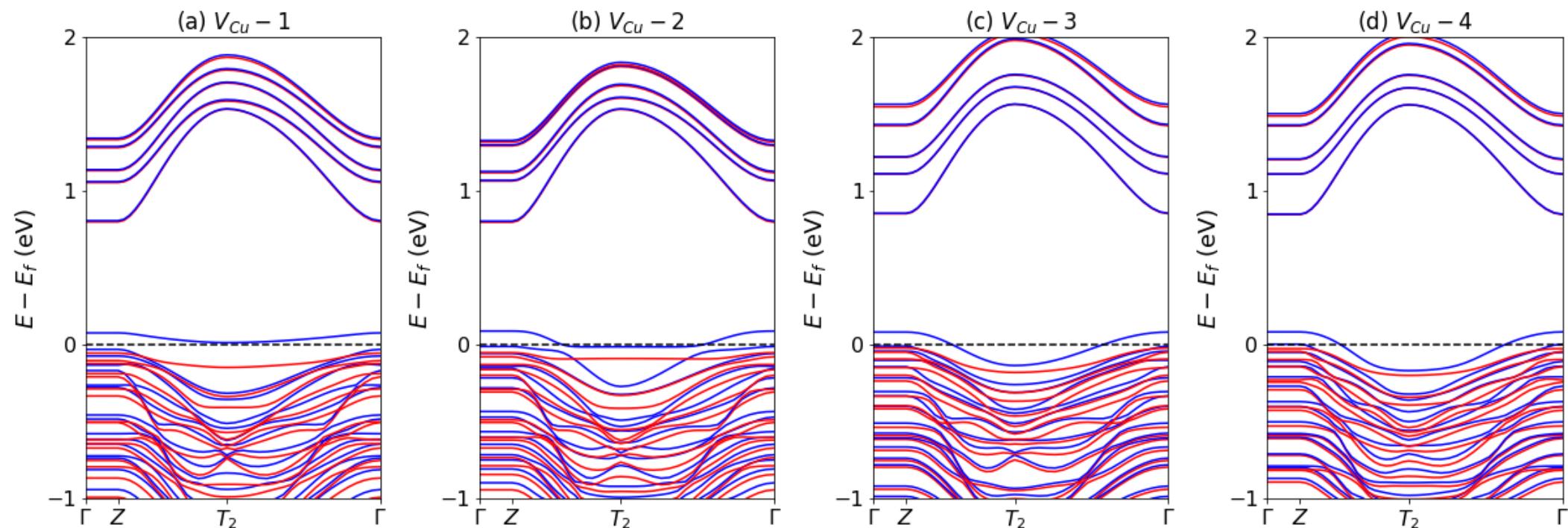
Atom Zn (HCP)

Atom	Energi [eV]	Struktur	Jumlah/unit sel	μ [eV]
Cu	-14,788	FCC	4	-3,697
Zn	-2,275	HCP	2	-1,137
Sn	-30,675	Diamond	8	-3,834
H1,75	-0,508	H_2	2	-0,254
H1,5	-2,247	H_2	2	-1,123
H1	-2,236	H_2	2	-1,118
H0,5	-2,062	H_2	2	-1,031

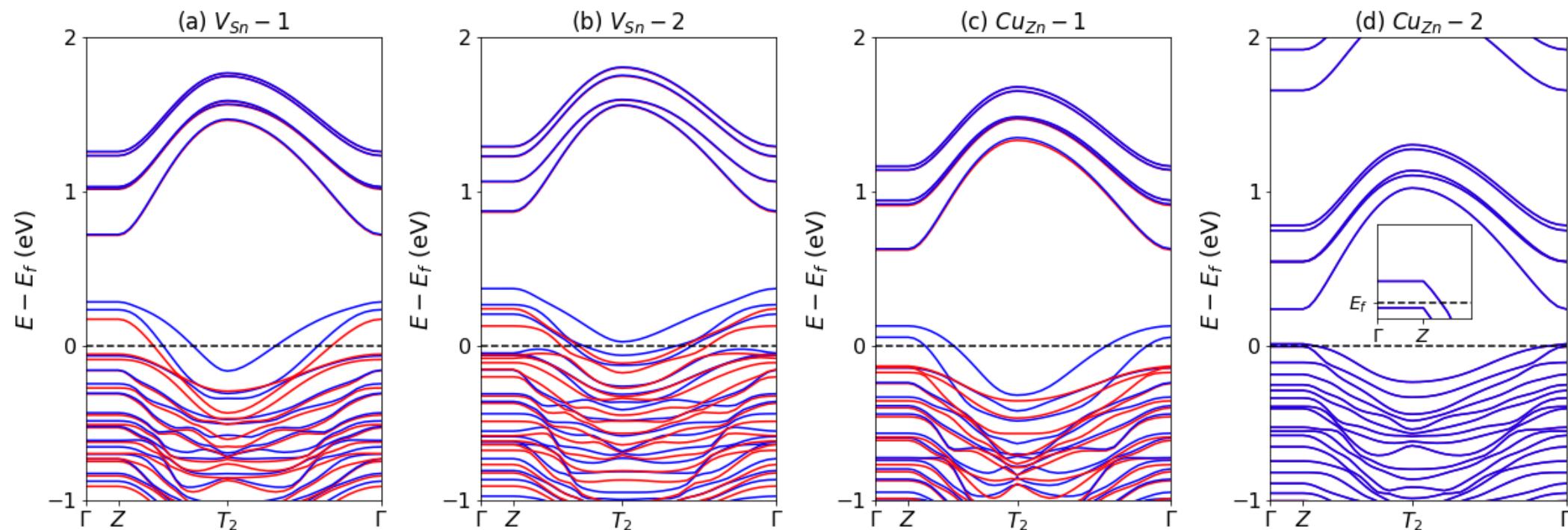
Struktur Pita Tanpa cacat



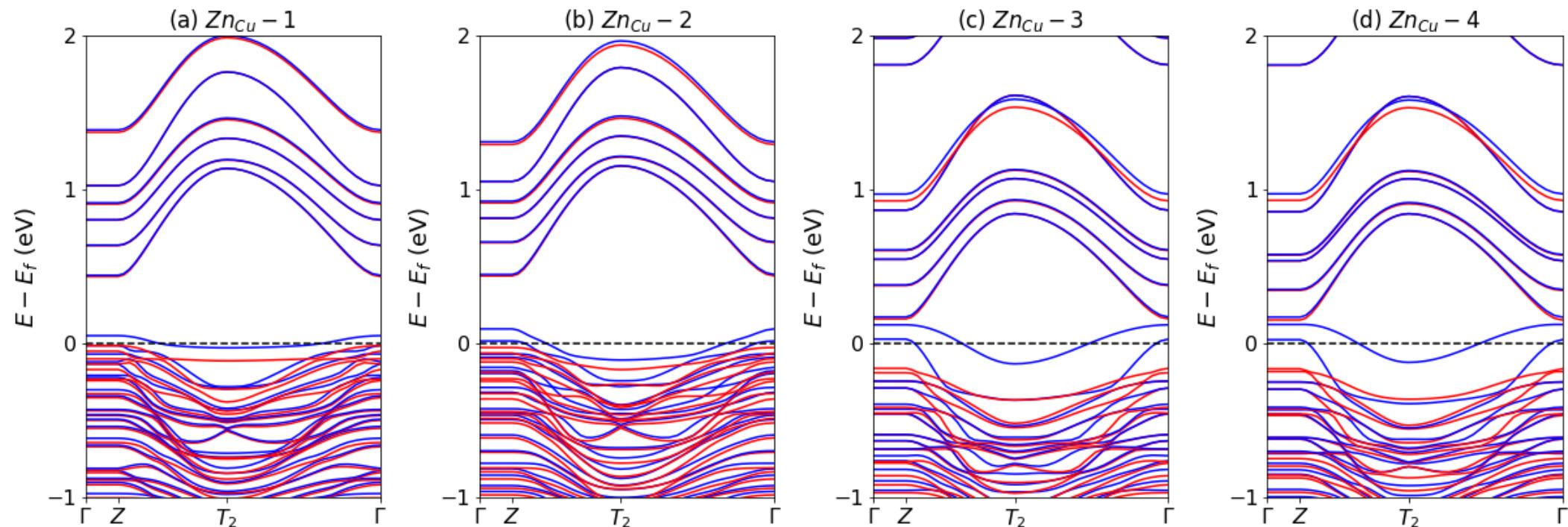
Struktur Pita V_{Cu}



Struktur Pita V_{Sn} dan Substitusi Cu_{Zn}

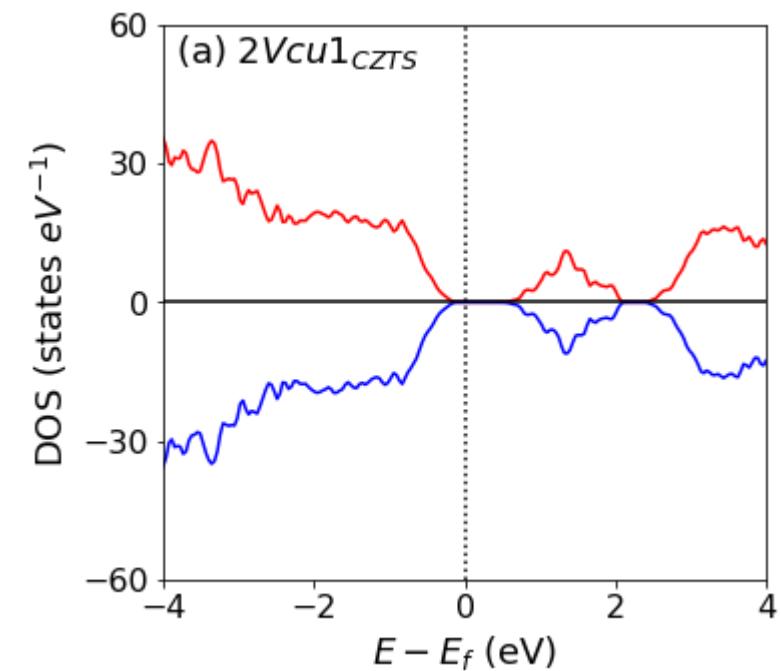


Struktur Pita Substitusi Zn_{Cu}



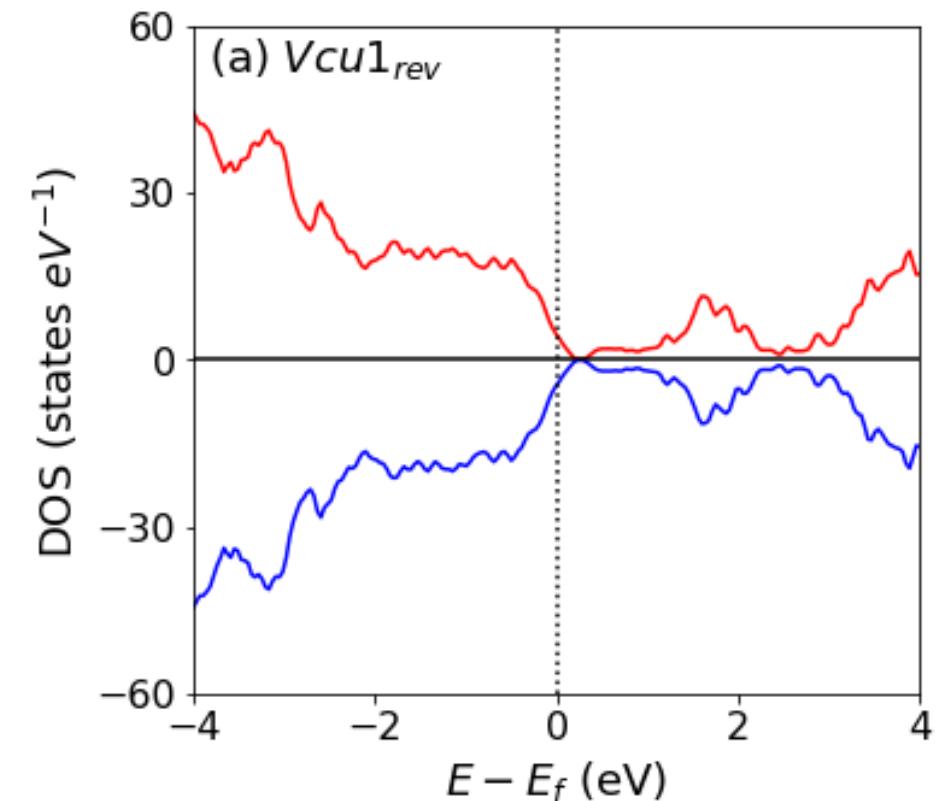
Sifat Logam

- Proses rekonstruksi akan dilanjutkan hingga ECR terpenuhi.
- Pada konfigurasi cacat kekosongan situs Cu yang memenuhi aturan ECR adalah terdapat 2 kekosongan dan diperoleh keadaan elektronik yang sama dengan keadaan tanpa cacat
- Dari sini terlihat bahwa ketika ECR terpenuhi maka nilai *bandgap* menjadi 0,377 eV (0,628 eV)
- Tidak ada jebakan elektron di sekitar fermi
- Memiliki sifat semikonduktor



Sifat Magnet

- Sifat magnet muncul diduga karena ada nya perpindahan muatan berlebih pada permukaan → **peluang rendah**
 - Hal ini karena tidak ditemukan adanya perubahan muatan signifikan untuk tiap atom pada lapisan atomik pertama
- Sifat magnet muncul karena adanya muatan yang menkompensasi elektron yang hilang di sekitar cacat → **lebih berpeluang**
 - Hal ini karena ketika kita menambahkan pasivasi atom hidrogen di atas lapisan tidak ditemukan sifat magnet dalam sistem



Kondisi Fabrikasi

Perbandingan Pasti

Cu/(Zn+Sn) 0.8

Variasi Zn/Sn

Precursors	mass [gr]				
	1.10	1.15	1.20	1.25	1.30
Cu(CH₃COO)₂.H₂O	0.724	0.742	0.759	0.776	793.489
Zn(CH₃COO)₂.2H₂O	0.522	0.545	0.569	0.593	616.384
SnCl₂.2H₂O	0.487	0.487	0.487	0.487	487.404
CH₄N₂S	1.254	1.254	1.254	1.254	1254.458

Perbandingan Pasti

Zn/Sn 1.2

Variasi Cu/(Zn+Sn)

Precursors	mass [gr]				
	0.70	0.75	0.80	0.85	0.90
Cu(CH₃COO)₂.H₂O	0.664	0.712	0.759	0.806	0.854
Zn(CH₃COO)₂.2H₂O	0.569	0.569	0.569	0.569	0.569
SnCl₂.2H₂O	0.487	0.487	0.487	0.487	0.487
CH₄N₂S	1.254	1.254	1.254	1.254	1.254

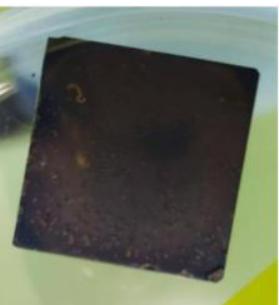
Dilakukan 1x aja

Tiap 6 ml

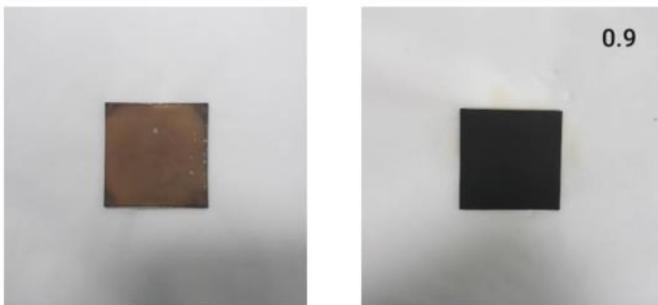
Tambahan TEA 6 tetes

Tambahan MEA 9 tetes

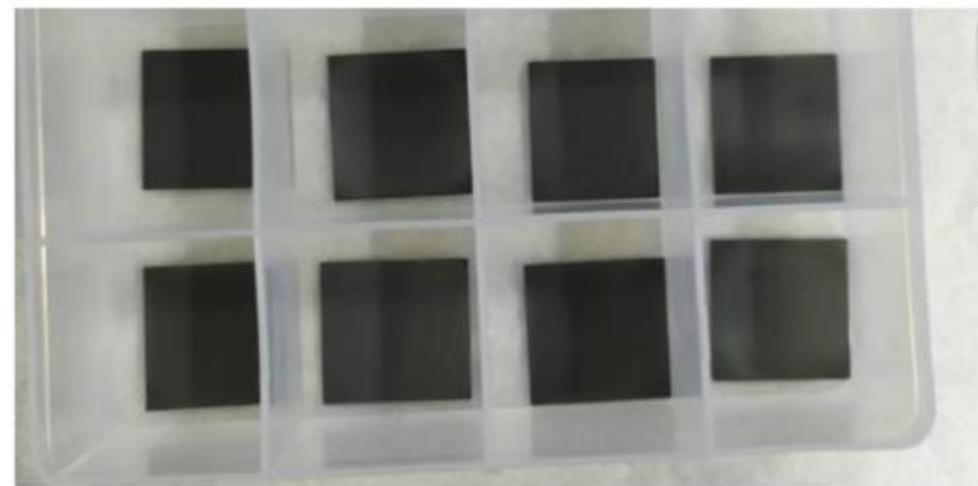
Contoh Eksperimen



Gambar 4.2. Contoh Hasil Deposisi Awal



Gambar 4.3. (kiri) Contoh pelapisan awal 2 kali dan (kanan) Pelapisan ke 10



Gambar 4.5. Hasil Sulfurifikasi tanpa pengenceran dan suhu pemanasan 280°C

Contoh Eksperimen

