

# Pemetaan Keadaan Elektronik pada Pembentukan Cacat Intrinsik di Permukaan (112)/(112) pada Sel Surya Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) dengan *First-principles Method*



Kevin Octavian 13316011  
Michael Yoshua 13316050

Prof. Brian Yulianto ST, M.Eng., Ph.D  
Ganes Shukri ST, M.Eng., Ph.D

197507272006041005  
119110033

## LATAR BELAKANG

### Kebutuhan energi terus meningkat

Hingga tahun 2017 kebutuhan akan energi listrik sudah mencapai 25.606 TWh, di mana 65,8% diantaranya masih menggunakan gas bumi dan batu bara. Sedangkan suplai energi dari sektor energi terbarukan bukan air hanya sekitar 9%<sup>[1]</sup> dan diperkirakan hingga tahun 2050, kebutuhan energi ini akan meningkat sebesar 30.000 TWh<sup>[2]</sup>. Sekaligus untuk mengurangi emisi CO<sub>2</sub> yang terus meningkat, penggunaan teknologi sel surya diharapkan dapat menggantikan bahan bakar fosil sepenuhnya.

### Perkembangan teknologi sel surya

Teknologi sel surya diprediksi mampu memenuhi kebutuhan energi dunia hanya dengan menutupi daratan bumi sebesar 0,16% dengan panel surya berefisiensi 10%<sup>[2]</sup>. Teknologi sel surya sendiri telah mengalami perkembangan dari generasi 1 (berbasis silicon), generasi 2 (lapisan tipis) dan generasi 3 yang salah satunya berbasis CZTS. Sel surya generasi 3 ini tidak mengandung material berbahaya, material penyusunnya berlimpah di bumi, lapisan yang tipis dan memiliki efisiensi teoritik mencapai 32,8%. Namun, hingga saat ini efisiensi optimal secara eksperimen yang dicapai baru 12,6%<sup>[3]</sup>.

### Perkembangan teknologi sel surya

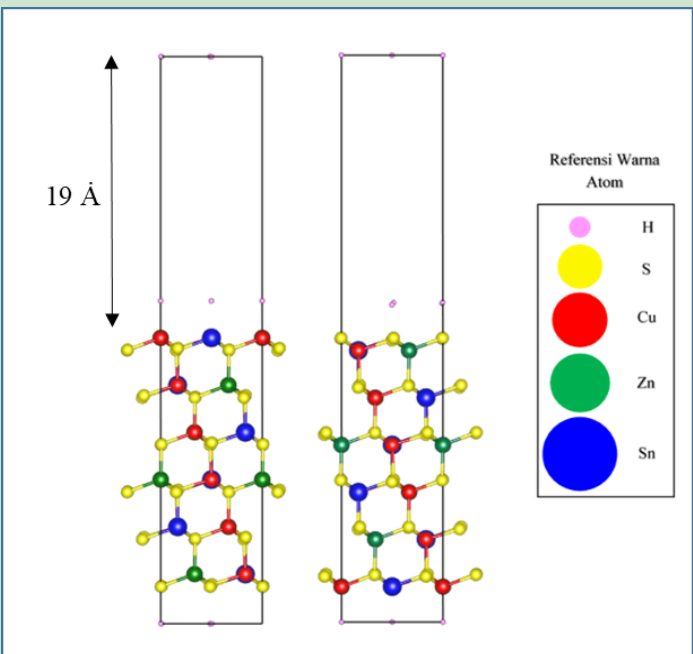
Berdasarkan hasil eksperimen yang dikarakterisasi dengan XRD, diperoleh hasil bahwa permukaan dengan faset (112)/(112) merupakan faset yang paling mungkin terbentuk<sup>[4]</sup>. Permukaan faset (112)/(112) ini merupakan permukaan polar dimana ada ketidakseimbangan muatan pada permukaan (*cation-terminated* dan *anion terminated*) sehingga diindikasikan bahwa terdapat penstabil muatan berupa cacat intrinsik yang dapat menetralkan kelebihan muatan tersebut. Di mana hendak diteliti apakah cacat intrinsik ini mempengaruhi struktur elektronik dari sel surya CZTS yang dapat menurunkan efisiensi.

## PERMASALAHAN DAN TUJUAN

Permasalahan yang dibahas adalah mencari tahu jenis cacat intrinsik apa yang mudah terbentuk berdasarkan **energi formasi**, dan mencari tahu apakah cacat tersebut memberi pengaruh negatif terhadap efisiensi CZTS.

Tujuan dari penelitian ini adalah menentukan konfigurasi cacat pada lapisan CZTS (variasi posisi) yang paling mungkin terbentuk (**energi formasi**) dan bagaimana **keadaan elektronik** dari konfigurasi cacat tersebut. Dengan demikian dapat memberikan **kondisi fabrikasi** sehingga peningkatan efisiensi sel surya berbasis CZTS dapat dilakukan dengan lebih terarah

## PEMODELAN PERMUKAAN DAN ATOM BEBAS



### Pemodelan permukaan

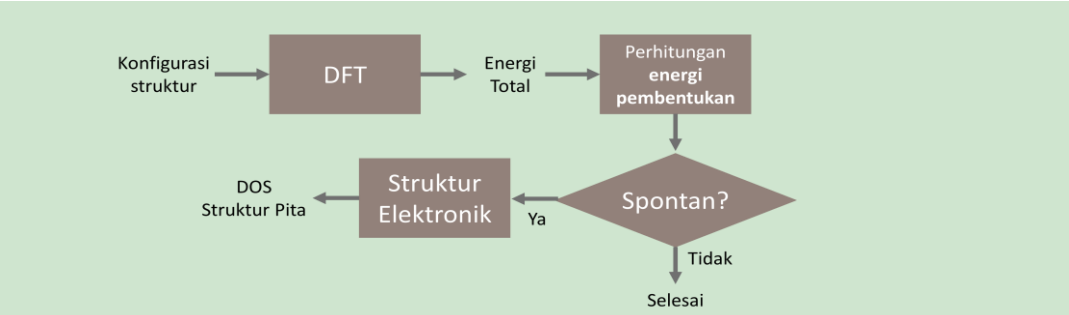
Proses relaksasi geometri struktur dilakukan dengan membiarkan 4 lapisan atomik teratas (yang dianggap sebagai bagian permukaan) berubah mencari posisi optimalnya.

Struktur permukaan (112)/(112) CZTS merupakan permukaan polar sehingga dalam komputasi permukaan ini dipasivasi terlebih dahulu dengan menggunakan atom hidrogen dengan muatan yang berkesesuaian.

### Pemodelan atom bebas

Perhitungan potensial kimia pada atom bebas Cu, Zn, Sn, dan H dilakukan dengan menggunakan struktur atom optimalnya, yaitu FCC (*Face Centered Cubic*) untuk atom Cu, HCP (*Hexagonal Closed Packed*) untuk Zn, *diamond* untuk atom Sn dan molekul H<sub>2</sub> untuk atom H

## ALUR PENELITIAN



## ENERGI PEMBENTUKAN

Faset	Cacat	Keterangan	Layer	Koreksi	$E_{\text{defect}}$ [eV]	$E_{\text{atom}}$ [eV]	$E_{\text{pristine}}$ [eV]	$E_{\text{form}}$ [eV]
Cation terminated	vcu1	vacancies pada Cu1	1	1 Atom Cu	-198,913	-3,697	-197,951	-4,659
	vcu2	vacancies pada Cu2	1	1 Atom Cu	-198,910	-3,697	-197,951	-4,656
	vcu3	vacancies pada Cu3	2	1 Atom Cu	-198,776	-3,697	-197,951	-4,522
	vcu4	vacancies pada Cu4	2	1 Atom Cu	-198,729	-3,697	-197,951	-4,475
	vsn1	Sn1 --> *; 1x1	1	1 Atom Sn	-197,868	-3,834	-197,951	-3,752
	vsn2	Sn2 --> *; 1x1	2	1 Atom Sn	-196,662	-3,834	-197,951	-2,546
	vzn1	vacancies pada Zn1	1	1 Atom Zn	-195,387	-1,137	-197,951	1,427
	vzn2	vacancies pada Zn2	2	1 Atom Zn	-194,602	-1,137	-197,951	2,212
	czn1	Zn1 --> Cu	1		-205,146		-197,951	-7,195
	czn2	Zn2 --> Cu	2		-204,899		-197,951	-6,948
Anion terminated	znsn1	Sn1 --> Zn	1		-195,669		-197,951	2,282
	znsn2	Sn2 --> Zn	2		-195,338		-197,951	2,613
	zncu1	Cu1 2 --> Zn	1		-201,778		-200,286	-1,492
	zncu2	Cu1 1 --> Zn	1		-201,783		-200,286	-1,497
	zncu3	Cu1 0 --> Zn	2		-201,318		-200,286	-1,032
	zncu4	Cu1 9 --> Zn	2		-201,315		-200,286	-1,029

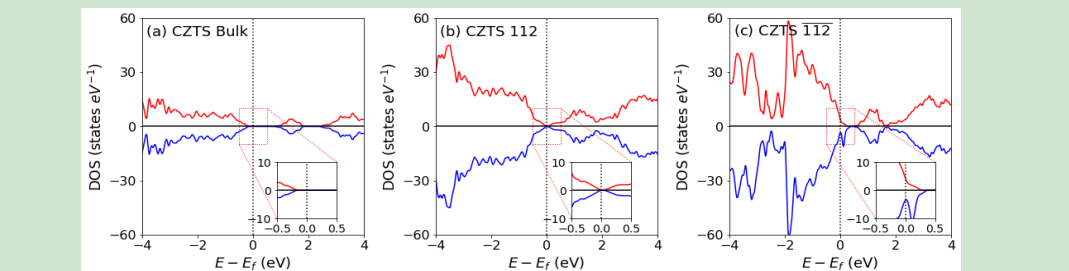
Energi pembentukan dihitung dengan menggunakan persamaan,

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

di mana  $E_{F_{\text{cacat}}}$  adalah energi pembentukan dari cacat,  $E_{\text{tot}}$  adalah energi total dari sistem dengan cacat,  $E_{\text{pristine}}$  adalah energi total dari sistem tanpa cacat, dan  $\sum n_i \mu_i$  adalah faktor koreksi dari cacat yang ada dengan nilai n bernilai positif jika sistem kehilangan atom dan bernilai negatif jika sistem mendapat tambahan jumlah atom,  $\mu_i$  menyatakan energi atom bebas dan  $\mu_{i,\text{env}}$  menyatakan energi atom dalam kondisi lingkungannya.

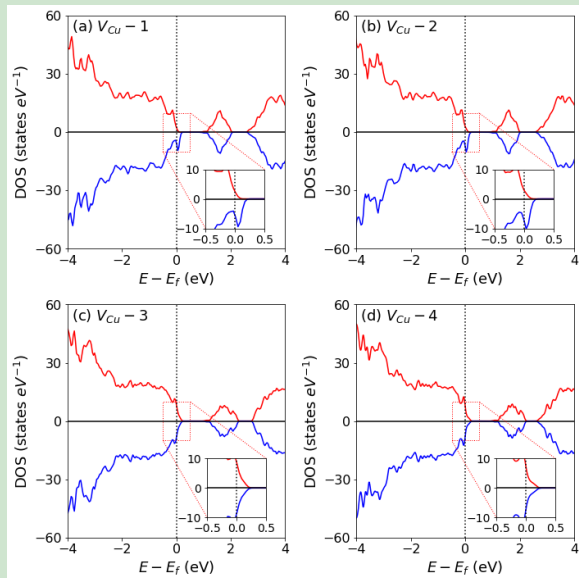
Kecenderungan terbentuknya cacat intrinsik secara spontan terdapat pada kekosongan situs Cu, kekosongan situs Sn, substitusi Cu<sub>Zn</sub> dan substitusi Zn<sub>Cu</sub>. Pada cacat kekosongan situs Cu tidak terdapat perbedaan signifikansi antara posisi kekosongan Cu pada lapisan atomic pertama maupun ketiga, sedangkan pada kekosongan situs atom Sn, terdapat kecenderungan untuk lebih mudah terbentuk cacat pada lapisan atomic pertama, demikian pula untuk substitusi Zn<sub>Cu</sub>, dan cacat yang paling mungkin terbentuk adalah substitusi Cu<sub>Zn</sub>. Pada cacat substitusi Cu<sub>Zn</sub> ini memiliki tingkat spontanitas yang paling tinggi, di mana cacat pada lapisan atomik pertama cenderung lebih mudah terbentuk dibandingkan pada lapisan atomik ketiga.

## KEADAAN ELEKTRONIK

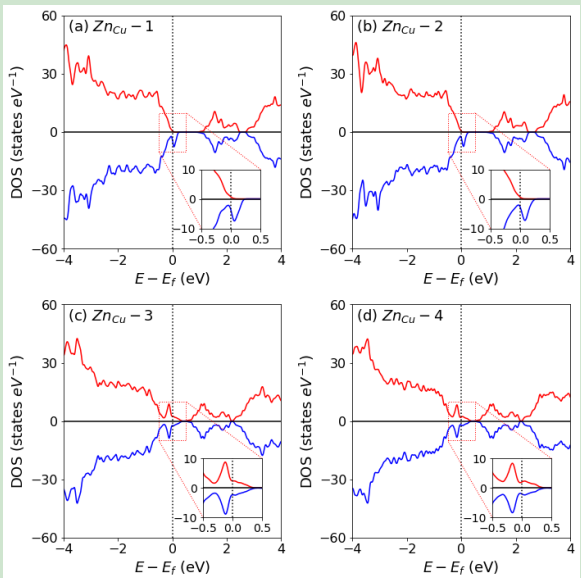


Pada kondisi *bulk* ditemukan adanya *bandgap* dengan besar 0,62 eV. Hal ini menunjuk pada kondisi CZTS sebagai semikonduktor. Sedangkan pada permukaan CZTS dengan faset (112) terdapat *bandgap* yang relatif kecil dan sifat magnet. Kemudian pada permukaan CZTS dengan faset (112) memiliki sifat logam dan disertai adanya sifat kemagnetan pada permukaan dengan faset ini.

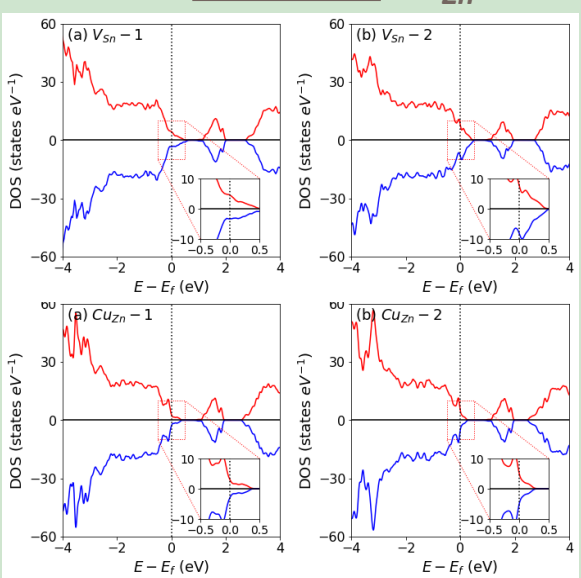
### DOS kekosongan situs Cu



### DOS substitusi Zn<sub>Cu</sub>



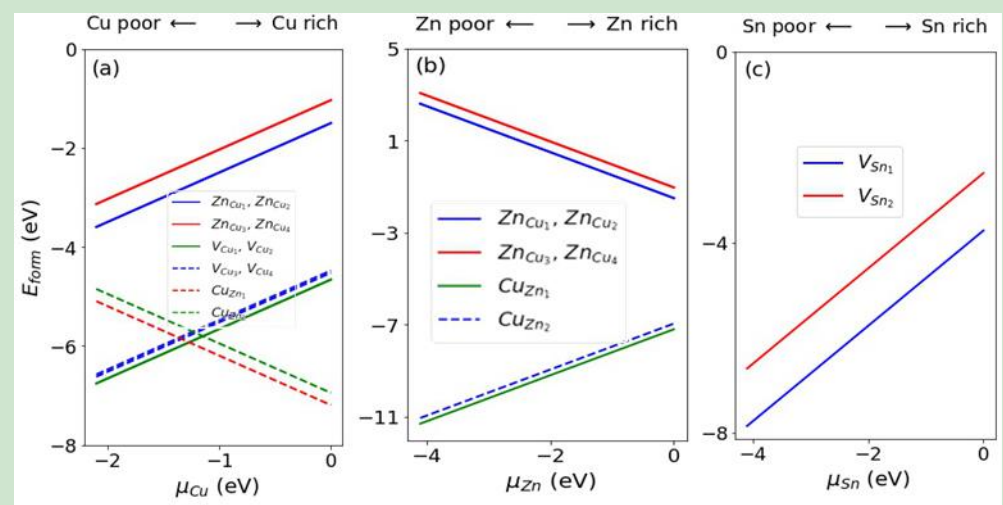
### DOS kekosongan situs Sn dan substitusi Cu<sub>Zn</sub>



Secara umum konfigurasi cacat yang berlangsung secara spontan memiliki sifat logam. Hal ini terlihat dari level energi Fermi yang berada dalam pita keadaan kerapatan. Selain itu hal ini juga ditandai dengan adanya keadaan baru di sekitar daerah *bandgap*. Pengaruh dari adanya keadaan baru ini dapat mempengaruhi laju rekombinasi karier pada sel surya yang tentu secara umum dapat memperburuk performa sel surya.

Selain itu sifat magnet muncul pada konfigurasi cacat kekosongan situs Cu di lapisan atomik pertama dengan rata-rata magnetisasi sebesar 0,577  $\mu_B$ , kekosongan situs Sn di lapisan atomik pertama dengan rata-rata magnetisasi 0,211  $\mu_B$ , kekosongan situs Sn di lapisan atomik ketiga dengan rata-rata magnetisasi 0,593  $\mu_B$ , dan substitusi ZnCu pada lapisan atomik pertama dengan rata-rata magnetisasi sebesar 0,72  $\mu_B$ .

## KONDISI FABRIKASI



Kondisi eksperimen yang disarankan

- Sn-rich untuk mengurangi V<sub>Sn</sub>
- Cu-rich untuk mengurangi V<sub>Cu</sub>
- Zn-poor & Cu-rich untuk mengurangi Zn<sub>Cu</sub>
- Zn-rich & Cu-poor untuk mengurangi Cu<sub>Zn</sub>

Sedangkan untuk menjawab persoalan *trade-off*, perlu dilakukan eksperimen pada rasio percobaan yang berbeda yaitu Cu:(Zn + Sn) = 0,8 dan Sn/Zn = 1,2.

## KESIMPULAN

Berdasarkan hasil simulasi, kecenderungan cacat yang terbentuk secara spontan adalah struktur dengan cacat kekosongan situs Cu (V<sub>Cu</sub>), kekosongan situs Sn (V<sub>Sn</sub>), substitusi Cu<sub>Zn</sub> dan substitusi Zn<sub>Cu</sub>. Dampak dari keberadaan cacat terhadap performa sel surya dapat dilihat dari keadaan elektroniknya seperti DOS. Keadaan elektronik menggambarkan bahwa ada perubahan sifat CZTS dari semikonduktor menjadi logam dikarenakan munculnya keadaan baru di daerah yang seharusnya merupakan *bandgap* pada struktur permukaan tanpa cacat. Keadaan kerapatan ini menyebabkan terjadinya peningkatan laju rekombinasi untuk seluruh konfigurasi cacat yang berlangsung spontan. Karena alasan ini, lingkungan fabrikasi perlu diperhatikan agar pembentukan cacat yang merugikan tidak terbentuk. Salah satu nya adalah dengan melakukan eksperimen untuk menentukan rasio Cu dan rasio Zn pada lingkungan di sekitar rasio optimalnya hal ini dikarenakan adanya kontradiksi kondisi fabrikasi untuk konfigurasi cacat Zn<sub>Cu</sub> dan Cu<sub>Zn</sub>, selain itu untuk kondisi kaya Sn disarankan untuk mencegah terbentuknya konfigurasi cacat V<sub>Sn</sub>.

## REFERENSI

- [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] 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.
- [4] 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>