

**Pemetaan Keadaan Elektronik pada Pembentukan Cacat
Intrinsik di Permukaan (112)/($\overline{1}\overline{1}2$) pada Sel Surya Cu₂ZnSnS₄
(CZTS) dengan *First-principles Method***

TUGAS AKHIR



Oleh

Kevin Octavian 13316011
Michael Yoshua 13316050

**PROGRAM STUDI TEKNIK FISIKA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
INSTITUT TEKNOLOGI BANDUNG**

2020

ABSTRAK

Pemetaan Keadaan Elektronik pada Pembentukan Cacat Intrinsik di Permukaan (112)/($\overline{1}\overline{1}2$) pada Sel Surya Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) dengan *First-principles Method*

Oleh

**Kevin Octavian NIM: 13316011
Michael Yoshua NIM: 13316050**

(Program Studi Teknik Fisika)

Hingga tahun 2017, kebutuhan listrik dunia sudah mencapai 25.606 TWh, di mana 65,8% di antaranya masih menggunakan gas bumi, minyak bumi dan batu bara. Sedangkan suplai energi dari sektor energi terbarukan bukan air hanya sekitar 9%. Tingginya kebutuhan energi ini diperkirakan akan meningkat sebesar 30.000 TWh di tahun 2050, di mana emisi gas CO₂ menjadi pertimbangan selanjutnya. Menurut *Organisation for Economic Co-operation and Development* (OECD), emisi gas CO₂ hingga akhir 2017 mencapai rekor tertingginya yaitu 32,8 miliar ton. Oleh karena itu, penggunaan sumber energi terbarukan berupa *photovoltaic* (PV) sel surya menjadi alternatif terbaik untuk mengurangi emisi rumah kaca serta menggantikan bahan bakar fosil sepenuhnya. Saat ini sel surya yang beredar di pasaran umumnya terbuat dari bahan silikon. Namun sel surya ini membutuhkan biaya yang besar. Sedangkan bahan lainnya, CuInGaSe₂ (CIGS), yang memiliki efisiensi tinggi, menggunakan bahan yang berbahaya sehingga sulit untuk dipakai secara luas. Oleh karena itu perlu digunakan material lainnya seperti Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) yang memiliki struktur serupa dengan CIGS dan efisiensi teoritik sebesar 32%.

Salah satu faktor yang membuat efisiensi CZTS rendah adalah material ini terdiri dari empat elemen penyusun sehingga material mudah membentuk cacat intrinsik. Menurut hasil eksperimen, permukaan CZTS yang paling stabil adalah permukaan (112)/($\overline{1}\overline{1}2$). Akan tetapi permukaan ini bersifat polar, sehingga permukaan ini sangat reaktif, dan bisa menjadi lebih stabil setelah adanya rekonstruksi. Oleh karena itu, salah satu kemungkinan yang ada adalah terdapat peran cacat pada pembentukan permukaan ini. Di sisi lain, cacat-cacat yang ada pada material bisa mengubah keadaan elektronik, yang merupakan salah satu faktor penentu terpenting dalam performa sel surya. Sehingga, dalam penelitian ini kami ingin mempelajari pengaruh berbagai cacat yang mungkin terjadi pada permukaan CZTS (112)/($\overline{1}\overline{1}2$), di mulai dari energi pembentukannya hingga keadaan elektroniknya.

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan pemahaman lebih terkait peran cacat permukaan terhadap performa sel surya CZTS.

Kata kunci : CZTS, cacat intrinsik, energi pembentukan cacat, keadaan elektronik

ABSTRACT

Electronic States Mapping in the Intrinsic Defects Formation of the (112)/ $(\bar{1}\bar{1}2)$ Solar Cells Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) with First-principles Method

By

*Kevin Octavian NIM: 13316011
Michael Yoshua NIM: 13316050*

(Engineering Physics Study Program)

Until 2017, the world's need for electricity has reached 25,606 TWh, where 65.8% of them was produced by gas, crude oil, and coal. Meanwhile, the energy supply from renewable energy sources excluding water is just around 9%. The energy demand is predicted to increase by 30,000 TWh in 2050, which makes the carbon dioxide (CO₂) emission become the next consideration. According to Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD), the CO₂ emission has reached its highest record, which is 32.8 billion ton, by the end of 2017. Therefore, the usage of renewable energy sources such as photovoltaic (PV) solar cells could potentially be the best alternative solution to reduce greenhouse gas emissions and to fully replace the fossil fuel. Currently, most of the commercial solar cell is made of silicon. However, this type of solar cell needs a high fabrication cost. On the other hand, CuInGaSe₂ (CIGS) which has higher efficiency, utilized toxic materials which hinder the commercialization stage. Thus, it is very important to use other materials like Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) which has the same structure as CIGS and also has high theoretical efficiency up to 32%.

One of the factors that lower the efficiency of CZTS is the fact that this material consists of four elements so that the formation of intrinsic defects in this material is high. Based on the experiment result, the most stable CZTS surface is the (112)/ $(\bar{1}\bar{1}2)$ facet. Yet, the polar surface makes it very reactive, and could be more stable after the surface reconstruction. Another option that may stabilized the surface is due to the defects in the surface structure. However, the defects in the material could alter the electronic states, which is one of the key factors in determining the solar cell's performance. For that reason, we want to study the effects of the defects that may be formed in the (112)/ $(\bar{1}\bar{1}2)$ CZTS surface, starting from the defect's formation energy to the electronic states.

We hope that this research can give a wider view of intrinsic defects roles to the CZTS solar cell's performance.

Keywords: CZTS, intrinsic defects, defect's formation energy, electronic states

**Pemetaan Keadaan Elektronik pada Pembentukan Cacat
Intrinsik di Permukaan (112)/($\overline{1}\overline{1}2$) pada Sel Surya Cu₂ZnSnS₄
(CZTS) dengan *First-principles Method***

HALAMAN PENGESAHAN

Oleh

Kevin Octavian NIM: 13316011

Michael Yoshua NIM: 13316050

(Program Studi Teknik Fisika)

Institut Teknologi Bandung

Menyetujui

Tim Pembimbing

8 Januari 2021

Pembimbing 1

Pembimbing 2



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

NIP:197507272006041005

NIP: 119110033

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa yang telah memberikan hikmat dan rahmat-Nya sehingga penulis mampu menyelesaikan laporan Tugas Akhir yang berjudul **Pemetaan Keadaan Elektronik pada Pembentukan Cacat Intrinsik di Permukaan (112)/(112̄) pada Sel Surya Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) dengan First-principles Method**. Tugas Akhir ini merupakan salah satu pencapaian di mana penulis dapat mengimplementasikan ilmu-ilmu yang telah diperoleh selama menempuh jenjang pendidikan S1 di jurusan Teknik Fisika, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung. Laporan ini ditulis dengan mengamati permasalahan umum di sekitar kami di mana tidak bisa dipungkiri bahwa kebutuhan akan energi terus meningkat. Penggunaan bahan bakar fosil tentu dapat menimbulkan dampak buruk bagi bumi, tempat kita tinggal. Banyak hal yang bisa dilakukan untuk meminimalkan dampak negatif ini, salah satunya dengan riset dan pengembangan di bidang material untuk sel surya itu sendiri. Tentu tidak ada hal yang mudah dalam suatu riset, dibutuhkan kolaborasi antar elemen sehingga di sini penulis tidak lupa mengucapkan terimakasih kepada semua pihak yang terlibat, khususnya:

1. Orang tua dan keluarga yang senantiasa memberikan bantuan moril dan materil kepada penulis selama penyusunan Laporan Tugas Akhir ini,
2. Bapak Brian Yuliarto ST., M.Eng., Ph.D. selaku pembimbing 1 Tugas Akhir dan Dekan Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung
3. Bapak Ganes Shukri ST, M.Eng., Ph.D. selaku pembimbing 2 Tugas Akhir
4. Dr. Eka Cahya Prima, S.Pd., M.T. selaku dosen Universitas Pendidikan Indonesia yang turut memberikan masukan – masukan.
5. Kak Harbi Setyo Nugroho S.T selaku senior yang memberikan sudut pandang dari eksperimen
6. Seluruh dosen Teknik Fisika ITB yang senantiasa memberikan ilmunya selama penulis menimba ilmu di Teknik Fisika
7. Teman – teman Teknik Fisika yang selalu memberikan semangat serta masukan – masukan yang senantiasa membangun

Penulis berharap dengan adanya Tugas Akhir ini dapat memberikan manfaat lebih kepada dunia eksperimen pengembangan teknologi sel surya berbasis CZTS ini.

Tiada gading yang tak retak, begitu pula dalam penyusunan Laporan Tugas Akhir ini, penulis menyadari banyak sekali kekurangan dari Tugas Akhir ini. Oleh karena itu penulis dengan senang hati menerima saran serta kritik yang membangun sehingga kedepannya penulis dapat mengembangkan keilmuan terkait dengan lebih baik lagi.

Bandung, 18 Desember 2020

Tim Penulis

DAFTAR ISI

ABSTRAK	i
ABSTRACT	ii
HALAMAN PENGESAHAN	iii
KATA PENGANTAR	iv
DAFTAR ISI	vi
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL	x
DAFTAR SINGKATAN	xi
DAFTAR LAMBANG	xii
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Permasalahan.....	2
1.3 Tujuan Penelitian.....	3
1.4 Batasan Masalah.....	3
1.5 Sistematika Penulisan.....	4
BAB II TEORI DASAR	5
2.1 Sel Surya	5
2.2 Sel Surya CZTS.....	6
2.3 Cacat Titik Material	7
2.3.1 Kekosongan	7
2.3.2 <i>Interstitial</i>	7
2.3.3 Subsitusi	8
2.4 Persamaan Schrödinger	8
2.5 Teori Fungsional Kerapatan	10
2.6 Energi Permukaan dan Energi Pembentukan	13

BAB III METODOLOGI	14
3.1 Perangkat Lunak.....	14
3.2 Pemodelan Konfigurasi Sistem	14
3.2.1 Pemodelan Permukaan CZTS (112)/($\overline{1}\overline{1}2$)	14
3.2.2 Pemodelan Molekul Bebas	17
3.3 Parameter Kalkulasi	17
3.3.1 Fungsional Korelasi Pertukaran dan Potensial Semu.....	17
3.3.2 Energi Batas	18
3.3.3 Titik k	19
3.3.4 Jarak Vakum.....	21
3.4 Algoritma Penelitian	22
BAB IV HASIL DAN ANALISIS	24
4.1 Konfigurasi Permukaan.....	24
4.1.1 Permukaan Tanpa Cacat.....	24
4.1.2 Kekosongan situs Cu (V_{Cu})	25
4.1.3 Kekosongan situs Sn (V_{Sn})	26
4.1.4 Kekosongan situs Zn (V_{Zn}).....	27
4.1.5 Substitusi Cu_{Zn} dan Substitusi Zn_{Sn}	28
4.1.6 Substitusi Zn_{Cu}	29
4.2 Energi Pembentukan	30
4.3 Keadaan Elektronik	32
4.3.1 Keadaan elektronik permukaan tanpa cacat	32
4.3.2 Keadaan elektronik kekosongan situs Cu (V_{Cu})	34
4.3.3 Keadaan elektronik kekosongan situs Sn (V_{Sn}).....	36
4.3.4 Keadaan elektronik substitusi Cu_{Zn}	38
4.3.5 Keadaan elektronik substitusi Zn_{Cu}	39
4.4 Kondisi Fabrikasi	41
BAB V PENUTUP	43
5.1 Kesimpulan.....	43
5.2 Saran.....	43
DAFTAR PUSTAKA	44

LAMPIRAN	48
A.1 INCAR VASP	48
A.1.1 INCAR untuk relaksasi	48
A.1.2 INCAR untuk keadaan elektronik	49
A.2 KPOINTS VASP	50
A.2.1 KPOINTS untuk relaksasi	50
A.2.2 KPOINTS untuk Density of States.....	50
A.2.3 KPOINTS untuk struktur pita.....	50
A.3 Struktur Pita.....	51
A.3.1 Struktur pita kekosongan situs Cu (V_{Cu})	51
A.3.2 Kerapatan Keadaan $2V_{Cu}$	51
A.3.3 Struktur pita kekosongan situs Sn (V_{Sn}).....	51
A.3.4 Struktur pita substitusi Cu_{Zn}	52

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Prinsip Utama Sel Surya	5
Gambar 2.2 (a) Struktur CIGS (kiri) dan CZTS (kanan) (b) Arsitektur sel surya CZTS	6
Gambar 2.3 Cacat titik (a) Kekosongan (b) <i>Interstitial</i> (c) Substitusi 1 (d) Substitusi 2	8
Gambar 2.4 Skema Teorema Hohenberg-Kohn	11
Gambar 2.5 Diagram Alir <i>Self-consistent method</i>	12
Gambar 3.1 Penentuan Vektor Transformasi <i>bulk</i> CZTS	14
Gambar 3.2 Penentuan Vektor Transformasi kedua	15
Gambar 3.3 <i>Density of states</i> orbital d pada 2 lapisan atomik CZTS	18
Gambar 3.4 Grafik kesalahan relatif sistem terhadap variasi nilai energi batas pada CZTS (112)/($\overline{112}$).....	19
Gambar 3.5 Grafik kesalahan relatif sistem terhadap variasi nilai M untuk k-points dengan susunan $M \times M \times 1$ pada CZTS (112)/($\overline{112}$).....	20
Gambar 3.6 Stuktur permukaan CZTS (112)/($\overline{112}$) dengan jarak vakum 19 Å....	21
Gambar 3.7 Diagram alir proses relaksasi struktur CZTS	22
Gambar 3.8 Diagram alir proses pembuatan DOS dan struktur pita.....	23
Gambar 4.1 Struktur permukaan (112) CZTS (a) sebelum (b) setelah relaksasi ...	24
Gambar 4.2 <i>Density of States</i> (a) <i>bulk</i> CZTS (b) CZTS (112) (c) CZTS (112) tanpa cacat	32
Gambar 4.3 Struktur pita (a) <i>Bulk</i> CZTS (b) CZTS (112) (c) CZTS (112) tanpa cacat.....	33
Gambar 4.4 <i>Density of states</i> (a) cacat V_{Cu1} (b) cacat V_{Cu2} (c) cacat V_{Cu3} (d) cacat V_{Cu4}	34
Gambar 4.5 Keadaan elektronik DOS untuk tiap orbital pada konfigurasi cacat V_{Cu}	35
Gambar 4.6 <i>Density of states</i> (a) cacat V_{Sn1} (b) cacat V_{Sn2}	36
Gambar 4.7 Keadaan elektronik DOS untuk tiap orbital pada konfigurasi cacat V_{Sn} lapisan atomik pertama	36
Gambar 4.8 Keadaan elektronik DOS untuk tiap orbital pada konfigurasi cacat V_{Sn} lapisan atomik kedua.....	37

Gambar 4.9 <i>Density of states</i> (a) cacat Cu _{Zn1} (b) cacat Cu _{Zn2}	38
Gambar 4.10 <i>Density of states</i> (a) cacat Zn _{Cu1} (b) Zn _{Cu2} (c) Zn _{Cu3} (d) Zn _{Cu4}	39
Gambar 4.11 Struktur pita pada cacat substitusi (a) cacat Zn _{Cu1} (b) cacat Zn _{Cu2} (c) cacat Zn _{Cu3} (d) cacat Zn _{Cu4}	39
Gambar 4.12 Keadaan elektronik DOS untuk tiap orbital pada konfigurasi cacat Zn _{Cu} lapisan atomik pertama	40
Gambar 4.13 Energi formasi terhadap potensial kimia lingkungan dalam penentuan kondisi fabrikasi.....	41

DAFTAR TABEL

Tabel 4.1 Konfigurasi permukaan pada kekosongan situs Cu (V _{Cu})	25
Tabel 4.2 Konfigurasi permukaan pada kekosongan situs Sn (V _{Sn})	26
Tabel 4.3 Konfigurasi permukaan pada kekosongan situs Zn (V _{Zn}).....	27
Tabel 4.4 Konfigurasi permukaan pada cacat substitusi Cu _{Zn} dan Zn _{Sn}	28
Tabel 4.5 Konfigurasi permukaan pada cacat substitusi Zn _{Cu}	29
Tabel 4.6 Perhitungan Potensial Kimia Atom	30
Tabel 4.7 Perhitungan energi pembentukan cacat.....	31

DAFTAR SINGKATAN

SINGKATAN	Nama	Pemakaian pertama kali pada halaman
OECD	<i>Organisation for Economic Co-operation and Development</i>	1
PV	<i>Photovoltaic</i>	1
CZTS	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	1
XRD	<i>X-ray Diffraction</i>	2
VASP	<i>Vienna Ab initio Simulation Package</i>	3
PBE	<i>The Perdew–Burke–Ernzerhof</i>	3
PBE+U	<i>The Perdew–Burke–Ernzerhof</i> dan interaksi Coloumb	3
EHP	<i>Electron-Hole Pairs</i>	5
CIGS	$\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{Se}_2$	6
TCO	<i>Transparent Conductive Oxide</i>	6
DFT	<i>Density Functional Theory</i>	10
LDA	<i>Local Density Approximation</i>	12
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>	12
VESTA	<i>Visualization for Electronic and Structural Analysis</i>	14
FCC	<i>Face Centered Cubic</i>	17
HCP	<i>Hexagonal Closed Packed</i>	17
PAW	<i>Projected Augmented Wave</i>	17
SCF	<i>Self-Consistent Field</i>	18
DOS	<i>Density of States</i>	22

DAFTAR LAMBANG

LAMBANG	Nama	Pemakaian pertama kali pada halaman
$\widehat{\mathcal{H}}$	Hamiltonian	8
$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$	Fungsi gelombang	8
E	Energi	9
\hbar	Konstanta Planck	9
m_e	Massa elektron	9
M_I	Massa ion	9
∇^2	Operator Laplacian	9
r_i	Posisi elektron	9
R_I	Posisi ion	9
Z_I	Nomor atom	9
e	Muatan elektron	9
$\Psi(\mathbf{r})$	Fungsi gelombang untuk elektron	9
$\Phi(\mathbf{R})$	Fungsi gelombang untuk ion	9
$n(\mathbf{r})$	Kerapatan elektron	11
E_{ext}	Potensial eksternal	11
$E_{kinetik}$	Energi kinetik	11
$E_{Hartree}$	Energi interaksi elektron-elektron	11
E_{XC}	Energi akibat potensial pertukaran korelasi	11
E_F	Energi pembentukan	13
$E_{pristine}$	Energi kristal pada kondisi tanpa cacat	13
n_i	Jumlah penambahan atau pengurangan atom i	13
μ_i	Potensial kimia atom i	13
$\mu_{i,env}$	Potensial kimia atom i pada lingkungan	13

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Dewasa ini, kebutuhan dunia akan energi semakin meningkat. Hingga tahun 2017, kebutuhan listrik dunia sudah mencapai 25.606 TWh, di mana 65,8% di antaranya masih menggunakan gas bumi, minyak bumi dan batu bara. Sedangkan suplai energi dari sektor energi terbarukan bukan air hanya sekitar 9% [1]. Tingginya kebutuhan energi ini diperkirakan akan meningkat sebesar 30.000 TWh di tahun 2050 [2], di mana emisi gas CO₂ menjadi pertimbangan selanjutnya. Bahan – bahan penghasil energi seperti gas bumi, minyak bumi dan batu bara merupakan sumber energi tidak terbarukan yang akan habis suatu saat nanti. Selain itu, penggunaan sumber energi tersebut juga berpotensi mengemisikan gas rumah kaca, yang akan memicu terjadinya pemanasan global. Menurut *Organisation for Economic Co-operation and Development* (OECD), emisi gas CO₂ hingga akhir 2017 mencapai rekor tertingginya yaitu 32,8 miliar ton [3], dengan gas rumah kaca sebesar 65%, yang dihasilkan dari pembakaran bahan bakar fosil [4]. Oleh karena itu, penggunaan sumber energi terbarukan berupa *photovoltaic* (PV) sel surya menjadi alternatif terbaik untuk mengurangi emisi rumah kaca serta menggantikan bahan bakar fosil sepenuhnya [5].

Teknologi sel surya diprediksi mampu memenuhi kebutuhan energi dunia hanya dengan menutupi daratan bumi sebesar 0,16% dengan panel surya berefisiensi 10% [2]. Sel surya telah mengalami banyak pengembangan, terutama pada bagian *absorber*. Hal ini dikarenakan beberapa faktor terkait sel surya itu sendiri. Beberapa faktor yang menyebabkan teknologi sel surya mengalami pengembangan adalah kandungan racun, keberadaan unsur penyusun, dan pengolahan sel surya. Faktor – faktor ini mendukung adanya perubahan teknologi di sel surya, yang telah mengalami 2 perubahan, dari generasi 1 (berbasis Silikon) ke generasi 2 (lapisan tipis) lalu ke generasi ke 3, yang salah satunya merupakan sel surya berbasis CZTS (Cu₂ZnSnS₄), dengan efisiensi teoritik sebesar 32,8%. Akan tetapi dalam pengembangannya, sel surya berbasis CZTS ini masih jauh dari efisiensi optimal teoretikal dan hingga 2013 hanya bisa mencapai angka 12,6% [6].

Salah satu alasan tidak tercapainya efisiensi tersebut adalah terbentuknya fasa sekunder (Cu_{2-x}S , SnS_x , ZnS , dan Cu-Sn-S) [7] dan/atau cacat intrinsik yang merugikan pada lapisan CZTS [8]. Kerugian yang ditimbulkan oleh kecacatan tersebut dapat berupa pembentukan keadaan elektronik baru yang dapat mengganggu pergerakan arus listrik pada sel surya. Selain itu, berdasarkan hasil eksperimen yang dikarakterisasi dengan menggunakan XRD (*X-ray Diffraction*) diperoleh hasil bahwa permukaan dengan faset $(112)/(\bar{1} \bar{1} 2)$ memiliki intensitas puncak yang paling tinggi. Hal ini menandakan bahwa permukaan dengan faset $(112)/(\bar{1} \bar{1} 2)$ merupakan faset yang paling mungkin terbentuk [9]. Akan tetapi, permukaan faset $(112)/(\bar{1} \bar{1} 2)$ merupakan permukaan polar di mana permukaan ini bersifat tidak stabil dikarenakan adanya ketidakseimbangan muatan pada permukaan (kelebihan 2 elektron pada permukaan *cation-terminated* dan kekurangan 2 elektron pada permukaan *anion-terminated*) [10]. Permukaan $(112)/(\bar{1} \bar{1} 2)$ terbentuk karena adanya penstabil muatan berupa cacat intrinsik yang dapat menetralkan kelebihan atau kekurangan muatan tersebut. Meskipun demikian, jenis cacat intrinsik yang menstabilkan permukaan belum diketahui secara menyeluruh dan belum diketahui pengaruh cacat tersebut ke keadaan elektronik CZTS.

1.2 Permasalahan

Berdasarkan latar belakang pada subbab sebelumnya, permasalahan yang ingin dikaji dalam penelitian ini adalah penentuan jenis cacat intrinsik yang dapat menstabilkan permukaan $(112)/(\bar{1} \bar{1} 2)$. Selain itu, cacat yang bertindak sebagai penstabil permukaan tersebut belum diketahui apakah akan memberi dampak negatif terhadap performa CZTS. Secara ideal diharapkan terbentuk lapisan CZTS yang stabil, memiliki efisiensi tinggi, dan tidak memiliki cacat yang merugikan. Oleh karena itu penting untuk dilakukan perhitungan mengenai energi pembentukan cacat intrinsik sehingga dapat diketahui jenis cacat apa yang mungkin terbentuk pada lapisan CZTS beserta pengaruh cacat tersebut terhadap keadaan elektronik CZTS, yang dapat memberikan pandangan lebih untuk dunia eksperimen.

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini disusun dengan tujuan melakukan kalkulasi energi pembentukan cacat intrinsik pada lapisan tipis Cu₂ZnSnS₄ dengan menggunakan metode *first-principles* sehingga dapat ditentukan kespontanan pembentukan cacat intrinsik tersebut. Selain itu akan ditinjau juga pengaruh cacat-cacat tersebut terhadap keadaan elektronik CZTS. Sasaran yang ingin dicapai dari penelitian ini adalah untuk memberikan suatu informasi baru terkait cacat pada permukaan (112)/ $(\overline{1}\overline{1}2)$ CZTS, mengenai kemudahan terbentuknya dan pengaruhnya terhadap keadaan elektronik dari material. Dengan demikian, proses peningkatan efisiensi dari sel surya berbasis CZTS dapat dilakukan dengan lebih terarah.

1.4 Batasan Masalah

Batasan masalah pada penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Proses kalkulasi sepenuhnya menggunakan perangkat lunak VASP.
2. Proses kalkulasi terfokus pada lapisan *absorber* CZTS dengan faset (112)/ $(\overline{1}\overline{1}2)$.
3. Cacat yang ditinjau pada penelitian ini hanya cacat intrinsik dan berupa cacat titik.
4. Ukuran supersel yang digunakan 1x1 (*high concentrated defects*).
5. Permukaan yang digunakan menggunakan 4 lapisan atomik dari total 12 lapisan atomik pada kristal.
6. Pasivasi muatan hanya dilakukan pada permukaan bawah pada struktur kristal, sedangkan permukaan atas tidak dipasivasi sama sekali.
7. Permukaan bagian atas yang ditinjau adalah permukaan yang belum mengalami rekonstruksi struktur.
8. Fungsi korelasi pertukaran PBE digunakan untuk proses relaksasi struktur, sedangkan fungsi korelasi pertukaran PBE + U digunakan untuk proses perhitungan keadaan elektronik dari sistem.

1.5 Sistematika Penulisan

Sistematika penulisan penelitian ini adalah sebagai berikut: bab pertama yang menjelaskan secara singkat latar belakang, permasalahan yang ditinjau dan batasan masalah, serta tujuan dan sasaran yang ingin dicapai dalam penelitian ini. Kemudian bab kedua akan membahas mengenai teori dasar yang membahas secara singkat teori terkait sel surya beserta teori yang mendasari seluruh metodologi yang digunakan dalam penelitian. Lalu, setelah membahas teori-teori terkait, metodologi yang digunakan dalam penelitian akan dibahas lebih lanjut pada bab ketiga. Hasil-hasil yang didapatkan selama penelitian kemudian akan dipaparkan pada bab keempat. Selain pemaparan hasil, analisis terkait hasil juga akan dilakukan untuk menjawab tujuan dari penelitian ini. Laporan kemudian diakhiri pada bab kelima yang berisikan kesimpulan penelitian beserta saran untuk penelitian berikutnya.

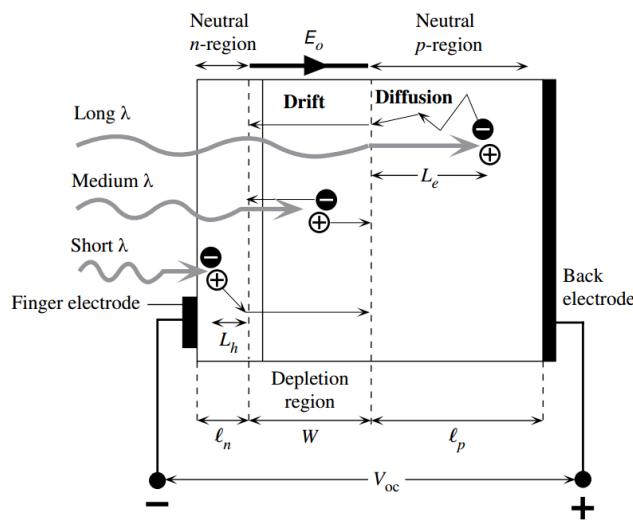
BAB II

TEORI DASAR

2.1 Sel Surya

Sel surya merupakan suatu devais semikonduktor (PN Junction) yang mampu menghasilkan arus listrik dari emisi yang dihasilkan oleh cahaya. Fenomena terbentuknya emisi elektron akibat cahaya / foton disebut efek fotolistrik. Foton memiliki energi berupa $E = hf$, dengan h merupakan konstanta Planck ($h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$) dan f merupakan frekuensi yang dimiliki foton. Energi dari foton mampu diserap oleh elektron dan membuatnya tereksitasi. Pada semikonduktor, elektron yang berada di pita valensi (*valence band*) mampu tereksitasi ke pita konduksi (*conduction band*) jika nilai energi foton yang diserap oleh elektron lebih besar dari nilai *band gap* yang dimiliki material tersebut [11].

Proses eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi akibat foton dinamakan sebagai fotogenerasi (*photogeneration*) dan elektron yang tereksitasi dinamakan fotoelektron (*photoelectron*). Eksitasi ini membentuk *Electron-Hole Pairs* (EHP) dengan *hole* pada pita valensi dan elektron pada pita konduksi, sehingga jumlah konsentrasi pembawa muatan bertambah. Proses inilah yang dimanfaatkan oleh sel surya untuk membangkitkan arus listrik (Gambar 2.1).



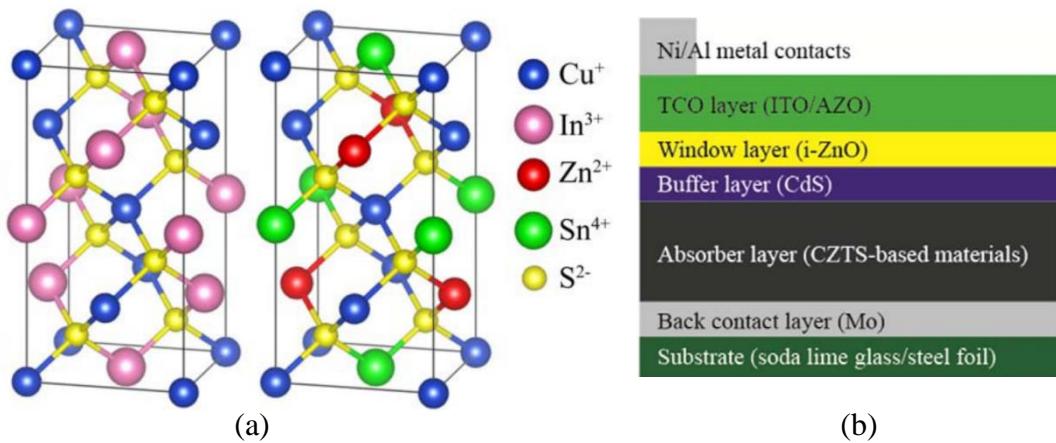
Gambar 2.1 Prinsip Utama Sel Surya

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

Berdasarkan sejarahnya sel surya sendiri dapat dibagi menjadi 3 generasi, yaitu generasi pertama yang dibuat dengan p-n *homojunction* dan memiliki ketebalan hingga $180\text{ }\mu\text{m}$ dan tersusun dari material Si dan Ge. Sel surya generasi pertama ini memiliki ciri khas tidak mengandung cacat pada struktur serta memiliki *bandgap* tidak langsung (*indirect bandgap*). Sel surya generasi kedua dibuat dengan p-n *heterojunction* dan memiliki kelebihan di mana sel surya ini memiliki ketebalan yang sangat tipis, akan tetapi terdapat beberapa tantangan yaitu terkait penggunaan bahan *rare earth element* serta biaya produksi untuk selnya yang cukup tinggi US\$1 setiap watt nya. Sel surya generasi ketiga berusaha menjawab tantangan – tantangan yang terdapat pada sel surya pendahulunya, yaitu dengan menggunakan material-material yang terdapat banyak di bumi dan diperkirakan memiliki biaya fabrikasi yang jauh lebih murah atau sekitar US\$0,5 setiap wattnya [12].

2.2 Sel Surya CZTS

Sel surya $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) merupakan salah satu sel surya pada generasi ketiga yang diyakini memiliki potensi yang besar dalam pemanfaatan sel surya secara luas. Beberapa alasan tersebut adalah CZTS memiliki koefisien absorpsi yang besar (10^4 cm^{-1}), *bandgap* energi langsung yang optimal ($\sim 1.5\text{ eV}$) dan tidak tersusun atas material yang langka dan beracun [13]. CZTS memiliki struktur *kesterite* dan serupa dengan CIGS (Gambar 2.2. (a)).



Gambar 2.2 (a) Struktur CIGS (kiri) dan CZTS (kanan) (b) Arsitektur sel surya CZTS

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

CZTS merupakan bagian *absorber* pada devais sel surya secara menyeluruh dan bertindak sebagai semikonduktor tipe-p. Secara umum arsitektur devais sel surya berbasis CZTS dapat dilihat pada Gambar 2.2 (b). Pada gambar ini, CdS bertindak sebagai *buffer layer* atau semikonduktor tipe-n, sehingga terbentuk PN *junction* pada bagian pertemuan *buffer layer* dan *absorber layer*. Lapisan *back contact* dan lapisan *Transparent Conductive Oxide* (TCO) ditujukan sebagai kontak *Ohmic* sel surya dengan metal atau konduktor. Sedangkan *window layer* berfungsi untuk mencegah pencampuran antara *absorber* dengan TCO [6].

2.3 Cacat Titik Material

Cacat titik (*point defects*) memiliki pengertian adanya gangguan pada susunan atom atau ion di dalam struktur kristal. Gangguan ini dapat melibatkan tidak hanya suatu posisi atom melainkan juga dapat melibatkan daerah di sekitarnya. Beberapa penyebab terjadinya cacat ini antara lain karena adanya elemen lain yang tidak diharapkan hadir dalam struktur material (*impurities*). Selain itu juga terdapat material lain yang dengan sengaja dimasukan ke dalam struktur material yang ada (dopan). Cacat titik material ini sendiri memiliki beberapa jenis, yaitu kekosongan (*vacancies*), *interstitial*, dan substitusi [14].

2.3.1 Kekosongan

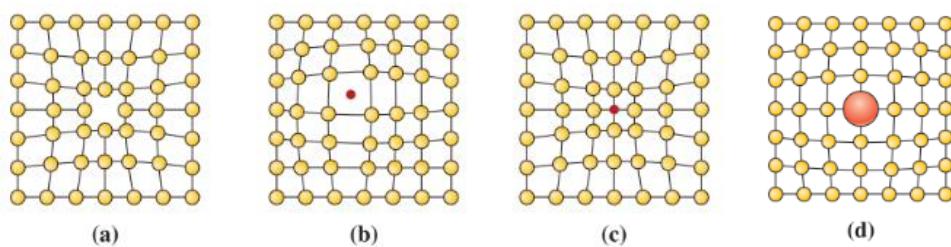
Kekosongan atom terjadi ketika suatu atom atau ion hilang dari posisi normalnya pada suatu struktur kristal. Ketika kondisi ini terpenuhi maka akan terjadi peningkatan entropi atau keacakan pada material, dan akan meningkatkan stabilitas termodinamika pada struktur material kristal. Ilustrasi mengenai cacat ini dapat dilihat pada Gambar 2.3.(a).

2.3.2 *Interstitial*

Cacat ini terbentuk ketika terdapat atom atau ion berlebih yang masuk kedalam struktur kristal pada posisi normal tidak terisi. Meskipun atom ini berukuran jauh lebih kecil daripada atom yang menempati posisi normal pada struktur kristal, tetap saja terdapat efek yang ditimbulkan terhadap atom atom di sekitarnya. Ilustrasi mengenai cacat ini dapat dilihat pada Gambar 2.3.(b).

2.3.3 Subsitusi

Cacat subsitusi ini terjadi ketika suatu atom atau ion pada struktur normal kristal tergantikan oleh jenis atom atau ion yang berbeda. Secara umum, perbedaan mendasar dengan cacat *interstitial* adalah posisi dimana atom baru berada. Pada subsitusi, atom baru akan menggantikan atom lama tepat pada posisi struktur kristal. Terdapat 2 kemungkinan mengenai cacat ini, yaitu ketika ukuran atom baru lebih besar daripada atom lama maka akan menyebabkan jarak antar atom pada kristal berkurang. Sebaliknya, jika ukuran atom baru lebih kecil daripada atom lama maka akan menyebabkan jarak antar atom pada kristal bertambah. Ilustrasi mengenai cacat ini dapat dilihat pada Gambar 2.3.(c) dan Gambar 2.3.(d).



Gambar 2.3 Cacat titik (a) Kekosongan (b) *Interstitial* (c) Substitusi 1 (d) Substitusi 2.

Sumber : Donald R. Askeland, Pradeep P. Fulay WJW. The Science and Engineering of Materials, Sixth Edition. 6th ed. CL-Engineering; 2010. 114–119 p.

2.4 Persamaan Schrödinger

Dinamika partikel dalam material dapat dimodelkan dengan persamaan Schrodinger. Segala informasi mengenai keadaan partikel termuat dalam fungsi gelombang yang dimiliki partikel tersebut. Persamaan Schrodinger menghubungkan energi yang dimiliki partikel tersebut dengan fungsi gelombangnya, dan dapat dinyatakan sebagai:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Di mana $\hat{\mathcal{H}}$ merupakan Hamiltonian dan menggambarkan sistem di mana partikel tersebut berada berdasarkan operator potensial dan kinetik yang dimiliki partikel, sedangkan $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ menyatakan fungsi gelombang partikel.

Persamaan 2.1 merupakan persamaan untuk satu partikel saja, sedangkan jumlah partikel di material sangatlah banyak. Oleh karena itu, dinamika partikel dalam material lebih cocok digambarkan dengan persamaan Schrodinger untuk banyak partikel (*many-body Schrodinger's equation*),

$$\underbrace{[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{\hat{\mathcal{H}}_{\text{elektron}}} \\ - \underbrace{\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}}_{\hat{\mathcal{H}}_{\text{ion}}} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_{\text{tot}} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (2.2)$$

Terdapat lima suku operator pada Hamiltonian persamaan ini. Dua operator pertama menggambarkan energi kinetik yang dimiliki elektron dan ion, sedangkan tiga operator berikutnya menggambarkan, secara berurutan, interaksi antar elektron-elektron, elektron-ion, dan ion-ion. Kemudian $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ menyatakan fungsi gelombang total elektron dan ion.

Persamaan 2.2 merupakan persamaan yang sangat rumit dan mustahil untuk dipecahkan secara eksak. Simplifikasi persamaan 2.2 dapat dilakukan dengan menerapkan aproksimasi Born-Oppenheimer, yang menyatakan bahwa fungsi gelombang total sistem dapat direduksi menjadi perkalian antara fungsi gelombang elektron dan ion saja (persamaan 2.3).

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

Pemisahan ini dapat dilakukan karena pergerakan ion sangat lambat relatif terhadap elektron sehingga fungsi gelombang total awal bergantung sebagian besar pada dinamika elektron saja dan keduanya dapat saling dipisahkan [15]. Setelah menerapkan aproksimasi Born-Oppenheimer, persoalan elektronik dan ionik pada persamaan 2.2 dapat dilakukan secara terpisah, dengan persamaan untuk elektron diselesaikan terlebih dahulu kemudian dilanjutkan dengan ionik. Persamaan Schrodinger untuk elektron saja, dapat dituliskan sebagai berikut:

$$\left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi(\mathbf{r}) = E_{\text{elektron}} \Psi(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

di mana fungsi gelombang $\Psi(\mathbf{r})$ terdiri dari $3N$ variabel spasial dan satu variabel spin partikel, dengan N merupakan jumlah elektron.

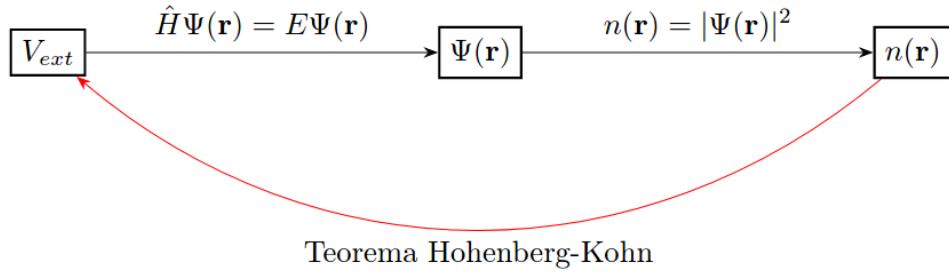
Penyelesaian persamaan Schrodinger untuk sistem sederhana, seperti kasus potensial tak hingga dan potensial harmonik sederhana, dapat dilakukan. Namun untuk sistem yang lebih kompleks, persamaan ini sulit diselesaikan untuk mendapatkan solusi eksak. Terdapat suatu metode bernama prinsip variasi (*variational principle*), yang menyatakan bahwa energi keadaan dasar (*ground-state energy*) sistem merupakan keadaan terendah sistem dan dapat diperoleh jika perhitungan dilakukan dengan menggunakan fungsi gelombang keadaan terendah yang eksak. Perhitungan dengan fungsi gelombang lainnya akan memberikan energi yang lebih tinggi dari energi dasar [16]. Fungsi gelombang semakin merepresentasikan sistem jika semakin kecil energi yang diperoleh dan semakin mendekati energi eksaknya. Dengan demikian, energi sistem yang kompleks dapat diaproksimasi dengan memberikan tebakan fungsi gelombang yang tepat.

2.5 Teori Fungsional Kerapatan

Persamaan 2.2 yang telah direduksi menjadi persamaan 2.4 masih sulit untuk diselesaikan baik secara analitik maupun komputasi karena persamaan 2.4 masih bergantung pada $3N$ variabel spasial serta satu dimensi spin. Hal ini mengakibatkan pemodelan material sulit dilakukan karena dalam material terdapat banyak sekali partikel. Teori fungsional kerapatan / *Density Functional Theory* (DFT) mengatasi permasalahan ini dan memungkinkan pemodelan material dan molekul dapat dilakukan.

Teori fungsional kerapatan didasarkan pada dua teorema, yaitu teorema Hohenberg-Kohn dan teorema Kohn-Sham. Berdasarkan persamaan Schrodinger, fungsi gelombang elektron dapat diperoleh jika diketahui potensial eksternal atau potensial interaksi antar elektron-ion, lalu fungsi gelombang tersebut dapat digunakan untuk meghitung energi, densitas elektron dan properti material lainnya. Namun, Teorema Hohenberg-Kohn memberi alternatif lain dengan menyatakan

bahwa terdapat korespondensi satu-satu antara potensial eksternal dengan densitas elektron, atau dengan kata lain densitas elektron menentukan secara unik potensial eksternal sistem [16]. Implikasi dari pernyataan ini adalah fungsi gelombang elektron dapat ditentukan berdasarkan densitas elektron (Gambar 2.4). Dengan demikian, energi sistem juga dapat ditentukan berdasarkan densitas elektron yang diberikan, atau dapat dikatakan bahwa energi merupakan fungsional dari densitas elektron.



Gambar 2.4 Skema Teorema Hohenberg-Kohn

Fungsional energi ini terdiri dari energi elektron akibat potensial eksternal (E_{ext}), energi kinetik satu elektron ($E_{kinetik}$), energi dari interaksi elektron-elektron ($E_{Hartree}$) serta energi akibat potensial pertukaran-korelasi (E_{XC}), dan dapat ditulis, dalam densitas elektron, sebagai berikut:

$$E[n(\mathbf{r})] = \underbrace{\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r})}_{E_{ext}} - \underbrace{\sum_i \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} \psi_i(\mathbf{r})}_{E_{kinetik}} + \underbrace{\frac{e^2}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}_{E_{Hartree}} + \underbrace{E_{XC}[n(\mathbf{r})]}_{E_{XC}}. \quad (2.5)$$

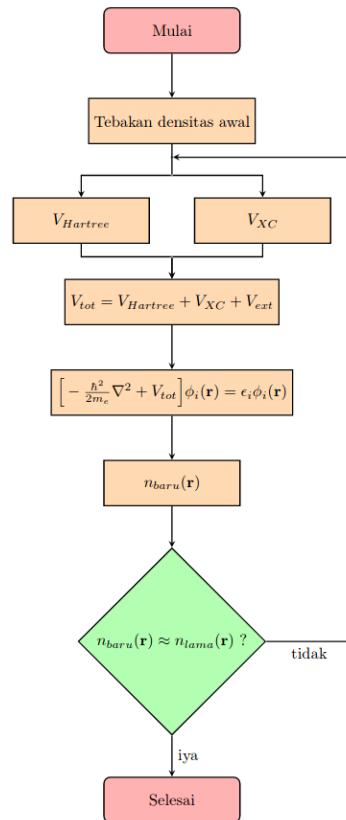
Sama seperti fungsi gelombang pada prinsip variasi yang telah dijelaskan pada subbab sebelumnya, densitas elektron yang meminimasi energi merupakan densitas elektron keadaan dasar. Melalui prinsip variasi, persamaan 2.5 dapat diubah ke persamaan Kohn-Sham [17] yang serupa dengan persamaan persamaan Schrodinger untuk satu partikel, dan dapat ditulis sebagai berikut:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

dengan masing-masing operator yang dinyatakan sebagai:

$$\begin{aligned}
 V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) &= - \sum_I \frac{Z_I e^2}{\mathbf{R}_I - \mathbf{r}} \\
 V_{\text{Hartree}} &= e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\
 V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) &= \frac{\delta E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n}
 \end{aligned} \tag{2.7}$$

Operator potensial pertukaran-korelasi tidak diketahui bentuknya sehingga dalam praktiknya, fungsional potensial ini umumnya diaproksimasi dengan fungsional lain seperti *Local Density Approximation* (LDA) atau *Generalized Gradient Approximation* (GGA). Selain itu, persamaan 2.6 memiliki variabel yang saling terkait. Untuk menyelesaikan persamaan 2.6, semua operator perlu diketahui terlebih dahulu, namun V_H dan V_{XC} bergantung pada densitas elektron yang dapat diperoleh dari fungsi gelombang $\phi_i(\mathbf{r})$, namun untuk mendapatkan fungsi gelombang $\phi_i(\mathbf{r})$, persamaan 2.7 perlu diselesaikan terlebih dahulu. Cara untuk menyelesaikan persoalan ini adalah dengan menyelesaikan persamaan 2.7 secara *self-consistent*, skema penyelesaian persamaan ini digambarkan pada gambar 2.5.



Gambar 2.5 Diagram Alir *Self-consistent method*

2.6 Energi Permukaan dan Energi Pembentukan

Susunan atom pada rangkaian struktur kristal baik itu pada *bulk* maupun pada permukaan dapat dibedakan berdasarkan energi yang dimiliki atom – atom pada lapisan atomik tersebut. Permukaan cenderung memiliki energi yang lebih tinggi dikarenakan ikatan yang terbentuk cenderung tidak terlalu kuat dibandingkan pada *bulk*. Total dari seluruh kelebihan energi dari atom pada permukaan ini yang disebut energi permukaan. Pada zat padat, dalam hal ini kristal, energi permukaan dapat didefinisikan sebagai total energi untuk memutuskan ikatan antar atom pada permukaan sehingga semakin kecil nilai energi permukaan ini maka semakin stabil juga konfigurasi permukaan dikarenakan kelebihan energi yang lebih sedikit [18].

Properti permukaan lain yang penting adalah energi pembentukan cacat, karena ketidaksempurnaan pada proses fabrikasi yang menyebabkan pembentukan ketidaksempurnaan pada permukaan maupun *bulk*. Cacat yang terbentuk bermacam-macam ragamnya, seperti yang telah dijelaskan pada subbab 2.3. Cacat ini dapat berakhir pada pembentukan fasa sekunder. Energi yang dibutuhkan untuk membentuk cacat tersebut disebut energi pembentukan cacat. Persamaan 2.8 merupakan formulasi untuk menghitung energi pembentukan ini:

$$E_{F_{cacat}} = E_{tot} - E_{pristine} + \sum n_i (\mu_i + \mu_{i,env}), \quad (2.8)$$

di mana $E_{F_{cacat}}$ adalah total energi pembentukan cacat pada supersel, E_{tot} adalah energi total kristal yang disertai cacat, $E_{pristine}$ adalah energi total kristal tanpa adanya cacat dan suku terakhir merupakan faktor jika ada perubahan jumlah atom pada kristal (n_i), yang akan bernilai negatif jika terdapat tambahan jumlah atom pada kristal dan bernilai positif jika terdapat pengurangan jumlah atom. Potensial kimia energi bebas yang bergantung pada lingkungan fabrikasi seperti temperatur dan tekanan dinyatakan oleh $\mu_{i,env}$. Sedangkan potensial kimia atom bebas μ_i dapat dihitung dengan melakukan kalkulasi pada struktur kristal atom terkait lalu dibagi dengan jumlah atom untuk setiap unit selnya seperti dinyatakan pada persamaan 2.9

$$\mu_i = \frac{E_{tot}}{N_{atom}/unit\ sel} \quad (2.9)$$

BAB III

METODOLOGI

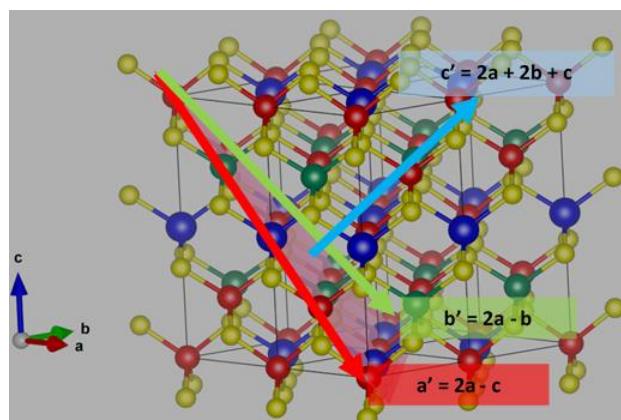
3.1 Perangkat Lunak

Pengerjaan tugas akhir dilakukan dengan menggunakan metode *first-principles* berbasis DFT. Sedangkan pembuatan struktur material dilakukan di perangkat lunak VESTA (*Visualization for Electronic and Structural Analysis*). Setelah pembuatan struktur dilakukan, seluruh proses komputasi DFT dilakukan dalam perangkat lunak VASP. Pada penelitian kali ini, beberapa fungsi VASP yang digunakan adalah relaksasi struktur material dengan meminimasi energi bebas yang ada, pembuatan struktur *Density of States*, dan juga pembuatan struktur pita (*band structure*). Pemilihan KPOINTS pada proses pembuatan struktur pita menggunakan *materialscloud.org* [19][20]. Setelah itu hasil – hasil yang diperoleh kemudian akan divisualisasikan lebih lanjut dengan menggunakan bantuan bahasa pemrograman *python*. Adapun contoh *script* yang digunakan pada proses komputasi dengan menggunakan VASP dapat dilihat pada Lampiran A.1. dan A.2.

3.2 Pemodelan Konfigurasi Sistem

3.2.1 Pemodelan Permukaan CZTS (112)/($\overline{1}\overline{1}2$)

Permukaan CZTS yang akan ditinjau pada penelitian ini adalah permukaan (112)/($\overline{1}\overline{1}2$). Permukaan ini dipilih karena merupakan permukaan yang paling sering ditemukan pada eksperimen [9]. Proses pembuatan struktur permukaan ini terdiri dari beberapa tahapan transformasi dari struktur kristal CZTS *bulk* [21].

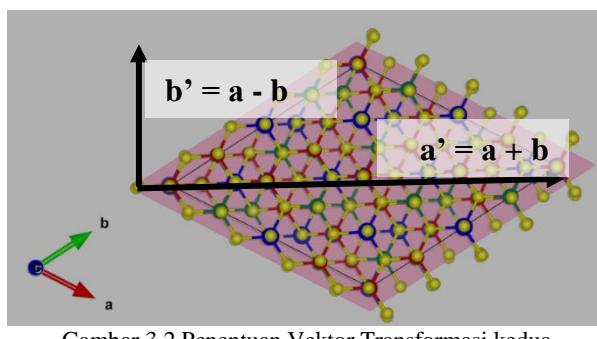


Gambar 3.1 Penentuan Vektor Transformasi *bulk* CZTS

Transformasi pertama yang dilakukan adalah mengubah arah normal kristal menjadi searah normal permukaan merah muda seperti pada Gambar 3.1 dengan menggunakan matriks transformasi T1,

$$T1 = \begin{bmatrix} 2 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 2 \\ -1 & -1 & 1 \end{bmatrix}$$

Setelah dilakukan transformasi dengan matriks T1, diperoleh permukaan seperti pada Gambar 3.2. Kemudian struktur kristal yang telah diperoleh ditransformasikan



Gambar 3.2 Penentuan Vektor Transformasi kedua

lagi untuk memperoleh permukaan (112) ber-struktur kubus dengan menggunakan matriks transformasi T2.

$$T2 = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Sedangkan pembuatan struktur ($\overline{1}\overline{1}2$) dilakukan dengan membalik permukaan (112) melalui matriks transformasi berikut,

$$T3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

Struktur yang terbentuk masing – masing memiliki 6 atom Zn, 12 atom Cu, 6 atom Sn, dan 24 atom S. Pada penelitian ini, 4 lapisan atomik yang terdiri dari 2 atom Zn, 4 atom Cu, 2 atom Sn, dan 8 atom S dijadikan sebagai permukaan dan dibiarkan untuk dapat berubah ketika program mencari struktur optimalnya. Sedangkan lapisan atomik di bawahnya dibiarkan tetap (*fixed*) selama proses optimisasi struktur. Bagian atas permukaan ini memiliki kelebihan 2 elektron (*cation terminated*), sedangkan bagian bawah permukaan kekurangan 2 elektron (*anion terminated*).

terminated) sehingga permukaan ini merupakan permukaan yang polar atau permukaan Tasker tipe III [22]. Oleh karena itu permukaan harus dipasivasi dengan menggunakan bantuan atom hidrogen yang ber-muatan $1,75e^-$ untuk Cu, $1,5e^-$ untuk Zn, $1e^-$ untuk Sn, dan $0,5e^-$ untuk S [10]. Pasivasi ini ditujukan untuk memudahkan pencapaian konvergensi pada kalkulasi nantinya. Pasivasi hanya dilakukan pada bagian permukaan yang tidak memiliki cacat, sebagai contoh jika ditinjau cacat vakansi pada bagian permukaan *cation terminated*, maka permukaan *anion terminated* yang dipasivasi, dan sebaliknya. Hal ini dilakukan agar faktor koreksi yang digunakan dalam perhitungan energi pembentukan cacat menjadi konsisten karena setiap cacat memiliki atom terkait yang memberikan kontribusi elektron yang berbeda-beda pada permukaan, yang tentunya memerlukan faktor koreksi yang berbeda jika permukaan dengan cacat tersebut dipasivasi. Kelebihan muatan pada bagian atas permukaan membuat permukaan cenderung tidak stabil, dan umumnya untuk mencapai kestabilan permukaan perlu melakukan rekonstruksi struktur. Dalam penelitian ini, kami tetap menggunakan struktur awal (tanpa adanya rekonstruksi) dengan pertimbangan bahwa proses rekonstruksi permukaan tidak terjadi secara instan. Selain itu, untuk mengetahui struktur hasil rekonstruksi tersebut, perlu dilakukan perhitungan terhadap seluruh struktur yang memungkinkan karena hasil yang diberikan oleh perangkat lunak VASP merupakan hasil minimum lokal sedangkan permukaan yang terekonstruksi merupakan hasil minimum global [23].

3.2.2 Pemodelan Molekul Bebas

Berdasarkan Persamaan 2.9, diperlukan faktor koreksi berupa potensial kimia dari atom – atom terkait untuk menghitung energi pembentukan cacat. Beberapa atom yang dihitung potensial kimianya antara lain atom Cu, Zn, Sn, dan H. Secara umum perhitungan potensial kimia dilakukan dengan menggunakan struktur paling stabil dari atom terkait, seperti FCC (*Face Centered Cubic*) pada atom Cu, HCP (*Hexagonal Closed Packed*) pada atom Zn, dan *diamond* pada atom Sn. Sedangkan pada perhitungan potensial kimia atom H digunakan molekul H₂ dengan memvariasikan muatan H sesuai dengan keperluan pasivasi [10].

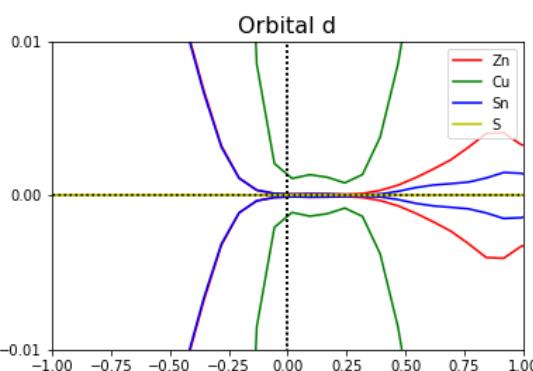
3.3 Parameter Kalkulasi

Pada perhitungan DFT, terdapat fungsional korelasi pertukaran (*exchange correlation functional*) dan potensial semu (*pseudopotential*) yang digunakan untuk menyederhanakan proses komputasi bagian inti. Kedua fungsional ini dapat diakses pada dokumentasi VASP. Selain itu sebagai dokumen masukan diperlukan beberapa parameter penting, yaitu energi batas, banyak titik k, dan lebar vakum untuk mensimulasikan permukaan.

3.3.1 Fungsional Korelasi Pertukaran dan Potensial Semu

Fungsional pertukaran-korelasi yang digunakan untuk perhitungan DFT pada penelitian ini adalah fungsional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) yang menggunakan aproksimasi *Generalized Gradient Approximation* (GGA) [24]. Sedangkan untuk mempercepat waktu komputasi, potensial ion di sekitar inti atom terhadap elektron didekati dengan potensial semu berbasis *projected augmented wave* (PAW) [25]. Fungsional PBE memiliki kelemahan dalam menghitung keadaan elektronik dari semikonduktor, yaitu nilai *bandgap* yang dihasilkan jauh lebih kecil dari nilai yang didapatkan dari eksperimen.

Kelemahan ini terjadi karena fungsional pertukaran korelasi yang sebenarnya tidak diketahui, dan dalam praktiknya fungsional tersebut diaproksimasi. Aproksimasi yang dilakukan dengan metode GGA mengubah deskripsi mengenai orbital maksimum yang terisi elektron / *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO) dan orbital minimum yang tidak terisi elektron / *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO) sehingga besar *bandgap* yang diperoleh menjadi tidak tepat [26].



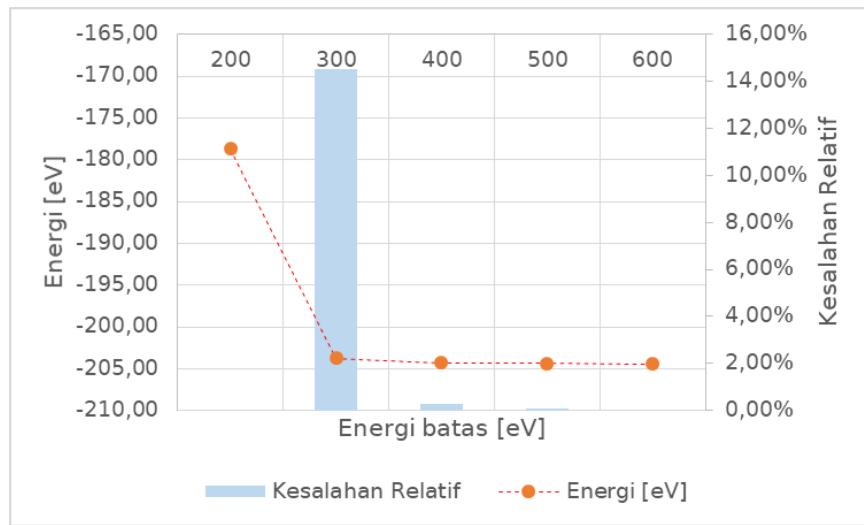
Gambar 3.3 *Density of states* orbital d pada 2 lapisan atomik CZTS

Oleh karena itu, pada penelitian ini kami menambahkan faktor koreksi U atau interaksi tolak-menolak Coulomb agar hasil keadaan elektronik yang didapatkan lebih baik. Besar faktor koreksi U yang digunakan adalah 8,5 eV dan 5,5 eV untuk atom Cu dan atom Sn, secara berurutan [27]. Penambahan faktor koreksi hanya dilakukan pada perhitungan keadaan elektronik, sedangkan untuk optimisasi struktur material hanya menggunakan fungsional PBE saja. Analisis awal dilakukan dan diperoleh bahwa pada 2 lapisan atomik memiliki kecenderungan untuk menjadi logam, hal ini dikarenakan adanya dominasi orbital d oleh atom Cu dan atom Sn. Hal ini dapat diketahui melalui proyeksi dua kerapatan keadaan dari CZTS seperti pada Gambar 3.3.

3.3.2 Energi Batas

Perhitungan DFT pada perangkat lunak VASP menggunakan basis set gelombang bidang (*plane wave*), yang diekspansikan untuk berbagai energi gelombang bidang. Semakin besar energi gelombang bidang yang digunakan, semakin akurat hasil perhitungan tetapi biaya komputasi yang diperlukan menjadi lebih besar. Oleh karena itu, pada VASP terdapat parameter komputasi berupa energi batas, yang membatasi energi gelombang bidang yang digunakan, dan didefinisikan sebagai

ENCUT pada VASP. Parameter ini perlu dioptimisasi terlebih dahulu untuk mendapatkan nilai parameter minimum yang diperlukan untuk memperoleh hasil kalkulasi yang konvergen. Optimisasi dilakukan dengan melakukan proses perhitungan *self-consistent-field* (SCF) dan memvariasikan nilai ENCUT. Kami mengasumsikan dengan dan tanpa adanya cacat pada permukaan tidak mempegaruhi konvergensi. Oleh karena itu struktur yang digunakan pada proses ini adalah permukaan CZTS tanpa cacat.



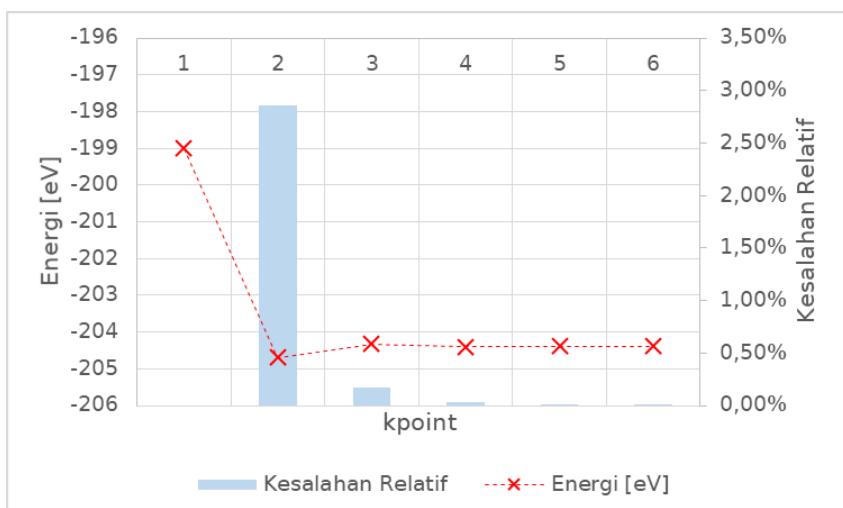
Gambar 3.4 Grafik kesalahan relatif sistem terhadap variasi nilai energi batas pada CZTS (112)/(112)

Nilai ENCUT divariasikan dari 200 eV hingga 600 eV. Kondisi konvergen dapat dilihat dari besar kesalahan relatif, yang didefinisikan sebagai persen kesalahan relatif terhadap perhitungan energi dengan ENCUT sebelumnya. Berdasarkan Gambar 3.4, besar kesalahan relatif semakin mengecil dengan bertambahnya nilai ENCUT. Nilai kesalahan relatif 0,06% terjadi pada ENCUT sebesar 400 eV. Pada proses simulasi ini dipilih besar parameter ENCUT sebesar 500 eV untuk mengantisipasi adanya pengaruh cacat terhadap perhitungan.

3.3.3 Titik k

Perhitungan DFT dilakukan di ruang resiprokal, sehingga ruang ini perlu didiskritisasi untuk proses perhitungan numerik. Besarnya pencacahan ditentukan oleh parameter titik-k (KPOINTS). Pada penelitian ini, pencacahan dilakukan secara otomatis dengan menggunakan skema Monkhorst-Pack [28], di mana pencacahan pada ruang resiprokal memiliki lebar yang sama untuk setiap titiknya.

Penentuan nilai k pada ruang 3 dimensi pada kristal disesuaikan dengan ukuran dan model kristal yang dibuat. Semakin besar vektor *lattice* pada ruang nyata maka akan semakin kecil vektor *lattice* pada ruang resiprokal. Pada penelitian ini digunakan permukaan dengan vakum yang cukup besar (19 Å) sehingga pada arah normal permukaan tidak diperlukan k-points yang besar. Oleh karena itu, jumlah pencacahan pada arah ini tidak memerlukan nilai yang besar, sedangkan jumlah pencacahan yang dibutuhkan pada arah lainnya harus ditentukan. Pada proses komputasi ini akan ditentukan besar parameter k-points yang memenuhi kondisi $M \times M \times 1$. Optimasi dilakukan dengan melakukan perhitungan *self-consistent calculation*. Nilai KPOINTS ini divariasikan dari $2 \times 2 \times 1$ hingga $6 \times 6 \times 1$.

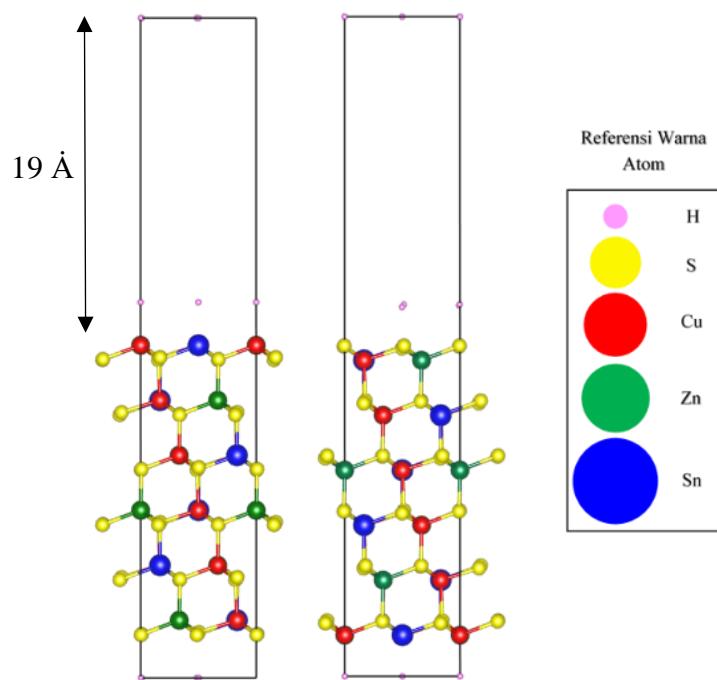


Gambar 3.5 Grafik kesalahan relatif sistem terhadap variasi nilai M untuk k-points dengan susunan $M \times M \times 1$ pada CZTS (112)/(112)

Berdasarkan Gambar 3.5, kondisi konvergen dapat terlihat dari kesalahan relatif yang semakin mengecil. Nilai kesalahan relatif 0,04% terjadi pada KPOINTS sebesar $4 \times 4 \times 1$. Pada proses simulasi ini dipilih besar parameter KPOINTS sebesar $5 \times 5 \times 1$ untuk mengantisipasi pengaruh adanya cacat pada permukaan (112)/(112) CZTS.

3.3.4 Jarak Vakum

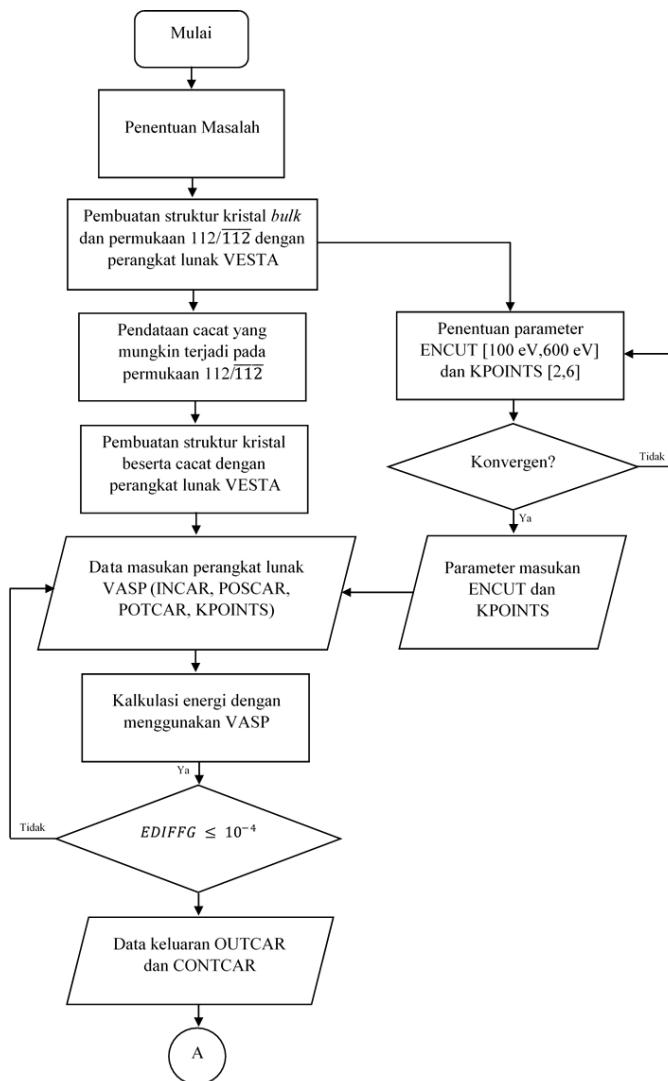
Permukaan pada penelitian ini dimodelkan dengan memberikan ruang vakum pada arah normal permukaan. Pada proses kalkulasi dengan menggunakan VASP, periodisitas kristal yang terjadi pada arah x dan arah y juga berlaku pada arah z. Pengulangan pada arah z menimbulkan interaksi antara lapisan atomik teratas pada permukaan dengan lapisan terbawah dari struktur kristal yang berulang, sehingga jarak vakum yang digunakan harus cukup besar. Nilai vakum yang dipilih adalah 2 kali besar ketinggian kristal pada *supercell*, yaitu 19 Å.



Gambar 3.6 Stuktur permukaan CZTS (112)/($\overline{1}\overline{1}2$)dengan jarak vakum 19 Å

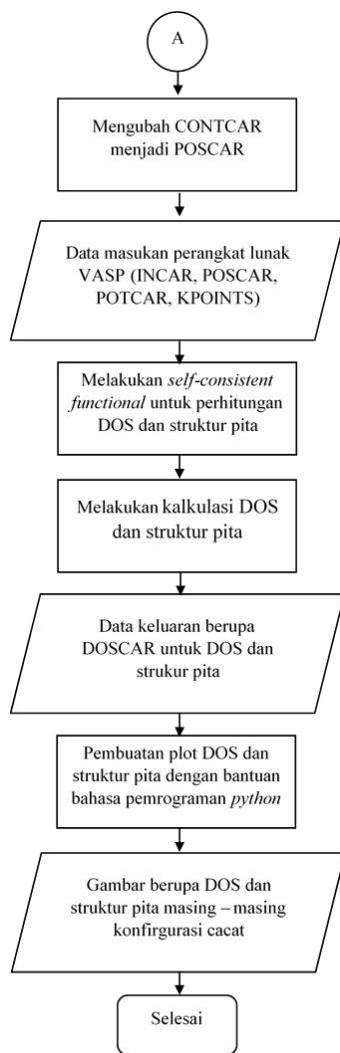
3.4 Algoritma Penelitian

Secara garis besar percobaan penelitian ini dilakukan dengan membuat suatu permukaan dengan persangkat lunak VESTA. Setelah itu akan dilakukan proses penentuan parameter KPOINTS dan ENCUT yang kemudian akan digunakan untuk merelaksasi struktur CZTS. Setelah mendapatkan struktur optimal, permukaan siap divariasikan untuk berbagai jenis dan posisi cacat. Proses relaksasi struktur juga dilakukan untuk setiap konfigurasi permukaan dengan cacat. Pada sistem yang besar dan memerlukan waktu komputasi yang lebih *walltime*, atau waktu yang diperbolehkan oleh fasilitas komputer, proses kalkulasi dibagi kedalam beberapa tahap hingga konvergensi, yang diparameterisasi oleh EDIFFG, tercapai. Skema diagram alir dari proses penelitian ini dapat dilihat pada Gambar 3.7.



Gambar 3.7 Diagram alir proses relaksasi struktur CZTS

Setelah dilakukan proses relaksasi dan diperoleh koordinat atom – atom hasil relaksasi untuk setiap konfigurasi cacat, langkah selanjutnya adalah menghitung keadaan elektronik dari konfigurasi cacat. Langkah ini dimulai dengan melakukan perhitungan *self-consistent field* untuk memperoleh densitas elektron dengan energi terendah untuk konfigurasi cacat tersebut. Kemudian densitas ini digunakan untuk menghitung DOS (*Density of States*) dan struktur pita yang menggambarkan keadaan elektronik dari konfigurasi cacat. Data keluaran DOSCAR baik pada kalkulasi DOS maupun struktur pita diolah lebih lanjut dengan bantuan bahasa pemrograman *python* untuk keperluan visualisasi data. Proses selengkapnya dapat dilihat pada Gambar 3.8.



Gambar 3.8 Diagram alir proses pembuatan DOS dan struktur pita

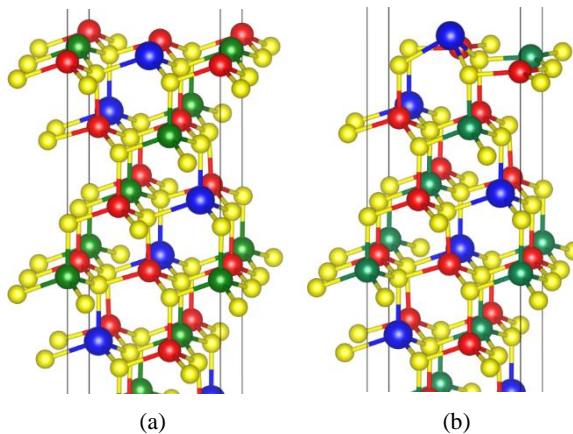
BAB IV

HASIL DAN ANALISIS

4.1 Konfigurasi Permukaan

Pada penelitian ini, dua permukaan CZTS ditinjau yaitu permukaan CZTS faset (112) (*cation terminated*) dan CZTS faset ($\overline{1}\overline{1}2$) (*anion terminated*). Peninjauan cacat dilakukan sebagian besar pada CZTS faset (112), yaitu kekosongan situs Cu (V_{Cu}), kekosongan situs Sn (V_{Sn}), kekosongan situs Zn (V_{Zn}), substitusi Cu_{Zn} , dan substitusi Zn_{Sn} . Sedangkan untuk faset ($\overline{1}\overline{1}2$), jenis cacat yang ditinjau hanya satu, yaitu substitusi Zn_{Cu} . Energi pembentukan cacat dihitung pada struktur optimal, oleh karena itu struktur permukaan perlu direlaksasi atau dioptimisasi terlebih dahulu hingga mencapai energi paling rendah. Susunan atom akan berubah untuk mencapai energi paling rendah, sehingga akan terjadi perubahan bentuk struktur pada permukaan.

4.1.1 Permukaan Tanpa Cacat



Gambar 4.1 Struktur permukaan (112) CZTS (a) sebelum (b) setelah relaksasi

Permukaan CZTS terlebih dahulu direlaksasi agar memperoleh parameter *lattice* yang sesuai, dari proses relaksasi ini dapat terlihat bahwa tanpa adanya cacat pada permukaan akan ada kecenderungan perubahan struktur optimal pada lapisan atomik pertama, di mana pada lapisan atomik pertama ini atom Sn memiliki kecenderungan untuk ter dorong ke atas sedangkan untuk atom Cu dan atom Zn pada lapisan atomik pertama memiliki kecenderungan untuk tertarik ke bawah.

4.1.2 Kekosongan situs Cu (V_{Cu})

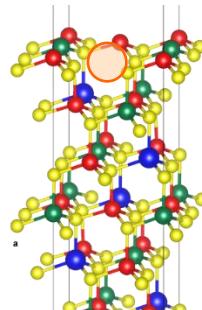
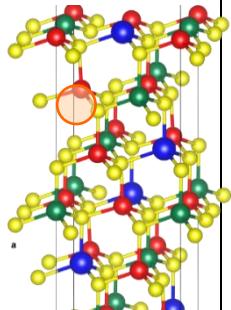
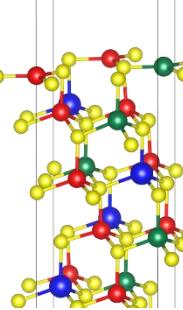
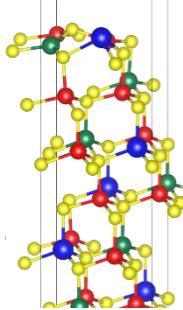
Tabel 4.1 Konfigurasi permukaan pada kekosongan situs Cu (V_{Cu})

	V_{Cu1}	V_{Cu2}	V_{Cu3}	V_{Cu4}
Sebelum Relaksasi				
Setelah Relaksasi				

Secara umum hasil dari relaksasi struktur pada konfigurasi permukaan pada kekosongan situs Cu adalah atom Sn pada lapisan pertama cenderung tertarik keluar. Hasil ini menggambarkan bahwa pada cacat kekosongan atom Cu di posisi yang lebih dalam akan mendorong atom Sn lebih jauh dari posisi model awal. Sedangkan atom Zn dan Cu cenderung tertarik ke bawah dan menjadi lebih datar. Kekosongan pada atom Cu bertindak seolah-olah sebagai atom bermuatan negatif, sehingga atom S pada lapisan kedua akan mendapat gaya tolakan dengan adanya keberadaan kekosongan atom Cu pada lapisan ketiga. Akibatnya, atom-atom yang berikatan dengan atom S akan ter dorong ke arah atas. Hal ini serupa dengan kekosongan atom Cu di lapisan pertama, akan tetapi gaya dorongan yang diberikan akan lebih lemah dikarenakan lapisan atom S berada di bawah lapisan kekosongan atom Cu, sehingga kenaikan atom Sn lebih kecil karena lapisan atom S cenderung tertekan ke bawah.

4.1.3 Kekosongan situs Sn (V_{Sn})

Tabel 4.2 Konfigurasi permukaan pada kekosongan situs Sn (V_{Sn})

	V_{Sn1}	V_{Sn2}
Sebelum Relaksasi		
Setelah Relaksasi		

Sama halnya dengan permukaan dengan cacat V_{Cu} , permukaan dengan situs kekosongan atom Sn juga memiliki struktur optimal yang sama, yaitu atom Cu dan atom Zn pada lapisan pertama menjadi datar. Namun, untuk kekosongan situs Sn pada lapisan ketiga, struktur optimal yang didapat sedikit berbeda. Perbedaan utama terletak pada atom S pada lapisan kedua dan atom Cu pada lapisan pertama yang terangkat ke atas. Hal ini terjadi karena kekosongan pada atom Sn seolah-olah bertindak sebagai atom Sn yang bermuatan sebaliknya, yaitu bermuatan negatif. Sehingga, atom S, sebagai anion, yang terletak dekat dengan kekosongan itu akan mendapat gaya tolakan, akibatnya atom S tersebut bergerak ke atas.

4.1.4 Kekosongan situs Zn (V_{Zn})

Tabel 4.3 Konfigurasi permukaan pada kekosongan situs Zn (V_{Zn})

	V_{Zn1}	V_{Zn2}
Sebelum Relaksasi		
Setelah Relaksasi		

Terdapat perbedaan pada struktur optimal yang dimiliki permukaan CZTS untuk cacat kekosongan atom Zn pada lapisan pertama dan ketiga. Untuk posisi kekosongan pada lapisan pertama, semua atom lainnya pada lapisan ini tertarik ke bawah. Hal ini terjadi karena kekosongan atom Zn dapat dilihat sebagai anion, sehingga kation pada lapisan pertama mendapat gaya tarik dan cenderung turun ke lapisan kedua. Sedangkan untuk posisi cacat kekosongan Zn pada lapisan ketiga, struktur optimal yang dimiliki permukaan cenderung sama seperti struktur optimal permukaan tanpa cacat. Gaya tarikan yang dihasilkan cacat tidak mampu menarik atom Sn pada lapisan pertama karena keberadaan kation-kation lain pada lapisan pertama.

4.1.5 Substitusi Cu_{Zn} dan Substitusi Zn_{Sn}

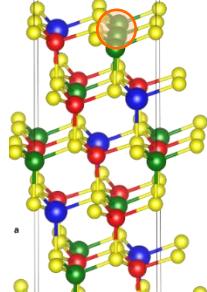
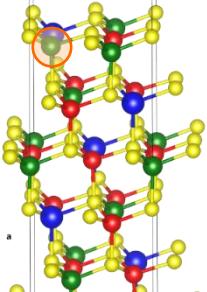
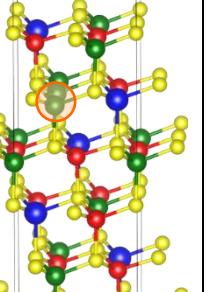
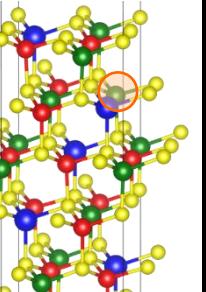
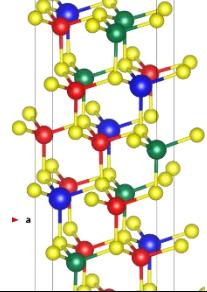
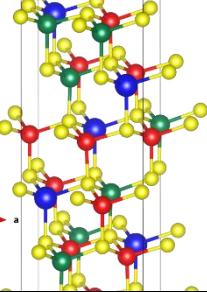
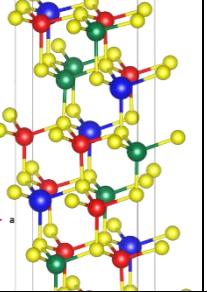
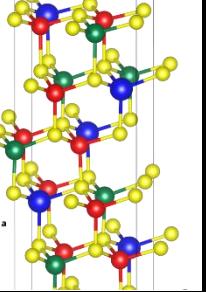
Tabel 4.4 Konfigurasi permukaan pada cacat substitusi Cu_{Zn} dan Zn_{Sn}

	Cu _{Zn1}	Cu _{Zn2}	Zn _{Sn1}	Zn _{Sn2}
Sebelum Relaksasi				
Setelah Relaksasi				

Untuk jenis cacat substitusi Cu_{Zn}, struktur optimal yang dimiliki permukaan sama seperti struktur permukaan tanpa cacat. Hal ini wajar karena atom Cu dan Zn memiliki nomor atom yang dekat sehingga muatan yang dikontribusikan ke dalam kristal dapat dianggap kurang lebih sama yang menyebabkan struktur optimal yang diperoleh mirip dengan struktur tanpa cacat dan tidak ada pengaruh terhadap posisi cacat terhadap struktur. Sedangkan untuk cacat substitusi Zn_{Sn}, posisi cacat mempengaruhi struktur optimal permukaan. Untuk posisi cacat pada lapisan teratas, diperoleh struktur optimal dengan semua kation pada lapisan pertama turun dan berada sejajar dengan anion pada lapisan kedua. Sedangkan posisi cacat pada lapisan ketiga membentuk struktur optimal yang serupa dengan struktur optimal permukaan tanpa cacat.

4.1.6 Substitusi Zn_{Cu}

Tabel 4.5 Konfigurasi permukaan pada cacat substitusi Zn_{Cu}

	ZnCu1	ZnCu2	ZnCu3	ZnCu4
Sebelum Relaksasi				
Setelah Relaksasi				

Permukaan CZTS untuk faset ($\overline{1}\overline{1}2$) tanpa cacat tidak berubah secara signifikan setelah direlaksasi. Begitu pula dengan cacat Zn_{Cu} pada permukaan berfaset ini, seluruh posisi cacat yang kami coba tidak memberi perubahan signifikan terhadap struktur permukaan. Sama seperti yang dijelaskan pada bagian cacat Cu_{Zn}, atom Cu dan atom Zn terletak secara bersebelahan pada tabel periodik, sehingga karakteristik kedua atom mirip, begitupun dengan jumlah muatan yang diberikan pada kristal. Oleh karena itu, jenis cacat Zn_{Cu} memiliki struktur optimal yang serupa dengan struktur optimal CZTS tanpa cacat.

4.2 Energi Pembentukan

Energi pembentukan dihitung dengan menggunakan persamaan 2.8 dan 2.9. Potensial kimia dari setiap atom terkait dihitung berdasarkan struktur umumnya, seperti Cu yang umumnya memiliki struktur FCC (*Face Centered Cubic*), Zn yang umumnya memiliki struktur HCP (*Hexagonal Closest Packed*), Sn yang memiliki struktur *diamond*, serta perhitungan potensial kimia atom H yang dihitung dari molekul H₂ yang disesuaikan dengan muatan elektron untuk mempasivasi atom permukaan bawah kristal CZTS. Hasil dari perhitungan potensial untuk masing – masing atom yang dibutuhkan pada proses komputasi ini ditabulasikan pada Tabel 4.6

Tabel 4.6 Perhitungan Potensial Kimia Atom

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	<i>Diamond</i>	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

Setelah diperoleh data terkait potensial kimia masing-masing atom ini, selanjutnya akan dilakukan perhitungan energi pembentukan terkait cacat yang telah dibuat sebelumnya. Energi pembentukan cacat dapat dilihat pada Tabel 4.7. Potensial kimia atom lingkungan yang digunakan pada perhitungan Tabel 4.7, semuanya bernilai 0, atau dengan kata lain kondisi lingkungan memiliki jumlah atom berlimpah. Perhitungan energi pembentukan ini menggunakan fungsional PBE saja tanpa tambahan koreksi tolak-menolak Coulomb U dengan pertimbangan waktu komputasi. Energi pembentukan cacat yang bernilai negatif menandakan cacat dapat terbentuk secara eksotermik (spontan), sedangkan energi yang bernilai positif menandakan cacat terbentuk secara endotermik. Karena perhitungan data ini hanya menggunakan fungsional PBE saja, maka data energi formasi ini belum dapat menggambarkan jenis cacat mana yang akan terbentuk secara spontan atau tidak.

Fungsional HSE06 dapat memberikan nilai energi pembentukan dan kondisi pembentukan CZTS yang lebih sesuai dengan hasil eksperimen untuk material CZTS dibandingkan fungsional semilokal seperti PBE [29]. Namun, data energi pembentukan dengan PBE pada Tabel 4.7 masih dapat digunakan karena hasilnya memiliki tendensi yang sama dengan penelitian sebelumnya yang menggunakan potensial *hybrid* HSE06 [30], sehingga hasil ini dapat digunakan untuk melihat kecenderungan jenis cacat mana yang lebih mudah terbentuk.

Tabel 4.7 Perhitungan energi pembentukan cacat

Faset	Cacat	Keterangan	Layer	Koreksi	E_{defect} [eV]	E_{atom} [eV]	E_{pristine} [eV]	E_{form} [eV]
<i>Cation terminated</i>	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	$\text{Sn}1 \rightarrow " "; 1x1$	1	1 Atom Sn	-197,868	-3,834	-197,951	-3,752
	vsn2	$\text{Sn}2 \rightarrow " "; 1x1$	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
	cuzn1	$\text{Zn}1 \rightarrow > \text{Cu}$	1		-205,146		-197,951	-7,195
	cuzn2	$\text{Zn}2 \rightarrow > \text{Cu}$	2		-204,899		-197,951	-6,948
<i>Anion terminated</i>	znsn1	$\text{Sn}1 \rightarrow > \text{Zn}$	1		-195,669		-197,951	2,282
	znsn2	$\text{Sn}2 \rightarrow > \text{Zn}$	2		-195,338		-197,951	2,613
	zncu1	$\text{Cu}12 \rightarrow > \text{Zn}$	1		-201,778		-200,286	-1,492
	zncu2	$\text{Cu}11 \rightarrow > \text{Zn}$	1		-201,783		-200,286	-1,497
	zncu3	$\text{Cu}10 \rightarrow > \text{Zn}$	2		-201,318		-200,286	-1,032
	zncu4	$\text{Cu}19 \rightarrow > \text{Zn}$	2		-201,315		-200,286	-1,029

Dari Tabel 4.7. dapat terlihat tendensi pembentukan cacat yang paling mungkin terjadi pada faset (112) (*cation terminated*) adalah substitusi Cu_{Zn} , di mana tidak terlalu terlihat perbedaan yang cukup signifikan pada posisi lapisan atomiknya. Berikutnya terdapat kekosongan pada situs Cu (V_{Cu}) yang memiliki tendensi untuk terbentuk baik di lapisan atomik pertama maupun kedua. Cacat yang terakhir yang cenderung terbentuk adalah kekosongan pada situs Sn (V_{Sn}), di mana memiliki kecenderungan lebih untuk terjadi pada lapisan atomik pertama dibandingkan lapisan atomik kedua. Dari hasil perhitungan energi pembentukan pada Tabel 4.7 ini akan dilakukan analisis lebih mendalam mengenai kondisi keadaan elektronik dari struktur dengan ke 3 jenis cacat dan variasi posisinya terhadap terjadinya jebakan pasangan elektron-*hole* pada permukaan CZTS. Pada faset ($\overline{1}\overline{1}2$) (*anion terminated*) hanya dilakukan simulasi cacat Zn_{Cu} , hal ini dipilih karena memiliki energi permukaan yang rendah pada kondisi Cu sedikit dan Zn banyak berdasarkan

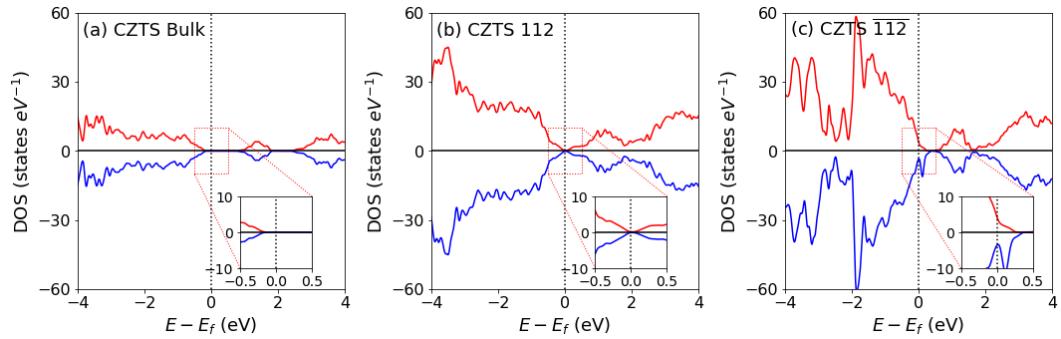
penelitian sebelumnya [10]. Terlihat bahwa kondisi tersebut didukung dengan adanya kemungkinan terjadinya pembentukan cacat secara spontan pada permukaan $(\overline{1}\overline{1}2)$. Selain itu kecenderungan terciptanya cacat intrinsik ini juga memiliki keterkaitan dengan terciptanya fasa sekunder dan ketidakstabilan stoikiometrik dari CZTS sendiri [31].

4.3 Kedaan Elektronik

Berdasarkan hasil yang diperoleh pada subbab 4.3 dipilih struktur dengan cacat yang memiliki energi pembentukan negatif. Hal ini dikarenakan kecenderungan pembentukan cacat tersebut cukup tinggi, sehingga dari hasil perhitungan ini, selanjutnya dapat dipilih cacat apa saja yang dapat diamati kondisi keadaan elektroniknya terkait terciptanya jebakan pasangan elektron-hole pada permukaan CZTS. Analisis keadaan elektronik yang dilakukan adalah analisis *density of states* dan struktur pita dari permukaan CZTS dengan cacat ini.

4.3.1 Kedaan elektronik permukaan tanpa cacat

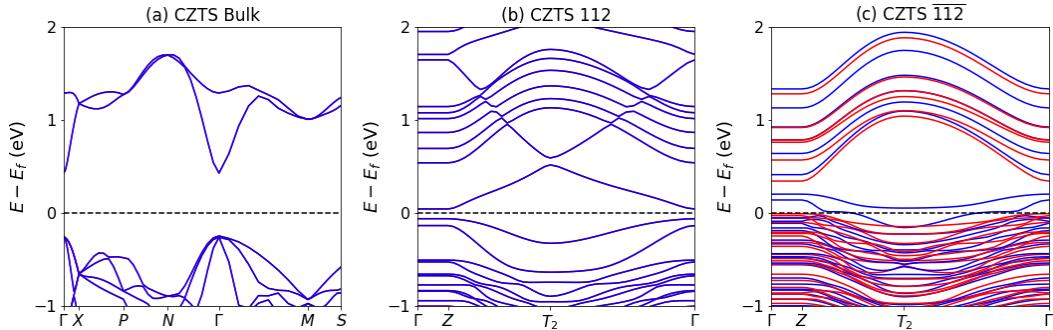
Struktur dari kerapatan keadaan dari struktur tanpa cacat pada struktur *bulk* dan permukaan (112) dapat dilihat pada Gambar 4.2



Gambar 4. 2 *Density of States* (a) *bulk* CZTS (b) CZTS (112) (c) CZTS $(\overline{1}\overline{1}2)$ tanpa cacat

Nilai *bandgap* dengan menyelesaikan persamaan Kohn-Sham sendiri ditemukan bahwa memiliki nilai yang 40% lebih kecil dibanding nilai sebenarnya [32]. Nilai *bandgap* pada penelitian kali ini dihitung berdasarkan data kerapatan keadaan dengan menghitung selisih nilai dari kerapatan keadaan di pita valensi maksimum dengan kerapatan keadaan di pita konduksi minimum. Seluruh energi pada sumbu horizontal grafik DOS digeser sedemikian agar nilai energi Fermi berada di 0 eV dengan tujuan untuk mempermudah perbandingan DOS.

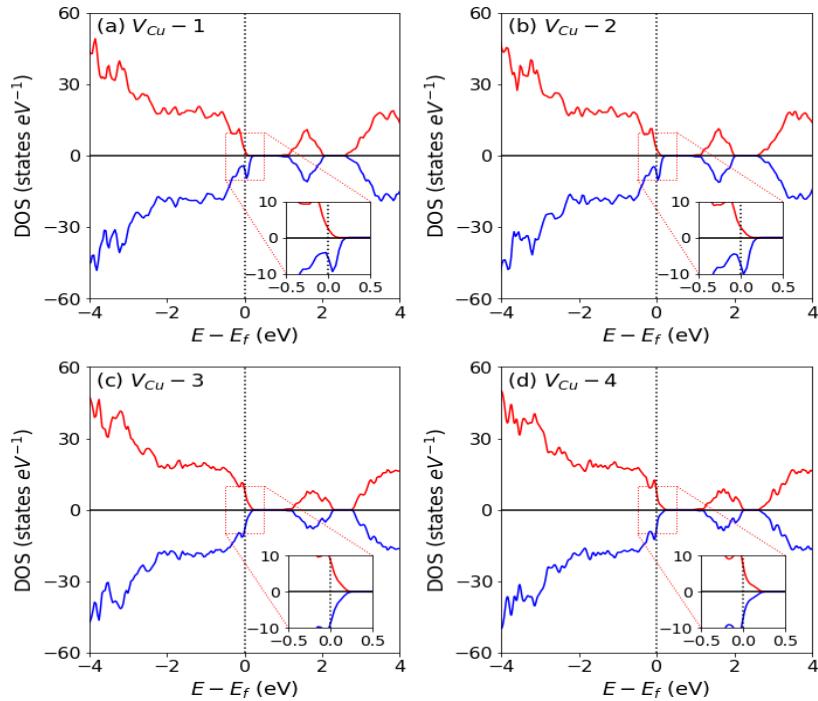
Pada kondisi *bulk* terlihat bahwa struktur ini memiliki sifat seperti semikonduktor dimana memiliki lebar *bandgap* sebesar 0,62 eV (terhitung 1,03 eV) selain itu dapat dilihat bahwa tidak ada perbedaan keadaan baik pada kondisi spin atas maupun spin bawah (Gambar 4.2.(a)). Sedangkan pada permukaan (112) tetap ditemukan *bandgap* walaupun nilainya sangat kecil. Sama seperti pada struktur *bulk* CZTS, keadaan elektronik pada permukaan (112) CZTS ini tidak memiliki perbedaan keadaan baik pada kondisi spin atas maupun spin bawah (Gambar 4.2.(b)). Hasil yang cukup berbeda terlihat pada struktur permukaan $(\overline{1}\overline{1}2)$ CZTS, di mana keadaan elektronik memiliki keadaan yang berbeda antara spin atas dan spin bawah sehingga dapat mengindikasikan sifat magnetik dari material pada arah faset $(\overline{1}\overline{1}2)$. Pada permukaan CZTS dengan faset (112) terlihat nilai energi fermi yang berada pada daerah pita valensi, yang terletak di bawah pita valensi maksimum. Berdasarkan karakteristik ini terlihat bahwa sifat dari permukaan CZTS dengan faset (112) ini memiliki sifat semimetal dan cenderung mengarah ke sifat metal. Sedangkan menurut hasil yang diperoleh pada Gambar 4.3, terlihat lebih jelas bahwa benar terdapat adanya *bandgap* yang nilainya sangat kecil untuk struktur permukaan CZTS dengan faset (112). Sedangkan pada faset $(\overline{1}\overline{1}2)$, terlihat dengan jelas terdapat energi Fermi di dalam pita valensi maksimum.



Gambar 4.3 Struktur pita (a) *Bulk* CZTS (b) CZTS (112) (c) CZTS $(\overline{1}\overline{1}2)$ tanpa cacat

Oleh karena itu, nilai *bandgap* yang diperoleh disini hanya dapat dianalisis secara semikualitatif, karena tidak memberikan nilai sesungguhnya. Akan tetapi sudah cukup untuk menggambarkan sifat semikonduktor dengan *bandgap* langsung. Nilai *bandgap* yang di bawah ekspektasi ini dikarenakan kelemahan fungsional PBE dalam mengestimasi *bandgap* [27].

4.3.2 Keadaan elektronik kekosongan situs Cu (V_{Cu})

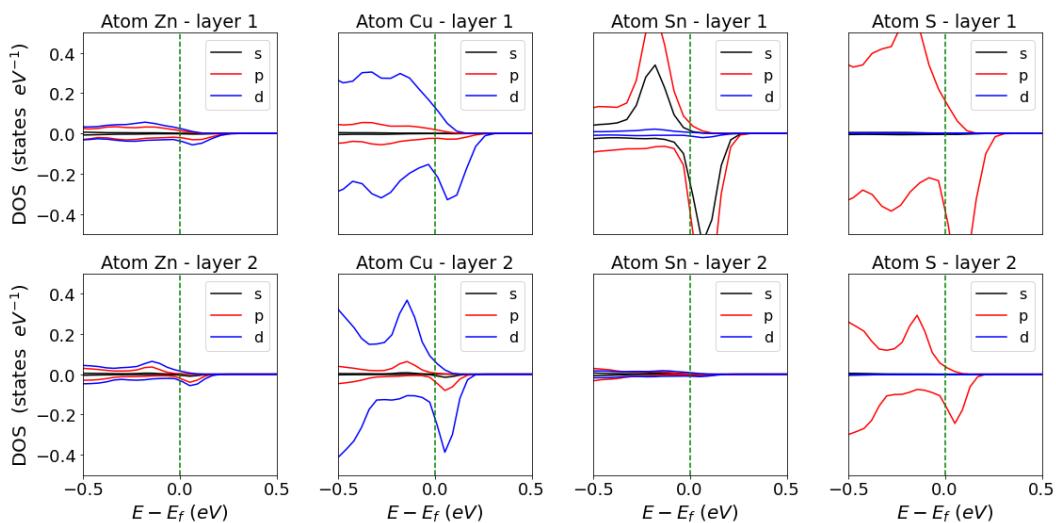


Gambar 4.4 Density of states (a) cacat V_{Cu1} (b) cacat V_{Cu2} (c) cacat V_{Cu3} (d) cacat V_{Cu4}

Energi Fermi untuk seluruh konfigurasi kekosongan situs Cu (V_{Cu}) terletak di dalam rapat keadaan yang menandakan sifat dari bahan yang berubah menjadi sifat menyerupai logam. Sifat logam ini diakibatkan karena adanya dua elektron berlebih di atas permukaan yang bertindak sebagai elektron bebas. Hal seperti ini akan menyebabkan efek buruk untuk performa sel surya dikarenakan terdapat keadaan baru di daerah yang seharusnya merupakan *bandgap*, yang berakibat pada meningkatnya laju rekombinasi pada sel surya. Terlihat pada Gambar 4.4. (c) dan (d) bahwa kondisi kerapatan keadaan simetris antara spin atas dan spin bawah di lapisan atomik ke 3. Sedangkan pada permukaan terluar CZTS (Gambar 4.4. (a) dan (b)), kondisi kerapatan keadaan tidak simetris antara spin atas dan spin bawah. DOS yang tidak simetris ini menandakan adanya sifat magnetik di permukaan CZTS (112), dan besar momen magnet yang dimiliki permukaan adalah $0,58\mu_B$.

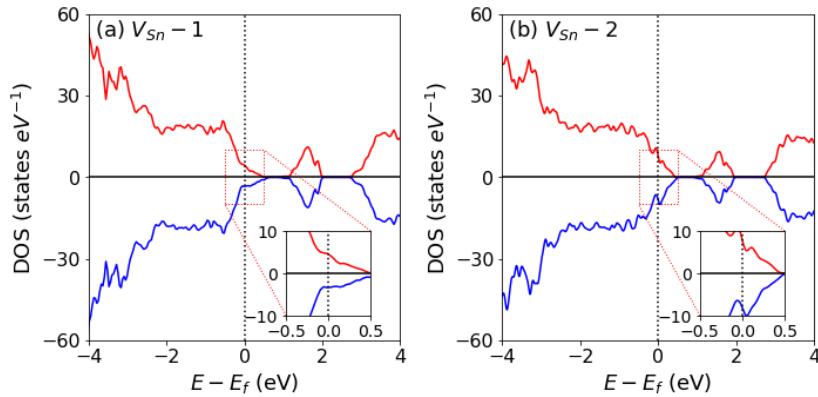
Permukaan, yang awalnya memiliki dua elektron berlebih di atas permukaan, kehilangan satu elektron akibat adanya kekosongan pada situs atom Cu. Hal ini menyebabkan atom-atom di sekitar situs kekosongan berusaha untuk mengkompensasi muatan yang hilang. Salah satu atom yang memiliki perubahan muatan paling signifikan adalah atom Sn pada lapisan pertama, yang nilai

muatannya berubah dari 3,2e menjadi 2,85e. Kompensasi muatan yang terjadi menyebabkan interaksi antara elektron-elektron yang tidak berpasangan pada atom-atom sekitar. Interaksi yang terjadi antara lain adalah interaksi antara orbital s dan p milik Sn pada lapisan atomik pertama, orbital p milik kedelapan atom S yang berada di lapisan kedua dan lapisan keempat, serta orbital p dan d milik atom Cu baik pada lapisan atomik pertama dan ketiga (Gambar 4.5). Atom Zn, baik di lapisan pertama dan ketiga, tidak memberikan kontribusi magnetik yang signifikan karena elektron atom Zn pada dasarnya sudah berpasangan seluruhnya. Sifat magnet tidak muncul pada konfigurasi situs kekosongan Cu yang berada di lapisan atomik ketiga karena tidak adanya interaksi antar elektron bebas di bagian atas permukaan dengan orbital-orbital milik atom di sekitar situs kekosongan pada lapisan atomik ketiga secara langsung. Oleh karena itu dapat disimpulkan bahwa elektron bebas di atas permukaan ini lah yang menjadi medium timbulnya sifat magnetik pada permukaan. Pernyataan ini juga diperkuat dengan profil DOS yang dimiliki untuk konfigurasi cacat $2V_{Cu}$ (Lampiran A.3.2), di mana untuk konfigurasi ini tidak terdapat elektron berlebih di permukaan sehingga permukaan tidak memiliki sifat magnetik dan tidak bertindak menyerupai logam. Sifat magnetik yang dimiliki permukaan untuk konfigurasi cacat V_{Cu1} dan V_{Cu2} dapat memberikan efek Hall kepada sel surya. Efek ini mengubah trajektori pergerakan elektron yang idealnya lurus menjadi berbelok, sehingga probabilitas elektron untuk bertumbukan lebih besar, alhasil arus yang dihasilkan sel surya berkurang.



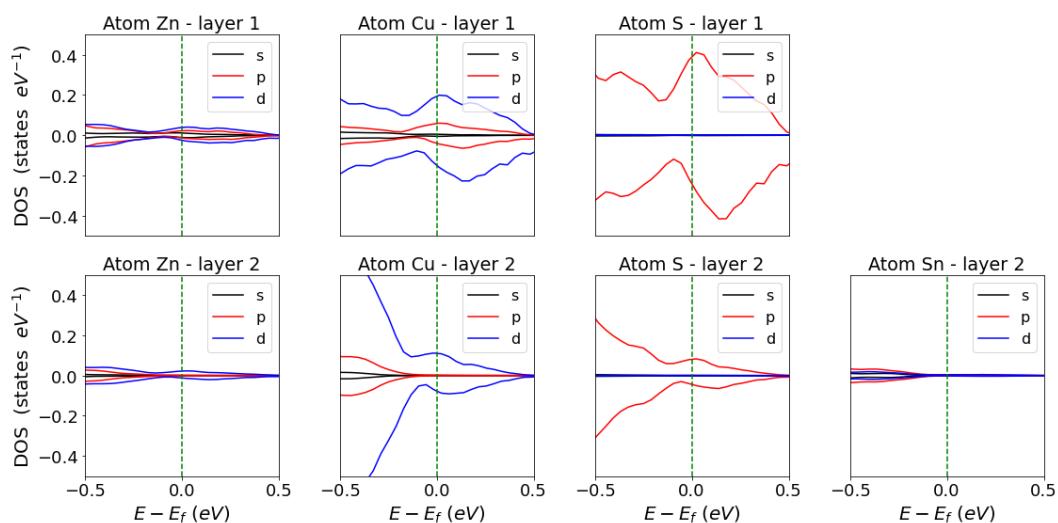
Gambar 4.5 Keadaan elektronik DOS untuk tiap orbital pada konfigurasi cacat V_{Cu}

4.3.3 Keadaan elektronik kekosongan situs Sn (V_{Sn})



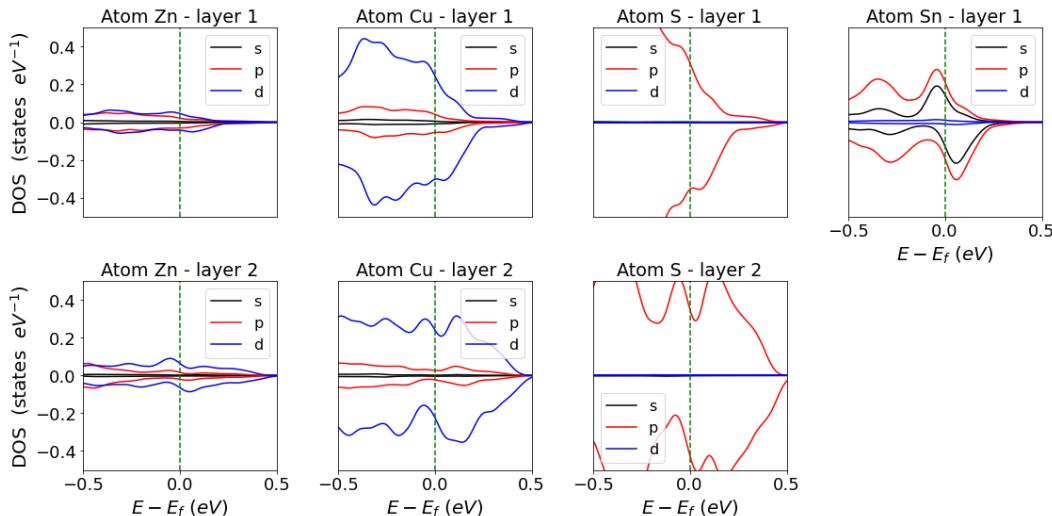
Gambar 4.6 *Density of states* (a) cacat V_{Sn1} (b) cacat V_{Sn2}

Energi Fermi pada konfigurasi cacat V_{Sn} , baik yang berada di lapisan atomik pertama ataupun ketiga, terletak jauh di dalam rapat keadaan sehingga konfigurasi ini bersifat seperti logam. Seperti yang telah dijelaskan pada subbab 4.3.1, kondisi elektronik untuk permukaan tanpa cacat memiliki bandgap yang diperkirakan mencapai 1,033 eV. Namun, dengan adanya V_{Sn} , timbul suatu keadaan elektronik baru di dalam daerah yang semula merupakan *bandgap*, sehingga keberadaan cacat ini dapat mengakibatkan penurunan performa pada sel surya. Oleh karena itu, fabrikasi sel surya CZTS sebaiknya dilakukan pada keadaan yang meminimalkan pembentukan cacat ini.



Gambar 4.7 Keadaan elektronik DOS untuk tiap orbital pada konfigurasi cacat V_{Sn} lapisan atomik pertama

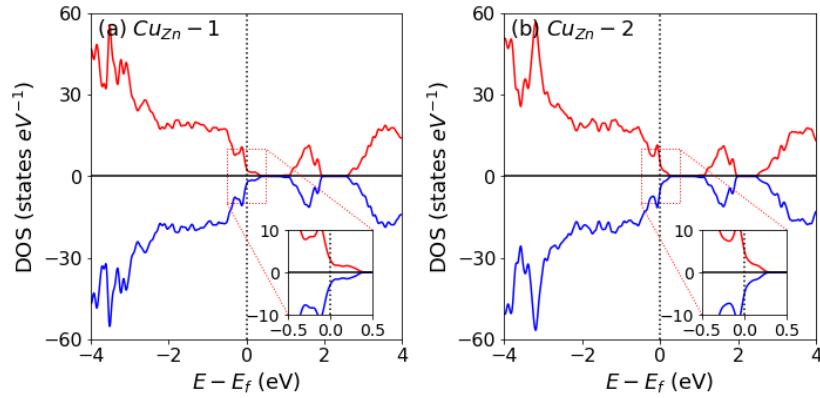
Selain bertindak seperti logam, permukaan dengan konfigurasi cacat V_{Sn} juga memiliki sifat magnetik permukaan ditandai dengan ketidakseimbangan DOS antara spin atas dan bawah. Momen magnet untuk konfigurasi V_{Sn1} bernilai $0,21\mu_B$. Terlihat dari Gambar 4.7, sifat magnet ini timbul akibat interaksi p-d antar orbital p milik kedelapan atom S yang berada di lapisan atomik kedua dan keempat, serta orbital d milik keempat atom Cu yang berada di lapisan pertama dan ketiga. Atom Sn yang hilang dari permukaan menyebabkan permukaan kehilangan dua elektron. Dengan kata lain, keberadaan kekosongan atom Sn di lapisan atomik pertama membebarkan dua *hole* pada bagian atas permukaan. *Hole* ini kemudian menjadi medium untuk terjadinya interaksi antar orbital p milik atom S dan orbital d milik atom Cu.



Gambar 4.8 Keadaan elektronik DOS untuk tiap orbital pada konfigurasi cacat V_{Sn} lapisan atomik kedua

Untuk konfigurasi V_{Sn2} , besar momen magnetnya adalah $0,518\mu_B$, dua kali lipat lebih besar dari momen magnet milik konfigurasi V_{Sn1} . Hal ini terjadi karena pada konfigurasi ini, permukaan masih memiliki dua buah elektron berlebih di bagian atas permukaan, sedangkan terdapat juga empat *hole* yang muncul akibat kekosongan atom Sn di lapisan atomik ketiga. Oleh karena itu, selain mendapat interaksi p-d yang lebih besar dari orbital p milik S dan orbital d milik Cu, atom Sn pada lapisan pertama juga memberikan kontribusi magnet sebagai akibat dari interaksi orbital s dan p milik atom Sn dengan elektron berlebih di atas permukaan.

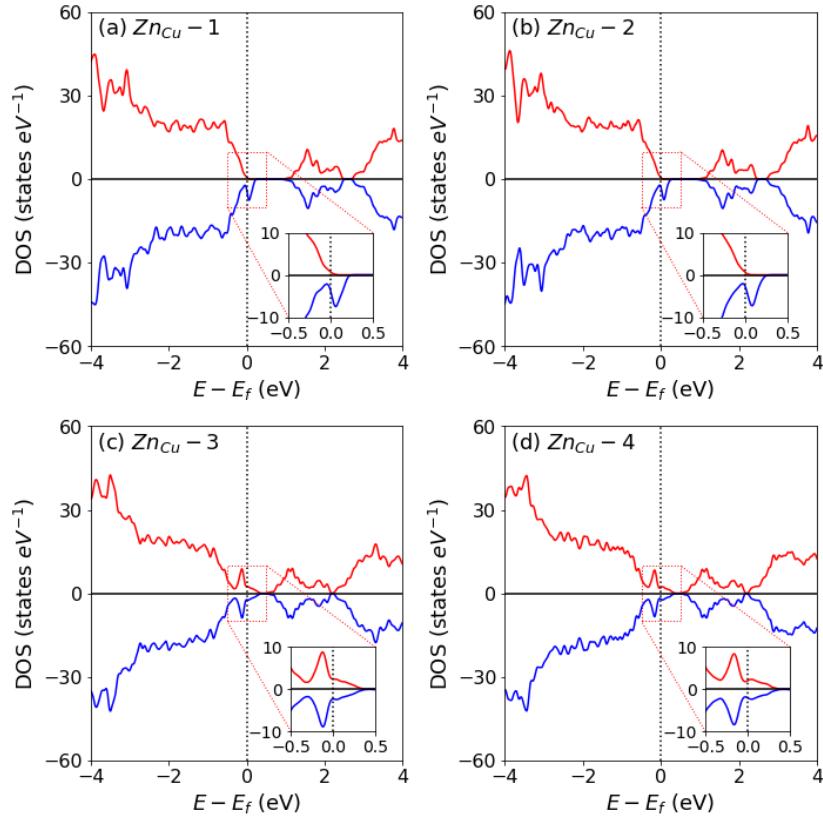
4.3.4 Keadaan elektronik substitusi Cu_{Zn}



Gambar 4.9 *Density of states* (a) cacat Cu_{Zn}1 (b) cacat Cu_{Zn}2

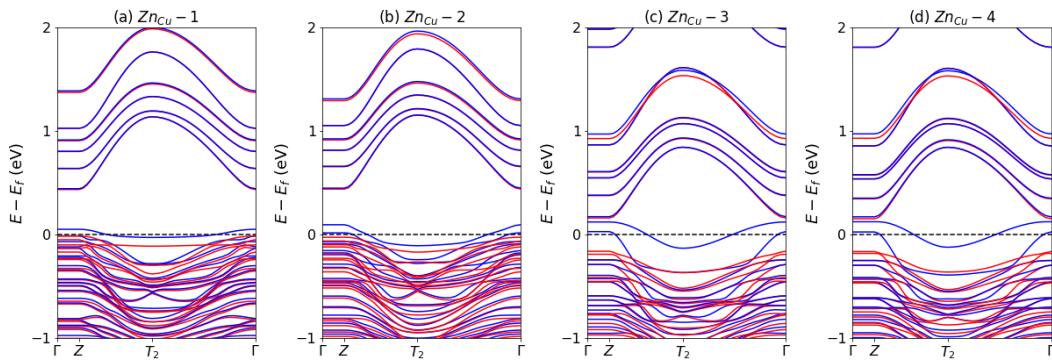
Sama seperti dua jenis dua jenis cacat sebelumnya, konfigurasi cacat ini juga mengubah CZTS dari sifat semikonduktor menjadi menyerupai logam. Permukaan dengan konfigurasi cacat Cu_{Zn} memiliki sifat non magnetik hal ini terlihat dari pada keadaan elektroniknya yang memiliki kesimetrisan antara kerapatan spin atas dan spin bawah. Karena terdapat keadaan elektronik yang terbentuk di daerah *bandgap* struktur tanpa cacat, keadaan ini akan meningkatkan laju rekombinasi pada sel surya. Sama seperti pembahasan cacat-cacat sebelumnya, kondisi seperti ini dapat memberikan dampak yang buruk untuk performa sel surya, dikarenakan ketika sel surya terkena cahaya, elektron yang seharusnya berpindah dari pita valensi ke pita konduksi akan langsung berekombinasi sehingga tidak dapat menghasilkan arus listrik.

4.3.5 Keadaan elektronik substitusi ZnCu



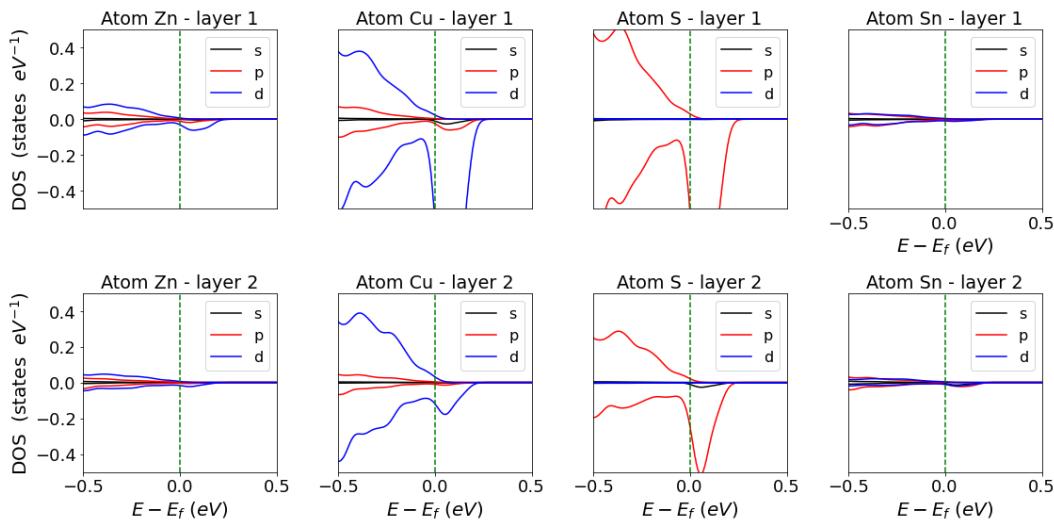
Gambar 4.10 *Density of states* (a) cacat ZnCu1 (b) ZnCu2 (c) ZnCu3 (d) ZnCu4

Energi Fermi untuk konfigurasi cacat substitusi ZnCu, yang terletak di lapisan atomik pertama berada pada kerapatan yang kontinu sehingga keempat konfigurasi cacat ini memiliki sifat logam yang tentu dapat mempengaruhi laju rekombinasi dari elektron yang berujung pada kecenderungan turunnya efisiensi dari sel surya.



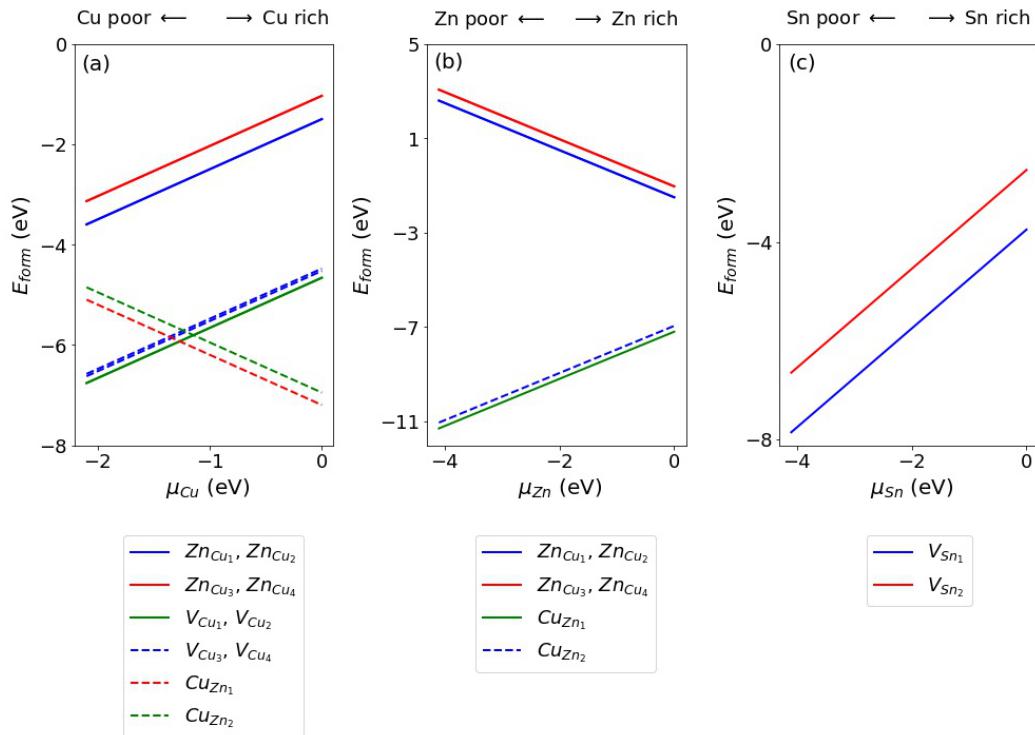
Gambar 4.11 Struktur pita pada cacat substitusi (a) cacat ZnCu1 (b) cacat ZnCu2 (c) cacat ZnCu3 (d) cacat ZnCu4

Pada Gambar 4.11 (a) dan Gambar 4.11 (b) dapat terlihat lebih rinci mengenai struktur pita dari konfigurasi cacat ini, di mana ternyata untuk kondisi kerapatan spin bawah, level Fermi ini terletak diatas pita valensi maksimum yang menandakan bahwa sifat ini menandakan bahwa konfigurasi cacat pada lapisan pertama memiliki sifat logam.



Gambar 4.12 Keadaan elektronik DOS untuk tiap orbital pada konfigurasi cacat Zn_{Cu} lapisan atomik pertama Sama seperti konfigurasi cacat V_{Cu1} , V_{Cu2} , V_{Sn1} dan V_{Sn2} , konfigurasi cacat Zn_{Cu1} dan Zn_{Cu2} memiliki sifat kemagnetan yang ditandai dengan DOS spin atas dan bawah yang tidak simetris, dengan momen magnetnya sebesar $0,72\mu_B$. Sifat magnet ini muncul akibat interaksi p-d antara orbital p milik atom S baik dari lapisan pertama dan ketiga, serta orbital d milik Cu pada lapisan kedua dan keempat. Dengan adanya cacat ini pada permukaan, jumlah *hole* yang berada di permukaan berubah dari dua menjadi satu. Keberadaan satu *hole* ini mengakomodasi terjadinya interaksi orbital p-d. Sedangkan untuk keberadaan cacat pada lapisan atomik keempat, permukaan tidak mengalami magnetisasi. Hal ini terjadi karena elektron yang diberikan oleh cacat terlokalisasi di sekitar cacat sehingga tidak ada interaksi antar orbital-orbital yang dimediasi oleh *hole* seperti pada kasus keberadaan cacat pada lapisan atomik kedua.

4.4 Kondisi Fabrikasi



Gambar 4.13 Energi formasi terhadap potensial kimia lingkungan dalam penentuan kondisi fabrikasi

Dari keseluruhan cacat yang telah disimulasikan, keseluruhan konfigurasi cacat yang berlangsung secara spontan dapat mengubah sifat dari sel surya CZTS ini, yaitu menjadi sifat logam. Oleh karena itu, dirancang suatu lingkungan fabrikasi yang dapat mencegah terbentuknya cacat ini. Lingkungan fabrikasi yang kaya akan Sn (Sn-rich) dapat mencegah terbentuknya konfigurasi cacat V_{Sn} , lingkungan fabrikasi yang kaya akan Cu (Cu-rich) dapat mencegah terbentuknya konfigurasi cacat V_{Cu} . Sedangkan untuk menghindari konfigurasi cacat substitusi Cu_{Zn} diperlukan kondisi fabrikasi yang miskin Cu (Cu-poor) dan kaya Zn (Zn-rich). Lalu, untuk menghindari konfigurasi cacat substitusi Zn_{Cu} diperlukan kondisi fabrikasi yang kaya Cu (Cu-rich) dan miskin Zn (Zn-poor). Penentuan kondisi fabrikasi ini dapat dilihat pada Gambar 4.12. Terjadi kontradiksi kondisi fabrikasi untuk menghindari pembentukan cacat substitusi Zn_{Cu} dan Cu_{Zn} . Hal ini sesuai dengan kondisi eksperimen saat ini, di mana potensial kimia lingkungan dari CZTS murni yang sangat kecil, sehingga jika terdapat kesalahan dalam pengukuran

kondisi fabrikasi maka dapat menciptakan cacat intrinsik lainnya ataupun terciptanya fasa sekunder pada sel surya.

Oleh karena itu, perlu dilakukan uji eksperimen langsung untuk menentukan daerah optimum untuk definisi kaya Cu – miskin Cu dan kaya Zn – miskin Zn, di sekitar rasio 0,8 untuk miskin Cu dan 1,2 untuk kaya Zn [6]. Kemudian untuk kondisi fabrikasi yang kaya Sn, dapat menghasilkan fasa sekunder berupa Cu_2ZnSnX_8 [7]. Hal ini sudah dapat ditangani atau dihilangkan dengan menggunakan senyawa kimia (*etchants*) berupa gas bromium, Br_2 , di dalam metanol dengan konsentrasi 0,02 M dan durasi selama 1 menit [6].

BAB V

PENUTUP

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil simulasi, kecenderungan cacat yang terbentuk secara spontan adalah struktur dengan cacat kekosongan situs Cu (V_{Cu}), kekosongan situs Sn (V_{Sn}), substitusi Cu_{Zn} dan substitusi Zn_{Cu} . 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_{Cu} dan Cu_{Zn} , selain itu untuk kondisi kaya Sn disarankan untuk mencegah terbentuknya konfigurasi cacat V_{Sn} .

5.2 Saran

Pada proses penyusunan laporan tugas akhir ini, penulis berharap dapat memberikan gambaran lebih untuk eksperimen. Akan tetapi penulis menyadari terdapat beberapa kekurangan dalam penyusunan laporan ini. Pertama, kalkulasi yang dilakukan masih menggunakan batasan struktur dengan konsentrasi cacat tinggi di mana kondisi seperti ini jarang ditemukan dalam eksperimen. Kedepannya, proses komputasi dapat dilakukan pada konsentrasi cacat yang lebih rendah sehingga dapat memberikan gambaran yang lebih akurat dalam eksperimen. Selain itu, proses komputasi ini dilakukan dengan fungsional korelasi pertukaran PBE yang memberikan hasil keadaan elektronik kurang baik untuk material semikonduktor Oleh karena itu, untuk memperoleh hasil kuantitatif yang lebih akurat, penggunaan fungsional korelasi pertukaran *hybrid* seperti HSE06 dapat menjadi pertimbangan untuk memperoleh hasil yang lebih akurat.

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] Edenhofer O, Madruga R, Sokona Y. Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation. 2012.
- [6] 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.
- [7] Altamura G, Vidal J. Impact of Minor Phases on the Performances of CZTSSe Thin-Film Solar Cells. Chem Mater. 2016;28(11):3540–63.
- [8] Romanyuk YE, Haass SG, Giraldo S, Placidi M, Tiwari D, Fermin DJ, et al. Doping and alloying of kesterites. J Phys Energy. 2019;1(4):044004.
- [9] 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>
- [10] Xu P, Chen S, Huang B, Xiang HJ, Gong XG, Wei SH. Stability and electronic structure of Cu₂ZnSnS₄ surfaces: First-principles study. Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys. 2013;88(4):1–8.
- [11] Kasap SO. Principles of Electronic Materials and Devices. 4th ed. McGraw-Hill Education; 2017.

- [12] Pal K, Singh P, Bhaduri A, Thapa KB. Current challenges and future prospects for a highly efficient (>20%) kesterite CZTS solar cell: A review. *Sol Energy Mater Sol Cells*. 2019;196(February):138–56.
- [13] Tumbul, Ahmet and Aslan, Ferhat and Göktaş, Abdullah and Mutlu I. All solution processed superstrate type Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin film solar cell: Effect of absorber layer thickness. *J Alloys Compd* [Internet]. 2019;781:280–8. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.012>
- [14] Donald R. Askeland, Pradeep P. Fulay WJW. *The Science and Engineering of Materials*, Sixth Edition. 6th ed. CL-Engineering; 2010. 114–119 p.
- [15] Kaxiras JDJE. *Quantum theory of materials*. Cambridge: Cambridge university press; 2019. 163–164 p.
- [16] Kohn H. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys Rev* [Internet]. 1964;136(3B):B864--B871. Available from: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [17] Kohn, W. and Sham LJ. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys Rev* [Internet]. 1965;140(4A):A1133–8. Available from: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [18] Hsu Y-J. Thermodynamics of Materials. In p. 1–9.
- [19] Hinuma Y, Pizzi G, Kumagai Y, Oba F, Tanaka I. Band structure diagram paths based on crystallography. *Comput Mater Sci* [Internet]. 2017;128:140–84. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.10.015>
- [20] A. Togo IT. Spglib: a software library for crystal symmetry search [Internet]. 2018. Available from: <https://arxiv.org/abs/1808.01650>

- [21] Hahn T. International Tables for Crystallography, Brief Teaching Edition of Volume A: Space Group Symmetry [Internet]. Springer; 2002. (International Tables for Crystallography (closed)). Available from: <https://books.google.co.id/books?id=sdToArEVhXIC>
- [22] Tasker PW. The stability of ionic crystal surfaces. *J Phys C Solid State Phys.* 1979;12(22):4977–84.
- [23] David Sholl JAS. Density Functional Theory: A Practical Introduction. 2009. 103 p.
- [24] Perdew JP, Chevary JA, Vosko SH, Jackson KA, Pederson MR, Singh DJ, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys Rev B.* 1992;48(11):4978.
- [25] Blöchl PE. Projector augmented-wave method. *Phys Rev B.* 1994;50(24):17953–79.
- [26] Mori-Sánchez P, Cohen AJ, Yang W. Localization and delocalization errors in density functional theory and implications for band-gap prediction. *Phys Rev Lett.* 2008;100(14):1–4.
- [27] 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>
- [28] Monkhorst, Hendrik J. and Pack JD. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B.* 2019;13(12):5188–5192.
- [29] Han D, Sun YY, Bang J, Zhang YY, Sun HB, Li X Bin, et al. Deep electron traps and origin of p-type conductivity in the earth-abundant solar-cell material Cu₂ZnSnS₄. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys.* 2013;87(15):1–5.

- [30] Xiao W, Wang JN, Zhao XS, Wang JW, Huang GJ, Cheng L, et al. Intrinsic defects and Na doping in Cu₂ZnSnS₄: A density-functional theory study. *Sol Energy* [Internet]. 2015;116:125–32. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2015.04.005>
- [31] Schorr S, Gurieva G, Guc M, Dimitrieva M, Pérez-Rodríguez A, Izquierdo-Roca V, et al. Point defects, compositional fluctuations, and secondary phases in non-stoichiometric kesterites. *J Phys Energy*. 2019;2(1):012002.
- [32] Giustino F. Materials Modelling using Density Functional Theory: Properties and Predictions. Vol. 53, *Journal of Chemical Information and Modeling*. OUP Oxford; 2014. 25 p.
- [33] Sogabe T, Ogura A, Hung CY, Evstropov V, Mintairov M, Shvarts M, et al. Experimental characterization and self-consistent modeling of luminescence coupling effect in III-V multijunction solar cells. *Appl Phys Lett*. 2013;103(26):10–5.
- [34] Shockley W, Queisser HJ. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *J Appl Phys*. 1961;32(3):510–9.

LAMPIRAN

A.1 INCAR VASP

A.1.1 INCAR untuk relaksasi

```
System=vcu1;

ISTART=0;
ICHARG=2;
ENCUT=500;
ISMEAR=0;
SIGMA=0.1;
PREC=Normal;
ALGO=Normal;

IBRION=2;
ISIF=2; !ion relaxed
EDIFF=1E-5;
EDIFFG=1E-4;
NSW=400;
NELM=100;
ISPIN=2; !spin-polarized
IDIPOL = 3;

LREAL=Auto;

LWAVE=.FALSE.;
LCHARG=.FALSE.;
```

A.1.2 INCAR untuk keadaan elektronik

```
System=vcu1_dos;

ISTART=0;
ICHARG=11;
ENCUT=500;
ISMEAR=0;
SIGMA=0.05;
PREC=Normal;
ALGO=Normal;
LORBIT=11;

IBRION=-1;
!ISIF=3; !lattice and ion relaxed
EDIFF=1E-5;
EDIFFG=1E-4;
!NSW=400;
NELM=100;
NEDOS = 601;
ISPIN=2; !spin-polarized

LREAL=Auto;

LWAVE=.TRUE.;
LCHARG=.TRUE.;

LDAU = .TRUE. ;
LDAUTYPE = 2;
LASPH = .TRUE.;

!      Zn    Cu    Sn     S    H.5
LDAUL = -1    2     2    -1    -1
LDAUU = 0.0   8.5   5.5   0.0   0.0
LDAUJ = 0.0   0.0   0.0   0.0   0.0
LDAUPRINT = 2
LMAXMIX = 4
```

A.2 KPOINTS VASP

A.2.1 KPOINTS untuk relaksasi

```
K-Points  
0  
Monkhorst Pack  
5 5 1  
0 0 0
```

A.2.2 KPOINTS untuk Density of States

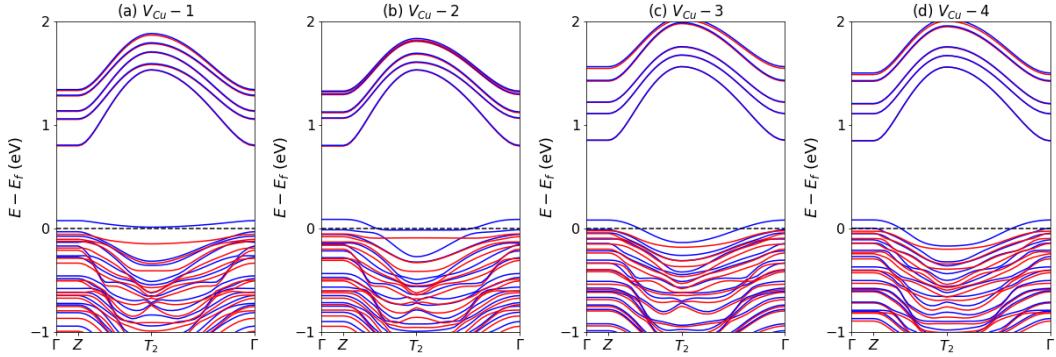
```
K-Points  
0  
Monkhorst Pack  
11 11 1  
0 0 0
```

A.2.3 KPOINTS untuk struktur pita

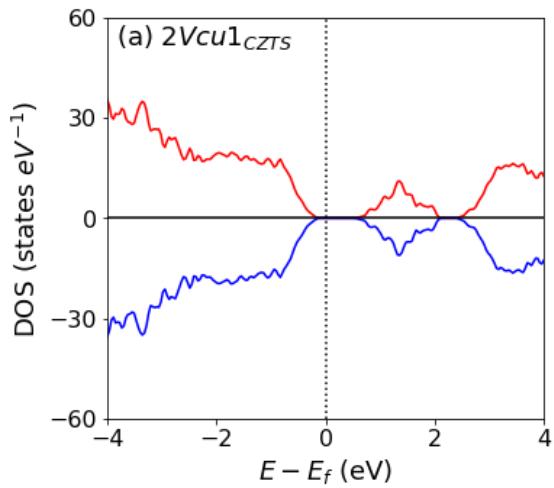
```
kpoints for bandstructure GAMMA-Z-T2-Gamma  
20  
line-mode  
reciprocal  
0.0000000 0.0000000 0.0000000 1 GAMMA  
0.0000000 0.0000000 0.5000000 1 Z  
  
0.0000000 0.0000000 0.5000000 1 Z  
0.0000000 -0.5000000 0.5000000 1 T_2  
  
0.0000000 -0.5000000 0.5000000 1 T_2  
0.0000000 0.0000000 0.0000000 1 GAMMA
```

A.3 Struktur Pita

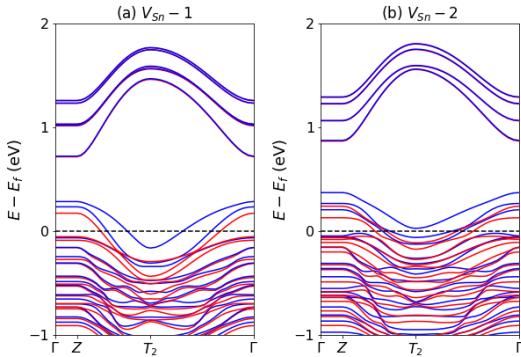
A.3.1 Struktur pita kekosongan situs Cu (V_{Cu})



A.3.2 Kerapatan Keadaan 2V_{Cu}



A.3.3 Struktur pita kekosongan situs Sn (V_{Sn})



A.3.4 Struktur pita substitusi CuZn

