

TUGAS AKHIR - SF234801

**PENGARUH DOPING Pb PADA STRUKTUR PITA DAN
KONDUKTIVITAS PEROVSKIT $\text{MA}\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ ($x = 0$;
0,5) : STUDI SIMULASI DENGAN DFT**

DEWANTI NUR ROMADONA

NRP 5001201116

Dosen Pembimbing

Malik Anjelh Baqiya, M.Si., Ph.D.

NIP 198210202008121003

Prof. Dr. Darminto, M.Sc.

NIP 196003031987011002

Program Studi Sarjana

Departemen Fisika

Fakultas Sains dan Analitika Data

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Surabaya

Tahun 2026



TUGAS AKHIR - SF234801

**PENGARUH DOPING Pb PADA STRUKTUR PITA DAN
KONDUKTIVITAS PEROVSKIT $\text{MA}\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ ($x = 0$;
0,5) : STUDI SIMULASI DENGAN DFT**

DEWANTI NUR ROMADONA

NRP 5001201116

Dosen Pembimbing

Malik Anjelh Baqiya, M.Si., Ph.D.

NIP 198210202008121003

Prof. Dr. Darminto, M.Sc.

NIP 196003031987011002

Program Studi Sarjana

Departemen Fisika

Fakultas Sains dan Analitika Data

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Surabaya

Tahun 2026



FINAL PROJECT - SF234801

**THE EFFECT of Pb DOPING ON THE BAND STRUCTURE
AND CONDUCTIVITY OF $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ ($x = 0; 0.5$): A
DENSITY FUNCTIONAL THEORY (DFT) SIMULATION
STUDY**

DEWANTI NUR ROMADONA

NRP 5001201116

Advisor

Malik Anjelh Baqiya, M.Si., Ph.D.

NIP 198210202008121003

Prof. Dr. Darminto, M.Sc.

NIP 196003031987011002

Department of Physics

Faculty of Science and Data Analytics

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Surabaya

Year 2026

LEMBAR PENGESAHAN

PENGARUH DOPING Pb PADA STRUKTUR PITA DAN KONDUKTIVITAS PEROVSKIT $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ ($x = 0; 0,5$): STUDI SIMULASI DENGAN DFT

TUGAS AKHIR

Diajukan untuk memenuhi salah satu syarat
memperoleh gelar Sarjana Sains (S. Si)
pada Program Studi S-1 Fisika
Departemen Fisika
Fakultas Sains dan Analitika Data
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:

DEWANTI NUR ROMADONA

5001201116

Disetujui oleh :

Malik Anjelh Baqiya, M.Si., Ph.D.
NIP. 198210202008121003

Prof. Dr. Darminto, M.Sc.
NIP. 196003031987011002

Dr. Muhammad Taufiqi, M.Si
NIP. 1992202451008

Dr. Sri Yani Purwaningsih, M.Si.
NIP. 1975100081999032001

Pembimbing

Ko-Pembimbing

Penguji 1

Penguji 2



APPROVAL SHEET

**THE EFFECT OF Pb DOPING ON THE BAND
STRUCTURE AND CONDUCTIVITY OF $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ ($x = 0; 0,5$) PEROVSKITE : A DENSITY
FUNCTIONAL THEORY (DFT) SIMULATION
STUDY**

UNDERGRADUATE THESIS

Submitted in partial fulfillment of the requirements
for the degree of Bachelor of Science (B.Sc.)
in the Undergraduate Program of Physics
Department of Physics
Faculty of Science and Data Analytics
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

By : **DEWANTI NUR ROMADONA**

NRP : 5001201116

Approved by :

Malik Anjelh Baqiya, M.Si., Ph.D.
NIP. 198210202008121003

Advisor



Prof. Dr. Darminto, M.Sc.
NIP. 196003031987011002

Co-Advisor



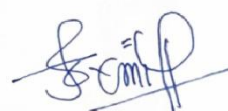
Dr. Muhammad Taufiqi, M.Si
NIP. 1992202451008

Examiner 1



Dr. Sri Yani Purwaningsih, M.Si.
NIP. 1975100081999032001

Examiner 2



Surabaya, Juli 2026

PERNYATAAN ORISINALITAS

Yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama mahasiswa / NRP : Dewanti Nur Romadona
Program studi : Fisika
Dosen Pembimbing / NIP : Malik Anjelh Baqiya, M.Si., Ph.D.
198210202008121003
Prof. Dr. Darminto, M.Sc.
196003031987011002

dengan ini menyatakan bahwa Tugas Akhir dengan judul “Pengaruh Doping Pb Pada Struktur Pita dan Konduktivitas Perovskit $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ ($x = 0; 0,5$): Studi Simulasi Dengan DFT” adalah hasil karya sendiri, bersifat orisinal, dan ditulis dengan mengikuti kaidah penulisan ilmiah.

Bilamana di kemudian hari ditemukan ketidaksesuaian dengan pernyataan ini, maka saya bersedia menerima sanksi sesuai dengan ketentuan yang berlaku di Institut Teknologi Sepuluh Nopember.

Surabaya, 28 Juli 2026

Mengetahui,
Dosen Pembimbing 1



Malik Anjelh Baqiya, M.Si., Ph.D.
NIP 198210202008121003

Mengetahui,
Dosen Pembimbing 2



Prof. Dr. Darminto, M.Sc.
NIP 196003031987011002

Mahasiswa



Dewanti Nur Romadona
5001201116

STATEMENT OF ORIGINALITY

The undersigned below :

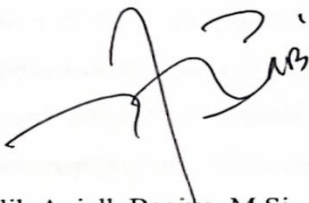
Student Name / NRP : Dewanti Nur Romadona
Study Program : Physics
Advisor / NIP : Malik Anjelh Baqiya, M.Si., Ph.D.
198210202008121003
Prof. Dr. Darminto, M.Sc.
196003031987011002

Hereby declare that the Undergraduate Thesis entitled "The Effect of Pb Doping on the Band Structure and Conductivity of $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ ($x = 0; 0.5$) Perovskite: A Density Functional Theory (DFT) Simulation Study" is my own original work and has been written in accordance with the principles of scientific writing.

Should this declaration be found to be inconsistent with the facts at any time in the future, I am willing to accept any sanctions imposed in accordance with the applicable regulations of Institut Teknologi Sepuluh Nopember.

Surabaya, 28 July 2026

Acknowledged by
Advisor



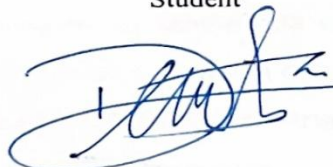
Malik Anjelh Baqiya, M.Si., Ph.D.
NIP 198210202008121003

Acknowledged by
Co-Advisor



Prof. Dr. Darminto, M.Sc.
NIP 196003031987011002

Student



Dewanti Nur Romadona
5001201116

ABSTRAK

PENGARUH DOPING Pb PADA STRUKTUR PITA DAN KONDUKTIVITAS PEROVSKIT $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ ($x = 0; 0,5$) : STUDI SIMULASI DENGAN DFT

Nama Mahasiswa / NRP : Dewanti Nur Romadona/5001201116
Departemen : Fisika FSAD - ITS
Dosen Pembimbing : Malik Anjelh Baqiya, M.Si., Ph.D.
Prof. Dr. Darminto, M.Sc.

Abstrak

Perovskit hibrida berbasis timah (Sn) merupakan material fotovoltaik yang berpotensi menggantikan perovskit berbasis timbal (Pb), tetapi memiliki kendala stabilitas akibat oksidasi Sn^{2+} menjadi Sn^{4+} . Salah satu upaya untuk meningkatkan stabilitas material adalah melalui substitusi sebagian atom Sn dengan Pb. Penelitian ini bertujuan menganalisis pengaruh *doping* Pb terhadap struktur kristal, struktur pita energi, *Partial Density of States* (PDOS), dan sifat elektronik $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ ($x = 0$ dan $0,5$) menggunakan metode *Density Functional Theory* (DFT). Simulasi dilakukan melalui optimasi geometri, perhitungan struktur pita energi, dan analisis PDOS menggunakan perangkat lunak *Quantum ESPRESSO* dengan pendekatan *Generalized Gradient Approximation Perdew Burke Ernzerhof* (GGA-PBE). Hasil menunjukkan bahwa substitusi Pb tidak mengubah kerangka dasar struktur perovskit, tetapi menyebabkan perubahan parameter kisi dan distorsi lokal setelah relaksasi. Perubahan tersebut memengaruhi interaksi orbital Sn/Pb dan I sehingga mengubah struktur pita energi serta sifat elektronik material. MASnI_3 memiliki *direct band gap* sebesar $0,31$ eV, sedangkan substitusi Pb pada $\text{MA}(\text{Sn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{I}_3$ menurunkan *band gap* dan mengubah distribusi pita energi di sekitar tingkat Fermi. Analisis PDOS menunjukkan bahwa pita valensi didominasi orbital p atom I, sedangkan pita konduksi didominasi orbital p atom Sn dan Pb. Secara keseluruhan, *doping* Pb memodifikasi sifat elektronik material tanpa mengubah struktur dasar perovskit serta berpotensi meningkatkan karakteristik transport pembawa muatan.

Kata kunci: *Density Functional Theory (DFT), Doping Pb, Partial Density of States (PDOS), Perovskit, Struktur Pita Energi.*

ABSTRACT

THE EFFECT of Pb DOPING ON THE BAND STRUCTURE AND CONDUCTIVITY OF $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ ($x = 0; 0.5$): A DENSITY FUNCTIONAL THEORY (DFT) SIMULATION STUDY

Student Name / NRP : Dewanti Nur Romadona/5001201116
Department : Fisika FSAD - ITS
Advisor : Malik Anjelh Baqiya, M.Si., Ph.D.
Prof. Dr. Darminto, M.Sc.

Abstract

Tin (Sn)-based hybrid perovskites are promising photovoltaic materials as alternatives to lead (Pb)-based perovskites, but their practical application is limited by poor stability due to the oxidation of Sn^{2+} to Sn^{4+} . One strategy to improve their stability is the partial substitution of Sn with Pb. This study aims to investigate the effect of Pb doping on the crystal structure, band structure, Partial Density of States (PDOS), and electronic properties of $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ ($x = 0$ and 0.5) using Density Functional Theory (DFT). Geometry optimization, band structure calculations, and PDOS analysis were performed using Quantum ESPRESSO with the Generalized Gradient Approximation Perdew Burke Ernzerhof (GGA-PBE) approach. The results indicate that Pb substitution preserves the fundamental perovskite framework while inducing changes in lattice parameters and local structural distortion after relaxation. These structural modifications affect the orbital interactions between Sn/Pb and I atoms, leading to changes in the band structure and electronic properties. MASnI_3 exhibits a direct band gap of 0.31 eV , whereas Pb substitution in $\text{MA}(\text{Sn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{I}_3$ reduces the band gap and modifies the energy band distribution near the Fermi level. PDOS analysis reveals that the valence band is dominated by I-p orbitals, while the conduction band is mainly contributed by Sn-p and Pb-p orbitals. Overall, Pb doping effectively modifies the electronic properties while preserving the perovskite framework and has the potential to enhance charge carrier transport characteristics.

Keywords: *Band Structure; Density Functional Theory (DFT); Partial Density of States (PDOS); Pb Doping; Perovskite.*

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan ke hadirat Allah SWT atas segala rahmat, karunia, dan hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan Tugas Akhir yang berjudul **“Pengaruh Doping Pb pada Struktur Pita dan Konduktivitas Perovskit $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ ($x = 0; 0,5$): Studi Simulasi dengan DFT”** dengan baik dan dalam keadaan sehat tanpa kekurangan suatu apapun. Shalawat serta salam senantiasa tercurah kepada Nabi Muhammad SAW yang telah membawa umat manusia dari zaman kegelapan menuju zaman yang penuh ilmu pengetahuan seperti saat ini. Tugas akhir ini disusun sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains pada Program Studi S-1 Fisika, Fakultas Sains dan Analitika Data, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) Surabaya.

Dalam proses penyusunan Tugas Akhir ini, penulis menyadari bahwa banyak pihak yang telah memberikan bantuan, dukungan, bimbingan, dan doa sehingga penelitian dan penulisan laporan ini dapat diselesaikan dengan baik. Oleh karena itu, pada kesempatan ini penulis menyampaikan ucapan terimakasih kepada :

1. Bapak Malik Anjelh Baqiya, M.Si., Ph.D. selaku dosen pembimbing utama yang telah sabar dalam memberikan arahan, bimbingan, masukan, serta motivasi selama proses penelitian dan penyusunan Tugas Akhir.
2. Bapak Prof. Dr. Darminto, M.Sc. selaku dosen pembimbing kedua yang telah memberikan saran, kritik, dan ilmu yang sangat bermanfaat dalam penyelesaian Tugas Akhir ini.
3. Seluruh dosen dan tenaga kependidikan Departemen Fisika ITS yang telah memberikan ilmu dan bantuan selama masa perkuliahan.
4. Orang tua dan keluarga penulis, Ibu Sugiati dan kakak penulis Dewi Meinita Arfiyanti, kakak ipar penulis Ahmad Ali Fahmi, adik penulis Devita Oktavia Rahmadhani dan Dimas Maulana Saputra yang telah memberikan dukungan baik moril maupun materil serta doa yang tiada henti-hentinya kepada penulis.
5. Teman-teman terdekat saya Enggar Kenya CW, Adiana Dewi Y, Nurul Rofidhotul I, Putri Nur Laili, dan Athiyah Namira A, yang telah menemani dan memberi semangat kepada penulis sehingga penulis dapat menyelesaikan Tugas Akhir dengan baik.
6. Teman laboratorium material Arkan Fatih Asadulhaq, Rizky Agung Samudera, dan Fathan Muyassar Santana dan teman-teman lainnya yang tidak bisa saya sebutkan namanya satu persatu telah membantu saya dalam pengerjaan Tugas Akhir ini.
7. Teman-teman mahasiswa fisika ITS angkatan 2020 dan seluruh pihak yang tidak dapat disebutkan yang telah menjadi rekan belajar, berbagi pengalaman, memberikan dukungan selama masa studi, dan telah membantu baik secara langsung maupun tidak langsung dalam penyelesaian Tugas Akhir ini.
8. Last but not least, anak perempuan kedua dan harapan orangtuanya. Ya, saya sendiri Dewanti Nur Romadona. Apresiasi sebesar-besarnya untuk diri sendiri karena telah berjuang tanpa henti menyelesaikan studi ini dan terimakasih telah bertahan sejauh ini. Setiap pagi dan malam yang dilewati dengan rasa kekhawatiran, namun tetap dijalani dan berhasil di lalui.

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN	Error! Bookmark not defined.
PERNYATAAN ORISINALITAS	ii
ABSTRAK	v
ABSTRACT	vi
KATA PENGANTAR	vii
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR TABEL	xi
BAB 1 PENDAHULUAN	12
1.1 Latar Belakang	12
1.2 Rumusan Masalah	13
1.3 Batasan Masalah	13
1.4 Tujuan	13
1.5 Manfaat	13
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	14
2.1 Hasil Penelitian Terdahulu	14
2.2 Dasar Teori	15
2.2.1 Struktur Kristal MASnI_3	15
2.2.2 Sifat Elektronik MASnI_3	20
2.2.3 <i>Density Functional Theory</i> (DFT)	22
BAB 3 METODOLOGI	29
3.1 Diagram Alir Penelitian	29
3.2 Jenis dan Desain Penelitian	30
3.3 Prosedur Penelitian	30
3.3.1 Perangkat Keras	30
3.3.2 Perangkat Lunak	30
3.4 Langkah Kerja	30
3.4.1 Pra-Kalkulasi	30
3.4.2 Kalkulasi	32
3.4.3 Analisis Hasil	34
3.4.4 Dasar Pertimbangan Penelitian	34
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN	36

4.1	Hasil Penelitian.....	36
4.2	Analisis Struktur Relaksasi Menggunakan VESTA.....	36
4.2.1	Analisis Struktur Relaksasi MASnI_3	36
4.2.2	Analisis Struktur Relaksasi $\text{MA}(\text{Sn}_{0,5}\text{Pb}_{0,5})\text{I}_3$	38
4.2.3	Parameter Kisi dan Volume Sel Satuan.....	39
4.2.4	Pengaruh <i>Doping</i> Pb Terhadap Struktur Kristal.....	41
4.2.5	Analisis Struktur Pita Energi	42
4.2.6	Analisis Rapat Keadaan (PDOS).....	46
4.2.7	Pengaruh <i>doping</i> Pb terhadap rapat keadaan	49
4.2.8	Analisis Konduktivitas Material.....	50
4.3	Rangkuman Karakteristik Material	51
BAB 5	KESIMPULAN DAN SARAN.....	53
5.1	Kesimpulan.....	53
5.2	Saran	53
	DAFTAR PUSTAKA	54
	BIODATA PENULIS	58

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Struktur dasar perovskit ABX_3 yang relevan untuk $MA\text{SnI}_3$	16
Gambar 2.2 Faktor toleransi dan parameter τ pada struktur perovskit	17
Gambar 2.3 Struktur kristal $MA\text{SnI}_3$ pada berbagai fase	18
Gambar 2.4 Interaksi ikatan hidrogen pada perovskit $MA\text{SnI}_3$	19
Gambar 2.5 Direct bandgap dan indirect bandgap	20
Gambar 2.6 Contoh struktur pita energi material perovskit	21
Gambar 2.7 Perbandingan fungsi gelombang all-elektron.....	27
Gambar 3.1 Diagram alir penelitian	29
Gambar 3.2 Diagram alir kalkulasi komputasi.....	33
Gambar 4.1 Struktur kristal $MA\text{SnI}_3$ sebelum dan sesudah relaksasi	37
Gambar 4.2 Struktur awal dan struktur hasil relaksasi menggunakan metode DFT pada material.....	38
Gambar 4.3 Struktur pita energi $MA\text{SnI}_3$	33
Gambar 4.4 Struktur pita energi $MA(\text{Sn}_{0,5}\text{Pb}_{0,5})\text{I}_3$	44
Gambar 4.5 Partial Density of States (PDOS) $MA\text{SnI}_3$	45
Gambar 4.6 <i>Projected Density of States</i> (PDOS) sistem $MA(\text{Sn}_{0,5}\text{Pb}_{0,5})\text{I}_3$	47

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 MASnI_3 memiliki tiga fase utama yang bergantung suhu.....	16
Tabel 3.1 Data kristalografi struktur awal MASnI_3	31
Tabel 4.1 Parameter Kisi Hasil Relaksasi Sistem MASnI_3 dan $\text{MA}(\text{Sn}_{0,5}\text{Pb}_{0,5})\text{I}_3$	40
Tabel 4.2 Perbandingan nilai bandgap hasil penelitian, bandgap referensi, dan bandgap eksperimen.....	43

BAB 1 PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Perkembangan energi terbarukan menjadi fokus utama dalam menghadapi krisis energi global dan dampak lingkungan akibat penggunaan bahan bakar fosil yang kian menipis serta mencemari lingkungan. Energi surya muncul sebagai solusi potensial karena sifatnya yang melimpah, berkelanjutan, dan ramah lingkungan (Wang, dkk., 2021). Dalam bidang ini, *perovskit solar cell* (PSCs) mendapat perhatian luas berkat sifat optoelektronik unggul seperti penyerapan cahaya tinggi, mobilitas muatan baik, dan *bandgap* yang dapat disesuaikan. Efisiensi konversi daya PSC berbasis timbal (Pb) bahkan meningkat drastis dari 3,8% menjadi lebih dari 25% dalam satu dekade terakhir (Wang, dkk., 2021). Namun, toksisitas Pb masih menjadi kendala serius bagi komersial, karena kontaminasi ion Pb berdampak buruk terhadap kesehatan dan lingkungan. Oleh sebab itu, pengembangan material perovskit bebas timbal menjadi langkah penting menuju teknologi sel surya yang aman dan berkelanjutan.

Alternatif pengganti timbal (Pb) yang banyak dikaji adalah timah (Sn) karena memiliki konfigurasi elektron serupa dan menawarkan *band gap* lebih sempit sekitar 1,2-1,4 eV, yang mendekati nilai ideal untuk aplikasi fotovoltaik (Wu, dkk., 2018). Namun, Sn mudah teroksidasi dari Sn^{2+} menjadi Sn^{4+} , sehingga menimbulkan cacat kristal dengan densitas tinggi yang menurunkan stabilitas dan performa perangkat (Wang, dkk., 2021). Untuk mengatasi hal ini, strategi doping sebagian Sn dengan Pb diajukan guna menggabungkan keunggulan keduanya menekan toksisitas Pb sekaligus meningkatkan kestabilan dan kualitas elektronik (Palmer, dkk., 2024). Sementara itu, DFT telah banyak digunakan untuk memprediksi sifat elektronik perovskit, termasuk struktur pita dan mobilitas muatan. Meskipun efektif, pendekatan standar seperti GGA (*Generalized Gradient Approximation*) kerap meremehkan *band gap* hingga 30-100%, sehingga pengembangan metode hibrid HSE06 dan *spin orbit coupling* (SOC) diperlukan untuk meningkatkan akurasi, khususnya pada senyawa dengan atom berat seperti Pb (Das, Di Liberto and Pacchioni, 2022).

Seiring berkembangnya penelitian perovskit, peran DFT juga semakin penting dalam memprediksi sifat dasar material. Pada tahap awal, perhitungan DFT umumnya menggunakan *Local Density Approximation* (LDA) dan *Generalized Gradient Approximation* (GGA) yang sederhana, tetapi metode ini terbukti memiliki nilai *bandgap* hingga 30-100% (Wang, dkk., 2021). Untuk meningkatkan akurasi, dikembangkan metode lanjutan seperti *Hybrid Functionals* (misalnya HSE06, PBE06) dan *Many Body Perturbation Theory* (GW). Selain itu, *Spin Orbit Coupling* (SOC) menjadi aspek krusial terutama pada perovskit berbasis Pb karena pengaruhnya yang signifikan terhadap struktur pita (Wang, dkk., 2021). Penelitian terbaru bahkan menawarkan pendekatan DFT dengan akurasi *bandgap* rata-rata $\pm 0,3$ eV, jauh lebih baik dibandingkan metode konvensional, sehingga meningkatkan keandalan prediksi efisiensi sel surya berbasis perovskit (Das, Di Liberto and Pacchioni, 2022).

Dalam dekade terakhir, DFT telah berkembang menjadi metode utama dalam memahami sifat elektronik dan optoelektronik material perovskit hibrida, termasuk sistem campuran timah-timbal. Perkembangan pendekatan fungsional pertukaran korelasi dari LDA/GGA menuju PBEsol, DFT⁺U, dan *Hybrid Functional* (HSE06), serta penambahan efek *Spin Orbit Coupling* (SOC), telah meningkatkan akurasi prediksi *bandgap* dan struktur pita pada senyawa berbasis Sn dan Pb (Das, dkk., 2022; Said & Elkhatabi, 2024). Melalui pendekatan ini, berbagai

penelitian terbaru menunjukkan bahwa perovskit campuran $MA\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ menampilkan fenomena *band bowing*, yaitu perubahan nonlinier pada struktur pita akibat pencampuran dua logam pada posisi *B-site* (Palmer, dkk., 2024). Fenomena ini menghasilkan *bandgap* yang lebih sempit ($\sim 1,2$ eV), bahkan lebih rendah dibandingkan Sn murni, sehingga sangat potensial untuk diaplikasikan pada sel surya lapis ganda (*tandem solar cells*). Namun demikian, proporsi *doping* Pb yang tepat masih menjadi perdebatan, karena kelebihan Pb akan menurunkan aspek ramah lingkungan, sedangkan dominasi Sn dapat mengurangi stabilitas material. Oleh karena itu, penelitian ini menggunakan pendekatan DFT untuk menganalisis secara komprehensif pengaruh *doping* Pb terhadap struktur pita dan konduktivitas elektronik $(MA)\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$, sehingga diharapkan dapat memberikan pemahaman fundamental serta dasar perancangan material perovskit bebas timbal yang stabil dan berdaya guna tinggi bagi aplikasi sel surya generasi berikutnya.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang telah diuraikan, penelitian ini difokuskan pada beberapa permasalahan utama :

1. Bagaimana pengaruh variasi *doping* Pb terhadap struktur pita $MA\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$?
2. Bagaimana variasi komposisi Pb memengaruhi sifat elektronik material ?
3. Bagaimana komposisi optimum Sn Pb yang mampu memberikan sifat elektronik dan kestabilan material terbaik?

1.3 Batasan Masalah

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Material perovskit $MA\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ dengan variasi $x = 0; 0.5$.
2. Variabel utama yang dianalisis adalah struktur pita dan konduktivitas.
3. Simulasi dilakukan menggunakan *Density Functional Theory* (DFT) berbasis GGA-PBE dengan tidak mempertimbangan *Spin Orbit Coupling* (SOC).

1.4 Tujuan

Tujuan pada penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Menganalisis pengaruh variasi *doping* Pb ($x = 0; 0.5$) terhadap struktur pita dan celah pita pada perovskit $MA\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ menggunakan pendekatan DFT.
2. Membahas rapat keadaan berdasarkan hasil perhitungan DFT pada material perovskit $MA\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ ($x = 0; 0.5$).
3. Mengevaluasi dampak variasi *doping* Pb terhadap sifat konduktivitas material perovskit $MA\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ berdasarkan hasil analisis DFT.

1.5 Manfaat

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan kontribusi pada pengembangan material perovskit ramah lingkungan dengan memahami pengaruh *doping* Pb terhadap struktur pita dan konduktivitas $MA\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$. Hasil penelitian ini dapat menjadi rujukan penting untuk studi lanjutan dalam rekayasa *bandgap* serta memberikan dasar bagi perancangan sel surya perovskit berefisiensi tinggi yang mendukung teknologi energi terbarukan berkelanjutan.

BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Hasil Penelitian Terdahulu

Penelitian yang berjudul “*Enhanced Optical Absorption via Cation Doping Hybrid Lead Iodine Perovskites*” yang dibuat oleh Tang dkk., 2017 memiliki hasil penelitian yang menggunakan perhitungan *first-principles* untuk mengkaji doping kation (Bi, Sn, T) pada struktur FAPbI_3 dan MAPbI_3 . Hasil menunjukkan bahwa Sn lebih mudah masuk kedalam kisi kristal dibandingkan dengan kation lain dengan energi yang rendah sebesar (0,3eV). Substitusi Sn terbukti memperkecil *bandgap* menjadi sekitar 1,40 eV dan meningkatkan koefisien serap optik, sehingga material berpotensi lebih efisien dalam menyerap cahaya matahari. Temuan ini mempertegas bahwa pengaturan rasio Sn-Pb dapat menjadi strategi untuk mengoptimalkan kinerja perovskit dalam aplikasi sel surya.

Penelitian yang dilakukan Liu dkk., 2021 yang berjudul “*Influence of Intrinsic Defects on Structure and Dynamics Of Mixed Pb–Sn Perovskite: First-Principles DFT and NAMD Simulations*” mengkaji campuran perovskit $\text{MA}_2\text{SnPbI}_6$ dengan pendekatan *Density Functional Theory* (DFT) dan simulasi dinamika molekul non-adiabatik (NAMD). Fokus utama penelitian ini adalah analisis cacat intrinsik, meliputi kekosongan kation (V_{sn} , V_{pb}) dan interstisial halogen (i_i). Hasil penelitian menunjukkan bahwa keberadaan cacat interstisial iodida dapat memperpendek umur hidup pembawa muatan dengan membentuk *mid-gap states*. Sementara itu, kekosongan Sn dan Pb tidak banyak memengaruhi nilai *bandgap*, tetapi tetap memberikan dampak terhadap dinamika *carrier*. Temuan ini memperkuat pemahaman bahwa selain variasi komposisi, keberadaan cacat intrinsik juga berperan penting dalam menentukan konduktivitas dan stabilitas perovskit campuran Sn–Pb.

Penelitian oleh Kahmann dkk., 2022 yang berjudul “*Compositional Variation in $\text{FAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ and Its Impact on the Electronic Structure: A Combined Density Functional Theory and Experimental Study*” mengombinasikan eksperimen kristal tunggal dengan simulasi *Density Functional Theory* (DFT) untuk mengkaji variasi komposisi Sn Pb dalam senyawa $\text{FAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$. Hasil penelitian menunjukkan bahwa seluruh komposisi stabil dalam fase kubik pada suhu kamar, meskipun mengalami transisi fasa ketika didinginkan. Analisis struktur pita mengungkap adanya fenomena *bandgap bowing* yang disebabkan oleh perbedaan orbital antara Sn dan Pb. Senyawa dengan kandungan Sn lebih tinggi menghasilkan emisi yang lebih terang dan sempit, sedangkan komposisi dengan Pb dominan lebih rentan terhadap rekombinasi *carrier* melalui *in-gap states*. Temuan ini menegaskan bahwa proporsi Sn Pb memiliki peran penting dalam menentukan performa optoelektronik material perovskit.

Penelitian oleh Sabetvan dkk, 2020 yang berjudul “*DFT Study of Electronic and Optical Properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$* ” bertujuan untuk mengkaji sifat elektronik dan sifat optik material perovskit berbasis timah (MASnI_3) menggunakan metode komputasi *Density Functional Theory* (DFT). Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui karakteristik dasar material MASnI_3 yang berpotensi digunakan sebagai material aktif pada sel surya perovskit. Hasil penelitian menunjukkan bahwa MASnI_3 memiliki *bandgap* yang relatif kecil sehingga mampu menyerap cahaya pada daerah panjang gelombang yang lebih luas. Selain itu, analisis struktur pita dan *density of states* menunjukkan bahwa material ini memiliki sifat semikonduktor dengan kemampuan penyerapan cahaya yang cukup baik pada daerah cahaya tampak. Hasil tersebut

menunjukkan bahwa MASnI_3 memiliki potensi yang besar untuk dikembangkan sebagai material penyerap cahaya pada sel surya perovskit bebas timbal.

Penelitian oleh Walsh dkk, 2013 yang berjudul “*Structural and Electronic Properties of Hybrid Perovskites for High-Efficiency Thin-Film Solar Cells*” bertujuan untuk mengkaji sifat struktur dan sifat elektronik material perovskit hibrida, khususnya $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3), yang banyak digunakan sebagai material aktif pada sel surya perovskit. Penelitian ini dilakukan menggunakan metode komputasi berbasis *Density Functional Theory* (DFT) untuk mengetahui karakteristik struktur kristal serta sifat elektronik material tersebut. Hasil penelitian menunjukkan bahwa MAPbI_3 memiliki sifat semikonduktor dengan *bandgap* yang sesuai untuk aplikasi sel surya, sehingga mampu menyerap cahaya pada daerah cahaya tampak dengan baik. Selain itu, hasil analisis struktur pita menunjukkan bahwa material ini memiliki karakteristik elektronik yang mendukung proses transport muatan, sehingga berpotensi menghasilkan efisiensi yang tinggi pada sel surya berbasis perovskit. Berdasarkan hasil tersebut, MAPbI_3 dinilai sebagai salah satu material perovskit yang sangat menjanjikan untuk dikembangkan lebih lanjut sebagai material penyerap cahaya pada sel surya thin-film.

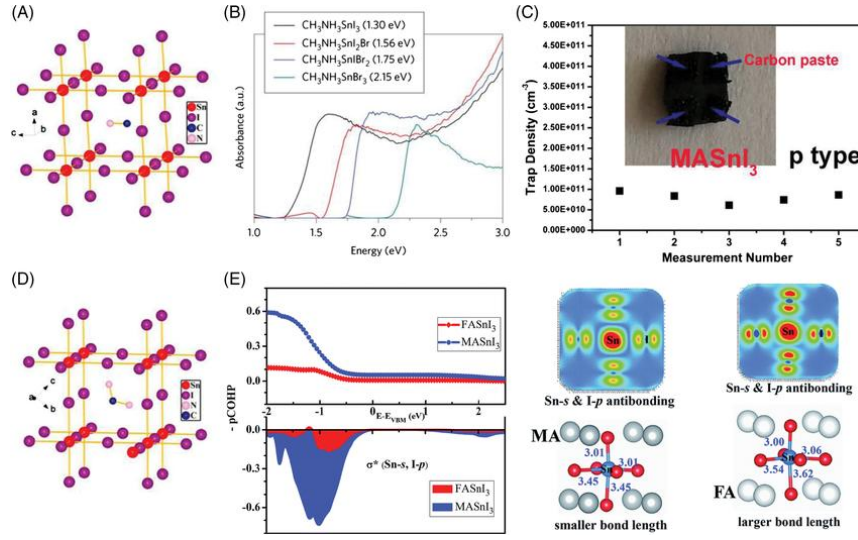
2.2 Dasar Teori

2.2.1 Struktur Kristal MASnI_3

Material *methylammonium tin iodide* (MASnI_3) merupakan anggota keluarga perovskit halida yang memiliki struktur umum ABX_3 , di mana kation A berupa *methylammonium* (CH_3NH_3^+), kation B berupa logam divalen Sn^{2+} , dan anion X adalah halida I^- . Struktur kristalnya dibangun dari unit dasar oktahedron SnI_6 yang saling berbagi sudut (*corner-sharing*), membentuk jaringan tiga dimensi yang kokoh. Kation MA^+ menempati rongga antar oktahedra (*A-site*) di antara delapan oktahedron, berperan menjaga keseimbangan elektrostatik dan kestabilan kisi. Model struktur perovskit ini pertama kali diidentifikasi pada mineral CaTiO_3 dan kemudian menjadi dasar bagi semua perovskit modern, termasuk yang berbasis Sn (Pitaro, dkk. 2022).

Perovskit adalah material dengan struktur kristal khas berformula umum ABX_3 , pertama kali diidentifikasikan pada mineral kalsium titanat (CaTiO_3). Dalam struktur ini A adalah kation monovalen (organik atau anorganik, misalnya CH_3NH_3^+), B adalah kation logam divalen (misalnya Pb^{2+} atau Sn^{2+} , dan X adalah anion halida (I^- , Br^- , atau Cl^-). Unit dasar struktur perovskit berupa oktahedron BX_6 , dimana ion logam B terletak di pusat koordinasi dan dikelilingi oleh enam anion X. Setiap oktahedron berbagi atom halida di sudutnya membentuk

kerangka tiga dimensi berulang, sedangkan kation A menempati rongga antar oktahedra untuk menyeimbangkan muatan dan menstabilkan jaringan (Pitaro, dkk. 2022).



Gambar 2.1 Struktur dasar perovskit ABX_3 yang relevan untuk $MASnI_3$, memperlihatkan unit oktahedral BX_6 ($B = Sn$, $X = I$) yang saling berbagi sudut dan kation MA^+ menempati situs A (*A-site*) yang berada di rongga antar oktahedra (Pitaro, dkk., 2022).

Struktur ideal perovskit bersimetri kubik (grup ruang $Pm-3m$), tetapi distorsi dapat terjadi akibat perbedaan ukuran ion, ikatan polar, maupun efek orientasi kation organik. Distorsi ini mengubah simetri menjadi tetragonal ($I4/mcm$) atau ortorombik ($Pnma$). Pada $MASnI_3$ ($CH_3NH_3SnI_3$), ion Sn^{2+} menggantikan Pb^{2+} dalam kerangka BX_6 , yang menghasilkan perovskit dengan massa atom lebih ringan, ikatan $Sn-I$ yang lebih kovalen serta energi celah pita (*bandgap*) lebih sempit sekitar 1,3 eV dibandingkan $MAPbI_3$ (Tao dkk., 2019). Kestabilan struktur perovskit dapat diperkirakan secara empiris dengan faktor toleransi Goldschmidt (t) yang dirumuskan sebagai :

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (2.1)$$

dengan r_A, r_B , dan r_X masing-masing adalah jari-jari ion A, B, dan X. Nilai t ideal = 1 menunjukkan struktur kubik stabil, sedangkan $t < 1$ menunjukkan kecenderungan distorsi menuju sistem tetragonal atau orthorombik (Pitaro, dkk. 2022).

Selain t , kestabilan struktur juga ditentukan oleh faktor oktahedral (μ) dengan persamaan sebagai berikut ini :

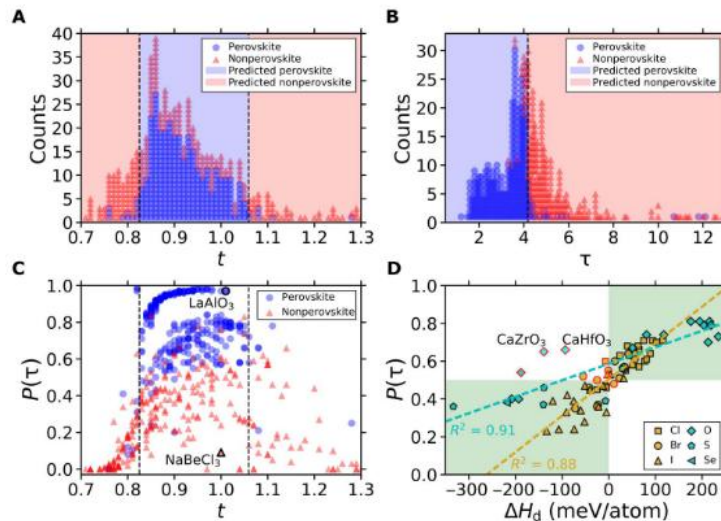
$$\mu = \frac{r_B}{r_X} \quad (2.2)$$

Untuk $MASnI_3$, nilai $\mu = 1,18 / 2,20 = 0,54$, yang masih berada dalam rentang stabilitas empiris 0,44–0,90. Nilai ini menandakan bahwa Sn^{2+} berukuran cukup kecil relatif terhadap I^- sehingga memungkinkan pembentukan oktahedron SnI_6 yang stabil tanpa kolaps struktural.

Parameter τ berbasis data pembelajaran mesin untuk meningkatkan akurasi prediksi kestabilan :

$$\tau = \frac{r_X}{r_B} - nA \left(nA - \frac{\frac{r_A}{r_B}}{\ln\left(\frac{r_A}{r_B}\right)} \right) \quad (2.3)$$

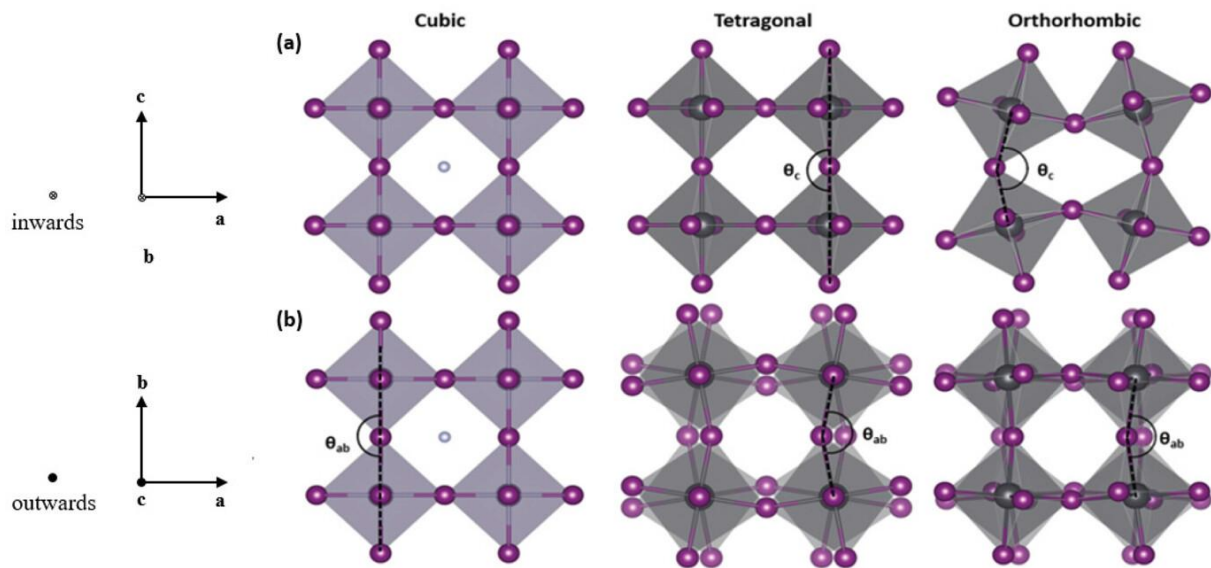
Untuk MASnI_3 , hasilnya $\tau = 4.2$ (<6) yang menunjukkan stabilitas tinggi terhadap deformasi geometris. Kombinasi $t = 0.91$; $\mu = 0.54$; dan $\tau = 4.2$ menandakan bahwa struktur MASnI_3 berada pada batas stabil optimum, kuat secara kristalografis namun lentur terhadap tekanan dan orientasi molekul organik (Bartel, dkk. 2019).



Gambar 2.2 Hubungan antara faktor toleransi (t) dan parameter τ terhadap kemungkinan terbentuknya struktur perovskit pada berbagai senyawa ABX_3 (Bartel, dkk. 2019).

Faktor t dan τ merupakan parameter geometrik yang menentukan apakah kombinasi ion A , B , dan X dapat membentuk struktur perovskit 3D stabil. Pada panel (C) terlihat bahwa senyawa perovskit nyata (ditandai biru) berada pada wilayah $0.8 < t < 1.0$ dan $\tau < 6$. Hal ini berarti jika ukuran ion A terlalu besar ($t > 1.0$) atau terlalu kecil ($t < 0.8$), struktur cenderung terdistorsi menjadi non-perovskit. Nilai MASnI_3 ($t = 0.93$; $\tau = 4.2$) berada tepat di zona stabilitas menengah (seperti diarsir biru pada grafik) yang menandakan bahwa material ini secara geometri layak membentuk kerangka oktahedral SnI_6 3D namun masih rentan mengalami *tilting* atau rotasi oktahedral pada suhu rendah (Das, dkk. 2022).

Evolusi fase dan distorsi oktahedral pada suhu > 300 K, MASnI_3 berada dalam fase kubik (α , $Pm-3m$) dengan oktahedron SnI_6 sempurna dan semua sudut $\text{Sn-I-Sn} = 180^\circ$. Ketika suhu menurun ke 250-300 K, struktur berubah menjadi fase tetragonal (β , $I4/mcm$) dengan rotasi oktahedral pola $a^0a^0c^-$ dan sudut Sn-I-Sn sekitar 170° . Di bawah 200 K, terjadi fase ortorombik (γ , $Pnma$) dengan distorsi lebih kuat ($a^-b^+a^-$) dan sudut $\text{Sn-I-Sn} = 165^\circ$ (Das, dkk. 2022). Melalui simulasi DFT ini menjelaskan bahwa transisi ini berkaitan erat dengan rotasi molekul MA^+ dan penyesuaian gaya tolak menolak ionik dalam kisi.



Gambar 2.3 Pandangan lateral (a) dan tampak atas (b) struktur kristal MASnI_3 pada tiga fase utama: kubik, tetragonal, dan ortorombik. Perbedaan ketiga fase terutama terletak pada sudut ikatan Sn–I–Sn dan arah tilting oktahedral SnI_6 (M. Pitaro, 2022)

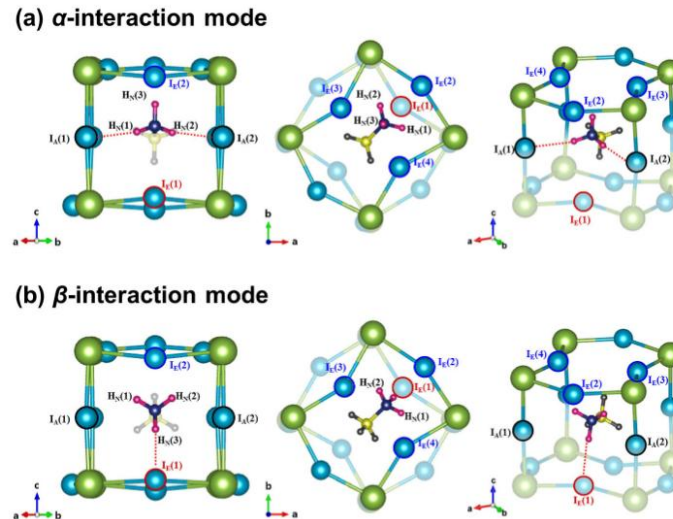
Perubahan struktur dari kubik ke ortorombik pada MASnI_3 ditentukan oleh interaksi antara distorsi kisi anorganik dan orientasi kation organik. Pada fase kubik (α), orientasi kation MA^+ bersifat acak karena energi rotasinya rendah, sehingga sistem memiliki simetri tinggi. Saat suhu menurun, energi termal tidak lagi cukup untuk mempertahankan rotasi bebas, menyebabkan MA^+ cenderung berhenti pada orientasi tertentu. Hal ini menghasilkan medan elektrostatis lokal yang mendorong rotasi kolektif oktahedral SnI_6 , seperti yang terlihat pada fase tetragonal (β). Pada fase ortorombik (γ), *tilting* menjadi semakin kompleks dengan kombinasi $a^-b^+a^-$ menurut notasi Glazer menghasilkan struktur yang lebih padat dan stabil secara termal (Xu, dkk. 2023). Secara fisik, distorsi oktahedral ini juga berpengaruh terhadap sifat elektronik material. Penurunan simetri mengubah tumpang-tindih orbital Sn 5s-I-5p, sehingga mengubah posisi puncak pita valensi dan dasar pita konduksi. Fenomena ini menjelaskan mengapa *band gap* MASnI_3 meningkat dari sekitar 1,20 eV (fase kubik) menjadi 1,35 eV (fase ortorombik) (Pitero, dkk. 2022).

Tabel 2. 1 MASnI_3 memiliki tiga fase utama yang bergantung suhu (Stoumpus, et al. 2013; Xu, dkk. 2023)

Fase	Suhu ($^{\circ}\text{C}$)	Sistem Kristal	Grup Ruang	Pola Tilting (Glazer)	Keterangan
α	>130	Kubik	Pm-3m	$a^0a^0a^0$	Simetris tinggi, isotropik
β	40-130	Tetragonal	14/mcm	$a^0a^0c^-$	Distorsi ringan, fase stabil di ruang
γ	<40	Orthorombik	Pnma	$a^-b^+a^-$	Distorsi kuat, stabilitas termal tinggi

Perubahan struktur kristal MASnI_3 sangat dipengaruhi oleh rotasi kation MA^+ dan distorsi oktahedral SnI_6 , yang kemudian berdampak langsung terhadap sifat elektronik dan optik material.

Peran ikatan hidrogen kation MA^+ bersifat polar karena adanya muatan pada gugus $-\text{NH}_3^+$ dan $-\text{CH}_3$. Ikatan hidrogen ($\text{H}\cdots\text{I}$) terbentuk antara atom hidrogen dari $-\text{NH}_3^+$ dan anion I^- pada oktahedron SnI_6 . Menunjukkan melalui simulasi struktur bahwa terdapat dua konfigurasi utama, yaitu α -mode dan β -mode. Pada α -mode, ikatan H-I terbentuk secara langsung dengan jarak 2,75 Å, menurunkan energi kisi sekitar 45 meV/ MA^+ dan meningkatkan stabilitas struktur. Ikatan ini mengatur orientasi MA^+ sehingga menghambat rotasi bebas dan mendukung transisi fase yang terkendali (Lee, dkk., 2016).



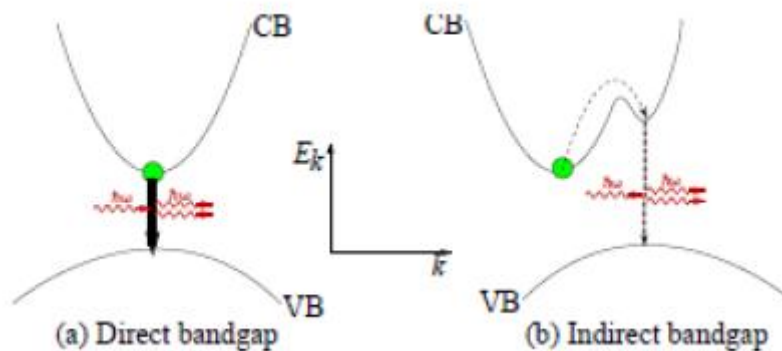
Gambar 2. 4 Dua konfigurasi utama interaksi ikatan hidrogen ($\text{H}\cdots\text{I}$) antara gugus NH_3^+ pada kation metilamonium (MA^+) dan anion I^- dalam oktahedron SnI_6 (Lee dkk., 2016).

Dalam struktur MASnI_3 , kation MA^+ bersifat polar karena perbedaan elektronegativitas antara gugus $-\text{CH}_3$ dan $-\text{NH}_3^+$. Atom H pada $-\text{NH}_3^+$ cenderung membentuk ikatan hidrogen dengan anion I^- di sekitarnya, yang menstabilkan orientasi kation di rongga *A-site*. Hasil perhitungan DFT menunjukkan bahwa mode α memiliki energi total sekitar 45 meV lebih rendah dibanding mode β , sehingga lebih stabil secara termodinamika. Orientasi kation MA^+ yang mengikuti mode α juga menyebabkan medan elektrostatis internal lebih seragam, memperkuat tumpang-tindih orbital Sn 5s I 5p, dan menurunkan *band gap*. Sebaliknya, pada mode β rotasi kation meningkatkan distorsi lokal SnI_6 sehingga menaikkan *band gap* dan mengurangi mobilitas pembawa muatan (Lee, dkk., 2016).

Korelasi struktur dan sifat elektronik menjelaskan bahwa perubahan geometri oktahedral menentukan hibridisasi antara orbital Sn 5s/5p dan I 5p, yang pada gilirannya mempengaruhi lebar celah pita (*band gap*). Semakin besar rotasi oktahedral, semakin lemah tumpang tindih orbital, sehingga *band gap* meningkat dari sekitar 1,20 eV pada fase kubik menjadi 1,35 eV pada fase ortorombik (Pitero, dkk. 2022).

2.2.2 Sifat Elektronik MASnI₃

Struktur pita energi menjelaskan bagaimana keadaan elektron tersusun dalam material. Pada semikonduktor, pita valensi (VB) berisi elektron, sedangkan pita konduksi (CB) kosong. Pada *direct-gap*, transisi elektron dari VB ke CB terjadi pada momentum kristal yang sama, sehingga efisien untuk absorpsi maupun emisi cahaya. Pada *indirect-gap*, transisi memerlukan fonon tambahan karena posisi VB maksimum dan CB minimum berbeda, sehingga efisiensinya lebih rendah. Pemetaan struktur pita dapat dilakukan bahkan pada material *amorf* menggunakan spektroskopi (Ballester, dkk., 2022).

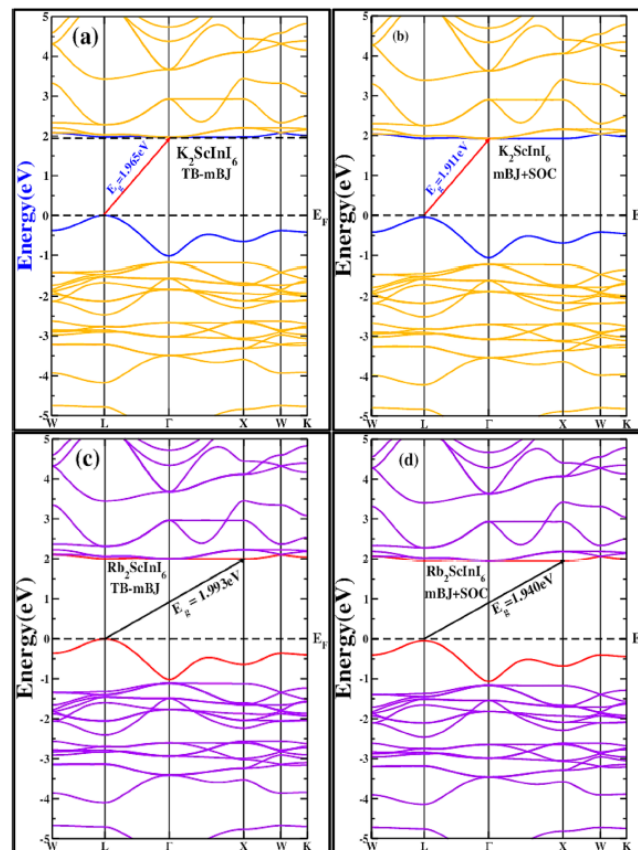


Gambar 2. 5 Skematik material semikonduktor dengan direct bandgap dan indirect bandgap (Valvanis, 2009).

Pada semikonduktor bertipe *direct*, posisi minimum pita konduksi berada tepat sejajar dengan posisi maksimum pita valensi pada ruang momentum. Kondisi ini memungkinkan elektron berpindah langsung dari pita valensi menuju pita konduksi tanpa memerlukan perubahan momentum tambahan. Akibatnya, jenis semikonduktor ini memiliki efisiensi tinggi dalam proses emisi cahaya, sehingga banyak dimanfaatkan pada perangkat optoelektronik seperti dioda pemancar cahaya (LED) dan laser (Gu, dkk., 2007). Sebaliknya, pada semikonduktor bertipe *indirect*, seperti silikon (Si), posisi minimum pita konduksi tidak berimpit dengan maksimum pita valensi. Oleh karena itu, perpindahan elektron dari pita valensi ke pita konduksi tidak hanya membutuhkan energi, tetapi juga melibatkan perubahan momentum yang biasanya difasilitasi oleh fonon. Mekanisme tambahan ini membuat semikonduktor tipe *indirect* kurang efisien dalam menghasilkan emisi cahaya dibandingkan tipe *direct* (Gu, dkk., 2007).

Methylammonium tin iodide (MASnI₃) merupakan salah satu kandidat utama perovskit hibrida yang dikembangkan sebagai alternatif bebas timbal. Berdasarkan perhitungan *first-principles*, material ini memiliki *bandgap* sekitar 1,3 eV, nilai yang mendekati ideal untuk aplikasi sel surya lapis tunggal. Hasil simulasi berbasis *relativistic GW* dengan mempertimbangkan efek *Spin Orbit Coupling* (SOC) menunjukkan bahwa pita konduksi pada MASnI₃ didominasi oleh orbital Sn 5p, sementara pita valensi terbentuk dari interaksi antara orbital Sn 5s dan I 5p (Umari, Mosconi and De Angelis, 2014). Dengan karakter ini, MASnI₃ diprediksi mampu menyerap cahaya secara efisien dan mendukung transportasi pembawa muatan. Namun, kelemahan mendasar dari material ini adalah kerentanan Sn²⁺ terhadap oksidasi menjadi Sn⁴⁺, yang menyebabkan terbentuknya cacat intrinsik dengan densitas tinggi. Keberadaan cacat ini berimplikasi langsung pada penurunan stabilitas dan performa fotovoltaiik. Studi lain menggunakan pendekatan HSE06+SOC juga memperkuat bahwa stabilitas Sn²⁺ merupakan tantangan utama dalam pemanfaatan MASnI₃ (Xiang dkk., 2018).

Untuk meningkatkan stabilitas, penelitian diarahkan pada paduan timah timbal dalam bentuk $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$. Pencampuran Sn dan Pb menghasilkan fenomena *bandgap bowing*, yaitu perubahan nonlinier nilai *bandgap* seiring variasi komposisi. *Bandgap* $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ dapat diturunkan hingga sekitar 1,17 eV, lebih rendah dibandingkan nilai *bandgap* Sn atau Pb murni (Liao, dkk. 2016). Fenomena ini membuat material tersebut sangat potensial untuk diaplikasikan pada sel surya tandem. Analisis berbasis DFT juga menegaskan bahwa *bowing* ini berasal dari perbedaan kontribusi orbital Sn dan Pb pada tepi pita, ditambah pengaruh SOC yang signifikan pada atom Pb (Goyal dkk., 2018). *Transport gap* pada $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ menunjukkan sifat asimetris terhadap komposisi x, sehingga komposisi optimum tidak berada pada batas Sn murni maupun Pb murni, melainkan pada campuran tertentu (Khatun, Maiti and Pal, 2020). Hal ini diperkuat dengan penelitian berbasis desain data, yang mengonfirmasi bahwa terdapat rasio Sn Pb optimum untuk menyeimbangkan efisiensi optoelektronik dengan kestabilan material. Dengan demikian, campuran Sn Pb dalam kerangka $\text{MA}(\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{I}_3$ tidak hanya menurunkan *bandgap* secara efektif, tetapi juga memberikan peluang untuk mengatasi keterbatasan kestabilan yang dimiliki MASnI_3 murni (Cai dkk., 2022).



Gambar 2. 6 Struktur pita energi K_2ScIn_6 dan Rb_2ScIn_6 yang dihitung menggunakan metode TB-mBJ dengan dan tanpa SOC (Khan dkk., 2025).

Hasil tersebut memperlihatkan perhitungan *band structure* untuk perovskit ganda K_2ScIn_6 dan Rb_2ScIn_6 menggunakan metode TB-mBJ (*Tran Blaha modified Becke Johnson*) dengan dan tanpa efek SOC. Grafik ini menunjukkan hubungan antara energi elektron (sumbu y) dan momentum kristal pada lintasan titik bersimetri tinggi. Hasilnya menunjukkan bahwa kedua material memiliki karakter celah pita *indirect* dengan nilai *band gap* sekitar 2,3 eV untuk K_2ScIn_6 dan 1,9 eV untuk Rb_2ScIn_6 . Ketika efek SOC diperhitungkan, terlihat penurunan kecil pada *band gap* yang menandakan adanya pengaruh interaksi relativistik antara orbital halida (I

5p) dan logam (Sc, In) terhadap posisi pita konduksi minimum (CBM) dan pita valensi maksimum (VBM).

Fenomena ini relevan untuk memahami pengaruh *doping* Pb pada sistem $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ pada penelitian ini. Efek relativistik dari atom Pb yang memiliki orbital 6p lebih berat dapat menurunkan posisi CBM secara signifikan, menghasilkan *band gap* yang lebih sempit dan meningkatkan kemampuan penyerapan cahaya di wilayah tampak. Dengan demikian, Gambar 2.6 menjadi representasi awal untuk memahami bagaimana variasi komposisi kation logam ($\text{Sn} \rightarrow \text{Pb}$) dapat memodifikasi struktur pita dan sifat optoelektronik perovskit halida.

2.2.3 Density Functional Theory (DFT)

DFT merupakan metode yang digunakan untuk menghitung sifat elektronik material padat berdasarkan prinsip mekanika kuantum. Pendekatan ini berfokus pada kepadatan elektron (*electron density*) sebagai variabel utama, bukan fungsi gelombang banyak-elektron yang kompleks. Prinsip utamanya didasarkan pada dua teorema Hohenberg-Kohn, yang menyatakan bahwa seluruh sifat dasar sistem dapat ditentukan secara unik dari kerapatan elektron $\rho(r)$, dan energi total sistem mencapai minimum pada kerapatan dasar sejati.

Dalam praktiknya, DFT memecahkan persamaan Kohn-Sham dimana sistem interaksi banyak elektron diaproksimasi menjadi sistem fiktif dari elektron bebas yang bergerak dalam potensial efektif. DFT mampu menjelaskan pengaruh distorsi oktahedral SnI_6 terhadap variasi *band gap* dan stabilitas fasa. Pentingnya kalibrasi hasil DFT dengan data eksperimental seperti UPS/IPES untuk menentukan posisi absolut VBM dan CBM pada senyawa Pb- dan Sn-based (Tao, dkk., 2019). Pendekatan DFT dapat diperluas untuk menganalisis efek getaran kisi (*phonon anharmonicity*) terhadap stabilitas termal dan perilaku elektronik dari perovskit hibrida *organo-halide*. Secara keseluruhan, kombinasi pendekatan *HSE06* dengan pertimbangan SOC dalam DFT telah terbukti efektif dalam menggambarkan hubungan antara struktur atomik, komposisi kimia, dan sifat elektronik dari perovskit halida, serta menjadi dasar penting dalam desain material optoelektronik berperforma tinggi seperti sel surya, LED, dan fotodetektor (Das, dkk., 2022).

2.2.3.1 Persamaan Schrödinger

Pada sistem yang melibatkan banyak partikel (*many body Schrödinger equation*), setiap atom yang saling berinteraksi sehingga menghasilkan fungsi gelombang yang jauh lebih kompleks dibandingkan sistem satu partikel. Dalam persamaan Schrödinger, fungsi gelombang harus mampu merepresentasikan seluruh koordinat elektron dan inti atom secara bersamaan. Oleh karena itu, Hamiltonian sistem perlu memuat seluruh interaksi yang terjadi, meliputi interaksi elektron–elektron, inti–inti, serta elektron–inti. Persamaan ini menyatakan bahwa energi total suatu sistem merupakan hasil penjumlahan energi kinetik dan energi potensial, yang secara umum dapat dituliskan sebagai :

$$E = E_k + E_p \quad (2.4)$$

Dengan E_k menyatakan energi kinetik dan E_p menyatakan energi potensial sistem. Untuk sistem yang terdiri atas satu elektron, persamaan Schrödinger tidak bergantung waktu (*time-independent Schrödinger equation*) dapat dituliskan sebagai :

$$\left(-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V(r)\right)\psi(r) = E\psi(r) \quad (2.5)$$

Dimana $\hbar$ adalah konstanta Planck tereduksi, m merupakan massa elektron, ∇^2 adalah operator Laplace yang merepresentasikan energi kinetik elektron, $V(\mathbf{r})$ merupakan energi potensial yang dialami elektron, $\psi(\mathbf{r})$ adalah fungsi gelombang (*wave function*), dan E adalah nilai energi total sistem. Persamaan tersebut juga dapat dinyatakan dalam bentuk operator Hamiltonian sebagai :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.6)$$

Persamaan Schrödinger ini menjadi landasan untuk menjelaskan struktur elektron dalam atom serta memprediksi tingkat energi yang dimilikinya. Persamaan Schrödinger didasarkan pada konsep dualisme gelombang-partikel, yaitu bahwa partikel subatomik memiliki sifat sebagai gelombang dan partikel secara bersamaan. Oleh karena itu, keadaan suatu partikel dinyatakan dalam bentuk fungsi gelombang yang menggambarkan perilakunya terhadap perubahan waktu.

Pada sistem yang melibatkan banyak partikel (*many body Schrödinger equation*), setiap atom yang saling berinteraksi sehingga menghasilkan fungsi gelombang yang jauh lebih kompleks dibandingkan sistem satu partikel. Dalam persamaan Schrödinger, fungsi gelombang harus mampu merepresentasikan seluruh koordinat elektron dan inti atom secara bersamaan. Oleh karena itu, Hamiltonian sistem perlu memuat seluruh interaksi yang terjadi, meliputi interaksi elektron–elektron, inti–inti, serta elektron–inti. Hamiltonian untuk sistem banyak partikel dapat dinyatakan sebagai berikut.

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \quad (2.7)$$

Pada Hamiltonian tersebut, dua suku pertama menyatakan energi kinetik elektron dan inti atom. Suku ketiga dan keempat merepresentasikan interaksi Coulomb antar elektron serta antar inti, sedangkan suku terakhir menggambarkan interaksi tarik menarik antara elektron dan inti atom (Das, dkk., 2022).

2.2.3.2 Teorema Hohenberg-Kohn

Teorema Hohenberg-Kohn merupakan landasan utama dalam pengembangan *Density Functional Theory* (DFT). Teorema ini diperkenalkan oleh Pierre Hohenberg dan Walter Kohn pada tahun 1964 sebagai dasar untuk menjelaskan hubungan antara densitas elektron dan energi total suatu sistem banyak elektron. Melalui teorema ini, permasalahan mekanika kuantum yang semula bergantung pada fungsi gelombang banyak partikel dapat disederhanakan menjadi persoalan yang hanya melibatkan densitas elektron, sehingga perhitungan sifat elektronik material menjadi lebih efisien (Kurth dkk., 2005).

Teorema Hohenberg-Kohn memiliki tiga prinsip utama sebagai berikut (Kurt dkk., 2005) :

1. Densitas elektron pada keadaan dasar (ground state) secara unik menentukan potensial eksternal $V(\mathbf{r})$, sehingga setiap sistem memiliki hubungan satu ke satu antara densitas elektron dan potensial eksternalnya.
2. Energi keadaan dasar E_0 beserta densitas elektron keadaan dasar $n_0(\mathbf{r})$ yang dapat diperoleh melalui prinsip variasi, yaitu dengan mencari densitas elektron yang menghasilkan energi total minimum.
3. Terdapat suatu fungsional universal $F[n]$ yang memungkinkan energi total sistem dinyatakan sebagai:

$$E_{v0}[n] = F[n] + \int d^3r v_0(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

Keberadaan ketiga prinsip tersebut menunjukkan bahwa informasi mengenai keadaan dasar suatu sistem dapat diperoleh hanya dari densitas elektron tanpa harus menentukan fungsi gelombang banyak elektron yang sangat kompleks. Oleh karena itu, DFT dapat mengubah fokus penyelesaian masalah dari pencarian fungsi gelombang menjadi pencarian densitas elektron yang memberikan nilai energi total minimum. Pendekatan inilah yang menjadikan DFT sebagai salah satu metode komputasi yang paling banyak digunakan untuk mempelajari sifat elektronik material.

2.2.3.3 Persamaan Kohn-Sham

Teorema Hohenberg-Kohn pada subbab 2.2.3.2 menyatakan bahwa energi total suatu sistem pada keadaan dasar (*ground state*) sepenuhnya ditentukan oleh densitas elektron. Dengan demikian, energi total dapat dipandang sebagai suatu fungsional terhadap densitas elektron yang dinyatakan sebagai :

$$E = F[n] \quad (2.9)$$

Untuk memperoleh persamaan Kohn-Sham, fungsional energi tersebut diuraikan menjadi beberapa komponen yang masing-masing merepresentasikan kontribusi energi di dalam sistem. Bentuk fungsional energi dapat dituliskan sebagai berikut :

$$F[n] = \int dr n(r)V_n - \sum_i \int dr \psi_i^*(r) \frac{\nabla^2}{2} \psi_i(r) + \frac{1}{2} \int \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + E_{XC}[n] \quad (2.10)$$

Masing-masing suku pada persamaan tersebut memiliki makna fisik yang berbeda. Suku pertama menyatakan interaksi elektron dengan potensial eksternal yang berasal dari inti atom. Suku kedua menggambarkan energi kinetik elektron, sedangkan suku ketiga merupakan energi Hartree yang merepresentasikan interaksi Coulomb antar elektron menggunakan pendekatan elektron independen. Adapun suku terakhir adalah energi pertukaran-korelasi (*exchange-correlation energy*), yaitu komponen yang mengakomodasi efek interaksi kuantum yang belum tercakup pada suku-suku sebelumnya.

Dalam pendekatan Kohn-Sham, densitas elektron diperoleh dari penjumlahan kuadrat fungsi gelombang seluruh orbital Kohn-Sham sehingga dapat dinyatakan sebagai :

$$n(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2 \quad (2.11)$$

Sesuai dengan prinsip variasi pada Teorema Hohenberg-Kohn, keadaan dasar sistem dicapai ketika energi total bernilai minimum. Oleh karena itu, solusi orbital Kohn-Sham diperoleh dengan memenuhi kondisi

$$\frac{\delta F}{\delta n} = 0 \quad (2.12)$$

Dengan menerapkan aturan rantai pada turunan fungsional terhadap fungsi gelombang Kohn-Sham, diperoleh hubungan

$$\frac{\delta F}{\delta \psi_i^*} = \frac{\delta F}{\delta n \delta \psi_i^*} = \frac{\delta F}{\delta n} \psi_i, \quad (2.13)$$

Yang selanjutnya menghasilkan syarat minimisasi

$$\frac{\delta F}{\delta \psi_i^*} = 0 \quad (2.14)$$

Agar fungsi gelombang yang diperoleh tetap merepresentasikan sistem fisis, orbital Kohn-Sham harus memenuhi syarat ortonormalitas

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.15)$$

Kendala tersebut diterapkan melalui metode pengali Lagrange sehingga fungsional yang akan diminimalkan dituliskan sebagai

$$L = F - \sum_{ij} \lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (2.16)$$

Dengan melakukan proses minimisasi terhadap fungsional Langrange diperoleh

$$\frac{\delta L}{\delta \psi_i^*} = 0 \rightarrow \frac{\delta F}{\delta \psi_i^*} = \sum_j \lambda_{ij} \psi_j \quad (2.17)$$

Selanjutnya, substitusi bentuk fungsional energi kedalam persamaan diatas menghasilkan persamaan

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_n(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{XC}}{\delta n} \right] \psi_i(r) = \sum_j \lambda_{ij} \psi_j(r) \quad (2.18)$$

Pada persamaan tersebut, integral Coulomb pada suku ketiga dikenal sebagai potensial Hartree (V_H), sedangkan turunan fungsional energi pertukaran-korelasi membentuk potensial pertukaran-korelasi (V_{XC}). Dengan melakukan diagonalisasi terhadap matriks pengali Lagrange, persamaan tersebut dapat dituliskan dalam bentuk persamaan Kohn-Sham yang umum digunakan pada perhitungan DFT, yaitu

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_n(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \right] \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (2.19)$$

Persamaan Kohn-Sham mengubah persoalan sistem banyak elektron menjadi sekumpulan persamaan satu elektron yang bergerak di bawah pengaruh suatu potensial efektif. Potensial efektif tersebut merupakan hasil penjumlahan potensial eksternal, potensial Hartree, dan potensial pertukaran-korelasi sehingga mampu merepresentasikan interaksi dalam sistem secara lebih sederhana. Pendekatan ini memungkinkan perhitungan sifat elektronik dilakukan dengan efisiensi komputasi yang jauh lebih baik dibandingkan penyelesaian langsung persamaan Schrödinger banyak partikel. Meskipun orbital Kohn-Sham bukan merupakan fungsi gelombang sebenarnya dari sistem banyak elektron, orbital tersebut menghasilkan densitas elektron keadaan dasar yang ekuivalen dengan sistem riil. Oleh karena itu, formulasi Kohn-Sham menjadi dasar utama implementasi *Density Functional Theory* (DFT) pada berbagai perangkat lunak komputasi material, termasuk Quantum ESPRESSO.

2.2.3.4 Fungsional Pertukaran Korelasi (*Exchange-Correlation*)

Dalam pendekatan Kohn-Sham pada *Density Functional Theory* (DFT), energi total sistem diperoleh dari penjumlahan beberapa komponen energi, yaitu energi kinetik elektron, energi akibat potensial eksternal, energi Hartree, dan energi pertukaran korelasi (*exchange-correlation energy*), E_{XC} . Di antara komponen tersebut, energi pertukaran korelasi merupakan bagian yang belum dapat dihitung secara eksak karena berkaitan dengan interaksi kuantum yang kompleks antar elektron. Oleh sebab itu, energi pertukaran korelasi menjadi salah satu faktor utama yang menentukan ketelitian hasil perhitungan DFT (Parr & Yang, 1994). Potensial pertukaran korelasi diperoleh dari turunan fungsional energi pertukaran korelasi terhadap densitas elektron, yang dirumuskan sebagai

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(r)} \quad (2.20)$$

Karena bentuk eksak dari E_{XC} belum diketahui, berbagai pendekatan aproksimasi telah dikembangkan. Dua pendekatan yang paling umum digunakan adalah *Local Density Approximation* (LDA) dan *Generalized Gradient Approximation* (GGA) (Kurth dkk., 2005).

LDA mengasumsikan bahwa energi pertukaran korelasi hanya bergantung pada densitas elektron di setiap titik sehingga lebih sederhana dan efisien secara komputasi. Sebaliknya, GGA tidak hanya mempertimbangkan densitas elektron, tetapi juga gradien densitasnya sehingga mampu memberikan deskripsi sifat elektronik yang lebih akurat pada banyak material.

Untuk mengatasi keterbatasan tersebut, dikembangkan pendekatan *Generalized Gradient Approximation* (GGA). Berbeda dengan LDA, GGA mempertimbangkan tidak hanya densitas elektron, tetapi juga perubahan densitas elektron yang dinyatakan melalui gradien densitas. Secara umum, energi pertukaran-korelasi pada pendekatan GGA dituliskan sebagai

$$E_{xc}^{GGA} = \int f[n(r), \nabla n(r)] d^3r \quad (2.21)$$

dengan $n(r)$ menyatakan densitas elektron dan $\nabla n(r)$ menyatakan gradien densitas elektron. Penambahan informasi mengenai gradien densitas membuat GGA mampu menggambarkan distribusi elektron secara lebih realistis dibandingkan LDA, sehingga memberikan hasil yang lebih baik untuk berbagai material, terutama material semikonduktor dan perovskit.

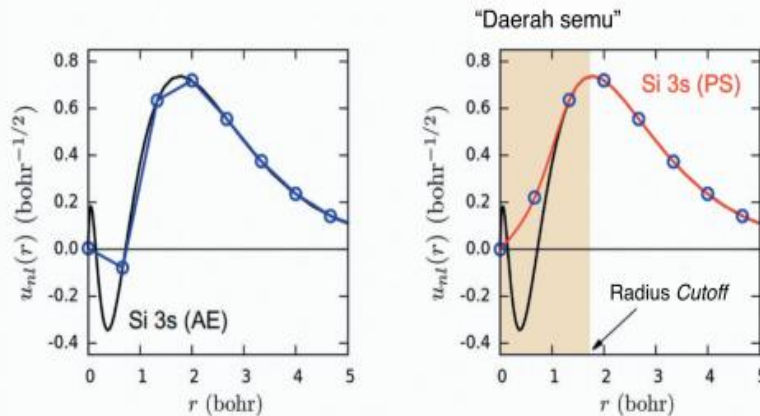
Salah satu bentuk GGA yang paling banyak diterapkan dalam perhitungan DFT adalah *Perdew Burke Ernzerhof* (PBE). Fungsional GGA-PBE dikembangkan agar mampu memberikan deskripsi energi pertukaran-korelasi yang lebih akurat tanpa meningkatkan biaya komputasi secara berlebihan (Perdew & Schmidt, 2001). Karena memiliki keseimbangan yang baik antara akurasi dan efisiensi komputasi, GGA-PBE telah menjadi salah satu fungsional standar dalam simulasi struktur elektronik. Pada penelitian ini, fungsional GGA-PBE digunakan untuk mendeskripsikan interaksi pertukaran korelasi pada sistem $MA(Sn_{1-x}Pb_x)I_3$ yang dihitung menggunakan Quantum ESPRESSO. Pemilihan GGA-PBE didasarkan pada kemampuannya menghasilkan prediksi yang baik terhadap sifat elektronik material, seperti struktur pita energi (*band structure*) dan *Density of States* (DOS), dengan kebutuhan komputasi yang tetap efisien.

2.2.3.5 Potensial Semu (*Pseudopotential*)

Dalam perhitungan *Density Functional Theory* (DFT), penyelesaian persamaan Kohn–Sham menggunakan seluruh elektron (*all electron calculation*) memerlukan biaya komputasi yang tinggi. Hal ini disebabkan oleh kuatnya potensial *Coulomb* di sekitar inti atom sehingga fungsi gelombang elektron mengalami osilasi yang sangat tajam pada daerah tersebut. Akibatnya, diperlukan jumlah fungsi basis yang besar untuk merepresentasikan fungsi gelombang secara akurat sehingga proses komputasi menjadi kurang efisien (Dolg & Cao, 2012). Untuk mengatasi permasalahan tersebut, digunakan pendekatan pseudopotensial, yaitu metode yang menggantikan interaksi antara inti atom dan elektron inti dengan suatu potensial efektif (*effective core potential*). Dalam pendekatan ini, elektron inti tidak dihitung secara eksplisit, sedangkan elektron valensi tetap dipertahankan karena berperan utama dalam pembentukan ikatan kimia dan sifat elektronik material. Dengan demikian, bentuk fungsi

gelombang di sekitar inti menjadi lebih halus sehingga kebutuhan fungsi basis dapat dikurangi tanpa menghilangkan informasi penting mengenai sifat fisis sistem.

Berdasarkan Gambar 2.7 menjelaskan bahwa fungsi gelombang *all-electron* mengalami osilasi yang sangat tajam di sekitar inti atom, sedangkan fungsi gelombang semu (*pseudo wave function*) memiliki bentuk yang lebih halus pada daerah inti hingga jari-jari *cutoff* (r_c). Di luar



Gambar 2. 7 Perbandingan fungsi gelombang all-electron (AE) dan pseudo wave function (PS). Pada daerah inti atom ($r < r_c$), fungsi gelombang semu dibuat lebih halus untuk mengurangi osilasi yang tajam, sedangkan di luar jari-jari cutoff ($r > r_c$) fungsi gelombang semu dibuat berimpit dengan fungsi gelombang all-electron sehingga sifat elektron valensi tetap dipertahankan (Giustino, 2014)

daerah tersebut, fungsi gelombang semu dibuat berimpit dengan fungsi gelombang *all-electron* sehingga karakteristik elektron valensi tetap dapat dipertahankan. Pendekatan ini memungkinkan jumlah fungsi basis yang digunakan menjadi lebih sedikit sehingga efisiensi komputasi meningkat tanpa mengurangi ketelitian hasil perhitungan secara signifikan (Giustino, 2014).

2.2.3.6 Software Quantum ESPRESSO

Quantum ESPRESSO (*Quantum opEn-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization*) merupakan perangkat lunak *open-source* yang digunakan untuk melakukan simulasi material berbasis prinsip pertama (*first-principles*) dengan pendekatan *Density Functional Theory* (DFT). Perangkat lunak ini dikembangkan oleh komunitas ilmiah internasional dan banyak dimanfaatkan dalam penelitian material karena mampu menghitung berbagai sifat elektronik, struktur atom, serta karakteristik material dengan tingkat akurasi yang tinggi. Quantum ESPRESSO menggunakan kombinasi basis gelombang bidang (*plane wave*) dan pseudopotensial untuk menyelesaikan persamaan Kohn–Sham secara numerik sehingga perhitungan menjadi lebih efisien tanpa mengurangi ketelitian hasil simulasi secara signifikan (Gianozzi, dkk, 2020).

Quantum ESPRESSO terdiri atas beberapa program yang saling terintegrasi untuk mendukung berbagai jenis simulasi. Salah satu modul utamanya adalah yang digunakan untuk melakukan perhitungan *Self Consistent Field* (SCF), optimasi geometri struktur kristal, serta perhitungan sifat elektronik seperti struktur pita energi (*Band Structure*) dan *Density Of States* (DOS). Selain itu, Quantum ESPRESSO juga menyediakan modul lain untuk analisis fonon, dinamika molekul, hingga perhitungan sifat optik dan transport material sesuai kebutuhan penelitian (Gianozzi, dkk, 2020).

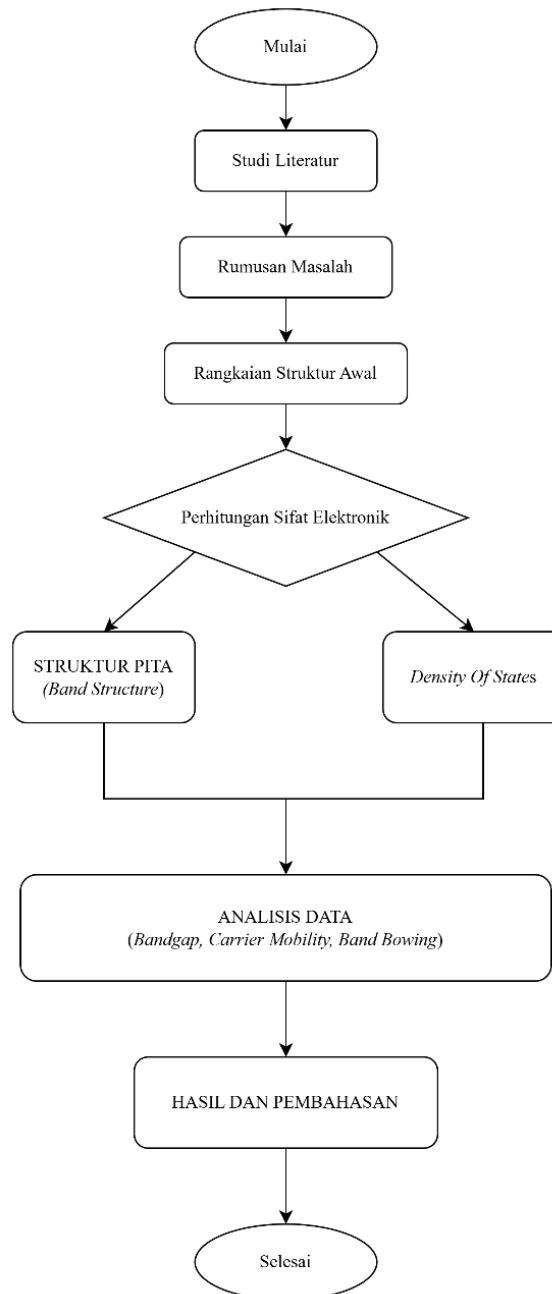
Penelitian ini menggunakan beberapa perangkat lunak yang saling melengkapi sesuai dengan fungsi masing-masing. Untuk membangun model awal struktur perovskit $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$,

digunakan BURAI sebagai antarmuka grafis (*Graphical User Interface/GUI*) dari Quantum ESPRESSO. BURAI memudahkan pembuatan file input yang nantinya dijalankan pada perangkat lunak utama. Quantum ESPRESSO adalah paket perangkat lunak open-source yang terintegrasi untuk perhitungan struktur elektronik dan pemodelan material berbasis mekanika kuantum, khususnya menggunakan teori fungsi kerapatan DFT, teori perturbasi fungsi kerapatan, dan teori perturbasi banyak-badan. Quantum ESPRESSO menggunakan basis gelombang bidang dan *pseudopotential* (norm-conserving, ultrasoft, dan projector-augmented wave) untuk menyederhanakan interaksi elektron-ion dalam simulasi material pada skala nanoskopik. Paket ini dirancang untuk mendukung sistem kristal tak hingga melalui kondisi batas periodik dan dapat digunakan baik untuk logam maupun isolator dengan efisiensi yang ditingkatkan pada arsitektur komputer paralel secara masif (Carnimeo, dkk., 2023).

BAB 3 METODOLOGI

3.1 Diagram Alir Penelitian

Penelitian ini menggunakan pendekatan komputasi berbasis DFT untuk menganalisis pengaruh *doping* timbal (Pb) terhadap sifat struktur pita dan konduktivitas perovskit hibrida $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$. Alur penelitian dimulai dari penyusunan struktur awal, dilanjutkan dengan optimasi geometri, pengujian parameter konvergensi, hingga perhitungan sifat elektronik. Secara umum, alur penelitian dapat digambarkan melalui diagram alir berikut



Gambar 3.1 Diagram alir penelitian

:

3.2 Jenis dan Desain Penelitian

Jenis penelitian ini adalah komputasi teoritis berbasis DFT. Penelitian dilakukan dengan pendekatan *first-principles calculation* tanpa eksperimen laboratorium. Material yang menjadi objek adalah perovskit hibrida $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ dengan variasi *doping* Pb sebesar $x = 0$ dan $0,5$. Setiap variasi struktur kemudian dianalisis untuk mengetahui pengaruhnya terhadap sifat elektronik.

3.3 Prosedur Penelitian

Pada bagian ini dijelaskan prosedur penelitian yang meliputi perangkat keras, perangkat lunak, serta langkah-langkah komputasi yang digunakan dalam penelitian. Seluruh tahapan dirancang secara sistematis untuk mencapai tujuan penelitian, yaitu mengkaji pengaruh *doping* Pb terhadap struktur pita dan konduktivitas perovskit $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$. Uraian dimulai dengan penjelasan mengenai spesifikasi komputer yang digunakan, perangkat pendukung yang menunjang perhitungan, serta perangkat lunak yang dipakai dalam simulasi dan analisis hasil.

Agar simulasi berjalan akurat dan konsisten, diperlukan pula rincian terkait parameter-parameter penting yang digunakan dalam perhitungan berbasis DFT. Hal ini mencakup penggunaan perangkat lunak Quantum ESPRESSO. Dengan penjelasan yang detail, diharapkan prosedur penelitian ini dapat dipahami, direplikasi oleh peneliti lain, serta menghasilkan data yang valid dan dapat diverifikasi.

3.3.1 Perangkat Keras

Perhitungan dalam penelitian ini dilakukan menggunakan fasilitas high-performance computing (HPC) melalui partisi CPU. Sistem komputasi yang digunakan terdiri atas 2 node, masing-masing dilengkapi dengan prosesor AMD EPYC 7702P (64 core, 128 thread, 2.0 GHz) serta memori sebesar 240 GB RAM per node. Komunikasi antar node didukung oleh interkoneksi Mellanox RoCE dengan kecepatan hingga 100 Gbps, sehingga efisiensi komputasi paralel dapat ditingkatkan. Penyimpanan data menggunakan sistem block storage berbasis protokol NFS, yang terdiri atas hot storage berupa SSD SAS berkapasitas efektif 28 TB dan cold storage berupa HDD SAS berkapasitas efektif 83 TiB. Selain itu, sistem dilengkapi dengan mekanisme checkpoint snapshot yang dilakukan setiap 24 jam untuk menjaga keamanan data selama proses komputasi berlangsung. Dengan spesifikasi tersebut, perhitungan berbasis Density Functional Theory menggunakan Quantum ESPRESSO dapat dijalankan secara efisien dan stabil.

3.3.2 Perangkat Lunak

Akses ke Quantum ESPRESSO dilakukan menggunakan sistem komputasi berbasis Linux. Data numerik yang dihasilkan dari Quantum ESPRESSO kemudian diolah dan divisualisasikan menggunakan perangkat lunak tambahan. Gnuplot digunakan untuk menampilkan grafik dua dimensi, seperti struktur pita energi dan DOS dalam bentuk yang lebih mudah untuk dianalisis.

3.4 Langkah Kerja

Langkah kerja dalam penelitian ini menjadi tiga tahap utama, yaitu tahap pra-kalkulasi, kalkulasi, dan analisis hasil. Uraian tiap tahap adalah sebagai berikut ini :

3.4.1 Pra-Kalkulasi

Pada tahap ini dilakukan persiapan struktur dan parameter perhitungan agar simulasi berjalan dengan konsisten. Struktur awal material perovskit hibrida $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ disusun

menggunakan perangkat lunak BURAI dengan memanfaatkan data struktur kristal dalam format *Crystallographic Information File* (CIF) sebagai input awal simulasi. Variasi komposisi dilakukan dengan mensubstitusi sebagian atom Sn oleh atom Pb sehingga diperoleh dua sistem yang dikaji, yaitu MASnI_3 ($x = 0$) dan $\text{MA}(\text{Sn}_{0,5}\text{Pb}_{0,5})\text{I}_3$ ($x = 0,5$). Untuk sistem $\text{MA}(\text{Sn}_{0,5}\text{Pb}_{0,5})\text{I}_3$ struktur dibangun dalam bentuk *supercell* agar proses substitusi atom Pb dapat dilakukan secara representatif. Parameter struktur awal yang digunakan dalam simulasi diperoleh dari file CIF sebelum proses optimasi geometri. Berdasarkan identifikasi menggunakan perangkat lunak VESTA, kedua struktur memiliki sistem kristal kubik dengan *space group* P1. Parameter kisi awal yang digunakan sebagai input simulasi ditunjukkan pada Tabel 3.1.

Tabel 3.1 Data Kristalografi Struktur Awal MASnI_3

Parameter	Nilai
Material	<i>Methylammonium Tin Iodide</i> (MASnI_3)
Rumus kimia	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$
Sistem kristal	Kubik
Space group	Pm-3m
Parameter kisi awal	$a = b = c = 6,414 \text{ \AA}$
Sudut kisi	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Situs A	$\text{CH}_3\text{NH}_3(\text{MA})$
Situs B	Sn
Situs C	I
Jumlah atom per unit cell	12 atom

Struktur awal MASnI_3 dibangun berdasarkan struktur perovskit kubik dengan *space group* Pm-3m dengan nomor 221. Model struktur ini selanjutnya digunakan sebagai masukan (*input*) pada proses optimasi geometri (*vc-relax*) menggunakan Quantum ESPRESSO sebelum dilakukan perhitungan sifat elektronik.

Sistem kristal dan *space group* merupakan hasil identifikasi struktur menggunakan perangkat lunak VESTA berdasarkan file CIF yang digunakan sebagai input simulasi. Berdasarkan identifikasi menggunakan perangkat lunak VESTA, kedua struktur memiliki sistem kristal kubik dengan *space group* pm-3m. Selanjutnya, struktur awal dikonversi ke dalam format input Quantum ESPRESSO menggunakan perangkat lunak BURAI. Struktur tersebut kemudian digunakan sebagai masukan pada proses optimasi geometri (*vc-relax*) untuk memperoleh konfigurasi atom dengan energi total minimum sebelum dilakukan perhitungan

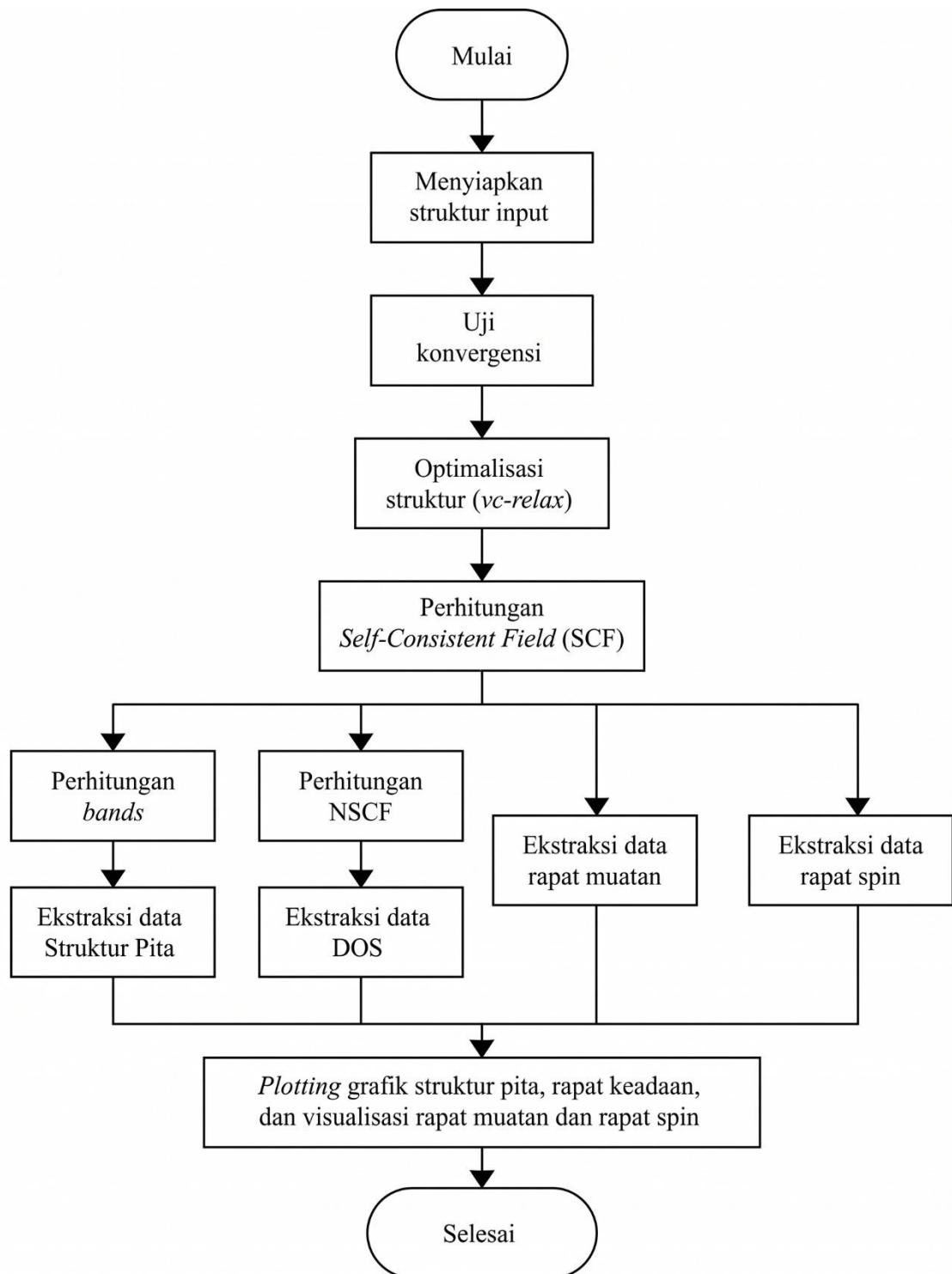
struktur pita energi (*band structure*) dan *Partial Density of States* (PDOS). Struktur yang telah dibuat dioptimasi untuk mencari konfigurasi dengan energi minimum. Proses ini dilakukan dengan metode vc-relax pada Quantum ESPRESSO hingga diperoleh parameter kisi dan posisi atom yang stabil.

3.4.2 Kalkulasi

Setelah struktur stabil diperoleh, dilakukan perhitungan utama untuk mendapatkan sifat elektronik material. Langkah-langkahnya :

1. Perhitungan SCF (*Self-Consistent Field*)

Perhitungan SCF dilakukan untuk menentukan distribusi kerapatan elektron yang konsisten dengan potensial total sistem. Proses ini bersifat iteratif, artinya kerapatan elektron awal yang diasumsikan akan terus diperbarui hingga perbedaan antara kerapatan elektron input dan output berada di bawah nilai toleransi tertentu (konvergen). Tahapan SCF dimulai dengan memberikan tebakan awal (*initial guess*) terhadap kerapatan elektron, kemudian program DFT menghitung energi total dan potensial efektif $V_{eff}(r)$. Hasil perhitungan digunakan untuk memperbarui kerapatan elektron, dan proses ini diulang hingga mencapai kondisi *self-consistency*. Hasil akhir dari proses SCF adalah energi dasar sistem dan distribusi elektron yang stabil.



Gambar 3.2 Diagram alir kalkulasi komputasi

2. Perhitungan NSCF (*Non-SCF*)

Setelah tahap SCF selesai, dilakukan perhitungan NSCF dengan jumlah *k-point* yang lebih rapat. Tujuannya adalah untuk memperoleh informasi lebih detail mengenai struktur pita (*band structures*) dan *Density Of States* (DOS). Tahap NSCF tidak lagi memperbarui kerapatan elektron, tetapi menggunakan hasil potensial dari SCF untuk

menghitung energi elektron pada berbagai titik dalam ruang Brillouin. Data yang diperoleh dari NSCF inilah yang kemudian digunakan dalam analisis lanjutan, seperti penentuan *band gap*, mobilitas pembawa muatan (*carrier mobility*), serta karakter *direct* atau *indirect band gap* dari material yang diteliti.

3.4.3 Analisis Hasil

Tahap terakhir adalah mengolah data numerik yang diperoleh dari perhitungan agar dapat ditafsirkan secara fisik :

1. *Band Structure*

Hasil perhitungan NSCF divisualisasikan menjadi diagram struktur pita energi. Dari grafik ini dapat dianalisis perubahan posisi tepi pita valensi (VBM) dan pita konduksi (CBM) akibat *doping* Pb.

2. *Density of States* (DOS)

Data DOS diplot menggunakan Gnuplot untuk melihat distribusi keadaan energi elektron. Perbandingan DOS tiap variasi x memberikan gambaran pergeseran bandgap.

3. Konduktivitas

Berdasarkan bandgap dan distribusi DOS, dianalisis sifat konduktivitas material. Semakin kecil *bandgap* akibat *doping* Pb, semakin besar kemungkinan perovskit bersifat semikonduktor dengan konduktivitas lebih baik.

4. Perbandingan Antar Variasi

Semua hasil dari variasi $x = 0$ dan $0,5$ dibandingkan untuk mengetahui tren perubahan bandgap dan konduktivitas, sehingga dapat ditarik kesimpulan mengenai peran doping Pb terhadap kestabilan dan sifat elektronik material.

3.4.4 Dasar Pertimbangan Penelitian

Perovskite hibrida berbasis timbal (Pb) telah menunjukkan performa optoelektronik yang sangat baik, terutama pada aplikasi sel surya dengan efisiensi yang tinggi dan proses fabrikasi yang relatif sederhana. Namun, penggunaan Pb menimbulkan permasalahan serius karena sifat toksiknya yang dapat mencemari lingkungan (Hao, dkk., 2014). Oleh karena itu, pengembangan material perovskit alternatif yang lebih ramah lingkungan menjadi fokus utama penelitian mutakhir, salah satunya adalah Sn-based perovskit. Meskipun menjanjikan sebagai pengganti Pb, perovskit berbasis Sn memiliki kelemahan mendasar, yaitu kecenderungan oksidasi Sn^{2+} menjadi Sn^{4+} yang menyebabkan penurunan stabilitas struktur kristal dan mempercepat degradasi material (Ke and Kanatzidis, 2019).

Substitusi sebagian atom Sn oleh Pb dalam struktur perovskit berbasis *methylammonium* (MA) berfungsi untuk meningkatkan stabilitas material sekaligus mengoptimalkan sifat elektroniknya. Mekanisme ini efektif dalam menekan laju oksidasi Sn^{2+} menjadi Sn^{4+} , yang selama ini menjadi kendala utama pada perovskit berbasis timah karena dapat memicu degradasi cepat dan penurunan performa perangkat. Selain menghambat oksidasi, integrasi Pb juga berperan penting dalam pengaturan *bandgap* guna mencapai efisiensi sel surya yang lebih tinggi. Melalui penggabungan Pb dan Sn, perovskit campuran ini mampu mensinergikan keunggulan kedua unsur untuk mencapai stabilitas dan kinerja yang optimal (Yadegarifard dkk., 2023). Ini menjadi solusi penting karena Pb murni, sedangkan Sn lebih ramah lingkungan tetapi kurang stabil (Ayaydah, Raddad and Hawash, 2023).

Untuk mengkaji fenomena tersebut, penelitian ini menggunakan pendekatan *Density Functional Theory* (DFT). Metode ini dipilih karena terbukti efektif dalam memprediksi sifat

elektronik perovskit, termasuk band structure, rapat keadaan (DOS). Dengan demikian, penelitian ini dapat memberikan gambaran komprehensif mengenai pengaruh variasi *doping* Pb pada $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ terhadap kestabilan oksidasi, *bandgap*, serta sifat konduktivitasnya.

BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Hasil Penelitian

Pada penelitian ini dilakukan analisis terhadap pengaruh *doping* Pb terhadap sifat elektronik perovskit hibrida organik-anorganik $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ dengan komposisi $x = 0$ dan $x = 0,5$ menggunakan pendekatan *Density Functional Theory* (DFT). Analisis dilakukan terhadap tiga aspek, yaitu struktur kristal hasil relaksasi, struktur pita energi, dan *Partial Density Of States* (PDOS). Ketiga analisis tersebut saling berkaitan dalam menjelaskan perubahan sifat elektronik akibat substitusi atom Pb pada sistem perovskit berbasis timah.

Tahap pertama penelitian dilakukan melalui optimasi geometri menggunakan metode *variable cell relaxation* (*vc-relax*) untuk memperoleh konfigurasi struktur yang berada pada kondisi energi minimum. Struktur hasil relaksasi kemudian divisualisasikan menggunakan perangkat lunak VESTA untuk mengamati perubahan geometri yang terjadi akibat proses optimasi maupun akibat substitusi atom Pb. Selanjutnya, struktur teroptimasi digunakan sebagai dasar untuk perhitungan struktur pita energi dan PDOS.

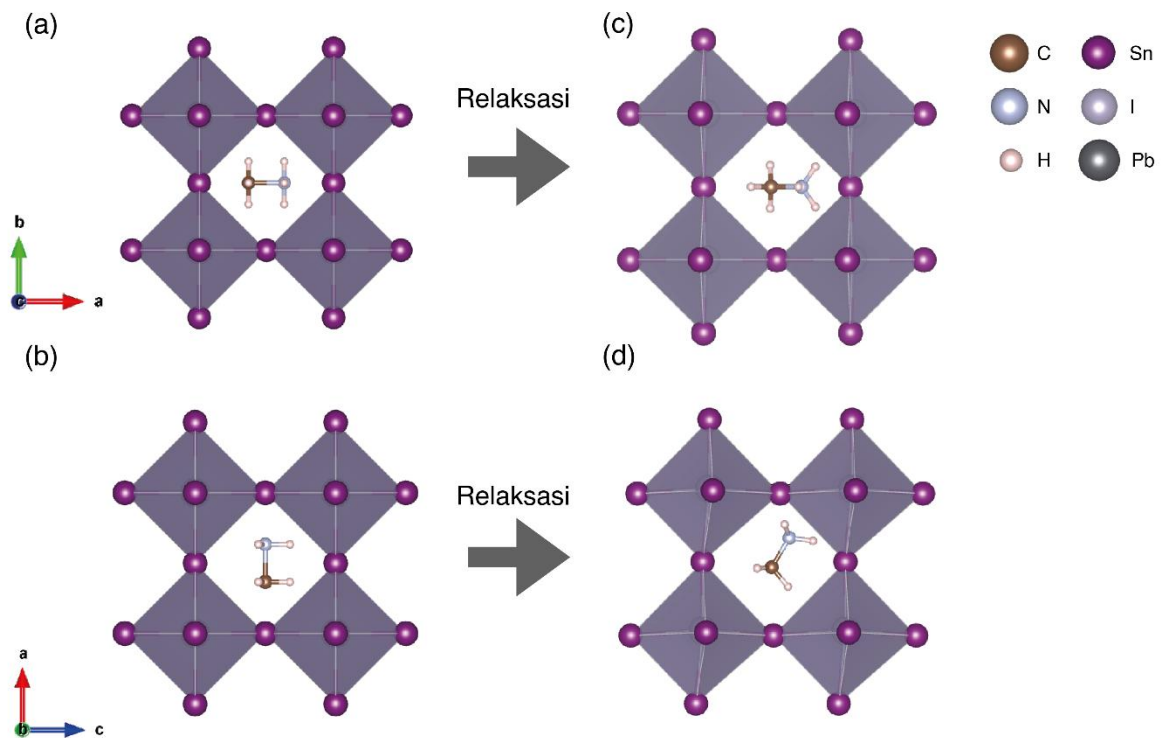
Analisis struktur pita dilakukan untuk mengetahui perubahan distribusi tingkat energi elektron akibat *doping* Pb. Informasi ini penting karena struktur pita menentukan karakter elektronik suatu material, termasuk kecenderungan sebagai isolator, semionduktor, atau konduktor. Sementara itu, analisis PDOS digunakan untuk mengidentifikasi kontribusi masing-masing orbital atom terhadap pembentukan pita energi, sehingga mekanisme perubahan sifat elektronik akibat *doping* Pb dapat dijelaskan secara lebih mendalam.

4.2 Analisis Struktur Relaksasi Menggunakan VESTA

Sebelum dilakukan analisis terhadap struktur pita energi (*band structure*) dan rapat keadaan (*density of states*), terlebih dahulu dilakukan optimasi geometri atau relaksasi struktur terhadap sistem yang diteliti. Tahapan ini bertujuan untuk memperoleh konfigurasi atom yang paling stabil secara energetik sehingga sifat elektronik yang dihitung dapat merepresentasikan kondisi material yang lebih realistis. Pada penelitian ini, optimasi struktur dilakukan menggunakan metode *varibel cell relaxation* (*vc-relax*) pada perangkat lunak Quantum ESPRESSO. Metode ini memungkinkan posisi atom maupun parameter kisi berubah secara otomatis hingga sistem mencapai kondisi energi minimum. Secara fisika, proses relaksasi berlangsung sampai gaya total yang bekerja pada setiap atom mendekati nol. Ketika gaya yang bekerja telah memenuhi kriteria konvergensi, struktur dianggap telah mencapai keadaan setimbang sehingga dapat digunakan untuk analisis sifat elektronik. Visualisasi struktur dilakukan menggunakan perangkat lunak VESTA, melalui perangkat tersebut diperoleh informasi mengenai konfigurasi atom, parameter kisi, sudut antar sumbu kristal, serta volume sel satuan sebelum dan sesudah relaksasi.

4.2.1 Analisis Struktur Relaksasi MASnI_3

Material MASnI_3 merupakan perovskit hibrida dengan rumus umum ABX_3 , dimana posisi A ditempati oleh kation metilamonium (MA^+), posisi B ditempati oleh atom Sn, dan posisi X ditempati oleh atom I. Sebelum dilakukan relaksasi, struktur awal dibangun dalam bentuk kubik ideal berdasarkan parameter kisi yang digunakan pada proses simulasi.



Gambar 4.1 Menunjukkan struktur kristal MASnI₃ sebelum dan sesudah proses relaksasi. (a) bidang ab sebelum relaksasi, (b) bidang ac sebelum relaksasi, (c) bidang ab sesudah relaksasi, dan (d) bidang ac sesudah relaksasi.

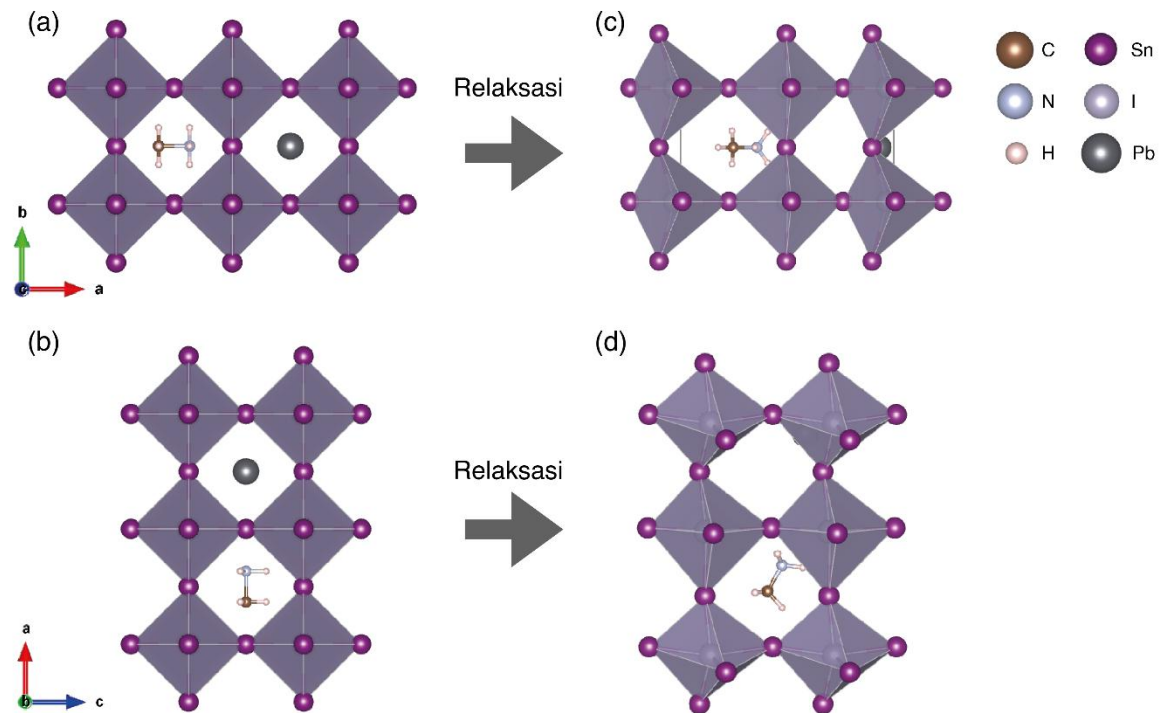
Berdasarkan Gambar 4.1(a) dan Gambar 4.1(b) struktur awal MASnI₃ menunjukkan susunan khas perovskit dengan atom Sn berada pada pusat koordinasi oktahedral yang dibentuk oleh enam atom I. Molekul metilamonium (CH_3NH_3^+) berada pada rongga antaroktahedra sebagai kation organik yang berperan menjaga netralitas muatan sistem. Setelah dilakukan relaksasi, seperti ditunjukkan pada Gambar 4.1(c) dan Gambar 4.1(d), kerangka utama perovskit masih dapat dipertahankan. Oktahedra SnI₆ tetap terbentuk dan tidak ditemukan indikasi perubahan fase struktur. Akan tetapi, orientasi molekul metilamonium mengalami perubahan dibandingkan kondisi awal. Rotasi molekul tersebut menunjukkan bahwa struktur ideal yang digunakan sebagai struktur masukan belum berada pada kondisi energi minimum.

Selain perubahan orientasi molekul MA, tampak adanya indikasi distorsi ringan pada oktahedra SnI₆, terutama jika diamati dari bidang ac. Distorsi ini merupakan fenomena yang umum dijumpai pada perovskit hibrida akibat interaksi antar kation organik dengan kerangka anorganik. Meskipun demikian, distorsi yang terjadi bersifat lokal dan tidak menyebabkan runtuhnya struktur dasar perovskit.

Secara fisika, perubahan orientasi molekul MA dan penyesuaian lokal pada kerangka SnI₆ menunjukkan bahwa sistem melakukan reorganisasi posisi atom untuk mencapai keadaan energi yang lebih rendah. Struktur hasil relaksasi ini kemudian digunakan sebagai dasar dalam analisis struktur pita energi sehingga sifat elektronik yang diperoleh dapat merepresentasikan kondisi material yang lebih realistis.

4.2.2 Analisis Struktur Relaksasi $\text{MA}(\text{Sn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{I}_3$

Substitusi sebagian atom Sn oleh atom Pb dilakukan untuk mengetahui pengaruh *doping* terhadap struktur dan sifat elektronik material. Hasil visualisasi struktur $\text{MA}(\text{Sn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{I}_3$ sebelum dan sesudah relaksasi ditunjukkan pada gambar 4.2. Visualisasi dilakukan dari dua arah pengamatan, yaitu bidang ab dan bidang ac, sehingga perubahan geometri yang terjadi setelah optimasi dapat diamati dengan lebih jelas.



Gambar 4.2 Struktur awal dan struktur hasil relaksasi menggunakan metode DFT pada material (a) MASnI_3 sebelum relaksasi, (b) $\text{MA}(\text{Sn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{I}_3$ sebelum relaksasi, (c) MASnI_3 setelah relaksasi, dan (d) $\text{MA}(\text{Sn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{I}_3$ setelah relaksasi. Proses relaksasi menyebabkan perubahan posisi atom menuju konfigurasi energi minimum sehingga diperoleh struktur yang lebih stabil.

Berdasarkan Gambar 4.2(a) dan Gambar 4.2(b), struktur awal $\text{MA}(\text{Sn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{I}_3$ masih menunjukkan susunan ideal perovskit dengan kerangka oktahedra yang tersusun secara relatif simetris. Atom Pb yang menggantikan sebagian posisi Sn telah terakomodasi didalam struktur, sedangkan molekul metilamonium (CH_3NH_3^+) berada pada rongga antaroktahedra dengan orientasi awal yang masih teratur. Pada kondisi ini, struktur belum mengalami proses minimisasi energi sehingga konfigurasi atom yang terbentuk belum tentu merepresentasikan keadaan kesetimbangan sistem. Setelah dilakukan relaksasi, seperti ditunjukkan pada Gambar 4.2(c) dan Gambar 4.2(d), kerangka dasar perovskit tetap dapat dipertahankan. Oktahedra yang menyusun struktur tidak mengalami kerusakan maupun perubahan fase yang signifikan. Hal ini menunjukkan bahwa substitusi Pb dengan komposisi $x = 0,5$ masih dapat diakomodasi oleh struktur kristal tanpa menghilangkan karakteristik utama material perovskit.

Perubahan yang paling jelas setelah relaksasi ditunjukkan oleh orientasi molekul metilamonium yang mengalami rotasi dibandingkan kondisi awal. Jika sebelum relaksasi molekul MA tampak berada pada orientasi yang relatif tegak, setelah optimasi molekul tersebut menjadi lebih miring. Rotasi ini merupakan respons sistem terhadap interaksi elektrostatik antara kation organik dengan kerangka anorganik di sekitarnya. Perubahan

orientasi tersebut mengindikasikan bahwa struktur awal belum berada pada kondisi energi minimum.

Selain perubahan orientasi molekul MA, visualisasi sesudah relaksasi juga menunjukkan adanya distorsi lokal pada lingkungan atom disekitar situs substitusi Pb. Distorsi tersebut ditandai oleh sedikit perubahan geometri oktahedra dan pergeseran posisi atom iodida dibandingkan dengan struktur awal. Meskipun demikian, distorsi yang terjadi bersifat lokal dan tidak menyebabkan runtuhnya kerangka perovskit secara keseluruhan. Hasil ini menunjukkan bahwa keberadaan atom Pb lebih berperan dalam memodifikasi lingkungan atom di sekitarnya dibandingkan mengubah struktur kristal secara menyeluruh. Perbedaan karakteristik atom Sn dan Pb menyebabkan distribusi gaya antaratom mengalami penyesuaian selama proses relaksasi sehingga sistem dapat mencapai keadaan energi yang lebih rendah. Dengan demikian, perubahan sifat elektronik yang akan dibahas pada analisis struktur pita energi dan PDOS selanjutnya dapat dikaitkan dengan efek *doping* Pb terhadap interaksi orbital, bukan disebabkan oleh perubahan fase kristal yang besar.

Berdasarkan hasil visualisasi menggunakan VESTA, dapat disimpulkan bahwa *doping* Pb pada komposisi $x = 0,5$ tidak mengubah karakter dasar struktur perovskit MASnI_3 , tetapi menyebabkan reorganisasi lokal berupa rotasi molekul MA dan distorsi ringan pada lingkungan oktahedra. Struktur hasil relaksasi ini selanjutnya digunakan sebagai dasar dalam analisis struktur pita energi dan rapat keadaan parsial untuk mengevaluasi pengaruh *doping* Pb terhadap sifat elektronik dan kecenderungan konduktivitas perovskit $\text{MA}(\text{Sn}_{0,5}\text{Pb}_{0,5})\text{I}_3$.

4.2.3 Parameter Kisi dan Volume Sel Satuan

Selain dilakukan analisis visual terhadap struktur hasil relaksasi, perubahan geometri kristal juga dapat diamati melalui parameter kisi dan volume sel satuan. Parameter kisi merupakan besaran yang mendeskripsikan dimensi dasar suatu kristal yang terdiri atas panjang kisi a , b , dan c , serta sudut antar sumbu kristal α , β , dan γ . Perubahan parameter-parameter tersebut setelah proses relaksasi memberikan informasi mengenai respons struktur kristal terhadap optimasi geometri maupun akibat substitusi atom Pb pada sistem perovskit yang diteliti.

Parameter kisi diperoleh dari struktur hasil optimasi menggunakan metode vc-relax yang kemudian divisualisasikan menggunakan perangkat lunak VESTA. Nilai parameter kisi sebelum dan sesudah relaksasi untuk sistem MASnI_3 dan $\text{MA}(\text{Sn}_{0,5}\text{Pb}_{0,5})\text{I}_3$ ditunjukkan pada Tabel 4.1.

Tabel 4. 1 Parameter Kisi Hasil Relaksasi Sistem MASnI_3 dan $\text{MA}(\text{Sn}_{0,5}\text{Pb}_{0,5})\text{I}_3$.

Parameter	MASnI_3 (Unrelaxed)	MASnI_3 (Relaxed)	$\text{MA}(\text{Sn}_{0,5}\text{Pb}_{0,5})\text{I}_3$ (Unrelaxed)	$\text{MA}(\text{Sn}_{0,5}\text{Pb}_{0,5})\text{I}_3$ (Relaxed)
a (Å)	6,01519	6,17542	12,03040	11,62624
b (Å)	6,01519	6,12278	6,01519	6,19261
c (Å)	6,01519	6,21211	6,01519	6,19261
α (°)	90,000	90,000	90,000	90,000
β (°)	90,000	87,2858	90,000	90,000
γ (°)	90,000	90,000	90,000	90,000

Berdasarkan Tabel 4.1, struktur awal MASnI_3 memiliki parameter kisi yang identik pada ketiga arah kristalografi dengan nilai $a = b = c = 6,01519 \text{ Å}$ dan seluruh sudut kisi bernilai 90° . Kondisi tersebut menunjukkan bahwa struktur awal dibangun dalam bentuk kubik ideal dengan tingkat simetri yang tinggi. Setelah dilakukan relaksasi, terjadi perubahan pada parameter kisi menjadi $a = 6,17542 \text{ Å}$, $b = 6,12278 \text{ Å}$, dan $c = 6,21211 \text{ Å}$. Selain itu, sudut β berubah menjadi $87,2858^\circ$, sedangkan α dan γ tetap bernilai 90° .

Perubahan tersebut menunjukkan bahwa proses relaksasi menyebabkan struktur MASnI_3 mengalami distorsi kecil dari konfigurasi kubik ideal. Distorsi ini sejalan dengan hasil visualisasi struktur pada subbab (a) yang menunjukkan adanya perubahan orientasi molekul metilamonium (CH_3NH_3^+) serta penyesuaian posisi atom-atom penyusun kerangka perovskit. Penyesuaian tersebut terjadi karena sistem berusaha mencapai konfigurasi dengan energi total yang lebih rendah selama proses optimasi geometri. Pada sistem $\text{MA}(\text{Sn}_{0,5}\text{Pb}_{0,5})\text{I}_3$, parameter kisi awal yang diperoleh adalah $a = 12,03040 \text{ Å}$, $b = 6,01519 \text{ Å}$, dan $c = 6,01519 \text{ Å}$ dengan seluruh sudut kisi bernilai 90° . Setelah relaksasi, parameter kisi berubah menjadi $a = 11,62624 \text{ Å}$, $b = 6,19261 \text{ Å}$, dan $c = 6,19261 \text{ Å}$, sementara nilai α , β , dan γ tetap sebesar 90° .

Hasil tersebut menunjukkan bahwa substitusi sebagian atom Sn oleh Pb menyebabkan penyesuaian dimensi sel satuan tanpa menghasilkan perubahan sudut kisi yang signifikan. Berbeda dengan MASnI_3 yang mengalami perubahan pada sudut β , sistem $\text{MA}(\text{Sn}_{0,5}\text{Pb}_{0,5})\text{I}_3$ cenderung mempertahankan keteraturan geometrinya setelah proses relaksasi. Hal ini mengindikasikan bahwa struktur terdoping Pb masih mampu mempertahankan simetri kristalnya meskipun terjadi reorganisasi posisi atom pada tingkat lokal. Perubahan parameter kisi yang terjadi setelah relaksasi berkaitan dengan proses minimisasi energi total sistem. Substitusi atom Pb menyebabkan lingkungan atom disekitar situs substitusi mengalami penyesuaian sehingga jarak antar atom dan panjang ikatan berubah untuk mencapai kondisi yang lebih stabil. Akibatnya, dimensi sel satuan mengalami perubahan dibandingkan struktur awal sebelum relaksasi. Meskipun terjadi perubahan parameter kisi pada kedua sistem, kerangka dasar perovskit tetap dapat dipertahankan setelah proses optimasi. Hal ini menunjukkan bahwa baik MASnI_3 maupun $\text{MA}(\text{Sn}_{0,5}\text{Pb}_{0,5})\text{I}_3$, memiliki struktur yang stabil

secara geometrik setelah relaksasi. Dengan demikian, struktur hasil optimasi dapat digunakan sebagai dasar dalam analisis sifat elektronik pada tahap selanjutnya, yaitu analisis struktur pita energi dan rapat keadaan parsial (PDOS).

4.2.4 Pengaruh *Doping* Pb Terhadap Struktur Kristal

Berdasarkan hasil visualisasi struktur menggunakan perangkat lunak VESTA serta analisis parameter kisi hasil relaksasi, dapat diketahui bahwa substitusi atom Pb pada sistem MASnI_3 memberikan pengaruh terhadap geometri kristal material perovskit. Pengaruh tersebut ditunjukkan oleh perubahan orientasi molekul metilamonium (CH_3NH_3^+), perubahan parameter kisi, serta penyesuaian posisi atom-atom penyusun kerangka anorganik setelah proses optimasi geometri.

Pada sistem MASnI_3 , relaksasi menyebabkan perubahan panjang parameter kisi dan menghasilkan penyimpangan kecil dari struktur kubik ideal. Hal ini ditunjukkan oleh perubahan nilai parameter kisi setelah optimasi serta munculnya perubahan sudut β menjadi $87,2858^\circ$. Perubahan tersebut menunjukkan bahwa struktur awal mengalami reorganisasi atomik untuk mencapai konfigurasi energi minimum. Distorsi yang terbentuk terutama berkaitan dengan interaksi antara molekul metilamonium oktahedra SnI_6 yang menyusun kerangka utama perovskit. Sementara itu, pada sistem $\text{MA}(\text{Sn}_{0,5}\text{Pb}_{0,5})\text{I}_3$, proses relaksasi juga menyebabkan perubahan dimensi sel satuan, namun seluruh sudut kisi tetap bernilai 90° . Hasil ini menunjukkan bahwa keberadaan atom Pb tidak menyebabkan perubahan fase maupun distorsi sudut kristal yang signifikan. Struktur perovskit tetap dipertahankan dengan baik, meskipun terjadi penyesuaian lokal pada lingkungan atom di sekitar situs substitusi.

Perbedaan perilaku kedua sistem menunjukkan bahwa atom Pb dapat terakomodasi didalam struktur perovskit tanpa merusak kerangka kristal utama. Keberadaan Pb lebih berpengaruh terhadap perubahan lingkungan lokal dibandingkan mengubah struktur kristal secara keseluruhan. Hal ini terlihat dari perubahan parameter kisi setelah relaksasi yang menunjukkan adanya penyesuaian panjang ikatan dan jarak antar atom untuk mencapai keadaan energi yang lebih rendah. Perubahan yang terjadi setelah *doping* berkaitan dengan perbedaan karakteristik atom Sn dan Pb. Atom Pb memiliki ukuran atom serta konfigurasi elektron yang berbeda dibandingkan atom Sn, sehingga interaksi antar atom didalam kristal mengalami perubahan ketika sebagian posisi Sn dan Pb. Akibatnya, sistem melakukan relaksasi ulang untuk memperoleh konfigurasi yang lebih stabil secara geometrik. Penyesuaian tersebut kemudian tercermin pada perubahan parameter kisi dan orientasi molekul metilamonium yang diamati setelah proses optimasi.

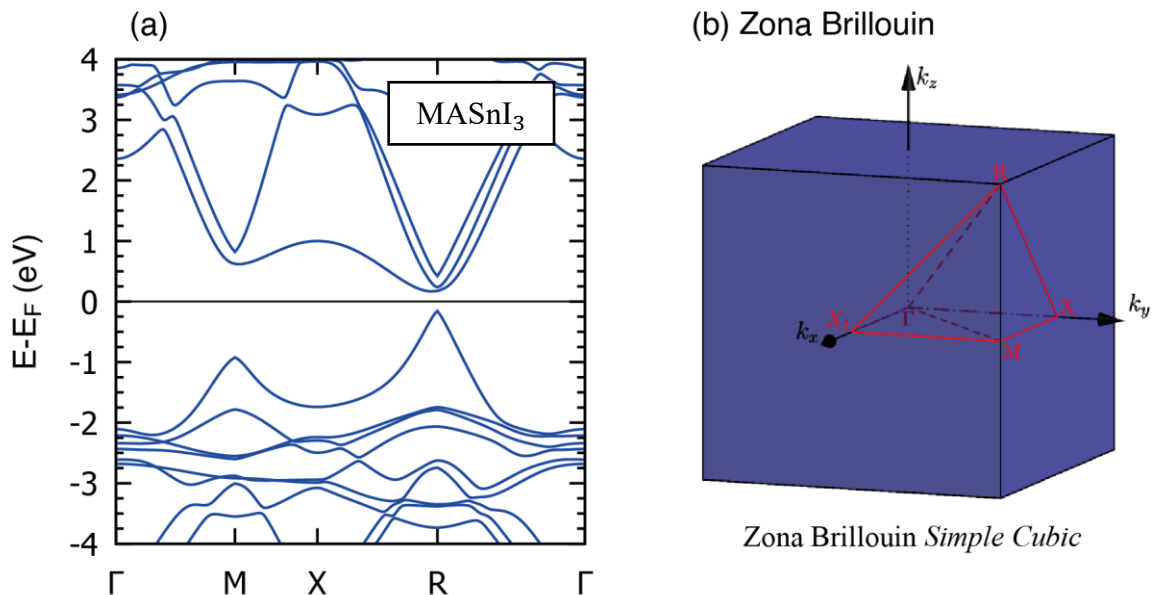
Meskipun terjadi perubahan geometri pada tingkat atomik, struktur dasar perovskit tetap dapat dipertahankan pada kedua sistem. Hasil ini menunjukkan bahwa *doping* Pb dengan konsentrasi $x = 0,5$ masih berada dalam rentang yang dapat diterima oleh struktur kristal MASnI_3 tanpa menyebabkan perubahan fase yang signifikan. Dengan demikian, struktur hasil relaksasi yang diperoleh dapat digunakan sebagai dasar yang representatif untuk menganalisis sifat elektronik material pada tahap berikutnya. Berdasarkan keseluruhan hasil relaksasi, dapat disimpulkan bahwa *doping* Pb memengaruhi struktur kristal melalui perubahan parameter kisi, orientasi molekul metilamonium, dan lingkungan lokal di sekitar atom penyusun kristal. Namun demikian, substitusi Pb tidak mengubah karakter dasar struktur perovskit yang tetap dipertahankan setelah proses optimasi. Oleh karena itu, perubahan sifat elektronik yang akan dibahas pada analisis struktur pita energi dan rapat keadaan parsial (PDOS) selanjutnya dapat dikaitkan dengan pengaruh *doping* Pb terhadap interaksi orbital elektron, bukan akibat perubahan fase kristal yang besar.

4.2.5 Analisis Struktur Pita Energi

Struktur pita energi (*band structure*) merupakan representasi tingkat energi elektron sebagai fungsi vektor gelombang (*k-vector*) pada suatu kristal. Analisis struktur pita digunakan untuk memahami sifat elektronik material, khususnya distribusi tingkat energi yang dapat ditempati elektron serta mekanisme perpindahan elektron dari pita valensi menuju pita konduksi. Dalam penelitian ini, analisis struktur pita dilakukan untuk mengetahui pengaruh *doping* Pb terhadap sifat elektronik perovskit $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ dengan komposisi $x = 0$ dan $x = 0,5$.

Perhitungan struktur pita dilakukan menggunakan struktur hasil relaksasi yang telah dibahas pada subbab (a). Dengan demikian, distribusi tingkat energi yang diperoleh telah merepresentasikan kondisi struktur yang berada pada konfigurasi energi minimum. Hasil perhitungan struktur pita untuk kedua sistem kemudian dibandingkan untuk mengidentifikasi perubahan sifat elektronik akibat substitusi sebagian atom Sn oleh atom Pb.

4.2.5.1 Struktur Pita Energi MASnI_3



Gambar 4.4 Struktur pita energi MASnI_3 hasil perhitungan DFT.

Berdasarkan Gambar 4.3(a), sistem MASnI_3 menunjukkan adanya pemisahan antara pita valensi dan pita konduksi disekitar tingkat Fermi ($E_F = 0$ eV). Pita valensi terletak pada daerah energi di bawah tingkat Fermi, sedangkan pita konduksi berada pada daerah energi di atas tingkat Fermi. Keberadaan celah energi di antara kedua pita tersebut menunjukkan bahwa sistem tidak memiliki karakter logam dan masih mempertahankan sifat semikonduktor yang umum ditemukan pada material perovskit berbasis timah. Tidak terdapat pita energi yang memotong tingkat Fermi, sehingga elektron memerlukan energi tambahan untuk berpindah dari pita valensi menuju pita konduksi dan berpartisipasi dalam proses konduksi listrik.

Gambar 4.3(b), menunjukkan zona Brillouin untuk struktur kristal kubik sederhana beserta lintasan titik-titik simetri tinggi (*high-symmetry points*) yang digunakan dalam perhitungan struktur pita energi, yaitu Γ -M-X-R- Γ . Lintasan ini merepresentasikan perubahan energi elektron terhadap vektor gelombang (*k-vector*) pada arah kristalografi utama sehingga mampu

menggambarkan karakteristik elektronik material secara menyeluruh. Oleh karena itu, struktur pita energi pada Gambar 4.3(a) diplot mengikuti lintasan tersebut. Perubahan bentuk pita energi pada setiap titik simetri tinggi mencerminkan variasi energi elektron akibat periodisitas struktur kristal. Berdasarkan lintasan ini, puncak pita valensi (*valence band maximum*, VBM) dan dasar pita konduksi (*conduction band minimum*, CBM) sama-sama berada pada titik R, yang menunjukkan bahwa transisi elektron terjadi pada titik simetri yang sama.

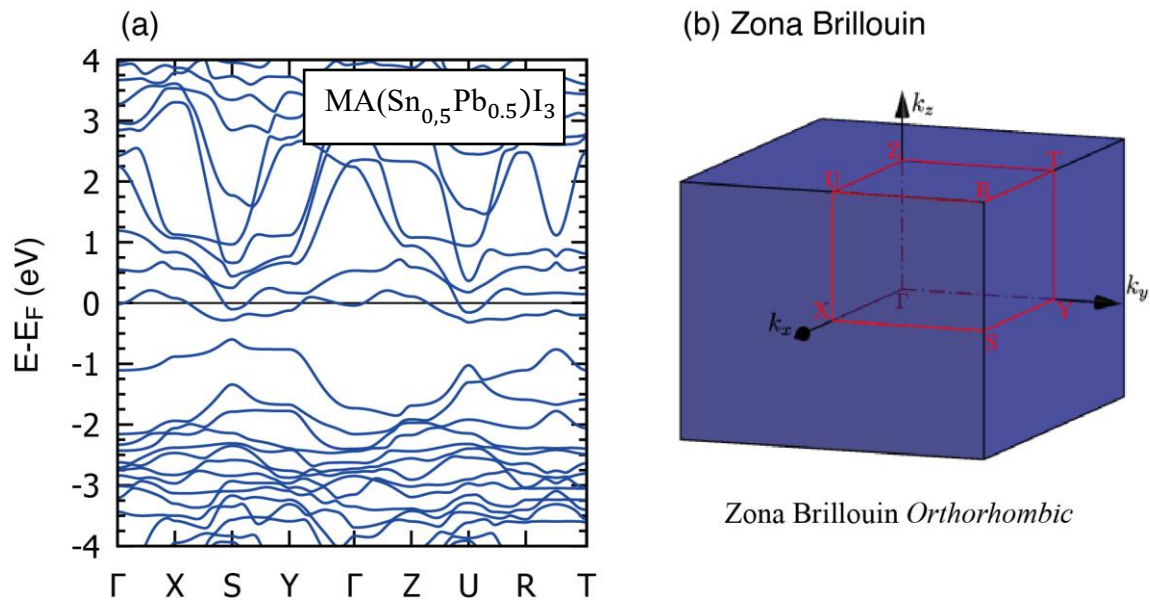
Distribusi pita energi pada sistem MASnI_3 menunjukkan jumlah pita yang relatif lebih sedikit dibandingkan sistem terdoping karena struktur hanya tersusun atas atom Sn, atom I, serta molekul metilamonium (MA) tanpa adanya kontribusi orbital dari atom Pb. Pita energi di sekitar titik R memiliki dispersi yang relatif tinggi, ditunjukkan oleh kelengkungan pita yang tajam dan berbentuk parabolik. Karakteristik dispersi tersebut mengindikasikan massa efektif pembawa muatan yang kecil sehingga mobilitas elektron dan hole diperkirakan cukup tinggi di dalam kristal. Sementara itu, pita-pita yang berada jauh dari tingkat Fermi menunjukkan dispersi yang lebih kecil sehingga berkontribusi lebih rendah terhadap proses transport muatan.

Perubahan struktur pita energi pada sistem MASnI_3 dan $\text{MA}(\text{Sn}_{0,5}\text{Pb}_{0,5})\text{I}_3$ berkaitan erat dengan hasil optimasi geometri. Substitusi sebagian atom Sn oleh Pb menyebabkan perubahan parameter kisi dan distorsi lokal pada oktahedra $\text{SnI}_6/\text{PbI}_6$ sehingga memengaruhi panjang ikatan serta interaksi orbital antara atom Sn/Pb dengan atom I. Perubahan interaksi orbital tersebut menyebabkan redistribusi tingkat energi elektron yang selanjutnya tercermin pada perubahan posisi pita valensi dan pita konduksi. Akibatnya, karakteristik celah pita mengalami perubahan dibandingkan sistem tanpa *doping*, sebagaimana ditunjukkan pada hasil struktur pita energi kedua material.

Secara kuantitatif, hasil perhitungan menunjukkan bahwa sistem MASnI_3 memiliki nilai *band gap* sebesar 0,31 eV. Nilai tersebut diperoleh dari selisih energi antara VBM dan CBM yang sama-sama berada pada titik simetri tinggi R, sehingga material ini dikategorikan sebagai semikonduktor dengan celah pita langsung (*direct band gap*). Karakter *direct band gap* menunjukkan bahwa transisi elektron dari pita valensi menuju pita konduksi dapat berlangsung secara langsung tanpa memerlukan bantuan fonon untuk memenuhi konservasi momentum. Nilai *band gap* yang relatif sempit juga menunjukkan bahwa energi yang dibutuhkan untuk mengeksitasi elektron menuju pita konduksi cukup kecil sehingga material berpotensi memiliki kemampuan penyerapan cahaya yang baik pada wilayah energi rendah.

Selain itu, tidak ditemukannya pita energi yang memotong tingkat Fermi menegaskan bahwa seluruh keadaan elektronik pada pita valensi terisi penuh, sedangkan pita konduksi masih kosong pada kondisi dasar. Kondisi ini merupakan karakteristik khas material semikonduktor. Kombinasi antara sifat *direct band gap*, nilai *band gap* sebesar 0,31 eV, serta dispersi pita yang relatif tinggi di sekitar titik R menunjukkan bahwa MASnI_3 memiliki karakteristik elektronik yang mendukung mobilitas pembawa muatan dan berpotensi dimanfaatkan sebagai material absorber pada perangkat fotovoltaik berbasis perovskit bebas timbal.

4.2.5.2 Struktur Pita Energi MA(Sn_{0,5}Pb_{0,5})I₃



Gambar 4.5 Struktur pita energi MA(Sn_{0,5}Pb_{0,5})I₃.

Berdasarkan Gambar 4.4(a), struktur pita energi sistem MA(Sn_{0,5}Pb_{0,5})I₃ mengalami perubahan dibandingkan sistem MASnI₃ setelah sebagian atom Sn disubstitusi oleh atom Pb. Distribusi pita energi menjadi lebih rapat dan jumlah pita yang muncul di sekitar tingkat Fermi meningkat. Kondisi ini menunjukkan bahwa keberadaan atom Pb memberikan kontribusi orbital tambahan sehingga jumlah keadaan elektronik (*electronic states*) pada sistem bertambah. Akibatnya, struktur pita energi menjadi lebih kompleks dibandingkan sistem tanpa *doping*. Selain memengaruhi jumlah pita energi, substitusi Pb juga menyebabkan perubahan bentuk pita valensi dan pita konduksi akibat perubahan interaksi orbital antara atom Pb, Sn, dan I di dalam kristal. Gambar 4.4(b) menunjukkan zona Brillouin untuk struktur kristal ortorombik beserta lintasan titik-titik simetri tinggi (*high-symmetry points*) yang digunakan dalam perhitungan struktur pita energi, yaitu Γ -X-S-Y- Γ -Z-U-R-T. Lintasan tersebut merepresentasikan perubahan energi elektron terhadap vektor gelombang (*k-vector*) pada arah kristalografi utama. Oleh karena itu, struktur pita energi pada Gambar 4.4(a) diplot mengikuti lintasan tersebut sehingga perubahan bentuk pita pada setiap titik simetri tinggi menggambarkan perilaku elektronik material akibat periodisitas struktur kristal setelah proses relaksasi dan substitusi Pb.

Dibandingkan sistem MASnI₃, struktur pita energi MA(Sn_{0,5}Pb_{0,5})I₃ menunjukkan konfigurasi pita yang lebih padat, khususnya di sekitar tingkat Fermi. Hal ini disebabkan oleh kontribusi orbital atom Pb yang berinteraksi dengan orbital atom Sn dan I sehingga menghasilkan tingkat energi tambahan. Bertambahnya jumlah pita di sekitar tingkat Fermi mengindikasikan meningkatnya kompleksitas struktur elektronik sebagai akibat dari proses substitusi sebagian atom Sn oleh Pb.

Secara lebih rinci, beberapa pita energi terlihat memotong atau bersinggungan dengan tingkat Fermi ($E - E_F = 0$ eV), terutama pada lintasan X-S serta di sekitar titik U. Tidak adanya pemisahan yang jelas antara pita valensi dan pita konduksi menunjukkan bahwa celah energi (*band gap*) menutup akibat terjadinya tumpang tindih (*band overlap*) antara kedua pita tersebut.

Fenomena ini mengindikasikan bahwa sistem $\text{MA}(\text{Sn}_{0,5}\text{Pb}_{0,5})\text{I}_3$ memiliki karakter elektronik yang cenderung metalik, sehingga elektron dapat berpindah tanpa memerlukan energi eksitasi dari pita valensi menuju pita konduksi. Perilaku tersebut berkaitan dengan meningkatnya hibridisasi orbital antara atom Pb, Sn, dan I yang menghasilkan keadaan elektronik tambahan di sekitar tingkat Fermi.

Substitusi sebagian atom Sn oleh Pb menyebabkan perubahan parameter kisi serta distorsi lokal pada oktahedra $\text{SnI}_6/\text{PbI}_6$ yang memengaruhi panjang ikatan dan interaksi antarorbital. Perubahan tersebut menghasilkan redistribusi tingkat energi elektron yang tercermin pada struktur pita energi setelah proses relaksasi. Dengan demikian, substitusi Pb tidak hanya mengubah struktur kristal, tetapi juga memodifikasi sifat elektronik material secara signifikan melalui peningkatan jumlah keadaan elektronik di sekitar tingkat Fermi.

4.2.5.3 Perbandingan Nilai *Bandgap* MASnI_3 dan $\text{MA}(\text{Sn}_{0,5}\text{Pb}_{0,5})\text{I}_3$

Nilai *bandgap* merupakan salah satu parameter penting dalam menentukan karakteristik elektronik suatu material semikonduktor, terutama untuk aplikasi fotovoltaik. Pada penelitian ini, nilai *bandgap* diperoleh berdasarkan hasil perhitungan struktur pita elektronik menggunakan metode *Density Functional Theory* (DFT) dengan pendekatan *Generalized Gradient Approximation–Perdew Burke Ernzerhof* (GGA-PBE). Untuk mengetahui kesesuaian hasil perhitungan, nilai band gap yang diperoleh kemudian dibandingkan dengan hasil penelitian teoritis dan eksperimen sebelumnya. Perbandingan nilai *bandgap* ditunjukkan pada tabel 4.2.

Tabel 4.2 Perbandingan nilai *bandgap* hasil penelitian, *bandgap* referensi, dan *bandgap* eksperimen

Variasi Material	Hasil Penelitian DFT (eV)	Referensi DFT (eV)	Referensi Eksperimen (eV)
MASnI_3	0,33	0,88 (Filip dan Giustino., 2015)	1,30 (Hao, dkk., 2015)
$\text{MA}(\text{Sn}_{0,5}\text{Pb}_{0,5})\text{I}_3$	0,00 (metalik)	1,10 (Mae, dkk., 2015)	1,10 (Hao, dkk., 2015)

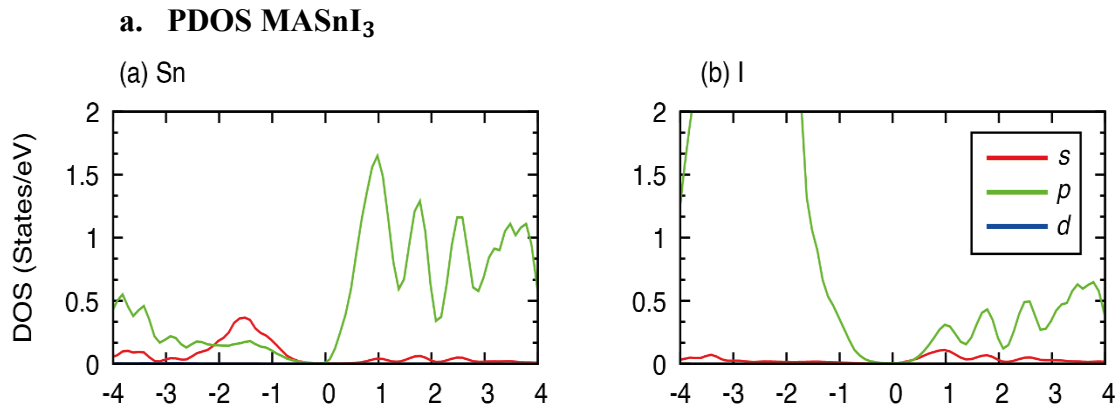
Berdasarkan Tabel 4.2, nilai *bandgap* hasil perhitungan pada penelitian ini menunjukkan kecenderungan yang sesuai dengan penelitian sebelumnya. Material MASnI_3 memiliki nilai band gap yang lebih kecil dibandingkan dengan hasil eksperimen. Perbedaan nilai tersebut merupakan hal yang umum ditemukan pada perhitungan menggunakan pendekatan GGA-PBE karena pendekatan ini cenderung menghasilkan nilai band gap yang lebih rendah (*underestimated bandgap*) akibat keterbatasan dalam menggambarkan efek pertukaran dan korelasi elektron.

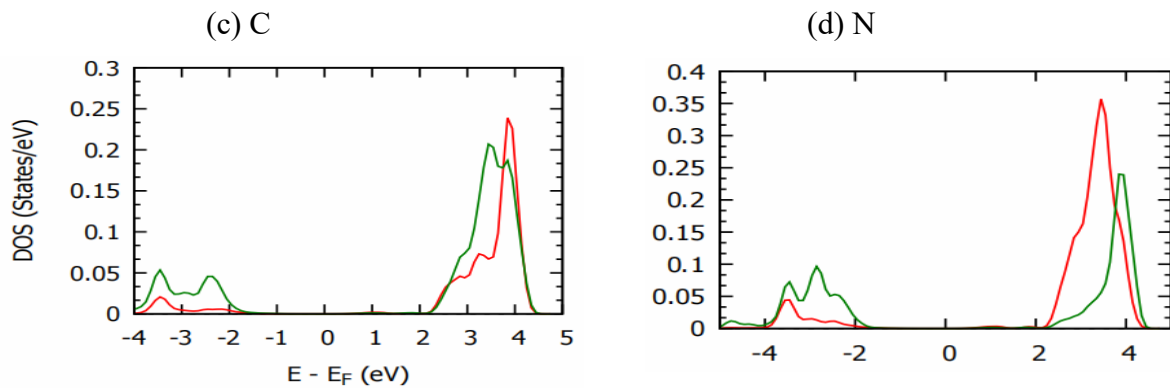
Selain itu, perbedaan antara hasil simulasi dan eksperimen juga dapat dipengaruhi oleh beberapa faktor, seperti kondisi struktur kristal yang digunakan dalam perhitungan, keberadaan cacat kristal pada sampel eksperimen, pengaruh temperatur, serta penggunaan pendekatan teoritis yang berbeda. Pada penelitian berbasis DFT, struktur kristal biasanya dianggap dalam kondisi ideal sehingga pengaruh gangguan eksternal belum sepenuhnya diperhitungkan.

Pada material $\text{MA}(\text{Sn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{I}_3$ substitusi sebagian atom Sn oleh atom Pb menyebabkan perubahan nilai *bandgap* dibandingkan dengan MASnI_3 . Perubahan ini terjadi karena adanya perbedaan karakteristik orbital antara atom Sn dan Pb yang memengaruhi pembentukan pita valensi dan pita konduksi. Pada MASnI_3 , pita valensi maksimum (*Valence Band Maximum/VBM*) terutama berasal dari interaksi orbital Sn-5s dengan I-5p, sedangkan pita konduksi minimum (*Conduction Band Minimum/CBM*) didominasi oleh orbital Sn-5p. Ketika atom Sn sebagian digantikan oleh Pb, orbital Pb-6p mulai memberikan kontribusi pada pita konduksi sehingga menyebabkan perubahan posisi energi CBM dan memengaruhi nilai *band gap* material. Hasil tersebut menunjukkan bahwa penggantian sebagian atom Sn dengan Pb dapat digunakan sebagai metode rekayasa sifat elektronik pada material perovskit berbasis timah. Modifikasi komposisi Sn-Pb memungkinkan pengaturan nilai *bandgap* sehingga material dapat memiliki karakteristik yang lebih sesuai untuk aplikasi sel surya.

4.2.6 Analisis Rapat Keadaan (PDOS)

Analisis rapat keadaan parsial (*Partial Density of States* atau PDOS) dilakukan untuk mengetahui kontribusi masing-masing atom dan orbital terhadap pembentukan struktur elektronik material. Jika struktur pita energi menunjukkan distribusi tingkat energi elektron terhadap vektor gelombang, maka PDOS memberikan informasi mengenai asal-usul tingkat energi tersebut berdasarkan kontribusi orbital atom penyusunnya. Oleh karena itu, analisis PDOS sangat penting untuk menjelaskan perubahan struktur pita energi akibat substitusi atom Pb pada sistem perovskit $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$. Dalam penelitian ini, analisis PDOS dilakukan pada sistem MASnI_3 dan $\text{MA}(\text{Sn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{I}_3$ menggunakan struktur hasil relaksasi yang telah dibahas pada Subbab 4.1.1. Tingkat Fermi (E_F) ditetapkan pada energi 0 eV sehingga distribusi keadaan elektronik di sekitar tingkat Fermi dapat diamati secara lebih jelas.





Gambar 4.6 *Projected Density Of States* (PDOS) sistem MASnI_3 .

Berdasarkan Gambar 4.5, analisis *Projected Density Of States* (PDOS) menunjukkan kontribusi masing-masing atom dan orbital terhadap rapat keadaan elektronik sistem MASnI_3 . Gambar 4.5(a)-(d) masing-masing memperlihatkan kontribusi atom Sn, I, C, dan N sehingga dapat diketahui atom serta orbital yang berperan dalam pembentukan pita valensi maupun pita konduksi. Secara umum, kontribusi terbesar di sekitar tingkat Fermi berasal dari atom Sn dan atom I yang membentuk kerangka anorganik perovskit, sedangkan kontribusi atom C dan N yang berasal dari molekul metilamonium (CH_3NH_3^+) relatif kecil dan berada jauh dari daerah aktif di sekitar tingkat Fermi.

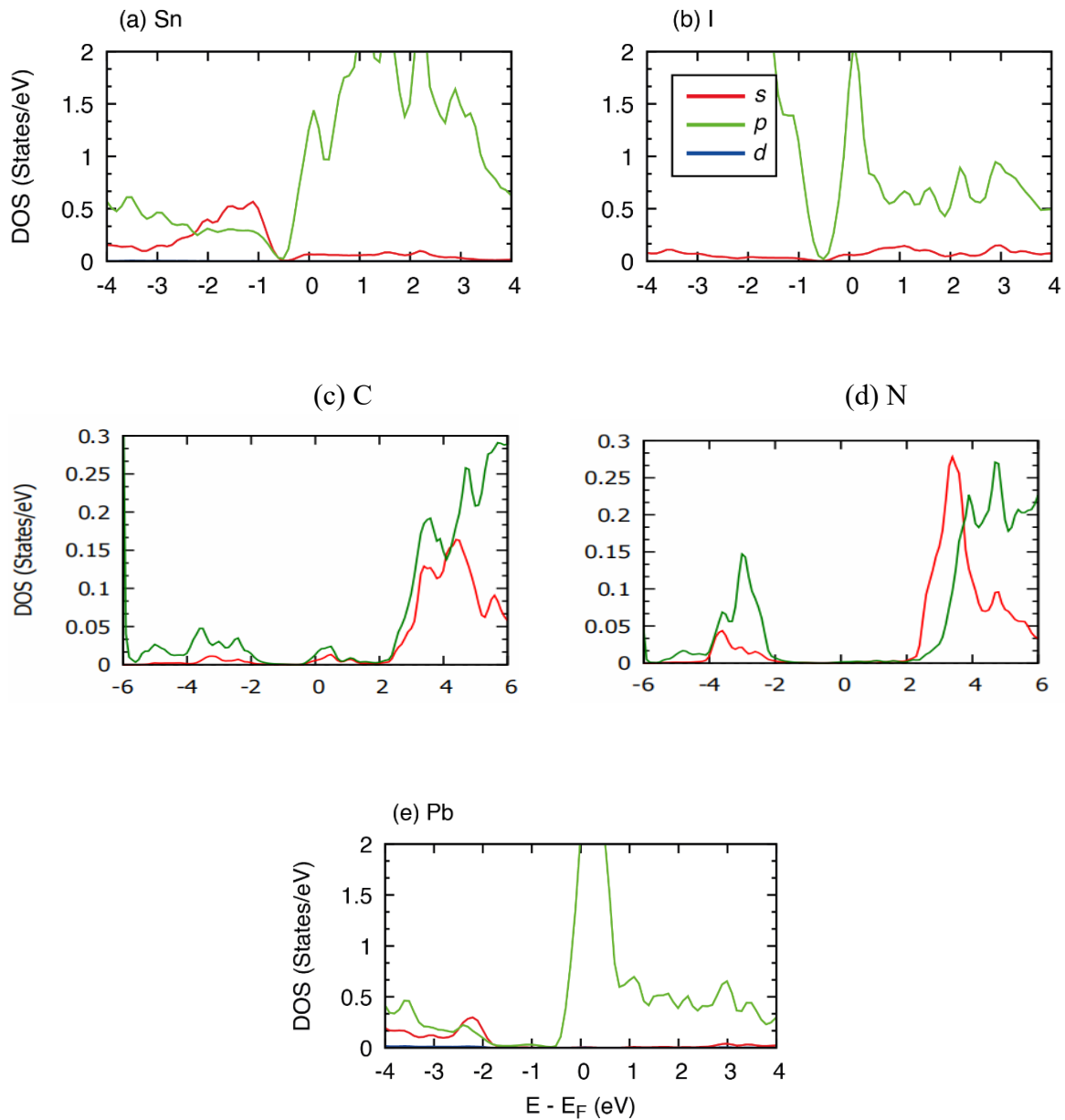
Pada daerah pita valensi ($E < 0$ eV), rapat keadaan didominasi oleh orbital p atom I. Dominasi ini terlihat dari tingginya intensitas kontribusi orbital p pada rentang energi mendekati tingkat Fermi. Hasil tersebut menunjukkan bahwa pita valensi pada sistem MASnI_3 sebagian besar dibentuk oleh orbital p atom iodine yang berinteraksi dengan atom logam pusat. Selain kontribusi atom I, atom Sn juga memberikan kontribusi pada daerah pita valensi melalui orbital s dan p, meskipun intensitasnya lebih kecil dibandingkan atom I. Interaksi antara orbital Sn dan I menghasilkan pembentukan pita valensi yang menjadi sumber utama elektron dalam material.

Pada daerah pita konduksi ($E > 0$ eV), kontribusi utama berasal dari orbital p atom Sn. Hal ini menunjukkan bahwa elektron yang tereksitasi dari pita valensi menuju pita konduksi akan banyak menempati orbital p atom Sn. Dengan demikian, sifat elektronik sistem MASnI_3 ditentukan terutama oleh interaksi orbital p atom I pada pita valensi dan orbital p atom Sn pada pita konduksi. Kontribusi atom C dan N pada daerah sekitar tingkat Fermi relatif sangat kecil. Kondisi ini menunjukkan bahwa molekul metilamonium berperan terutama sebagai penstabil struktur kristal dan tidak memberikan kontribusi dominan terhadap sifat elektronik yang menentukan proses konduksi.

Sementara itu, atom C dan N masih menunjukkan kontribusi keadaan elektronik, terutama pada rentang energi sekitar 3-4 eV. Akan tetapi, kontribusi tersebut berada cukup jauh dari tingkat Fermi sehingga tidak berperan secara langsung dalam pembentukan pita valensi maupun pita konduksi. Kondisi ini menunjukkan bahwa molekul metilamonium (CH_3NH_3^+) berfungsi terutama sebagai penstabil struktur kristal dan hanya memberikan pengaruh yang kecil terhadap sifat elektronik material.

Selain orbital s dan p, kontribusi orbital d pada seluruh atom relatif sangat kecil bahkan mendekati nol, sehingga tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap pembentukan struktur elektronik sistem MASnI_3 . Hasil analisis PDOS ini juga konsisten dengan struktur pita energi pada Gambar 4.3, yang menunjukkan bahwa pita valensi didominasi oleh orbital p atom I, sedangkan pita konduksi didominasi oleh orbital p atom Sn.

b. PDOS MA(Sn_{0.5}Pb_{0.5})I₃



Gambar 4. 7 *Projected Density of States* (PDOS) sistem MA(Sn_{0.5}Pb_{0.5})I₃.

Berdasarkan Gambar 4.6, hasil *Projected Density Of States* (PDOS) sistem MA(Sn_{0.5}Pb_{0.5})I₃ menunjukkan bahwa substitusi sebagian atom Sn oleh Pb menyebabkan perubahan distribusi rapat keadaan dibandingkan sistem MASnI₃. Gambar 4.6(a)-(e) memperlihatkan kontribusi masing-masing atom penyusun, yaitu Sn, I, C, N, dan Pb terhadap rapat keadaan elektronik. Secara umum, kontribusi terbesar di sekitar tingkat Fermi masih berasal dari atom Sn, I, dan Pb yang membentuk kerangka anorganik perovskit, sedangkan atom C dan N dari molekul metilamonium (CH₃NH₃⁺) memberikan kontribusi yang relatif kecil.

Pada daerah pita valensi ($E < 0$ eV), rapat keadaan masih didominasi oleh orbital p atom I. Dominasi tersebut menunjukkan bahwa pita valensi tetap dibentuk terutama oleh orbital p atom

iodin sebagaimana pada sistem MASnI_3 . Atom Sn juga memberikan kontribusi melalui orbital s dan p, meskipun intensitasnya lebih kecil dibandingkan atom I. Setelah dilakukan substitusi Pb, muncul kontribusi tambahan dari atom Pb yang berinteraksi dengan orbital atom I sehingga distribusi rapat keadaan pada pita valensi menjadi lebih kompleks.

Pada daerah pita konduksi ($E > 0$ eV), kontribusi terbesar berasal dari orbital p atom Sn dan terutama orbital p atom Pb. Tingginya intensitas orbital p atom Pb tepat di atas tingkat Fermi menunjukkan bahwa atom Pb menyediakan keadaan elektronik tambahan yang dapat ditempati oleh elektron setelah mengalami eksitasi dari pita valensi. Kontribusi orbital Pb tersebut menyebabkan jumlah keadaan elektronik pada pita konduksi meningkat dibandingkan sistem tanpa doping sehingga struktur elektronik menjadi lebih kompleks.

Atom C dan N masih menunjukkan kontribusi keadaan elektronik, terutama pada energi yang lebih tinggi dari tingkat Fermi. Akan tetapi, kontribusi tersebut berada jauh dari daerah aktif di sekitar tingkat Fermi sehingga tidak berperan secara langsung dalam pembentukan pita valensi maupun pita konduksi. Hal ini menunjukkan bahwa molekul metilamonium (CH_3NH_3^+) tetap berfungsi terutama sebagai penstabil struktur kristal dan hanya memberikan pengaruh kecil terhadap sifat elektronik material.

Selain orbital s dan p, kontribusi orbital d pada seluruh atom relatif sangat kecil bahkan mendekati nol sehingga tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap pembentukan struktur elektronik sistem $\text{MA}(\text{Sn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{I}_3$. Peningkatan jumlah keadaan elektronik di sekitar tingkat Fermi akibat kontribusi orbital p atom Pb juga konsisten dengan hasil struktur pita energi pada Gambar 4.4, yang menunjukkan pita-pita energi menjadi lebih rapat serta munculnya pita yang memotong tingkat Fermi. Dengan demikian, substitusi sebagian atom Sn oleh Pb berhasil memodifikasi struktur elektronik material melalui peningkatan hibridisasi orbital antara atom Pb, Sn, dan I sehingga menghasilkan konfigurasi pita energi yang lebih kompleks dibandingkan sistem MASnI_3 .

4.2.7 Pengaruh *doping* Pb terhadap rapat keadaan

Perbandingan antara Gambar 4.5 dan Gambar 4.6 menunjukkan bahwa substitusi sebagian atom Sn oleh atom Pb memberikan pengaruh yang nyata terhadap distribusi rapat keadaan elektronik pada sistem perovskit $\text{MA}(\text{Sn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{I}_3$. Pengaruh tersebut terutama terlihat pada daerah pita konduksi yang mengalami peningkatan kontribusi orbital setelah keberadaan atom Pb dimasukkan ke dalam struktur.

Pada sistem MASnI_3 , keadaan elektronik di sekitar tingkat Fermi didominasi oleh kontribusi orbital atom Sn dan I. Setelah dilakukan *doping* Pb, muncul kontribusi tambahan dari orbital Pb yang menyebabkan distribusi rapat keadaan menjadi lebih rapat dan lebih kompleks. Hasil ini sejalan dengan pembahasan struktur pita energi pada Subbab 4.1.2 yang menunjukkan bahwa sistem terdoping memiliki jumlah pita energi yang lebih banyak dibandingkan sistem tanpa *doping*. Keberadaan orbital Pb menghasilkan tambahan keadaan elektronik yang dapat diakses oleh elektron ketika memperoleh energi eksitasi. Semakin banyak keadaan elektronik yang tersedia di sekitar tingkat Fermi, semakin besar kemungkinan elektron berpindah menuju pita konduksi. Kondisi ini menunjukkan bahwa *doping* Pb berpotensi memengaruhi mekanisme transport pembawa muatan dalam material.

Hasil PDOS juga menunjukkan bahwa perubahan sifat elektronik akibat *doping* terutama berasal dari modifikasi interaksi orbital p antara atom Pb, Sn, dan I. Interaksi tersebut menghasilkan perubahan distribusi keadaan elektronik yang kemudian tercermin pada perubahan struktur pita energi sebagaimana telah dibahas pada Subbab 4.1.2. Berdasarkan

analisis PDOS dapat disimpulkan bahwa substitusi Pb pada sistem $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ tidak hanya memengaruhi struktur kristal, tetapi juga memodifikasi distribusi keadaan elektronik yang membentuk pita energi material. Kehadiran orbital Pb memberikan kontribusi tambahan pada daerah sekitar tingkat Fermi sehingga berpotensi memengaruhi sifat elektronik dan kecenderungan konduktivitas material perovskit.

4.2.8 Analisis Konduktivitas Material

Analisis konduktivitas pada material semikonduktor dapat dilakukan melalui kajian struktur pita energi dan rapat keadaan elektronik (*Density of States*). Kedua parameter tersebut memberikan informasi mengenai kemudahan elektron untuk berpindah dari pita valensi menuju pita konduksi serta jumlah keadaan elektronik yang tersedia untuk ditempati oleh pembawa muatan. Oleh karena itu, perubahan struktur pita dan distribusi rapat keadaan akibat *doping* Pb dapat digunakan untuk mengevaluasi kecenderungan perubahan sifat konduktivitas material perovskit $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$. Berdasarkan hasil struktur pita yang telah dibahas pada Subbab 4.1.2, sistem MASnI_3 maupun $\text{MA}(\text{Sn}_{0,5}\text{Pb}_{0,5})\text{I}_3$ menunjukkan karakteristik semikonduktor yang ditandai dengan adanya celah energi (*band gap*) antara pita valensi dan pita konduksi. Keberadaan *band gap* tersebut menunjukkan bahwa elektron memerlukan energi tertentu untuk berpindah dari pita valensi menuju pita konduksi sehingga dapat berkontribusi terhadap proses transport muatan.

Hasil perhitungan menunjukkan bahwa substitusi sebagian atom Sn oleh atom Pb menyebabkan perubahan konfigurasi pita energi di sekitar tingkat Fermi. Pada sistem terdoping Pb, jumlah pita energi di sekitar daerah konduksi terlihat lebih banyak dibandingkan sistem tanpa *doping*. Munculnya tambahan pita energi tersebut mengindikasikan adanya kontribusi orbital Pb terhadap pembentukan keadaan elektronik material. Hasil analisis PDOS pada Subbab 4.1.3 memperlihatkan bahwa pita valensi pada kedua sistem didominasi oleh kontribusi orbital p atom I, sedangkan pita konduksi terutama dibentuk oleh orbital p atom Sn dan Pb. Kehadiran orbital Pb menghasilkan tambahan rapat keadaan elektronik pada daerah konduksi sehingga jumlah keadaan yang dapat ditempati oleh elektron menjadi lebih besar dibandingkan sistem tanpa *doping*.

Peningkatan jumlah keadaan elektronik di sekitar tingkat Fermi dapat meningkatkan probabilitas eksitasi elektron menuju pita konduksi. Ketika elektron lebih mudah menempati keadaan konduksi yang tersedia, proses transport muatan dapat berlangsung dengan lebih efektif. Oleh karena itu, keberadaan atom Pb berpotensi memodifikasi sifat transport elektronik material melalui perubahan distribusi keadaan elektronik yang membentuk pita energi. Selain memengaruhi rapat keadaan, substitusi Pb juga menyebabkan perubahan struktur kristal sebagaimana telah dibahas pada Subbab 4.1.1. Distorsi lokal yang muncul akibat perbedaan karakter atom Sn dan Pb dapat mengubah interaksi orbital dalam kerangka anorganik perovskit. Perubahan interaksi orbital tersebut selanjutnya tercermin pada perubahan struktur pita energi dan distribusi rapat keadaan elektronik.

Secara keseluruhan, hasil simulasi menunjukkan bahwa *doping* Pb memberikan pengaruh terhadap sifat elektronik perovskit $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ melalui modifikasi struktur kristal, perubahan konfigurasi pita energi, dan penambahan kontribusi orbital pada daerah konduksi. Meskipun nilai konduktivitas listrik tidak dihitung secara langsung dalam penelitian ini, hasil struktur pita dan PDOS menunjukkan bahwa keberadaan atom Pb berpotensi meningkatkan kemampuan transport pembawa muatan dibandingkan sistem MASnI_3 tanpa *doping*. *Doping* Pb tidak hanya memengaruhi struktur kristal material, tetapi juga memodifikasi karakter elektronik yang

berkaitan dengan mekanisme konduktivitas pada perovskit $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$. Hasil ini menunjukkan bahwa substitusi Pb merupakan salah satu pendekatan yang dapat digunakan untuk merekayasa sifat elektronik material perovskit melalui pengendalian struktur pita dan distribusi rapat keadaan elektronik.

4.3 Rangkuman Karakteristik Material

Hasil simulasi dengan menggunakan metode *Density Functional Theory* (DFT) menunjukkan bahwa substitusi sebagian atom Sn oleh atom Pb memberikan pengaruh terhadap struktur kristal dan sifat elektronik material perovskit $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$. Pengaruh tersebut dapat diamati melalui perubahan struktur hasil relaksasi, struktur pita energi, serta distribusi rapat keadaan parsial (PDOS). Ketiga parameter tersebut saling berkaitan dan menjelaskan mekanisme perubahan sifat material akibat *doping* Pb pada tingkat atomik. Kedua sistem tetap mempertahankan kerangka dasar perovskit setelah proses optimasi geometri. Pada sistem MASnI_3 , relaksasi menyebabkan perubahan parameter kisi dan menghasilkan sedikit distorsi struktur yang ditunjukkan oleh perubahan sudut β dari 90° menjadi $87,2858^\circ$. Perubahan tersebut menunjukkan bahwa struktur awal yang ideal mengalami penyesuaian posisi atom untuk mencapai keadaan energi minimum. Sebaliknya, pada sistem $\text{MA}(\text{Sn}_{0,5}\text{Pb}_{0,5})\text{I}_3$ seluruh sudut kisi tetap bernilai 90° setelah relaksasi, meskipun terjadi perubahan dimensi sel satuan. Hasil ini menunjukkan bahwa atom Pb dapat terakomodasi dengan baik di dalam struktur perovskit tanpa menyebabkan perubahan fase kristal yang signifikan.

Perubahan struktur yang terjadi setelah relaksasi berkaitan dengan perbedaan karakteristik atom Sn dan Pb. Pada struktur perovskit ABX_3 , atom Sn dan Pb menempati posisi *B-site* yang berikatan dengan atom I membentuk oktahedra BX_6 . Ketika sebagian atom Sn digantikan oleh atom Pb, lingkungan lokal di sekitar atom tersebut mengalami penyesuaian untuk mencapai konfigurasi energi yang lebih stabil. Penyesuaian inilah yang menyebabkan perubahan parameter kisi dan orientasi atom setelah proses relaksasi dilakukan. Perubahan struktur kristal kemudian memengaruhi struktur elektronik material yang ditunjukkan oleh hasil struktur pita energi. Pada sistem MASnI_3 , struktur pita menunjukkan adanya pemisahan yang jelas antara pita valensi dan pita konduksi sehingga material mempertahankan karakteristik semikonduktor. Hasil ini sesuai dengan sifat dasar perovskit berbasis timah yang banyak dilaporkan memiliki kemampuan menyerap cahaya pada daerah tampak dan berpotensi digunakan sebagai material aktif pada perangkat fotovoltaiik.

Setelah dilakukan *doping* Pb, distribusi pita energi mengalami perubahan yang ditunjukkan oleh bertambahnya jumlah pita energi dan meningkatnya kompleksitas struktur pita di sekitar tingkat Fermi. Perubahan tersebut mengindikasikan bahwa keberadaan atom Pb memodifikasi interaksi elektronik dalam sistem. Secara fisika, perubahan ini terjadi karena atom Pb memiliki konfigurasi elektron dan tingkat energi orbital yang berbeda dibandingkan atom Sn. Perbedaan energi orbital tersebut menyebabkan perubahan proses hibridisasi antara orbital logam dan orbital atom iodin yang menyusun kerangka perovskit. Hasil analisis PDOS memberikan penjelasan yang lebih rinci mengenai asal-usul perubahan struktur pita tersebut. Pada sistem MASnI_3 , pita valensi didominasi oleh kontribusi orbital p atom I, sedangkan pita konduksi terutama dibentuk oleh orbital p atom Sn. Dominasi orbital tersebut menunjukkan bahwa transisi elektron yang terjadi ketika material menyerap energi terutama melibatkan perpindahan elektron dari orbital p atom I menuju orbital p atom Sn. Setelah dilakukan *doping* Pb, muncul kontribusi tambahan dari orbital p atom Pb pada daerah pita konduksi. Kehadiran orbital Pb menyebabkan distribusi rapat keadaan elektronik menjadi lebih kompleks dibandingkan sistem

tanpa *doping*. Selain itu, jumlah keadaan elektronik yang tersedia di sekitar tingkat Fermi juga meningkat. Kondisi ini menunjukkan bahwa substitusi Pb memodifikasi struktur elektronik material melalui perubahan kontribusi orbital yang membentuk pita energi.

Hubungan antara struktur pita energi dan PDOS menunjukkan bahwa perubahan sifat elektronik yang diamati tidak terjadi secara acak, melainkan merupakan konsekuensi langsung dari perubahan interaksi orbital dalam material. Ketika atom Pb dimasukkan ke dalam struktur perovskit, orbital Pb ikut berpartisipasi dalam pembentukan pita konduksi sehingga menghasilkan distribusi tingkat energi yang berbeda dibandingkan sistem MASnI_3 . Fenomena ini menjelaskan mengapa struktur pita energi pada sistem terdoping terlihat lebih kompleks dibandingkan sistem tanpa *doping*. Dari sudut pandang konduktivitas, keberadaan keadaan elektronik tambahan di sekitar tingkat Fermi menunjukkan bahwa *doping* Pb berpotensi memengaruhi mekanisme transport pembawa muatan di dalam material. Semakin banyak keadaan elektronik yang tersedia pada daerah energi yang dapat diakses elektron, semakin besar kemungkinan terjadinya perpindahan elektron menuju pita konduksi ketika material memperoleh energi dari luar. Oleh karena itu, perubahan distribusi rapat keadaan yang diamati pada sistem $\text{MA}(\text{Sn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{I}_3$ mengindikasikan adanya perubahan karakter transport elektron dibandingkan sistem MASnI_3 .

Meskipun demikian, penelitian ini tidak melakukan perhitungan konduktivitas listrik secara langsung. Analisis yang dilakukan hanya didasarkan pada hasil struktur pita energi dan PDOS yang diperoleh dari simulasi DFT. Oleh karena itu, pembahasan mengenai konduktivitas dalam penelitian ini difokuskan pada kecenderungan perubahan sifat transport elektron yang ditunjukkan oleh perubahan struktur elektronik material setelah dilakukan *doping* Pb.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa substitusi sebagian atom Sn oleh atom Pb memberikan pengaruh terhadap struktur kristal dan struktur elektronik perovskit $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$. Pengaruh tersebut ditunjukkan oleh perubahan parameter kisi setelah relaksasi, modifikasi struktur pita energi, serta munculnya kontribusi orbital Pb pada daerah pita konduksi. Hasil simulasi juga menunjukkan bahwa atom Pb mampu terintegrasi ke dalam struktur perovskit tanpa mengubah kerangka kristal utama, namun tetap menghasilkan perubahan distribusi keadaan elektronik yang signifikan. Dengan demikian, tujuan penelitian untuk menganalisis pengaruh *doping* Pb terhadap struktur pita dan karakter elektronik perovskit $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ telah berhasil dicapai melalui pendekatan simulasi berbasis DFT.

BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil simulasi menggunakan metode *Density Functional Theory* (DFT) pada material perovskit $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ ($x = 0$ dan $x = 0,5$), diperoleh beberapa kesimpulan sebagai berikut.

1. Substitusi sebagian atom Sn oleh Pb pada material $\text{MASn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ dengan komposisi $x = 0,5$ mempengaruhi struktur kristal setelah proses relaksasi geometri. Perubahan tersebut ditunjukkan oleh perubahan parameter kisi sebagai akibat penyesuaian posisi atom menuju konfigurasi energi minimum. Meskipun demikian, kerangka dasar struktur perovskit tetap dipertahankan sehingga tidak terjadi perubahan struktur yang signifikan.
2. Substitusi Pb memengaruhi struktur pita energi (*band structure*) $\text{MA}(\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{I}_3$. Material MASnI_3 maupun $\text{MA}(\text{Sn}_{0,5}\text{Pb}_{0,5})\text{I}_3$ tetap menunjukkan karakteristik sebagai material semikonduktor. Penambahan Pb menyebabkan pita energi menjadi lebih rapat dan kompleks akibat kontribusi orbital Pb terhadap pembentukan pita konduksi.
3. Substitusi Pb memengaruhi distribusi keadaan elektronik berdasarkan hasil analisis *Density Of States* (DOS) dan *Partial Density Of States* (PDOS). Pita valensi didominasi oleh orbital p atom I, sedangkan pita konduksi didominasi oleh orbital p atom Sn dan Pb. Keberadaan Pb meningkatkan kontribusi keadaan elektronik di sekitar pita konduksi dan tingkat Fermi, yang menunjukkan bahwa doping Pb mampu memodifikasi sifat elektronik material $\text{MA}(\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{I}_3$.

5.2 Saran

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, beberapa saran untuk pengembangan penelitian selanjutnya adalah sebagai berikut.

1. Penelitian selanjutnya disarankan menggunakan variasi komposisi Pb yang lebih beragam agar pengaruh doping terhadap sifat elektronik material dapat diamati secara lebih menyeluruh.
2. Perhitungan dapat dikembangkan menggunakan metode yang lebih akurat, seperti HSE06 atau dengan memasukkan efek spin-orbit coupling (SOC), untuk memperoleh prediksi bandgap yang lebih mendekati data eksperimen.
3. Perlu dilakukan kajian sifat transport secara kuantitatif serta validasi eksperimental untuk memperkuat hasil simulasi yang diperoleh.

DAFTAR PUSTAKA

Adjogri, S.J. dan Meyer, E.L. (2020) 'A Review on Lead-Free Hybrid Halide Perovskites as Light Absorbers for Photovoltaic Applications Based on Their Structural, Optical, and Morphological Properties', *Molecules*, 25(21), p. 5039. Available at: <https://doi.org/10.3390/molecules25215039>.

Ahmed, M.I., Habib, A. dan Javaid, S.S. (2015) 'Perovskite Solar Cells: Potentials, Challenges, and Opportunities', *International Journal of Photoenergy*, 2015, pp. 1–13. Available at: <https://doi.org/10.1155/2015/592308>.

Antunes, L.M., Butler, K.T. dan Grau-Crespo, R. (2024) 'Crystal structure generation with autoregressive large language modeling', *Nature Communications*, 15(1), p. 10570. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41467-024-54639-7>.

Ayaydah, W., Raddad, E. dan Hawash, Z. (2023) 'Sn-Based Perovskite Solar Cells towards High Stability and Performance', *Micromachines*, 14(4), p. 806. Available at: <https://doi.org/10.3390/mi14040806>.

Ballester, M. dkk. (2022) 'Energy-band-structure calculation by below-band-gap spectrophotometry in thin layers of non-crystalline semiconductors: A case study of unhydrogenated a-Si', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 594, p. 121803. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121803>.

Cai, X. dkk. (2022) 'Data-driven design of high-performance MASn_xPb_{1-x}I₃ perovskite materials by machine learning and experimental realization', *Light: Science & Applications*, 11(1), p. 234. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41377-022-00924-3>.

Carnimeo, I. dkk. (2023) 'QUANTUM ESPRESSO: One Further Step toward the Exascale', *Journal of Chemical Theory and Computation*, 19(20), pp. 6992–7006. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.3c00249>.

Chairunnisa, P.S. dan Wardhana, Y.W. (n.d.) 'Karakterisasi Kristal Bahan Padat Aktif Farmasi: Review'.

Couderc, R., Amara, M. dan Lemiti, M. (2014) 'Reassessment of the intrinsic carrier density temperature dependence in crystalline silicon', *Journal of Applied Physics*, 115(9), p. 093705. Available at: <https://doi.org/10.1063/1.4867776>.

Das, T., Di Liberto, G. dan Pacchioni, G. (2022) 'Density Functional Theory Estimate of Halide Perovskite Band Gap: When Spin Orbit Coupling Helps', *The Journal of Physical Chemistry C*, 126(4), pp. 2184–2198. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c09594>.

Filip, M.R. dan Giustino, F. (2015) 'Computational study of hybrid halide perovskite semiconductors', *Physical Review B*, 92(4), p. 045209. Available at: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.045209>.

Giustino, F. (2014) *Materials Modelling Using Density Functional Theory: Properties and Predictions*. Oxford: Oxford University Press.

Goyal, A. dkk. (2018) 'Origin of Pronounced Nonlinear Band Gap Behavior in Lead–Tin Hybrid Perovskite Alloys', *Chemistry of Materials*, 30(11), pp. 3920–3928. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01695>.

Hao, F. dkk. (2014) 'Lead-free solid-state organic–inorganic halide perovskite solar cells', *Nature Photonics*, 8(6), pp. 489–494. Available at: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.82>.

Hohenberg, P. dan Kohn, W. (1964) 'Inhomogeneous Electron Gas', *Physical Review*, 136(3B), pp. B864–B871. Available at: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.

Jaffe, A. dkk. (2016) 'High-Pressure Single-Crystal Structures of 3D Lead-Halide Hybrid Perovskites and Pressure Effects on their Electronic and Optical Properties', *ACS Central Science*, 2(4), pp. 201–209. Available at: <https://doi.org/10.1021/acscentsci.6b00055>.

Kahmann, S. dkk. (2022) 'Compositional Variation in FAPb1–xSnxI3 and Its Impact on the Electronic Structure: A Combined Density Functional Theory and Experimental Study', *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(30), pp. 34253–34261. Available at: <https://doi.org/10.1021/acsami.2c00889>.

Kavan, L. (2024) 'Electrochemistry and band structure of semiconductors (TiO₂, SnO₂, ZnO)', *Journal of Solid State Electrochemistry*, 28(3–4), pp. 829–845. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10008-023-05770-w>.

Ke, W. dan Kanatzidis, M.G. (2019) 'Prospects for low-toxicity lead-free perovskite solar cells', *Nature Communications*, 10(1), p. 965. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08918-3>.

Khatun, S., Maiti, A. dan Pal, A.J. (2020) 'Bowing of transport gap in hybrid halide perovskite alloys (CH₃NH₃Sn₁–xPbxI₃): Which band is responsible?', *Applied Physics Letters*, 116(1), p. 012104. Available at: <https://doi.org/10.1063/1.5134749>.

Kittel, C. (2005) *Introduction to Solid State Physics*. 8th edn. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.

Klimm, D. (2014) 'Electronic materials with a wide band gap: recent developments', *IUCrJ*, 1(5), pp. 281–290. Available at: <https://doi.org/10.1107/S2052252514017229>.

Kohn, W. dan Sham, L.J. (1965) 'Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects', *Physical Review*, 140(4A), pp. A1133–A1138. Available at: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.

Kurth, S., Marques, M.A.L. dan Gross, E.K.U. (2005) 'Density Functional Theory', dalam *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*. Amsterdam: Elsevier.

Ma, L., Dai, J. dan Zeng, X.C. (2015) 'Tuning the Bandgap of Organic–Inorganic Halide Perovskites by Mixed Sn–Pb Composition', *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(16), pp. 3043–3048. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01738>.

Martin, R.M. (2004) *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge: Cambridge University Press.

Palmer, J.R. dkk. (2024) 'Bismuth in Lead–Tin Alloy Perovskites: Effect on Material Properties and Photovoltaic Device Performance', *ACS Applied Energy Materials*, 7(7), pp. 2726–2734. Available at: <https://doi.org/10.1021/acsaem.3c03156>.

Parr, R.G. dan Yang, W. (1994) *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York: Oxford University Press.

Perdew, J.P., Burke, K. dan Ernzerhof, M. (1996) 'Generalized Gradient Approximation Made Simple', *Physical Review Letters*, 77(18), pp. 3865–3868. Available at: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.

Perdew, J.P. dan Schmidt, K. (2001) 'Jacob's Ladder of Density Functional Approximations for the Exchange-Correlation Energy', *AIP Conference Proceedings*, 577, pp. 1–20.

Rahman, M. (2017) *First-Principles Study of Electronic and Optical Properties of Lead-Free Organic–Inorganic Tin Halide Perovskites for Photovoltaic Applications*.

Saikia, D. dkk. (2022) 'A First-Principles Study on $ABBr_3$ ($A = Cs, Rb, K, Na$; $B = Ge, Sn$) Halide Perovskites for Photovoltaic Applications', *Advanced Theory and Simulations*, 5(12), p. 2200511. Available at: <https://doi.org/10.1002/adts.202200511>.

Smallman, R.E. dan Bishop, R.J. (1999) *Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering: Science, Process, Applications*. 6th edn. Oxford: Butterworth-Heinemann.

Suresh Kumar, N. dan Chandra Babu Naidu, K. (2021) 'A Review on Perovskite Solar Cells (PSCs), Materials and Applications', *Journal of Materiomics*, 7(5), pp. 940–956. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2021.04.002>.

Tang, Z.-K. dkk. (2017) 'Enhanced Optical Absorption via Cation Doping Hybrid Lead Iodine Perovskites', *Scientific Reports*, 7(1), p. 7843. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-08215-3>.

Tangirbergen, A. dkk. (2025) 'Multiscale Design of Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors: A DFT-Driven Perspective on Structure–Property–Function Relationships', *Materials & Design*, 258, p. 114647. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2025.114647>.

Umari, P., Mosconi, E. dan De Angelis, F. (2014) 'Relativistic GW Calculations on $CH_3NH_3PbI_3$ and $CH_3NH_3SnI_3$ Perovskites for Solar Cell Applications', *Scientific Reports*, 4(1), p. 4467. Available at: <https://doi.org/10.1038/srep04467>.

Usnilawaty, R. dan Kurniawan, B. (2025) 'Analisis Struktur Kristal dan Morfologi Polikristalin $La_{0.7}Ba_{0.3}Mn(1-x)Fe_xO_3$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,25$) dengan Metode Sintesis Sol-Gel Pembakaran Otomatis Sitrat-Nitrat', *Jurnal Teori dan Aplikasi Fisika*, 13(01). Available at: <https://doi.org/10.23960/jtaf.v13i01.371>.

Wang, M. dkk. (2021) 'Lead-Free Perovskite Materials for Solar Cells', *Nano-Micro Letters*, 13(1), p. 62. Available at: <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00578-z>.

Wu, J. dkk. (2018) 'Electronic Structure and Stability of Lead-Free Hybrid Halide Perovskites: A Density Functional Theory Study', *Journal of Shanghai Jiaotong University (Science)*, 23(1), pp. 202–208. Available at: <https://doi.org/10.1007/s12204-018-1926-9>.

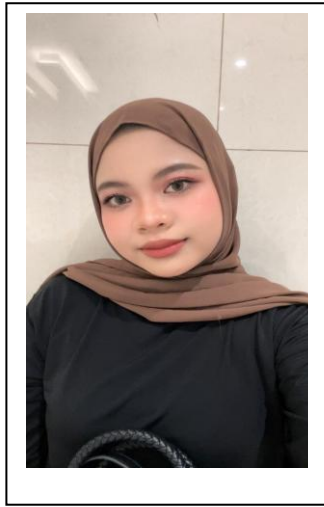
Xiang, J. dkk. (2018) ‘Sn²⁺ Stabilization in MASnI₃ Perovskites by Superhalide Incorporation’, *The Journal of Chemical Physics*, 148(12), p. 124111. Available at: <https://doi.org/10.1063/1.5023737>.

Yadegarifard, A. dkk. (2023) ‘FA/Cs-Based Mixed Pb–Sn Perovskite Solar Cells: A Review of Recent Advances in Stability and Efficiency’, *Nano Energy*, 112, p. 108481. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108481>.

Zhan, W. dkk. (2018) ‘Band Gap Maps Beyond the Delocalization Limit: Correlation Between Optical Band Gaps and Plasmon Energies at the Nanoscale’, *Scientific Reports*, 8(1), p. 848. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-18949-9>.

Zhang, G. dkk. (2021) ‘Layer-Dependent Electronic and Optical Properties of 2D Black Phosphorus: Fundamentals and Engineering’, *Laser & Photonics Reviews*, 15(6), p. 2000399. Available at: <https://doi.org/10.1002/lpor.202000399>.

BIODATA PENULIS



Penulis dilahirkan di Kediri pada 15 Desember 2001, merupakan anak ke 2 dari 4 bersaudara. Penulis merupakan putri dari Ibu Sugianti. Penulis menempuh pendidikan dasar di SDN Suci, kemudian melanjutkan pendidikan di SMP Negeri 2 Kebomas dan SMA Negeri 1 Kebomas. Pada tahun 2020, penulis melanjutkan pendidikan tinggi di Program Studi Sarjana Fisika, Departemen Fisika, Fakultas Sains dan Analitika Data, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) Surabaya melalui jalur Mandiri dengan NRP 5001201116. Selama menempuh pendidikan di ITS, penulis memiliki minat pada bidang fisika material, khususnya material perovskit dan simulasi komputasi material menggunakan metode *Density Functional Theory* (DFT).

Penulis dapat dihubungi melalui surat elektronik: nurromadonad@gmail.com.