

www.itk.ac.id

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Kristal

Kristal merupakan zat padat yang letak atom-atomnya tersusun secara berulang-ulang atau membentuk pola. Pola tersebut ditunjukkan melalui kisi (*lattice*) yang terdiri dari basis yang merupakan kumpulan atom-atom yang identik. Dalam ruang tiga dimensi, kisi dibentuk dari tiga nilai vektor translasi \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , dan \mathbf{a}_3 yang membentuk vektor kisi \mathbf{R} :

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z} \quad 2.1$$

dengan \mathbf{R} merupakan vektor kisi translasi pada ruang nyata dan n menunjukkan besaran skalar pada vektor. Kumpulan dari titik-titik pada kisi disebut kisi Bravais (*Bravais Lattice*) atau unit sel konvensional. Jumlah kisi Bravais terbagi berdasarkan sifat simetri titik dan simetri translasi yaitu 5 jenis pada ruang dua dimensi dan 14 dalam ruang tiga dimensi dapat dilihat pada Tabel 2.1. Besaran vektor \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , dan \mathbf{a}_3 disebut sebagai parameter kisi (Hofmann, 2015).

Tabel 2.1 Tipe kisi Bravais dalam tiga dimensi^{*)}

Sistem	Jumlah Sistem Kisi	Batasan Vektor Kisi dan Sudut Dalam Unit Sel Konvensional
Triklirik	1	$\mathbf{a}_1 \neq \mathbf{a}_2 \neq \mathbf{a}_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoklinik	2	$\mathbf{a}_1 \neq \mathbf{a}_2 \neq \mathbf{a}_3$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Orthorombik	4	$\mathbf{a}_1 \neq \mathbf{a}_2 \neq \mathbf{a}_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$\mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2 \neq \mathbf{a}_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Kubik	3	$\mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2 = \mathbf{a}_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	$\mathbf{a}_1 \neq \mathbf{a}_2 \neq \mathbf{a}_3$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Heksagonal	1	$\mathbf{a}_1 \neq \mathbf{a}_2 \neq \mathbf{a}_3$ $\alpha = \beta = 120^\circ$ $\gamma = 90^\circ$

^{*)} Kittel, 2005

Selain itu, istilah kisi primitif (*primitive cell*) digunakan ketika membentuk volume unit sel minimum dari panjang vektor terkecil (Kittel, 2005). Unit sel primitif hanya mengisi satu titik kisi/basis dan pemilihan dari vektor unit sel primitif tidak akan saling tumpang tindih dan juga meninggalkan kekosongan pada kisi Bravais (Hofmann, 2015). Pemilihan unit sel primitif dapat dilakukan melalui berbagai cara dengan syarat tidak ada ruang yang tumpang tindih atau tidak bertuan. Salah satu cara untuk memilih titik pusat unit sel primitif agar basis atom terletak di tengah unit sel disebut *Wigner-Seitz cell* seperti pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Konstruksi Wigner-Seitz cell pada bidang dua dimensi (Manini, 2014)

Kisi primitif dan Bravais merupakan kelompok dari kisi nyata (*direct lattice*) dan kelompok lainnya kisi resiprok (*reciprocal lattice*). Sesuai persamaan 2.1, kisi nyata dibangun dari vektor kisi \mathbf{R} , sedangkan kisi resiprok adalah \mathbf{G} yang memenuhi hubungan persamaan 2.2,

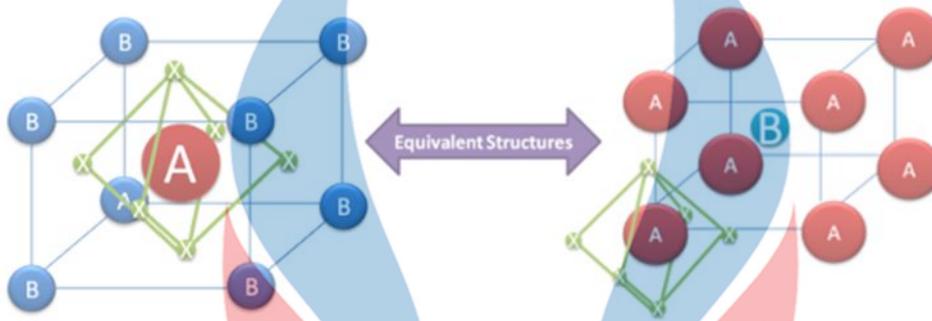
$$e^{i\mathbf{R}\cdot\mathbf{G}} = 1 \tag{2.2}$$

dengan

$$\mathbf{G} = l_1\mathbf{b}_1 + l_2\mathbf{b}_2 + l_3\mathbf{b}_3, \quad l_1, l_2, l_3 \in \mathbb{Z} \tag{2.3}$$

dengan vektor \mathbf{G} kisi resiprok merupakan seluruh vektor gelombang \mathbf{k} yang berkumpul dalam satu gelombang bidang dan periodik pada kisi Bravais (Manini, 2014). Besaran dari vektor gelombang \mathbf{k} bernilai $2\pi/\lambda$. *Wigner-Seitz cell* dapat dibentuk pada kisi di ruang resiprok dan menghasilkan *Brillioun Zone* pertama (Martin, 2004).

Contoh perovskite yang banyak digunakan pada sel surya yaitu *Methylammonium-lead-halide* ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, X=unsur halida) dan *all-inorganic cesium-lead-halide* (CsPbX_3) karena rendah biaya produksi dan sederhana untuk dimanufaktur (Manser, dkk, 2016). Perovskite pertama kali digunakan di sel surya sebagai sel *dye-sensitized* dengan material CsSnI_3 , yaitu berfungsi sebagai *absorber*.

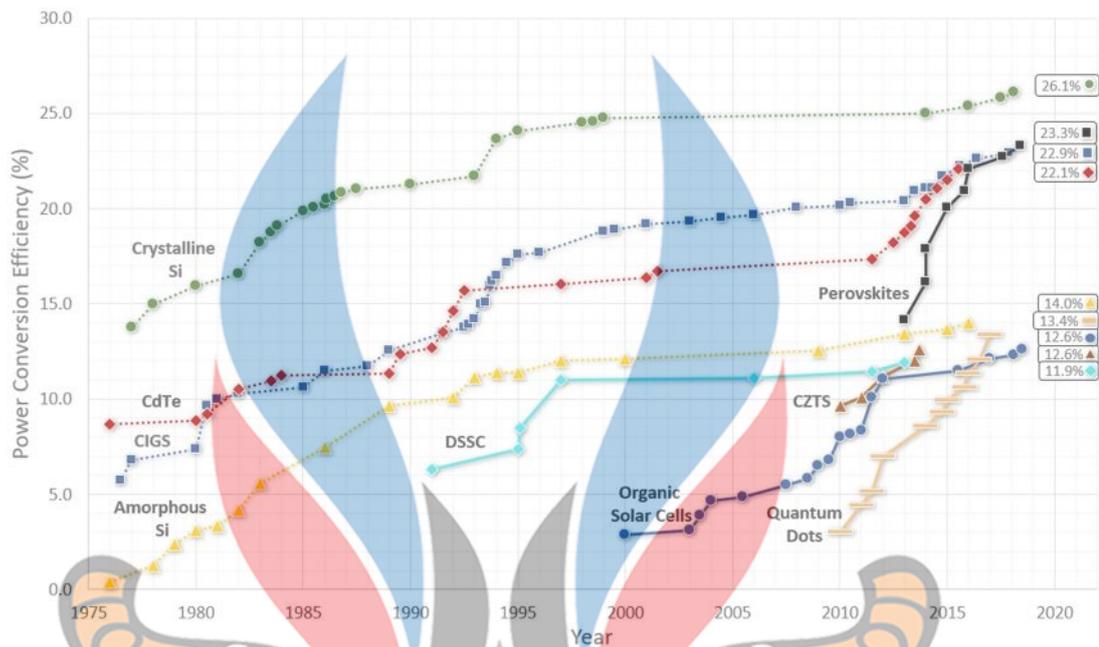


Gambar 2.3 Struktur kristal umum dari perovskite (ossila.com, 2018)

Pada Gambar 2.3, struktur kristal dari perovskite diklasifikasikan menjadi dua bentuk umum yang perbedaannya terletak pada atom yang menempati koordinat $[0,0,0]$. Bentuk pertama (kiri) atom B/atom logam yang berada di koordinat $[0,0,0]$ sedangkan bentuk kedua (kanan) ditempati oleh atom A/kation. Material perovskite menjadi lebih beragam jenisnya ketika penelitian terus berkembang dengan membongkar-pasang kombinasi atom pada strukturnya. Kombinasi atom yang dipilih sebagai penyusun perovskite menjadi krusial karena dapat menentukan sifat optik dan elektronik perovskite tersebut. Penggunaan atom yang berbeda juga akan menghasilkan struktur stabil yang berbeda lagi sehingga beberapa penelitian memfokuskan untuk mengoptimasi struktur kristal yang paling stabil untuk perovskite dengan atom tertentu.

Berdasarkan data yang diambil dari grafik NREL *solar cell efficiency* Gambar 2.4, dibandingkan sel surya jenis lainnya, material dengan struktur perovskite memiliki perkembangan yang sangat pesat dalam penelitiannya. Dalam 5 tahun, efisiensi tertinggi yang dihasilkan mencapai lebih 20% dan dapat melampaui efisiensi dari Cadmium Telluride (CdTe) yang telah dikembangkan sekitar 40 tahun. Satu hal yang menjadi tantangan utama perovskite menjadi sel surya yaitu ketidakstabilannya yang meliputi pengaruh termal, kondisi lingkungan

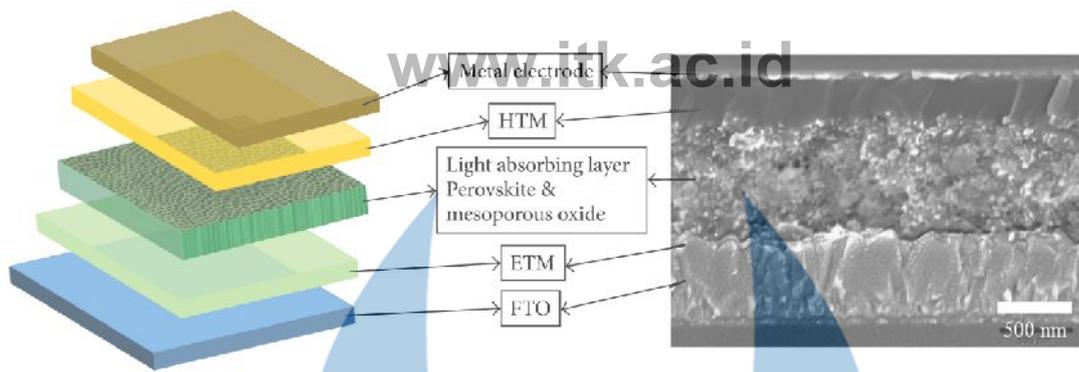
seperti kelembapan dan oksigen, serta kerentanan dari sifat mekanik (Juarez et al, 2016).



Gambar 2.4 Efisiensi dari jenis-jenis material *photovoltaic*. (NREL's, 2018)

2.1.2 Sel Surya Perovskite

Perovskite dikembangkan pertama kali sebagai material yang dapat menyerap cahaya matahari oleh Kojima pada tahun 2009. Perovskite dapat diterapkan dalam *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC) dengan suatu larutan elektrolit sebagai penambah sensitivitas dan berhasil meraih efisiensi sebesar 3,8%. Hingga saat ini efisiensi maksimum yang terkonfirmasi dari sel surya diperoleh sekitar 23,3%. Struktur perovskite sel surya mengalami perkembangan, dari perovskite berbentuk suatu larutan hingga sekarang berbentuk *solid-state*. Material perovskite diletakkan di antara lapisan transfer elektron/*electron transfer material* (ETM) dan lapisan tranfer lubang/*hole transfer material* (HTM) yang biasanya berupa material TiO_2 . Struktur lapisan sel surya perovskite dapat dilihat pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5 Struktur sel surya perovskite (Zhou, 2018)

Prinsip kerja dari sel surya perovskite yaitu diawali dengan menangkap paparan energi dari cahaya matahari oleh perovskite. Energi tersebut digunakan untuk membentuk eksiton atau pasangan elektron-lubang. Karena adanya perbedaan energi ikat, eksiton dapat juga berupa elektron bebas dan lubang bebas untuk menghasilkan arus elektrik atau dapat menjadi pasangan elektron-lubang juga. Karena perovskite memiliki sifat mobilitas pembawaan muatan yang tinggi, maka jarak difusi muatan dan waktu tempuh muatan menjadi lebih panjang. Jarak difusi dan waktu tempuh ini merupakan keunggulan dari performa perovskite. Elektron bebas akan dikirim menuju lapisan ETM dan dikumpulkan pada lapisan *Fluorine Doped Tin Oxide* (FTO) sedangkan lubang menuju ke lapisan HTM kemudian berkumpul pada elektroda logam. FTO dan elektroda logam dikoneksikan dan menghasilkan *photocurrent* (Zhou, 2018).

2.1.3 Shockley-Queisser Limit

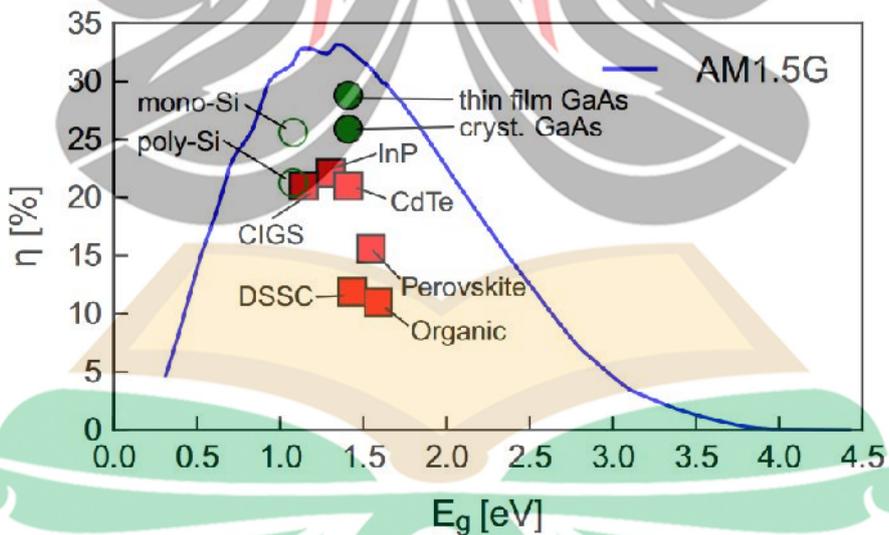
Efisiensi konversi energi dari cahaya untuk beberapa spektrum pada sel surya dengan jenis *single junction* dapat dilihat dari Shockley-Queisser *limit*. Energi yang berasal dari beberapa gelombang cahaya akan diabsorpsi sebagai arus listrik yang dapat diilustrasikan sebagai pembentukan pasangan elektron-hole. Pasangan elektron-hole ini membentuk suatu rapat arus dengan besar rapat arus juga dipengaruhi oleh nilai sela energi material sel surya tersebut (Ruhle, 2016). Pengaruh sela energi untuk rentang 1 – 2 eV terhadap nilai efisiensi maksimum dapat dilihat pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2 Nilai sela energi terhadap efisiensi untuk sel surya *single junction* pada temperatur 25°C oleh radiasi spectral AM 1.5G^{*)}

Sela Energi (eV)	Efisiensi maksimum (%)
1	30.82
1.1	32.23
1.2	32.74
1.3	32.57
1.4	32.91
1.5	31.64
1.6	30.14
1.7	28.64
1.8	26.86
1.9	24.75
2	22.62

^{*)}Ruhle, 2016

Perhitungan nilai efisiensi dari Tabel 2.2 diasumsikan jika radiasi datang pada sisi muka dan belakang dari sel surya dengan temperatur 25°C atau 273 K. Kurva efisiensi akibat nilai sela energi untuk beberapa jenis material dapat dilihat pada Gambar 2.6.



Gambar 2.6 Kurva efisiensi maksimum Shockley-Quiesser *Limit* berdasarkan nilai sela energi pada beberapa material (Rühle, 2016)

2.2 Struktur Pita Energi

Elektron dalam kristal tersusun dalam pola pita energi (*band energy*). Pita energi tersebut terpisah oleh suatu daerah dengan energi yang tidak akan ditempati oleh elektron yang disebut sela energi (*energy gaps/band gaps*). Sela energi merupakan hasil interaksi dari elektron pada pita konduksi dengan inti ion pada kristal (Kittel, 2005).

Pita energi pada suatu padatan secara teoritis menggunakan beberapa pendekatan metode numerik seperti metode ortogonalitas *plane-wave*, metode *pseudopotential*, dan metode $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$. Setiap semikonduktor memiliki rentang energi terlarang dengan tidak ada keadaan/*states* yang tersedia. Pita energi yang diperbolehkan yaitu di atas atau di bawah dari sela energi. Pita daerah atas disebut pita konduksi dan pita daerah bawah adalah pita valensi. Sela energi terbagi menjadi dua, yaitu *direct bandgap* yang merupakan sela energi terkecil yang dibentuk dari pita konduksi minimum dan pita valensi maksimum pada momentum yang sama. Kemudian, ada *indirect bandgap* merupakan jalur sela energi dari pita konduksi dan pita valensi dengan melibatkan perubahan momentum dari elektron (Sze, 2007).

2.2.1 Potensial pada Kristal

Berdasarkan pendekatan Bohn-Oppenheimer yang mana potensial ion berpartisipasi dalam potensial total kristal. Ketika ion bergeser terhadap posisi awalnya, maka elektron akan mengubah keadaan dasarnya (*ground state*). Sebaliknya, ketika ion bergeser kembali ke posisi awalnya, maka dengan cepat elektron akan memodifikasi kembali keadaan dasarnya menjadi sebelumnya sehingga potensial ion berkontribusi terhadap potensial kristal selain potensial dari elektron, yaitu :

$$U(\mathbf{r}) = U_{it}(\mathbf{r}) + U_e(\mathbf{r}) \quad 2.4$$

Untuk menyederhanakan perhitungan yang melibatkan seluruh elektron di dalam kristal, maka diambil satu elektron yang bergerak dalam potensial $U(\mathbf{r})$ yang mewakili seluruh elektron dan ion dalam kristal sehingga persamaan Schrödinger untuk satu elektron, yaitu :

www.itk.ac.id

$$-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} \psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad 2.5$$

Karena struktur kristal bersifat periodik, maka potensial $U(\mathbf{r})$ memenuhi kondisi :

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r}) \quad 2.6$$

dengan \mathbf{R} merupakan vektor dari kisi Bravais (Hofmann, 2015).

2.2.2 Teorema Bloch

Struktur kristal yang bersifat periodik tidak dapat ditunjukkan oleh fungsi gelombang. Teorema Bloch menyelesaikan permasalahan tersebut dengan mencari *eigenstate* dari persamaan Schrödinger (2.5) dengan potensial periodik untuk seluruh vektor kisi Bravais \mathbf{R} (Solyom, 2007):

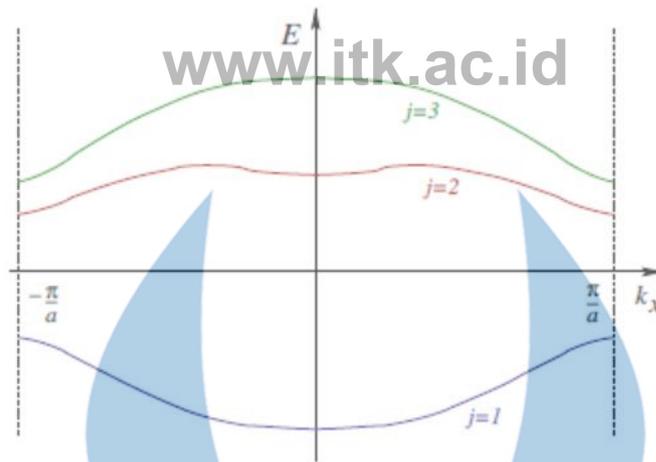
$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad 2.7$$

dengan $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ merupakan periodisitas kisi. Energi elektron dalam potensial periodik diperoleh dengan mensubstitusikan persamaan (2.7) ke dalam persamaan (2.5), yaitu:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla + i\mathbf{k})^2 + U(\mathbf{r}) \right] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad 2.8$$

sehingga dapat diperoleh keadaan stasioner tiap elektron di dalam kristal yang dihasilkan dari nilai vektor gelombangnya \mathbf{k} . Nilai tiap \mathbf{k} yang ditemukan di *Brillouin Zone* (*Wigner-Seitz cell* pada kisi resiprok) memiliki nilai energi eigen $\epsilon_{\mathbf{k}}$ dan fungsi eigen $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ sebagai periodisitas kisi.

Hubungan antara energi eigen terhadap fungsi eigen dibentuk menjadi sebuah fungsi kontinu yang disebut pita energi. Rentang dua pita di titik \mathbf{k} yang sama bisa menjadi tumpang tindih atau tidak seperti pada Gambar 2.7. Hasil dari teorema Bloch adalah spektrum energi elektronik yang melibatkan rentang energi yang diperbolehkan untuk elektron, atau bahkan ada yang terpisah oleh energi terlarang (*band gap*) (Manini, 2014).



Gambar 2.7 Energi elektronik yang terdiskrit tiap pita ke- j di titik k yang sama membentuk fungsi kontinu yang disebut pita energi (Manini, 2014).

2.2.3 Rapat Keadaan

Rapat keadaan atau *Density of States* (DOS) merupakan jumlah keadaan yang tersedia untuk elektron setiap satuan volume dan memiliki energi di bawah energi eigen $\epsilon_{\mathbf{k}}$. Nilai DOS bernilai nol pada daerah energi terlarang. DOS dirumuskan melalui persamaan berikut (Quinn, 2018) :

$$g(\epsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} \quad 2.9$$

2.3 Teori Fungsional Kerapatan

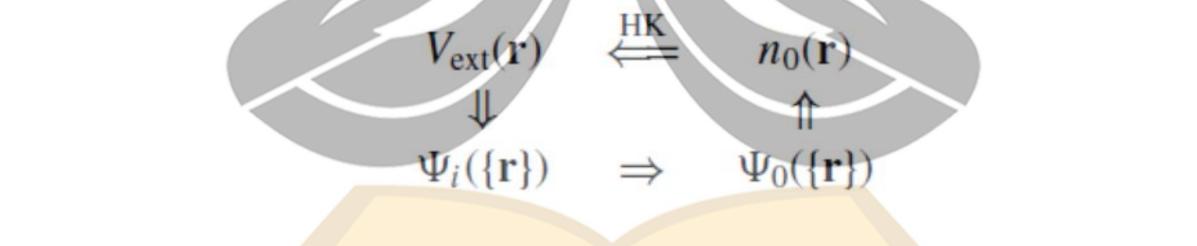
Density Functional Theory (DFT) atau Teori Fungsional Kerapatan merupakan metode dalam menampilkan sistem dengan banyak partikel yang berinteraksi sebagai sebuah fungsional kerapatan pada keadaan dasar (*ground state*) $n_0(\mathbf{r})$, yang pada prinsipnya menghasilkan seluruh informasi fungsi gelombang banyak partikel untuk keadaan dasar dan seluruh keadaan tereksitasi dengan bantuan persamaan Schrödinger. DFT terbukti dapat menyelesaikan persamaan Schrödinger untuk banyak partikel dengan menggunakan satu fungsi kerapatan sehingga dapat digunakan untuk mendeskripsikan elektron-elektron dalam material (Martin, 2004).

2.3.1 Teorema Hohenberg-Kohn

Hohenberg dan Kohn mengeluarkan dua teorema yang menjelaskan tentang DFT. Teorema ini menerapkan untuk sembarang sistem partikel yang berinteraksi dalam suatu potensial eksternal $V_e(\mathbf{r})$.

Teorema pertama menjelaskan bahwa “untuk sembarang sistem partikel yang saling berinteraksi dalam suatu potensial eksternal $V_e(\mathbf{r})$, potensial $V_e(\mathbf{r})$ ditentukan secara unik oleh rapat partikel pada keadaan dasar $n_0(\mathbf{r})$ ”. Hal itu mengakibatkan tidak mungkin ada dua atau lebih $V_e(\mathbf{r})$ memiliki $n_0(\mathbf{r})$ yang sama. Untuk elektron dalam zat padat, potensial eksternal, yaitu energi Coulomb akibat interaksi muatan inti dan rapat elektron, dapat menentukan posisi inti (Martin, 2004).

Teorema kedua menyatakan bahwa “fungsional umum untuk energi $E[n(\mathbf{r})]$ terhadap $n(\mathbf{r})$ dapat ditentukan berlaku untuk sembarang potensial eksternal $V_e(\mathbf{r})$. Untuk sembarang potensial eksternal $V_e(\mathbf{r})$, energi keadaan dasar dari sistem adalah nilai minimum dari fungsional tersebut dan rapat partikel $n(\mathbf{r})$ yang meminimalisasi fungsional adalah rapat partikel keadaan dasar $n_0(\mathbf{r})$ ”. Kedua teorema ini digambarkan melalui skema pada Gambar 2. 8 di bawah ini.



Gambar 2. 8 Skema teorema Hohenberg-Kohn (Martin, 2004)

Tetapi, teorema Hohenberg-Kohn tidak memberikan bentuk pasti dari total energi fungsional $E(\mathbf{r})$. Di antara komponen yang berbeda dari energi total, bentuk fungsional kerapatan yang tepat dari dua komponen yaitu kinetik dan *exchange-correlation* tetap tidak diketahui (Islam dan Kaya, 2018).

2.3.2 Persamaan Kohn-Sham

Bentuk fungsional eksak dari kinetik untuk sistem partikel banyak yang saling berinteraksi tidak diketahui. Jika menggunakan sistem partikel tak berinteraksi untuk menghitung fungsional tersebut, maka perlu harga rapat partikel dimasukkan ke dalam fungsional *exchange-correlation* $E_X [n(\mathbf{r})]$ (Patterson dan Bailey, 2007). Pendekatan ini disebut *Ansatz* Kohn-Sham, yaitu asumsi secara matematis bahwa rapat partikel pada keadaan dasar dari sistem yang berinteraksi adalah sama dengan sistem tidak berinteraksi yang dihubungkan oleh rapat partikel keadaan dasar $n_0(\mathbf{r})$ yang ditunjukkan pada Gambar 2.9 di bawah ini.



Gambar 2.9 Skema *ansatz* Kohn-Sham. Notasi HK_0 menunjukkan teorema H-K yang diterapkan pada sistem partikel tak berinteraksi (Martin, 2004)

Melalui pendekatan Kohn-Sham, fungsional energi keadaan dasar dituliskan kembali menjadi :

$$E(\{\psi_i\}) = 2 \sum_i \int \psi_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i \right] d^3\mathbf{r} + \int V_{i_l}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_X [n(\mathbf{r})] + E_{i_l}(\{\mathbf{R}_i\}) \quad 2.10$$

dengan

$$V_{i_l}(\mathbf{r}) = -\sum_I \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}|} \quad 2.11$$

sehingga energi total sistem banyak partikel yang saling berinteraksi dapat dihitung karena adanya perhitungan energi satu elektron dengan potensial $E_X [n(\mathbf{r})]$ yang diharapkan dapat mewakili seluruh sifat sistem banyak elektron yang saling berinteraksi. Bentuk fungsional $E_X [n(\mathbf{r})]$ menentukan keakuratan perhitungan energi total kristal. Persamaan partikel tunggal Kohn-Sham untuk mendapatkan persamaan partikel 2.10 adalah

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V^{ef}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad 2.12$$

dengan potensial efektif diberikan oleh:

$$V^e(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) = V_{i,n}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_X[n(\mathbf{r})] \quad 2.13$$

yaitu terdiri dari potensial ion, $V_{i,n}(\mathbf{r})$, potensial elektron pada suku terakhir adalah potensial *exchange-correlation* yang secara pasti fungsionalnya tidak diketahui, yaitu:

$$V_X[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_X[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad 2.14$$

$E_X[n(\mathbf{r})]$ memuat energi *exchange* dan energi *correlation* yang termasuk dalam kategori mekanika kuantum. Energi *correlation* bersifat non-lokal yaitu merupakan interaksi Coulomb elektron-elektron berdaya jangkau jauh dan efek elektron yang terus mengkorelasikan gerakannya terhadap gerakan elektron lain (Kaxiras, 2013). Nilai $E_X[n(\mathbf{r})]$ masih belum pasti sehingga perlu dilakukan pendekatan-pendekatan secara numerik.

2.3.3 Generalized-Gradient Approximation (GGA)

Bentuk fungsional $E_X[n(\mathbf{r})]$ dapat diperkirakan melalui jumlahan energi *exchange-correlation* per elektron dalam gas homogen $\varepsilon_X[n(\mathbf{r})]$ yang disebut *Local Density Approximation* (LDA). LDA berasal dari pemahaman bahwa efek dari *exchange-correlation* terlokalisasi (Martin, 2004). Kelemahan LDA yaitu mengasumsikan bahwa *electron density* homogen di seluruh tempat sehingga menghasilkan energi yang *error* dan tidak mewakili seluruh elektron di material, meskipun dapat memberikan struktur geometri yang baik. Kemudian, LDA dikembangkan menjadi *Generalized-Gradient Approximation* (GGA) dengan mengambil data gradien dari seluruh kerapatan elektron di seluruh tempat. Fungsional GGA dibangun dengan menambahkan perbaikan pada fungsional LDA, yaitu:

$$\varepsilon_X^G[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r f(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}) \quad 2.15$$

$$\epsilon_X^L [n_\uparrow, n_\downarrow] = \int d^3r n \epsilon_X^u (n_\uparrow, n_\downarrow) \quad 2.16$$

dengan kuantitas dari spin diasumsikan pada posisi yang sama. GGA memperbaiki hasil perhitungan menggunakan LDA dengan mengembankan energi total, energi atomisasi, energi *barrier* dan perbedaan energi secara struktur sehingga dampaknya dapat mengoreksi prediksi perhitungan dari LDA (Perdew dan Burke, 1996).

2.3.4 Self Consistent Field (SCF)

Persamaan partikel tunggal Kohn-Sham memerlukan nilai potensial efektif yang bergantung pada rapat elektronik. Rapat elektronik $n(\mathbf{r})$ ditentukan dari jumlahan keadaan terisi orbital Kohn-Sham, yaitu:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^o |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad 2.17$$

karena rapat elektronik bergantung pada seluruh orbital terisi, maka persamaan partikel tunggal Kohn-Sham hanya dapat diselesaikan melalui iterasi hingga dicapai kondisi *self-consistent* atau konvergensi dipenuhi:

$$|E^{(i)} - E^{(i-1)}| < \eta_E \quad 2.18$$

dengan $E^{(i)}$ adalah energi total dan rapatan pada perhitungan ke- i , η_E adalah toleransi yang ditentukan. Jika perhitungan tidak memenuhi syarat konvergensi, maka output dari perhitungan ke- i menjadi *input* rapat muatan ke- $(i+1)$ untuk perhitungan selanjutnya (Nogueira, dkk., 2006).

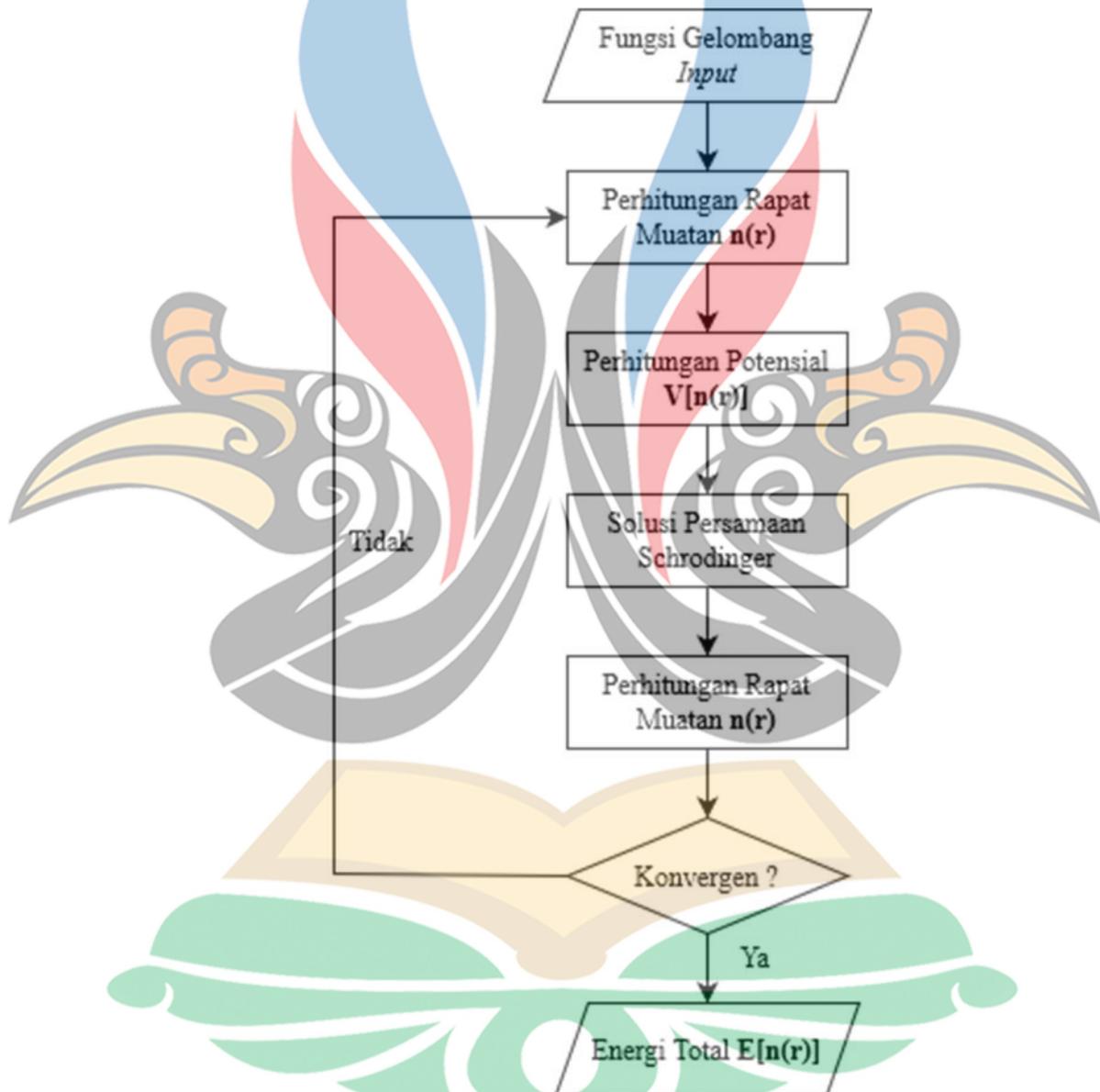
Alur pengulangan perhitungan *self consistent* dengan kerapatan awal dapat dihitung dari jumlahan kepadatan atomik:

$$n_o(\mathbf{r}) = \sum_\alpha n_\alpha (\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) \quad 2.19$$

dengan \mathbf{R} dan n_α adalah posisi inti dan kerapatan atomik dari inti .

Perhitungan SCF dimulai dengan memprediksi dari rapat muatan elektron dari persamaan Schrodinger untuk satu partikel untuk memperoleh fungsi gelombang elektronnya. Kemudian, nilai potensial dikonstruksi tiap fungsi gelombang dari inti dan seluruh elektron, lalu persamaan Schrodinger dicari

solusinya kembali. Solusi persamaan Schrodinger tersebut digunakan untuk memperoleh fungsi rapat muatan baru. Ketika rapat muatan yang dihasilkan mendekati nilai rapat keadaan yang digunakan sebagai masukan, maka terjadilah kondisi konvergen yang dilanjutkan untuk menghitung nilai energi totalnya. Sebaliknya, jika belum terjadi keadaan konvergen, maka nilai rapat keadaan yang baru kembali dihitung nilai potensialnya (Ackland, 2011). Algoritma perhitungan SCF dapat dilihat pada Gambar 2.10.



Gambar 2.10 Algoritma perhitungan *Self Consistent Field* (SCF) (Ackland, 2011)

2.3.5 Plane-wave Basis Set

Perhitungan tingkat energi dalam potensial periodik dapat dilakukan dengan mengekspansi fungsi gelombang $\psi_{\mathbf{k}}$ dalam fungsi yang orthogonal yaitu:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_j c_j(\mathbf{k}) \phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad 2.20$$

dengan fungsi $\phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ adalah fungsi *plane-wave*, yaitu:

$$\phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_j)\mathbf{r}} \quad 2.21$$

dengan Ω adalah volume unit sel. Jika fungsi *plane-wave* yang dimasukkan dalam persamaan 2.20 tidak lengkap, maka pendekatan variasional tidak menghasilkan fungsi eigen (persamaan 2.12) yang pasti. Penaksiran dilakukan dengan memilih koefisien sehingga energi keadaan menjadi minimum. Akurasi ditentukan oleh jumlah *plane-wave* yang digunakan dalam ekspansi (Sólyom, 2007). Persamaan 2.21 kemudian disubstitusikan ke persamaan 2.20 menjadi bentuk:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_j c_j(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_j)\mathbf{r}} \quad 2.22$$

Jumlahan tak hingga vektor \mathbf{G} pada persamaan ekspansi *plane-wave* (persamaan 2.22) harus menuju ke satu hasil karena potensial Kohn-Sham konvergen dalam iterasi. Oleh sebab itu hanya vektor \mathbf{G} dengan energi kinetik yang lebih kecil dengan energi *cut-off* maksimum yang digunakan pada basis yaitu:

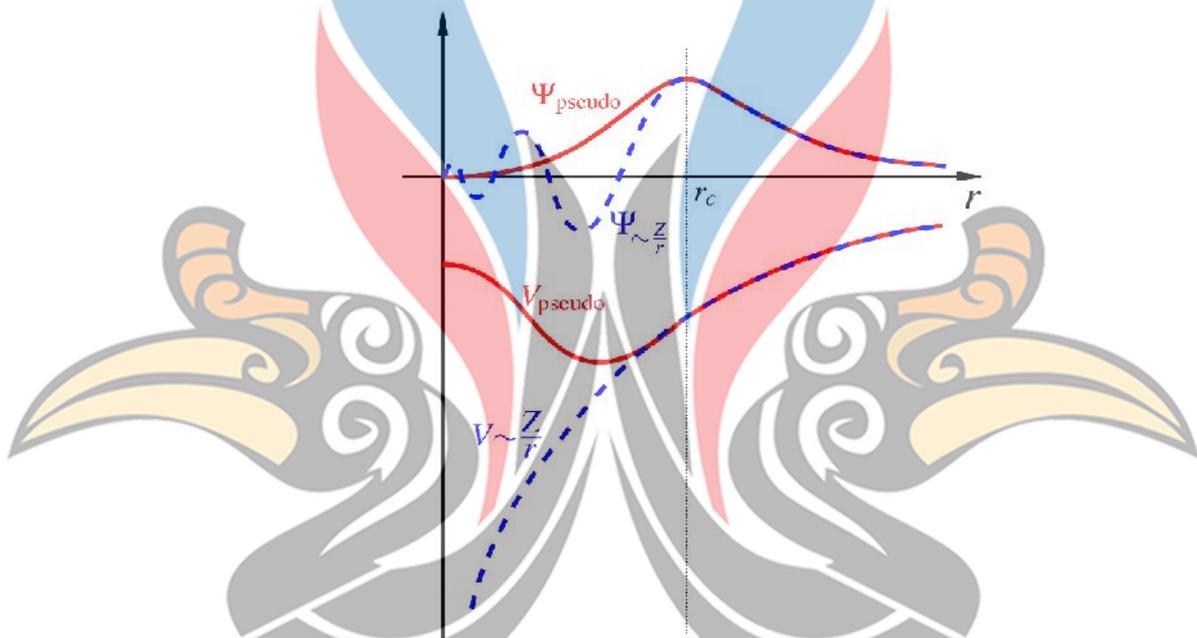
$$\frac{1}{2} |\mathbf{G}|^2 \leq E_c \quad 2.23$$

dengan pemilihan *plane-wave* sebagai basis, ketelitian dalam perhitungan menggunakan DFT diatur oleh parameter energi *cut-off* (Hutter, 2002).

2.3.6 Potensial Semu (*Pseudopotential*)

Ekspansi persamaan 2.20 tidak begitu tepat untuk fungsi gelombang elektronik karena melibatkan banyak perbedaan *plane-wave* dan tidak mendeskripsikan secara baik keadaan di pita valensi dan pita konduksi di ruang nyata karena di bagian inti memiliki amplitudo yang besar. Bagian orbital inti

sangat terikat kuat dengan elektron yang berada di sekitarnya kecuali elektron yang berada di kulit terluar atau sering disebut konfigurasi *closed shell* sehingga hanya elektron yang menempati keadaan kulit terluar yang bertanggung jawab untuk energi ikat dalam membentuk padatan (Quinn dan Yi, 2019). Oleh karena itu, hampiran potensial semu (*pseudopotential*) memungkinkan fungsi gelombang elektronik diekspansi menggunakan jumlah basis set yang lebih sedikit. Melalui pendekatan potensial semu, potensial elektron inti diganti dengan potensial yang lebih lemah yaitu potensial semu (Payne dkk., 1992).



Gambar 2. 11 Perbandingan fungsi gelombang pada potensial coulomb inti (garis biru) dengan potensial semu (garis merah) (disketsa oleh Quester,2016).

Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2. 11, fungsi gelombang menjadi lebih halus ketika menggunakan potensial semu pada bagian inti karena melibatkan jumlah basis set *plane-wave* yang lebih sedikit. Tetapi di daerah luar inti $r > r_c$ (r_c adalah radius *cutoff*), fungsi gelombang dan potensial tidak berubah (Kaxiras, 2003).

2.4 Penelitian Terdahulu

Berikut pada Tabel 2.3 merupakan rangkuman hasil penelitian terdahulu yang memiliki keterkaitan dengan penelitian yang telah dilakukan.

Tabel 2.3 Penelitian terdahulu

No	Nama dan Tahun Publikasi	Hasil
1	Vadapoo dkk, 2010	Metode : Studi struktur pita elektronik antimony selenida menggunakan DFT-GGA dengan perhitungan GW. Hasil : Hasil perhitungan <i>bandgap</i> sebesar 1.21 eV (lebih tinggi 0.1 eV) dibandingkan energi <i>direct transition</i> 1.22 eV.
2	Umari dkk, 2014	Metode : Perhitungan dengan GW dengan efek relativistik <i>spin-orbit coupling</i> . Hasil : Efek relativistik meningkatkan <i>bandgap</i> untuk $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$, energi pita valensi turun (~0.7 eV) akibat pita konduksi turun (~0.2 eV)
3	Afsari dkk, 2016	Metode : Studi kestabilan struktur dan properti optik dan elektronik CsPbI_3 menggunakan DFT dengan pendekatan potensial LDA, GGA, dan dipasangkan dengan modifikasi potensial Becke-Johnson (mbj-GGA). Hasil : Besar <i>direct bandgap</i> senilai 1.56 eV (GGA) dan 1.879 eV (mbj-GGA).
4	Liu dkk, 2019	Metode : Analisis sifat elektronik dan optik ortorhombik perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ menggunakan <i>Density Functional Theory</i> (DFT). Hasil : $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ memiliki sifat absorbs yang baik pada cahaya tampak dibandingkan $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.