

**STUDI TENSOR SUSEPTIBILITAS ORDE KEDUA PADA  
*BULK* DAN PERMUKAAN KRISTAL PEROVSKITE ( $\text{MAPbI}_3$ )  
MENGUNAKAN TEORI GRUP**

**RIANA POETRY PERMANA**



**DEPARTEMEN FISIKA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
INSTITUT PERTANIAN BOGOR  
BOGOR  
2019**



## **PERNYATAAN MENGENAI SKRIPSI DAN SUMBER INFORMASI SERTA PELIMPAHAN HAK CIPTA**

Dengan ini saya menyatakan bahwa skripsi berjudul Studi Tensor Suseptibilitas Orde Kedua pada *Bulk* dan Permukaan Kristal Perovskite (MAPbI<sub>3</sub>) Menggunakan Teori Grup adalah benar karya saya dengan arahan dari komisi pembimbing dan belum diajukan dalam bentuk apa pun kepada perguruan tinggi mana pun. Sumber informasi yang berasal atau dikutip dari karya yang diterbitkan maupun tidak diterbitkan dari penulis lain telah disebutkan dalam teks dan dicantumkan dalam Daftar Pustaka di bagian akhir skripsi ini.

Dengan ini saya melimpahkan hak cipta dari karya tulis saya kepada Institut Pertanian Bogor.

Bogor, September 2019

*Riana Poetry Permana*  
NIM G74150059

## ABSTRAK

RIANA POETRY PERMANA. Studi Tensor Suseptibilitas Orde Kedua pada *Bulk* dan Permukaan Kristal Perovskite ( $\text{MAPbI}_3$ ) Menggunakan Teori Grup. Dibimbing oleh HENDRADI HARDHIENATA.

Tensor suseptibilitas listrik orde kedua dari *bulk* kristal perovskite  $\text{MAPbI}_3$  diperoleh melalui teori grup dengan cara menganalisis kesimetrian *bulk* kristal. Hasil tensor yang didapat adalah bernilai nol yang berarti tidak ada kontribusi dari tensor suseptibilitas orde kedua untuk menggenerasi radiasi nonlinier orde kedua berupa gelombang harmonik kedua (SHG). Namun pada permukaan kristal terdapat patahan simetri sehingga strukturnya memiliki simetri yang berbeda dengan *bulk*nya. Hasil pengamatan menunjukkan bahwa kemungkinan simetri pada permukaan berubah dari  $D_{4h}$  pada *bulk* menjadi  $C_{4v}$  atau  $C_{2v}$  yang tensornya memiliki 4 komponen independen untuk  $C_{4v}$  dan 7 komponen independen untuk  $C_{2v}$ . Apabila asumsi simetri Kleinman berlaku yaitu frekuensi medan masukan jauh berbeda dengan frekuensi alami bahan maka indeksnya dapat saling dipertukarkan, sehingga tensor  $C_{4v}$  tereduksi menjadi 2 komponen dan untuk  $C_{2v}$  tersisa tiga komponen independen. Hal ini menandakan bahwa polarisasi nonlinier orde kedua yang terbentuk pada atom-atom dekat permukaan dipengaruhi oleh 2 atau 3 variabel.

Kata kunci: Suseptibilitas listrik, teori grup, perovskite ( $\text{MAPbI}_3$ )

## ABSTRACT

RIANA POETRY PERMANA. Study of Second order of Susceptibility Tensor on Bulk and Surface Perovskite Crystal ( $\text{MAPbI}_3$ ). Supervised by HENDRADI HARDHIENATA.

The second order electrical susceptibility of the  $\text{MAPbI}_3$  perovskite bulk crystal is obtained through group theory by analyzing the symmetry of the bulk crystal. The result of tensor is zero which means there is no contribution from the second order susceptibility tensor to generate second order nonlinear radiation in the form of a Second Harmonic Generation (SHG). But on the surface of the crystal there is a symmetry breaking in the structure so that the structure has a different symmetry from the bulk. The observations showed that the possibility of symmetry on the surface changed to  $C_{4v}$  or  $C_{2v}$  whose tensors have 4 independent components for  $C_{4v}$  and 7 independent components for  $C_{2v}$ . If Kleinman's symmetry assumption holds that the input field frequency is far smaller than the natural frequency of the material, the indexes can be exchanged. So the  $C_{4v}$  tensor is reduced to 2 independent components and for  $C_{2v}$  there are three independent components. This indicates the second-order nonlinear polarization which forms on atoms near the surface only arranged by 2 or 3 variables.

Keywords: Electric susceptibility, group theory, perovskite ( $\text{MAPbI}_3$ )

**STUDI TENSOR SUSEPTIBILITAS ORDE KEDUA PADA  
*BULK* DAN PERMUKAAN KRISTAL PEROVSKITE (MAPbI<sub>3</sub>)  
MENGUNAKAN TEORI GRUP**

**RIANA POETRY PERMANA**

Skripsi  
sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar  
Sarjana Sains  
pada  
Departemen Fisika

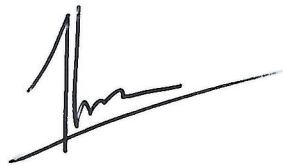
**DEPARTEMEN FISIKA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
INSTITUT PERTANIAN BOGOR  
BOGOR  
2019**



Judul Skripsi: Studi Tensor Suseptibilitas Orde Kedua pada *Bulk* dan Permukaan  
Kristal Perovskite ( $\text{MAPbI}_3$ ) Menggunakan Teori Grup

Nama : Riana Poetry Permana  
NIM : G74150059

Disetujui oleh



Dr rer nat Hendradi Hardhienata  
Pembimbing Utama

Diketahui oleh



Dr Akhiruddin Maddu, M Si  
Ketua Departemen

Tanggal Lulus : 13 0 SEP 2019

## PRAKATA

Puji dan syukur penulis haturkan kepada Allah Subhanahu ta'ala atas segala rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul “Studi Tensor Suseptibilitas Orde Kedua pada *Bulk* dan Permukaan Kristal Perovskite ( $\text{MAPbI}_3$ ) menggunakan Teori Grup”. Ucapan terimakasih penulis sampaikan kepada berbagai pihak yang telah berpengaruh dalam menyelesaikan skripsi ini diantaranya adalah :

1. Orang tua dan keluarga atas doa, motivasi, dan cinta yang selalu diberikan kepada penulis.
2. Bapak Dr rer nat Hendradi Hardhienata atas ilmu, motivasi dan semangat yang diberikan pada saat perkuliahan hingga penelitian.
3. Bapak Ardian Arif Setiawan M.Si selaku dosen pembimbing akademik atas nasehat dan bimbingan yang diberikan selama penulis kuliah di Departemen Fisika IPB
4. Seluruh dosen Fisika IPB atas ilmu dan motivasi yang telah diberikan selama di Departemen Fisika serta staff Departemen Fisika yang telah banyak membantu selama kuliah.
5. Teman-teman fisika angkatan 52 Phyfonity yang telah menemani dan berjuang bersama selama kuliah di Fisika IPB maupun di luar. Beserta teman- teman fisika angkatan 51, 53 serta 54.
6. Essa Ramadhani, Michelle Angalia, Nadia Nurhadaina, Nurdiansyah, Kak Bayti, Ahmad Nur Aziz, Ahmad Raihan Abdurrahman, Soffi Lutfia, Widyantoro, Vina Widi, Yunia Sinta, Silvi Qurotul Aeni, Anjar Indah, M. Ryan Priatama, Ziath Adam, Galih Prayogi, Muhammad, Afdhal Yusra, dan Prayoga Triady yang telah banyak membantu penulis dan memberikan semangat lebih dalam menyelesaikan skripsi ini.
7. Fanny Dasmawati, Deka Andini, Hilda Meiranita, dan Siti Romadhonah yang selalu memotivasi dan menemani penulis selama mengerjakan skripsi di tengah kesibukan magang.

Demikian kata pengantar yang dapat penulis sampaikan. Semoga skripsi ini dapat bermanfaat.

Bogor, September 2019

*Riana Poetry Permana*



## DAFTAR ISI

|                                       |    |
|---------------------------------------|----|
| DAFTAR TABEL                          | vi |
| DAFTAR GAMBAR                         | vi |
| DAFTAR LAMPIRAN                       | vi |
| PENDAHULUAN                           | 1  |
| Latar Belakang                        | 1  |
| Perumusan Masalah                     | 2  |
| Tujuan Penelitian                     | 2  |
| Manfaat Penelitian                    | 2  |
| TINJAUAN PUSTAKA                      | 2  |
| Optika Nonlinier                      | 2  |
| Simetri Kristal                       | 5  |
| Teori Grup                            | 7  |
| Perovskite (MAPbI <sub>3</sub> )      | 11 |
| Gambar 4 Unit sel struktur perovskite | 11 |
| METODE                                | 12 |
| Waktu dan Tempat                      | 12 |
| Alat                                  | 12 |
| Prosedur Penelitian                   | 12 |
| HASIL DAN PEMBAHASAN                  | 12 |
| SIMPULAN DAN SARAN                    | 23 |
| Simpulan                              | 23 |
| Saran                                 | 23 |
| DAFTAR PUSTAKA                        | 24 |
| LAMPIRAN                              | 25 |
| RIWAYAT HIDUP                         | 27 |

## DAFTAR TABEL

|   |  |   |
|---|--|---|
| 1 | Pengelompokkan sistem kristal                      | 6 |
| 2 | Tabel karakter simetri <i>point group</i> $D_{4h}$ | 9 |

## DAFTAR GAMBAR

|    |  |    |
|----|--|----|
| 1  | Rotasi $C_4$ pada planar segiempat                                 | 5  |
| 2  | Vektor translasi sepanjang sumbu-x terhadap operasi $C_2$          | 9  |
| 3  | Vektor rotasi seputar sumbu-x terhadap operasi $C_2$               | 9  |
| 4  | Perubahan vektor translasi x dan y terhadap operasi simetri $C_2'$ | 10 |
| 5  | Unit sel struktur perovskite                                       | 11 |
| 6  | Unit sel tetragonal perovskite $MAPbI_3$                           | 13 |
| 7  | Sumbu simetri pada struktur planar segiempat simetri $D_{4h}$      | 14 |
| 8  | Bidang simetri pada struktur planar segiempat simetri $D_{4h}$     | 16 |
| 9  | Struktur $MAPbI_3$   | 21 |
| 10 | Struktur dari patahan simetri pada permukaan $MAPbI_3$             | 21 |

## DAFTAR LAMPIRAN

|   |  |    |
|---|--|----|
| 1 | Diagram alir penelitian  | 25 |
| 2 | Daftar tensor rank-3 untuk berbagai simetri <i>point group</i> kristal | 26 |

# PENDAHULUAN

## Latar Belakang

Perovskite merupakan material yang menunjukkan peningkatan efisiensi konversi paling pesat sebagai solar sel dari tahun ke tahun.<sup>1</sup> Salah satu material berstruktur perovskite yang umum digunakan dan mendapatkan banyak perhatian dalam penelitian dikarenakan efisiensi konversi energinya yang mencapai 20,1% adalah *Methylammonium Lead Iodide* (MAPbI<sub>3</sub>).<sup>2</sup>

Menurut eksperimen yang telah dilakukan oleh Kyle Frohna dkk. secara alamiah perovskite MAPbI<sub>3</sub> adalah material sentrosimetris (material yang memiliki simetri inversi dalam bahannya) berfasa tetragonal dengan simetri *point group* D<sub>4h</sub> di dalam bahan pada suhu ruang dan mempunyai *direct bandgap*.<sup>3</sup> Kristal dikatakan memiliki *direct band gap* jika elektron pada pita konduksi dan *hole* pada pita valensinya memiliki momentum kristal (*k-vector*) yang sama. Sedangkan pada *indirect band gap* keduanya memiliki momentum kristal yang berbeda yang mengakibatkan kristal akan memiliki laju rekombinasi yang rendah karena diperlukan transfer momentum oleh elektron pada kisi kristal untuk kembali ke pita valensi. Oleh karena itu, bahwa material dengan struktur pita energi *indirect band gap* memiliki *carrier lifetime* (waktu rata-rata muatan pembawa berada pada keadaan tereksitasi sebelum berekombinasi) yang bagus dan berimplikasi pada tingginya performa efisiensi konversi energi sel surya.

Peningkatan performa sel surya perovskite (MAPbI<sub>3</sub>) dapat dilakukan dengan mempertipis ketebalan material untuk meningkatkan pengaruh permukaan. Karena pada permukaan yang tidak terdapat inversi simetri elektron akan merasakan medan magnetik yang efektif selama *spin orbit coupling* (SOC) sehingga mengurangi degenerasi spin elektron dan membagi pita konduksi serta valensi menjadi *indirect bandgap*.<sup>3</sup>

Apabila material sentrosimetris dikenakan laser padanya dengan pengaturan untuk membangkitkan radiasi nonlinier orde kedua atau biasa disebut dengan generasi harmonik kedua (SHG) maka radiasi tersebut hanya akan muncul dari bagian permukaan saja, tidak ada kontribusi dari dalam bahan. Hal ini dapat dimanfaatkan untuk karakterisasi permukaan dari material tipis perovskite (MAPbI<sub>3</sub>) yang tidak merusak bahan.<sup>4</sup>

Fenomena radiasi nonlinier ini dapat dimodelkan dengan meninjau karakteristik optik material tersebut yang diwakilkan oleh sebuah tensor suseptibilitas listrik. Tensor tersebut dapat diperoleh secara kualitatif dengan menggunakan teori grup yang menyatukan sifat-sifat fisis alamiah benda yang memiliki kesimetrian di dalamnya.

### Perumusan Masalah

1. Bagaimanakah bentuk tensor *rank* tiga dari *bulk* dan permukaan MAPbI<sub>3</sub>?
2. Apakah tensor tensor rank tiga yang didapat melalui teori grup sesuai dengan literatur?
3. Apakah bentuk tensor pada *bulk* sama dengan tensor pada permukaann?
4. Berapa jumlah komponen saling bebas tensor suseptibiitas untuk *bulk* dan permukaan kristal perovskite (MAPbI<sub>3</sub>)?

### Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan mendapatkan tensor suseptibilitas orde kedua dari *bulk* dan permukaan dengan menggunakan teori grup dan mengetahui jumlah komponen saling bebas dalam kontribusinya untuk menggenerasi radiasi nonlinier orde kedua dari kristal perovskite (MAPbI<sub>3</sub>).

### Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat meningkatkan pemahaman mengenai karakteristik optik dari kristal perovskite di dalam bahan (*bulk*) dan permukaan.

## TINJAUAN PUSTAKA

### Optika Nonlinier

Optika non linier mempelajari respon suatu material terhadap interaksinya dengan medan listrik eksternal (cahaya) yang memiliki intensitas tinggi ( $>10^7$  V/m). Intensitas tinggi menyebabkan elektron dalam material yang dikenainya tersimpang jauh dan beresilasi secara anharmonik dan meradiasikan kembali dengan frekuensi yang berbeda dengan frekuensi medan masukan. Perpindahan elektron yang relatif besar terhadap titik keseimbangan ini menyebabkan konstanta pegasnya menjadi bergantung pada besarnya perpindahan  $\mathbf{x}(t)$ :

$$k = k_1 + k_2\mathbf{x}(t) + \dots \quad (1)$$

Jika simpangannya tidak cukup besar, maka nilai konstanta pegas  $k_2\mathbf{x}(t)$  relatif kecil dibanding dengan  $k_1$  sehingga dapat dilakukan linearisasi. Namun jika simpangannya diperbesar maka  $k$  akan mendapat suku tambahan  $k_3x^2(t)$ ,  $k_4x^3(t)$ , dan seterusnya. Persamaan gerak untuk gaya pemulih elektron tersebut berbentuk:

$$\mathbf{F} = -k\mathbf{x}(t)$$

$$\mathbf{F} = - (k_1 + k_2 \mathbf{x}(t) + \dots) \mathbf{x}(t)$$

$$\mathbf{F} = - k_1 \mathbf{x}(t) - k_2 \mathbf{x}^2(t) + \dots \quad (2)$$

Suku pertama merupakan suku linier, suku kedua merupakan suku non linier orde kedua, dan seterusnya. Kemudian energi potensial yang dirasakan elektron ketika tersimpang sejauh  $x$  adalah:

$$\begin{aligned} U(x) &= - \int -(k_1 \mathbf{x}(t) + k_2 \mathbf{x}^2(t) + \dots) dx \\ U(x) &= \frac{1}{2} k_1 \mathbf{x}^2(t) + \frac{1}{3} k_2 \mathbf{x}^3(t) + \dots \end{aligned} \quad (3)$$

Interaksi nonlinier cahaya dengan material dapat menimbulkan beberapa fenomena radiasi, diantaranya fenomena radiasi kelipatan frekuensi fundamental yang biasa dikenal sebagai generasi gelombang harmonik. Radiasi dipol nonlinier orde kedua yaitu generasi gelombang harmonik kedua atau biasa disebut dengan *Second Harmonic Generation* (SHG) yaitu fenomena radiasi elektron dengan frekuensi dua kali lipat frekuensi medan masukan. Orde selanjutnya *Third Harmonic Generation* (THG) yaitu fenomena radiasi elektron dengan frekuensi tiga kali lipat frekuensi medan masukan, dan seterusnya. Untuk menciptakan fenomena ini susunan eksperimen dapat dimodifikasi sesuai frekuensi radiasi yang diinginkan.<sup>4</sup>

Respon material untuk fenomena ini tidaklah sama. Untuk material sentrosimetrik yaitu material yang susunan atom-atomnya memiliki simetri inversi maka generasi harmonik orde genap seperti SHG, FHG, dan seterusnya tidak akan terbentuk dikarenakan elektronnya merasakan energi potensial yang sama ketika berada di titik simpangan sejauh  $x$  dan  $-x$  ( $U(x) = U(-x)$ ).

Secara matematik, respon material diekspresikan oleh hubungan antara densitas polarisasi dengan medan listrik masukan. Densitas polarisasi mengacu pada orientasi vektor momen dipol total per satuan volume.

$$\mathbf{P} = N\mathbf{p} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad (4)$$

$N\mathbf{p}$  adalah momen dipol total dengan  $N$  merupakan jumlah elektron dalam satu volume. Persamaan tersebut menunjukkan bahwa orientasi dipol yang terbentuk tidak hanya dipengaruhi oleh medan listrik eksternal melainkan juga pada sifat intrinsik material yang diwakilkan oleh suseptibilitas listrik ( $\chi$ ). Hal ini dikarenakan arah polarisasi tidak selalu sejajar dengan arah medan listrik eksternal. Berikut nilai densitas polarisasi secara umum:

$$\mathbf{P}(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E}(\omega) + \epsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}(\omega) + \epsilon_0 \chi^{(3)} \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}(\omega) + \dots \quad (5)$$

Untuk kasus linier yaitu pada suku pertama, polarisasinya hanya dipengaruhi oleh satu medan masukan, sedangkan untuk polarisasi nonlinier orde kedua yang ditunjukkan oleh suku kedua bergantung pada dua medan masukan. Apabila frekuensi kedua medan itu sama maka akan terbentuk radiasi dipol dengan frekuensi  $2\omega$  inilah yang disebut dengan fenomena SHG.

Suseptibilitas listrik nonlinier diwakilkan oleh tensor *rank-3*, *rank-4*, dan seterusnya menuju orde nonlinier yang lebih tinggi. Bertambahnya orde suseptibilitas maka semakin banyak komponen tensor yang dimilikinya. Hal ini dikarenakan semakin tinggi orde suseptibilitas maka vektor medan listriknya bertambah untuk berkontribusi menghasilkan densitas polarisasi seperti yang ditunjukkan oleh persamaan (4).<sup>5</sup>

Tensor suseptibilitas orde kedua merupakan tensor *rank-3* yang memiliki 3 indeks yaitu *j*, *k*, dan *l* seperti pada persamaan berikut:

$$\mathbf{P}_j^{(2)}(2\omega) = \epsilon_0 \chi_{jkl}^{(2)} \mathbf{E}_k(\omega) \mathbf{E}_l(\omega) \quad (6)$$

dengan interpretasi sebagai berikut: *j* merupakan arah orientasi polarisasi sebagai respon akibat paparan medan eksternal  $E_k$  dan  $E_l$  dalam koordinat kartesian (*x,y,z*) biasanya dilabelkan dalam bentuk angka yaitu *x*=1, *y*=2, *z*=3. Indeks *k* mengacu pada arah komponen kartesian medan listrik eksternal  $E_k$ , sedangkan *l* menunjukkan arah komponen kartesian medan listrik eksternal  $E_l$ . Sehingga untuk melakukan spesifikasi tiap komponen tensor diperlukan satu label *j* yang terdiri dari tiga komponen (*x,y,z*), satu label *k* yang terdiri dari tiga komponen  $E_x, E_y, E_z$  dan satu label *l* yang terdiri dari tiga komponen  $E_x, E_y, E_z$  sehingga jumlah komponen tensor *rank-3* adalah  $3 \times 3 \times 3 = 27$ . Bentuk tensor *rank-3* ditunjukkan oleh:

$$\begin{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{111} & d_{121} & d_{131} \\ d_{112} & d_{122} & d_{132} \\ d_{113} & d_{123} & d_{133} \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} d_{211} & d_{221} & d_{231} \\ d_{212} & d_{222} & d_{232} \\ d_{213} & d_{223} & d_{233} \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} d_{311} & d_{321} & d_{331} \\ d_{312} & d_{322} & d_{332} \\ d_{313} & d_{323} & d_{333} \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (7)$$

Begitupun dengan tensor *rank* yang lebih tinggi bergantung pada orde suseptibilitas yang akan ditinjau.<sup>4</sup>

Banyaknya komponen yang tidak saling bebas pada tensor suseptibilitas nonlinier menyebabkan analisis menjadi lebih rumit karena perhitungan densitas polarisasinya berasal dari banyak variabel. Namun kesimetrian yang dimiliki kristal dapat mereduksi elemen tensor suseptibilitas menjadi beberapa komponen saja. Hal ini sesuai dengan prinsip Neumann yang menghubungkan simetri dengan sifat fisis kristal. Tensor suseptibilitas tidak akan berubah bentuk apabila dikenakan operasi dalam grup simetri yang dimiliki kristal. Ini lah yang akan merubah elemen-elemen tensor sehingga bersesuaian dengan simetri yang dimiliki kristal.<sup>4,6</sup>

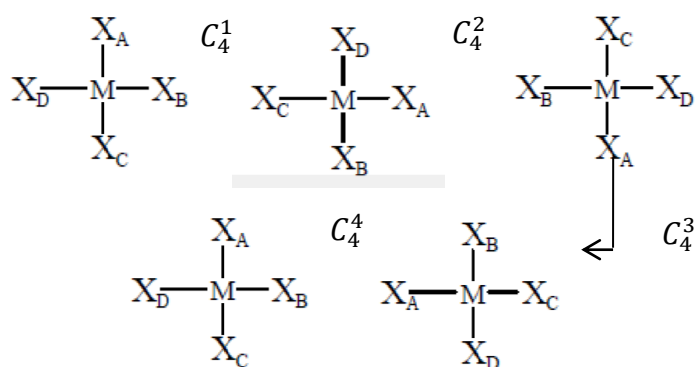
## Simetri Kristal

Simetri adalah pengulangan bentuk dan dimensi dari suatu objek ketika objek dikenakan perubahan. Perubahan yang dilakukan pada suatu sistem (baik objek diskrit atau rumus matematika yang menggambarkan sifat fisik) disebut dengan transformasi. Transformasi simetri spasial bertindak sebagai operasi simetri. Jika suatu sistem tampaknya persis sama sebelum dan sesudah transformasi maka sistem tersebut invarian terhadap transformasi yang dilakukan. Sistem simetri terdiri dari semua operasi yang menjadikan sistem invarian.<sup>7</sup>

Operasi-operasi simetri yang mempertahankan setidaknya satu titik tetap pada suatu objek dikelompokkan dalam grup-grup yang disebut dengan grup titik atau *point group*.<sup>4</sup> Operasi-operasi simetri yang terkandung dalam *point group* diantaranya yaitu :

1. Operasi identitas (E) yang menggambarkan situasi di mana tidak ada transformasi terjadi, disimbolkan dengan E.
2. Operasi rotasi terhadap sumbu simetri ( $C_n$ ) yang menunjukkan bahwa objek secara spasial identik setelah dilakukan rotasi sebesar  $\frac{2\pi}{n}$  terhadap suatu sumbu. Berikut merupakan contoh  $C_4$  yang menandakan dalam satu putaran terdapat 4 kali objek memiliki bentuk yang serupa atau simetri ketika diputar sebesar  $90^\circ$ .
3. Operasi pencerminan terhadap suatu bidang. Bidang refleksi yang tegak lurus terhadap sumbu simetri orde tertinggi ditunjukkan oleh  $\sigma_h$ , bidang refleksi yang sejajar dengan sumbu simetri orde tertinggi ditunjukkan oleh  $\sigma_v$ , sedangkan bidang refleksi diagonal ditetapkan sebagai  $\sigma_d$ .
4. Operasi inversi (i) merupakan proyeksi objek pada koordinat (x,y,z) terhadap satu titik menjadi (-x,-y,-z).
5. Operasi *improper rotation* ( $S_n$ ) gabungan dari rotasi dan pencerminan terhadap bidang tegak lurus terhadap sumbu rotasi.<sup>7</sup>

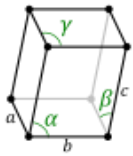
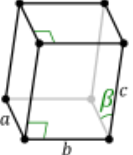
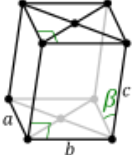
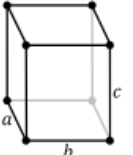
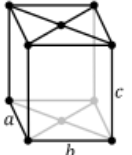
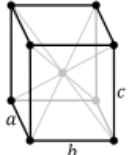
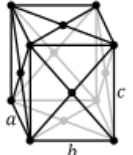
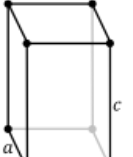
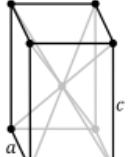
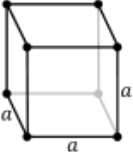
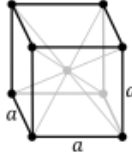
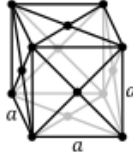
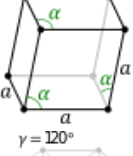
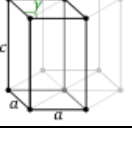
Titik, sumbu, atau bidang yang menjadi acuan operasi simetri disebut dengan elemen simetri.<sup>8</sup>



Gambar 1 Rotasi  $C_4$  pada planar segiempat

Kristal di alam dikelompokkan kedalam 7 sistem kristal dan dikelompokkan berdasarkan kelas simetri yang dimilikinya. Pengelompokan sistem kristal beserta simetri *point group* yang bersesuaian dengan geometrinya diberikan pada table 1. Informasi mengenai operasi-operasi simetri yang terkandung dalam *point group* dirangkum dalam karakter tabel yang dapat dipahami melalui teori grup.

Tabel 1 Pengelompokan sistem kristal

| Sistem Kristal     | <i>Point Group</i> | <i>Subpoint group</i>                      | 14 Kisi Bravais   |  |   |   |
|--------------------|--------------------|--|---|--|---|---|
|                    |                    |  | Primitif  | <i>Base-center</i>   | <i>Body-center</i>  | <i>Face-center</i>  |
| <i>Triclinic</i>   | $C_1$              | $C_1$                                      |    |  |   |   |
| <i>Monoclinic</i>  | $C_{2h}$           | $C_2, C_s$                                 |   |   |   |   |
| <i>Orthohombic</i> | $D_{2h}$           | $D_2, D_{2v}$                              |  |  |  |  |
| <i>Tetragonal</i>  | $D_{4h}$           | $D_4, C_{4v}, C_{4h}, C_4, D_{2d}, S_4$    |  |  |  |   |
| <i>Cubic</i>       | $O_h$              | $O, T_d, T_h, T$                           |  |  |  |  |
| <i>Trigonal</i>    | $D_{3d}$           | $D_3, C_{3v}, S_6, C_3$                    |  |  |   |   |
| <i>Hexagonal</i>   | $D_{6h}$           | $D_6, C_{6v}, C_{6h}, C_6, D_{3h}, C_{3h}$ |  |  |   |   |



## Teori Grup

Teori grup merupakan cabang ilmu matematik yang mempelajari struktur aljabar yang disebut dengan grup. Dalam teori grup terdapat grup simetri yang terdiri dari semua transformasi yang menjadikan suatu objek geometri invariant.<sup>7</sup>

Grup simetri memiliki elemen-elemen berupa operasi simetri (misalkan disimbolkan dengan A,B,C) yang memenuhi aturan sebagai berikut:

1. Terdapat elemen identitas (E) sehingga berlaku:  $EA = AE = A$
2. Terdapat elemen resiprok (R) atau inverse dari setiap elemen dalam grup.  $AR = RA = E$
3. Hasil operasi dari dua elemen grup juga merupakan elemen grup.  $AB = C$

Karena produk dari operasi simetri menghendaki tidak adanya perubahan pada objek, maka kombinasi dari dua operasi simetri akan menghasilkan operasi simetri lain yang juga membuat objek tak terbedakan.

4. Berlaku hukum asosiatif.  $A(BC) = (AB)C$ .<sup>8</sup>

Dalam grup terdapat kelas-kelas yang merupakan himpunan elemen-elemen dari sebuah grup yang berkonjugasi satu dengan yang lain. Elemen-elemen grup dalam satu kelas misalkan A dan B memiliki hubungan sebagai berikut  $A = X^{-1}BX$  yang disebut dengan *similarity transformation*. Karena akan lebih mudah untuk mengatur elemen-elemen grup ke dalam kelas-kelas karena semua elemen dalam kelas yang sama terkait satu sama lain atau saling berkonjugasi.<sup>7</sup>

Elemen grup dapat direpresentasikan oleh sebuah matriks. Berikut representasi untuk setiap operasi simetri dalam grup simetri berupa matriks transformasi koordinat kartesian:

1. Rotasi

$$R_x(\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & -\sin\theta \\ 0 & \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \quad (8)$$

$$R_y(\theta) = \begin{pmatrix} \cos\theta & 0 & \sin\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\theta & 0 & \cos\theta \end{pmatrix} \quad (9)$$

$$R_z(\theta) = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (10)$$

2. Pencerminan

$$\sigma_{xy} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (11)$$

$$\sigma_{xz} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (12)$$

$$\sigma_{yz} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (13)$$

### 3. Improper Rotation

$$S_n = \sigma_{xy} C_n$$

$$S_n = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{n} & -\sin \frac{2\pi}{n} & 0 \\ \sin \frac{2\pi}{n} & \cos \frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$S_n = \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{n} & -\sin \frac{2\pi}{n} & 0 \\ \sin \frac{2\pi}{n} & \cos \frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (14)$$

### 4. Inversi

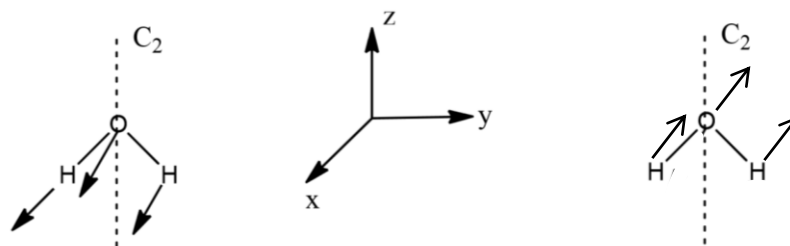
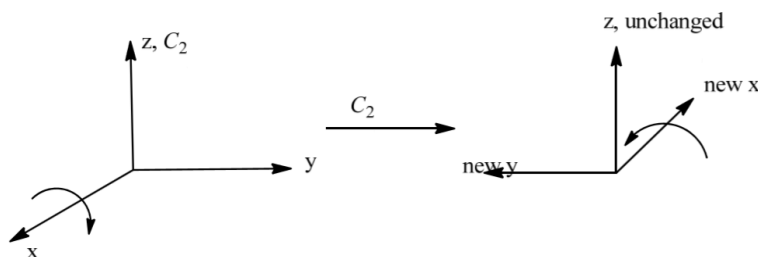
$$i = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (15)$$

### 5. Identitas

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (16)$$

Selain representasi elemen grup, terdapat representasi basis vektor atau *basis of representation* (basis dalam aljabar linier adalah himpunan vektor yang dapat merepresentasikan vektor dalam suatu ruang vektor) dari koordinat kartesian terhadap operasi simetri yang dikenakan pada objek diwakili dalam bentuk matriks. Jumlah dari komponen diagonal dari matriks tersebut disebut dengan karakter. Karakter mewakili bagaimana vektor koordinat tertentu bertransformasi ketika operasi simetri tertentu diterapkan seperti berubah tanda atau arah. Vektor ini berupa vektor translasi dan rotasi pada koordinat kartesian.

Vektor translasi sepanjang sumbu x,y, atau z dapat berubah arah apabila dilakukan transformasi oleh operator simetri. Gambar 2 menunjukkan berubahnya vektor x menjadi  $-x$ . respon vektor tersebut terhadap operasi yang dilakukan dapat

Gambar 2 Vektor translasi sepanjang sumbu-x terhadap operasi  $C_2$ Gambar 3 Vektor rotasi seputar sumbu-x terhadap operasi  $C_2$ 

direpresentasikan oleh sebuah matriks satu dimensi yaitu  $[-1]$  dan apabila vektor tidak berubah terhadap operasi simetri maka matriksnya  $[1]$ . Begitupun dengan vektor rotasi seputar sumbu x yang ditunjukkan oleh gambar 3.

Representasi basis vektor dapat dibedakan menjadi representasi yang dapat direduksi (*reducible representation*) dan representasi yang sudah tidak dapat direduksi (*irreducible representation*). *Irreducible representation* berupa matriks berdimensi rendah seperti matriks satu dimensi berupa  $[1]$  atau  $[-1]$  sedangkan *reducible representation* berupa matriks berdimensi yang lebih tinggi yang masih dapat direduksi ke dimensi yang lebih rendah.<sup>9</sup>

Daftar dari karakter-karakter yang merepresentasikan basis vektor terhadap operasi simetri yang sudah terkumpul dalam kelas-kelas konjugasi dalam grup dapat ditunjukkan oleh sebuah tabel dan biasa disebut dengan tabel karakter.<sup>7</sup>

Tabel 2 Tabel karakter simetri *point group*  $D_{4h}$ 

| $D_{4h}$ | E | $2C_4$ | $C_2$ | $2C_2'$ | $2C_2''$ | I  | $2S_4$ | $\sigma_h$ | $2\sigma_v$ | $2\sigma_d$ |                |
|----------|---|--------|-------|---------|----------|----|--------|------------|-------------|-------------|----------------|
| $A_{1g}$ | 1 | 1      | 1     | 1       | 1        | 1  | 1      | 1          | 1           | 1           | $x^2+y^2, z^2$ |
| $A_{2g}$ | 1 | 1      | 1     | -1      | -1       | 1  | 1      | 1          | -1          | -1          | $R_z$          |
| $B_{1g}$ | 1 | -1     | 1     | 1       | -1       | 1  | -1     | 1          | 1           | -1          | $x^2-y^2$      |
| $B_{2g}$ | 1 | -1     | 1     | -1      | 1        | 1  | -1     | 1          | -1          | 1           | Xy             |
| $E_g$    | 2 | 0      | -2    | 0       | 0        | 2  | 0      | -2         | 0           | 0           | $R_x, R_y$     |
| $A_{1u}$ | 1 | 1      | 1     | 1       | 1        | -1 | -1     | -1         | -1          | -1          |                |
| $A_{2u}$ | 1 | 1      | 1     | -1      | -1       | -1 | -1     | -1         | 1           | 1           | z              |
| $B_{1u}$ | 1 | -1     | 1     | 1       | -1       | -1 | 1      | -1         | -1          | 1           |                |
| $B_{2u}$ | 1 | 1      | 1     | -1      | 1        | -1 | 1      | -1         | 1           | -1          |                |
| $E_u$    | 2 | 0      | -2    | 0       | 0        | -2 | 0      | 2          | 0           | 0           | x,y            |

Tabel karakter terdiri dari 5 bagian:

1. *Point group* yang disimbolkan dengan notasi Schonflies terletak di sisi kiri atas tabel.
2. Operasi simetri dalam *point group* yang sudah tersusun dalam kelas-kelas konjugasi ditunjukkan oleh baris paling atas. Angka 2 yang tertera pada menunjukkan bahwa terdapat dua operasi simetri dalam kelas tersebut.
3. Simbol Mulliken untuk representasi basis yang sudah tidak dapat tereduksi (*irreducible representation*) terletak di kolom paling kiri.
4. Karakter dari *irreducible representation* basis yang bersesuaian dengan operasi simetrinya ditunjukkan oleh isi tabel bagian tengah.
5. Fungsi basis atau *basis function* (vektor translasi, rotasi, dan fungsi kuadratnya) pada sisi kanan tabel.

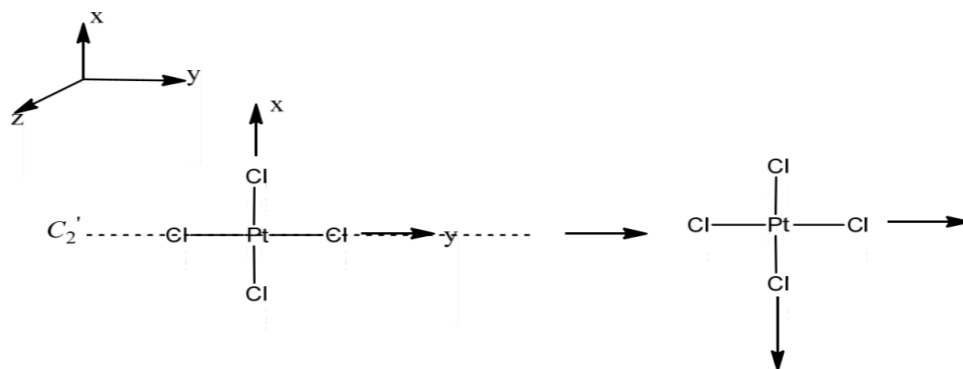
Penjelasan dari Simbol Mulliken sebagai berikut:

- A : Simbol untuk vektor yang simetris terhadap rotasi seputar sumbu utama. Ditandai dengan karakter [1] untuk kelas simetri  $2C_4$  dan  $C_2$ .
- B : Simbol untuk vektor yang asimetris terhadap rotasi seputar sumbu utama. Ditandai dengan karakter [-1] untuk kelas simetri  $2C_4$  dan  $C_2$ .
- E : Simbol untuk dua vektor yang bertransformasi secara bersama. Biasanya terdapat pada *point group* yang memiliki pusat inversi. Simetri  $D_{4h}$  memungkinkan vektor translasi x dan y tak terpisahkan untuk dioperasikan bersama. Apabila dilakukan rotasi  $C_2'$ , vektor translasi x menjadi  $-x$  dan tetap y maka matriks representasinya menjadi 2 dimensi karena mengandung x dan y:

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (17)$$

maka karakternya (jumlah diagonal matriks) adalah nol.<sup>12</sup>

- T : Simbol untuk tiga vektor yang bertransformasi secara bersama. Biasanya terdapat pada *point group* yang memiliki pusat inversi.



Gambar 4 Perubahan vektor translasi x dan y terhadap operasi simetri  $C_2'$

Terdapat subskrip dalam Simbol Mulliken dengan penjelasan sebagai berikut:

- Subskrip g (gerade) menandakan basis simetri terhadap titik inversi.
- Subskrip u (ungerade) menandakan basis asimetri terhadap titik inversi..
- Subskrip 1 menandakan simetri terhadap sumbu yang tegak lurus dengan sumbu utama.
- Subskrip 2 menandakan asimetri terhadap sumbu yang tegak lurus dengan sumbu utama.

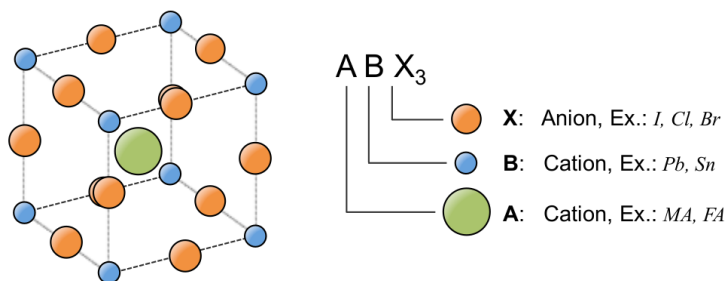
Informasi dalam tabel ini berguna terkait orbital (khususnya orbital p dan d) yang memiliki simetri yang sama dengan entitas ini.<sup>9</sup> Perlu diperhatikan bahwa konsep teori grup berguna dalam menjelaskan karakteristik kualitatif dari sifat - sifat fisis objek yang ditinjau saja, sedangkan nilai kuantitatif untuk sifat-sifat tersebut harus menggunakan pengukuran eksperimental.<sup>7</sup>

### Perovskite (MAPbI<sub>3</sub>)

Perovskite merupakan mineral kalsium titanium oksida (CaTiO<sub>3</sub>).<sup>10</sup> Nama perovskite juga digunakan untuk senyawa yang memiliki jenis struktur kristal yang sama dengan CaTiO<sub>3</sub> yaitu dengan struktur umum ABX<sub>3</sub> seperti yang terlihat pada Gambar 5.

A adalah kation. Molekul organik yang biasa digunakan methylammonium (MA) CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> atau formamidinium (FA) HC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>. B adalah kation. Biasanya berupa timbal (Pb), timah (Sn), atau campuran keduanya untuk menyempurnakan sifat materialnya. X adalah anion. Atom yang biasa digunakan iodin (I), klorin (Cl), atau bromin (Br).<sup>2</sup> Kombinasi bahan yang paling umum untuk sel surya adalah methylammonium lead iodide (MAPbI<sub>3</sub>).<sup>2,11</sup>

Kristal perovskite MAPbI<sub>3</sub> memiliki beberapa fase pada suhu yang berbeda. Berfase kubik di atas suhu 327 K, tetragonal antara suhu 162 hingga 327 K, and orthorhombik di bawah suhu 162 K.<sup>3</sup>



Gambar 5 Unit sel struktur perovskite

## METODE

### Waktu dan Tempat

Penelitian ini dilaksanakan pada bulan Februari 2019 hingga September 2019 di Laboratorium Fisika Teori dan Komputansi, Departemen Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Pertanian Bogor.

### Alat

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah alat tulis, laptop Asus dengan sistem operasi Windows 8 yang sudah dilengkapi dengan *software* Wolfram Mathematica.

### Prosedur Penelitian

#### Studi Pustaka

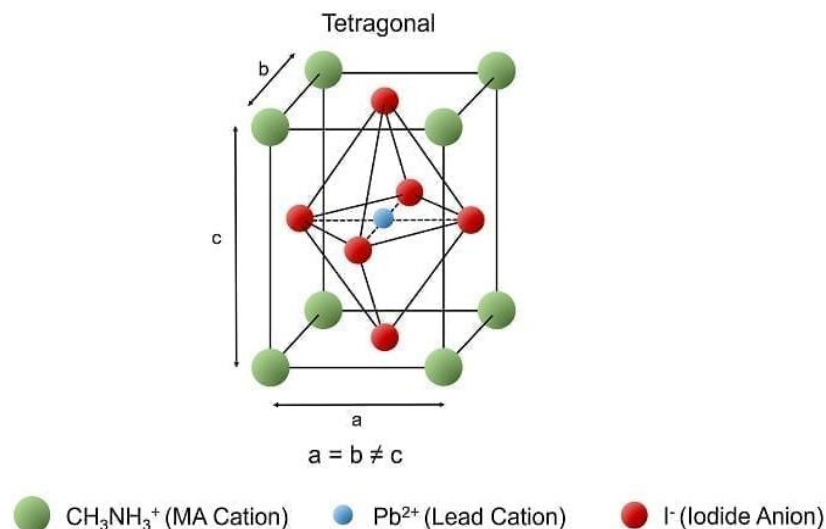
Studi pustaka pada penelitian ini dimulai dengan memahami simetri *point group* dalam bahan (*bulk*) dan permukaan kristal perovskite  $\text{MAPbI}_3$ , transformasi tensor rank-3, dan program Wolfram Mathematica 11.0.

#### Analisis Kesimetrian Perovskite

Analisis dilakukan dari referensi tabel karakter grup  $D_{4h}$  untuk mengetahui elemen yang ada dalam grup simetri  $D_{4h}$  yang telah dikelompokkan dalam kelas-kelas konjugasinya serta mencari matriks representasi dari setiap operasi simetri. Selanjutnya transformasi tensor rank tiga terhadap salah satu matriks operasi simetri dari masing-masing kelas untuk mendapatkan bentuk tensor suseptibilitas orde kedua dari simetri *point group*  $D_{4h}$  menggunakan program Wolfram Mathematica. Kemudian menganalisis simetri pada permukaan dan mendapatkan bentuk tensor suseptibilitas orde kedua pada permukaan menggunakan program Wolfram Mathematica.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

*Bulk* kristal perovskite  $\text{MAPbI}_3$  memiliki sistem kristal tetragonal pada suhu ruang. Tabel 1 menunjukkan bahwa simetri *point group* yang bersesuaian dengan sistem kristal tetragonal adalah  $D_{4h}$ .  $D_{4h}$  merupakan grup dihedral yang berarti grup simetri poligon beraturan yang memiliki simetri rotasi dan pencerminan. Bentuk dari tetragonal bersimetri  $D_{4h}$  ditunjukkan oleh gambar 6.



Gambar 6 Unit sel tetragonal perovskite  $\text{MAPbI}_3$

Pencarian tensor suseptibilitas pada penelitian ini merupakan metode kualitatif untuk memodelkan fenomena radiasi nonlinier orde kedua dengan meninjau karakteristik optik dari *bulk* dan permukaan kristal perovskite ( $\text{MAPbI}_3$ ) yang diwakilkan oleh sebuah tensor suseptibilitas nonlinier orde kedua.

Tensor suseptibilitas orde kedua didapatkan dengan mengoperasikan tensor rank-3 secara umum (yang masih memiliki 27 komponen independen) dengan elemen-elemen simetri yang mewakili kelas simetri *point group*  $D_{4h}$ . Tensor yang dikenakan operasi-operasi simetri tersebut dikatakan telah mengalami transformasi dan tensor tersebut haruslah invarian sebelum dan setelah dilakukan transformasi. Hal ini lah yang akan mereduksi komponen-komponen independen pada tensor. Operasi-operasi simetri yang berada pada kelas simetri *point group*  $D_{4h}$  dapat diketahui melalui tabel karakter *point group*  $D_{4h}$ .

Dari tabel karakter yang terdapat pada tabel 2 terlihat bahwa *point group*  $D_{4h}$  memiliki 10 kelas yang terdiri dari operator identitas (E), operator simetri rotasi  $90^\circ$  terhadap sumbu utama ( $C_4$ ), operator simetri rotasi  $180^\circ$  terhadap sumbu utama, operator simetri rotasi  $180^\circ$  terhadap sumbu  $C_2'$ , operator simetri rotasi  $180^\circ$  terhadap sumbu  $C_2''$ , operator simetri inversi (i), operator simetri *improper rotation* atau gabungan dari operasi pencerminan bidang horizontal dan rotasi  $90^\circ$  terhadap sumbu utama ( $S_4$ ), operator simetri pencerminan bidang horizontal ( $\sigma_h$ ), operator simetri pencerminan bidang vertikal ( $\sigma_v$ ), dan operator simetri pencerminan bidang diagonal ( $\sigma_d$ ).

Langkah pertama yang dilakukan untuk mendapatkan tensor rank-3 pada *point group*  $D_{4h}$  yaitu terlebih dahulu menentukan matriks-matriks yang merepresentasikan operasi simetri dari setiap kelas pada *point group*  $D_{4h}$ . Operasi-operasi simetri tersebut berupa tensor rank-2 atau matriks berdimensi  $3 \times 3$  yang menggambarkan koordinat kartesian (xyz). Matriks operasi simetri rotasi dan pencerminan dapat diperoleh dengan menggunakan formula Euler-Rodrigues untuk rotasi tiga dimensi secara general dan matriks Householder untuk pencerminan tiga dimensi secara general.

Formula Euler-Rodrigues dijabarkan dalam bentuk matriks berdimensi  $3 \times 3$  sebagai berikut:

$$R(\alpha) = \begin{pmatrix} n_1^2(1-\cos\alpha)+\cos\alpha & n_1n_2(1-\cos\alpha)-n_3\sin\alpha & n_1n_3(1-\cos\alpha)+n_2\sin\alpha \\ n_1n_2(1-\cos\alpha)-n_3\sin\alpha & n_2^2(1-\cos\alpha)+\cos\alpha & n_2n_3(1-\cos\alpha)-n_1\sin\alpha \\ n_1n_3(1-\cos\alpha)-n_2\sin\alpha & n_2n_3(1-\cos\alpha)+n_1\sin\alpha & n_3^2(1-\cos\alpha)+\cos\alpha \end{pmatrix}$$

$$n_1^2+n_2^2+n_3^2=1 \quad (18)$$

$n_1, n_2, n_3$  adalah unit vektor dan  $\alpha$  merupakan sudut rotasi. Sedangkan matriks Householder untuk operasi pencerminan berbentuk:

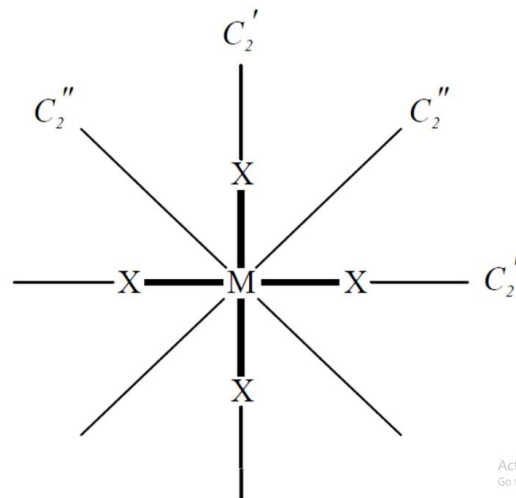
$$\sigma = \begin{pmatrix} 1-2(n_1)^2 & -2n_1n_2 & -2n_1n_3 \\ -2n_1n_2 & 1-2(n_2)^2 & -2n_2n_3 \\ 0-2n_1n_3 & -2n_2n_3 & 1-2(n_3)^2 \end{pmatrix} \quad (19)$$

dengan  $n_1, n_2, n_3$  yang juga merupakan unit vektor.

Kelas simetri yang pertama yaitu operator identitas. Matriks elemen identitas didapatkan melalui transformasi koordinat kartesian sebagai berikut:

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (20)$$

Kelas simetri selanjutnya  $2C_4$  yaitu operator rotasi  $90^\circ$  terhadap sumbu utama (sumbu  $C_4$  yaitu sumbu yang memiliki orde tertinggi, dalam perspektif ini adalah sumbu vertikal atau sumbu-z). Angka 2 menunjukkan bahwa terdapat 2 operasi rotasi, yaitu rotasi  $90^\circ$  terhadap sumbu utama berlawanan arah jarum jam ( $C_4^1$ ) dan  $90^\circ$  searah jarum jam ( $C_4^3$ ) atau sama saja seperti rotasi  $270^\circ$  berlawanan arah jarum jam ( $C_4^2$ ). Matriks yang menggambarkan operasi ini dapat diperoleh dari formula Euler-Rodrigues untuk rotasi  $90^\circ$  dan  $270^\circ$  terhadap sumbu z sehingga nilai  $n_1=0, n_2=0, n_3=1$



Gambar 7 Sumbu simetri pada struktur planar segiempat simetri  $D_{4h}$



$$C_{4(90^\circ)} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (21)$$

$$C_{4(270^\circ)} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (22)$$

Lalu kelas simetri  $C_2$  yang merupakan operasi rotasi  $180^\circ$  terhadap sumbu utama atau bisa juga disebut dengan  $C_4^2$ . Dengan cara yang sama menggunakan formula Euler-Rodrigues dengan nilai  $n_1=0$ ,  $n_2=0$ ,  $n_3=1$  dan  $\alpha=180^\circ$  maka didapatkan matriks yang berbentuk:

$$C_{2(180^\circ)} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (23)$$

Kemudian kelas  $2C_2'$  yaitu operasi rotasi  $180^\circ$  terhadap sumbu  $C_2'$ . Sumbu  $C_2'$  merupakan sumbu yang sejajar dengan arah ikatan atom dan terdapat dua sumbu seperti yang terlihat pada gambar 7. Sumbu z merupakan sumbu utama yang tegak lurus terhadap bidang tersebut, sehingga bidang planar tersebut berada pada bidang-xy. Sumbu  $C_2'$  sejajar dengan sumbu x dan y sehingga matriksnya dapat diperoleh menggunakan formula Euler-Rodrigues dengan nilai  $n_1=1$ ,  $n_2=0$ ,  $n_3=0$ ,  $\alpha=180^\circ$  dan  $n_1=0$ ,  $n_2=1$ ,  $n_3=0$ ,  $\alpha=180^\circ$ .

$$C_{2'(180^\circ)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \text{ dan } C_{2'(180^\circ)} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (24)$$

kelas rotasi yang terakhir yaitu  $2C_2''$  yang merupakan operasi rotasi  $180^\circ$  terhadap sumbu  $C_2''$ . Sumbu  $C_2''$  merupakan sumbu yang memotong arah ikatan atom dan juga terdapat dua sumbu seperti yang terlihat pada gambar 7. Sumbu  $C_2''$  sejajar dengan garis  $y=x$  dan  $y=-x$  sehingga matriksnya didapatkan menggunakan formula Euler-Rodrigues dengan nilai  $n_1=\frac{1}{\sqrt{2}}$ ,  $n_2=\frac{1}{\sqrt{2}}$ ,  $n_3=0$ ,  $\alpha=180^\circ$  dan  $n_1=-\frac{1}{\sqrt{2}}$ ,  $n_2=\frac{1}{\sqrt{2}}$ ,  $n_3=0$ ,  $\alpha=180^\circ$ .

$$C_{2''(180^\circ)} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \text{ dan } C_{2''(180^\circ)} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (25)$$

Selanjutnya operator simetri inversi yang matriksnya dengan sederhana didapatkan dari transformasi koordinat kartesian dengan bentuk:

$$i = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (26)$$

Kemudian kelas simetri  $2S_4$  yang merupakan gabungan operasi pencerminan terhadap bidang horizontal dan operasi rotasi  $90^\circ$  terhadap sumbu utama.

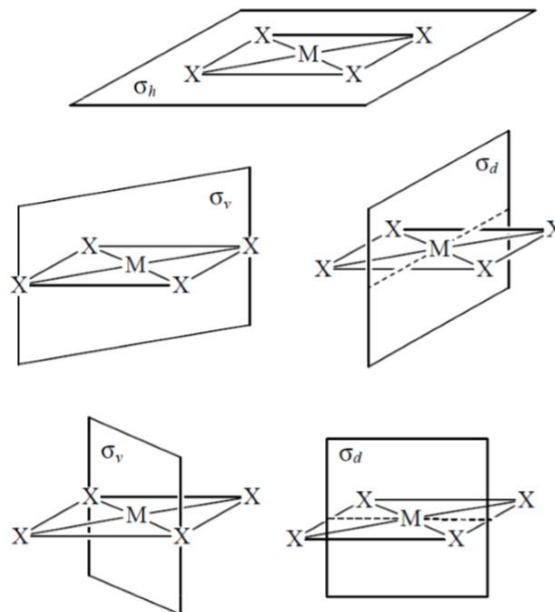
$$S_4 = \sigma_h C_4(90^\circ) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (27)$$

$$S_4 = \sigma_h C_4(270^\circ) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (28)$$

Operasi terakhir merupakan operasi simetri pencerminan yang dilakukan terhadap bidang horizontal, vertikal, dan diagonal. Operasi pencerminan tersebut terbagi kedalam tiga kelas berdasarkan bidang refleksinya. Pada kelas  $\sigma_h$  hanya terdapat satu operasi simetri yang diwakilkan oleh matriks:

$$\sigma_h = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (29)$$

Matriks tersebut dapat dengan mudah diperoleh melalui transformasi koordinat kartesian, yaitu pencerminan terhadap bidang  $xy$ . Namun matriks tersebut juga dapat diperoleh melalui persamaan matriks Householder dengan memasukkan nilai  $n_1=0$ ,  $n_2=0$ ,  $n_3=1$ .



Gambar 8 Bidang simetri pada struktur planar segiempat simetri  $D_{4h}$

Pada kelas  $2\sigma_v$  terdapat dua operasi simetri pencerminan karena terdapat dua bidang pencerminan vertikal, yaitu bidang yang terdiri dari sumbu z dengan kedua sumbu  $C_2'$  seperti yang terlihat pada gambar 8. Maka matriks pencerminan vertikal dapat diperoleh menggunakan matriks transformasi pencerminan pada koordinat kartesian terhadap bidang xz dan bidang yz atau menggunakan matriks Householder dengan memasukkan nilai  $n_1=0, n_2=1, n_3=0$  dan  $n_1=1, n_2=0, n_3=0$ .

$$\sigma_{v(xz)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma_{v(yz)} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (30)$$

Kelas  $2\sigma_d$  juga terdapat dua bidang pencerminan yaitu dua bidang diagonal yang tersusun atas sumbu z dan kedua sumbu  $C_2''$  yang merupakan garis diagonal bidang pada tetragonal. Dengan cara yang sama, didapatkan matriks untuk pencerminan diagonal sebagai berikut:

$$\sigma_d = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma_d = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (31)$$

Langkah selanjutnya untuk mendapatkan tensor rank-3 dari *point group*  $D_{4h}$  yaitu metransformasikan tensor umum rank-3 dengan salah satu matriks operator simetri dari masing-masing kelas pada *point group*  $D_{4h}$  dengan menggunakan hukum transformasi tensor rank-3:

$$d'_{ijk} = r_{il} r_{jm} r_{kn} d_{lmn} \quad (32)$$

$d_{lmn}$  merupakan komponen tensor sebelum dikenakan transformasi sedangkan  $d'_{ijk}$  merupakan komponen tensor setelah dikenakan transformasi oleh komponen operator simetri  $r_{il} r_{jm} r_{kn}$ .

Sistem simetri menghendaki invariansi dari komponen tensor yang berarti bahwa tensor tidak mengalami perubahan bentuk di bawah transformasi oleh operator simetri  $r_{il} r_{jm} r_{kn}$  sehingga  $d'_{ijk}$  haruslah bernilai sama dengan  $d_{lmn}$ .

$$\begin{aligned} d'_{ijk} &= r_{il} r_{jm} r_{kn} d_{lmn} \\ d'_{ijk} &= r_{jm} r_{kn} (r_{il} d_{lmn}) \\ d'_{ijk} &= r_{jm} r_{kn} d_{imn} \\ d'_{ijk} &= r_{jm} (d_{imn} (r_{kn})^T) \\ d'_{ijk} &= r_{jm} (d_{imn} r_{nk}) \\ d'_{ijk} &= r_{jm} d_{imk} \\ d'_{ijk} &= r_{jm} (d_{imk})^T \\ d'_{ijk} &= r_{jm} d_{mik} \\ d'_{ijk} &= d_{jik} \\ d'_{ijk} &= (d_{jik})^T \\ d'_{ijk} &= d_{ijk} \end{aligned} \quad (33)$$

Bentuk umum tensor rank-3 sebelum dikenakan operasi simetri yaitu:

$$\begin{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{111} & d_{121} & d_{131} \\ d_{112} & d_{122} & d_{132} \\ d_{113} & d_{123} & d_{133} \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} d_{211} & d_{221} & d_{231} \\ d_{212} & d_{222} & d_{232} \\ d_{213} & d_{223} & d_{233} \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} d_{311} & d_{321} & d_{331} \\ d_{312} & d_{322} & d_{332} \\ d_{313} & d_{323} & d_{333} \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (34)$$

Kemudian tensor tersebut dilakukan transformasi oleh operator simetri pada setiap kelas *point group*  $D_{4h}$  mulai dari operator identitas hingga operator pencerminan melalui persamaan (33) menggunakan program Wolfram Mathematica 11.0 dan menghasilkan tensor rank-3 sebagai berikut:

$$\begin{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (35)$$

Semua komponen tensor tereduksi sebagai hasil dari transformasi simetri yang telah dilakukan dan bernilai nol sehingga tidak ada kontribusi dari tensor suseptibilitas rank-3 untuk menggenerasi radiasi nonlinier orde kedua berupa gelombang harmonik kedua atau biasa disebut dengan *second harmonic generation* (SHG) pada *bulk* kristal perovskite MAPbI<sub>3</sub>.

Secara klasik dapat dimodelkan persamaan gerak elektron untuk membuktikan bahwa nilai suseptibilitas orde kedua pada *bulk* material sentrosimetris adalah nol. Elektron diasumsikan sebagai sebuah partikel titik yang beresilasi di bawah pengaruh medan litrik eksternal (laser). Pergerakannya dapat dimodelkan oleh hukum newton II:

$$\begin{aligned} \sum \mathbf{F} &= m\mathbf{a} \\ \mathbf{F}_d + \mathbf{F}_{\text{res}} + \mathbf{F}_{\text{driv}} &= m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} \end{aligned} \quad (36)$$

$\mathbf{F}_d$  adalah gaya redaman terkait dengan keberadaan atom-atom lain di sekitarnya. Gaya redaman ini sebanding dengan massa dan kecepatan elektron yaitu  $-2m\gamma \frac{d\mathbf{x}}{dt}$ . Perlu diingat bahwa kristal perovskite MAPbI<sub>3</sub> merupakan material sentrosimetris dikarenakan konfigurasi atom-atom *bulk* kristal perovskite MAPbI<sub>3</sub> memiliki inversi simetri. Adanya inversi simetri ini diartikan bahwa atom-atom pada *bulk* kristal perovskite berstruktur identik pada koordinat (x,y,z) dan (-x,-y,-z). Dengan struktur yang identik tersebut, elektron pada atom seakan berada di sumur

potensial yang simetrik. Sehingga energi potensial yang dirasakan elektron pada material sentrosimetris hanyalah mengandung pangkat berorde genap.

$$\mathbf{U}(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} k_1 \mathbf{x}^2(t) + \frac{1}{4} k_2 \mathbf{x}^4(t) + \dots \quad (37)$$

dan gaya pemulih yang dirasakan elektronnya:

$$\mathbf{F} = -k_1 \mathbf{x}(t) - k_2 \mathbf{x}^3(t) + \dots \quad (38)$$

Maka  $F_{\text{res}}$  pada persamaan (36) adalah gaya pemulih nonlinier orde kedua yang ditunjukkan pada persamaan (38) dan suku terakhir adalah gaya paksa dari medan listrik eksternal (laser) yang besarnya adalah muatan elektron dikalikan dengan medan listrik tersebut  $q\mathbf{E}(t)$ . Sehingga persamaan (36) menjadi:

$$\begin{aligned} -2m\gamma \frac{d\mathbf{x}}{dt} - k_1 \mathbf{x}(t) - k_2 \mathbf{x}^3(t) + q\mathbf{E}(t) &= m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} \\ m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} + 2m\gamma \frac{d\mathbf{x}}{dt} + k_1 \mathbf{x}(t) + k_2 \mathbf{x}^3(t) &= q\mathbf{E}(t) \end{aligned} \quad (39)$$

$k_1$  adalah  $m\omega_0^2$  sedangkan  $k_2$  adalah  $ma$  dengan  $a$  merupakan koefisien asimetrisitas yang menggambarkan ketidaksimetrian potensial muatan yang beresilasi. Demikian persamaan (39) dapat ditulis:

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} + 2m\gamma \frac{d\mathbf{x}}{dt} + m\omega_0^2 \mathbf{x}(t) + m a \mathbf{x}^3(t) &= q\mathbf{E}(t) \\ \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} + 2\gamma \frac{d\mathbf{x}}{dt} + \omega_0^2 \mathbf{x}(t) + a \mathbf{x}^3(t) &= \frac{q}{m} \mathbf{E}(t) \end{aligned} \quad (40)$$

Persamaan tersebut merupakan persamaan nonlinier karena mengandung suku  $\mathbf{x}^3(t)$ . Solusinya dapat dicari menggunakan teori perturbasi atau teori gangguan.

Solusi umum persamaan tersebut didapatkan dengan mengambil asumsi bahwa solusinya merupakan fungsi ekspansi dari solusi persamaan gerak elektron yang berada di bawah pengaruh gaya pemulih linier. Telah diketahui bahwa solusi liniernya adalah:

$$\mathbf{x}(t) = A \cos(\omega_0 t + \varphi) \quad (41)$$

fungsi ekspansi persamaan tersebut adalah:

$$\mathbf{x}(t) = \lambda x^{(1)} \cos(\omega t + \varphi_1) + \lambda^2 x^{(2)} \cos(2\omega t + \varphi_2) + \dots \quad (42)$$

$\lambda$  merupakan parameter ekspansi yang mencirikan besarnya gangguan dan  $\varphi_1 \varphi_2$  merupakan fasa perpindahan yang bergantung pada kondisi awal posisi elektron saat  $t=0$ . Kemudian substitusi solusi umum tersebut ke dalam persamaan (40).

$$\frac{d^2}{dt^2} (\lambda x^{(1)} \cos(\omega t + \varphi_1) + \lambda^2 x^{(2)} \cos(2\omega t + \varphi_2) + \dots) + 2\gamma \frac{d}{dt} (\lambda x^{(1)} \cos(\omega t + \varphi_1) +$$

$$\lambda^2 x^{(2)} \cos(2\omega t + \varphi_2) + \dots + \omega_0^2 (\lambda x^{(1)} \cos(\omega t + \varphi_1) + \lambda^2 x^{(2)} \cos(2\omega t + \varphi_2) + \dots) + a(\lambda x^{(1)} \cos(\omega t + \varphi_1) + \lambda^2 x^{(2)} \cos(2\omega t + \varphi_2) + \dots)^3 = \lambda \frac{q}{m} E(t) \quad (43)$$

Dalam teori gangguan terdapat teorema bahwa suku-suku yang mengandung parameter ekspansi yang sama dapat dievaluasi secara terpisah. Untuk mendapatkan solusi berupa suseptibilitas nonlinier orde kedua, suku-suku yang mengandung  $\lambda^2$  dievaluasi untuk dikelompokkan.

$$\frac{d^2}{dt^2} (x^{(2)} \cos(2\omega t + \varphi_2)) + 2\gamma \frac{d}{dt} (x^{(2)} \cos(2\omega t + \varphi_2)) + \omega_0^2 (x^{(2)} \cos(2\omega t + \varphi_2)) = 0 \quad (44)$$

Persamaan tersebut dapat dikalikan dengan besar muatan  $q$  di kedua ruas:

$$\frac{d^2}{dt^2} (qx^{(2)} \cos(2\omega t + \varphi_2)) + 2\gamma \frac{d}{dt} (qx^{(2)} \cos(2\omega t + \varphi_2)) + \omega_0^2 (qx^{(2)} \cos(2\omega t + \varphi_2)) = 0 \quad (45)$$

sehingga persamaannya kini mengandung momen dipol.

$$\frac{d^2}{dt^2} (p^{(2)} \cos(2\omega t + \varphi_2)) + 2\gamma \frac{d}{dt} (p^{(2)} \cos(2\omega t + \varphi_2)) + \omega_0^2 (p^{(2)} \cos(2\omega t + \varphi_2)) = 0 \quad (46)$$

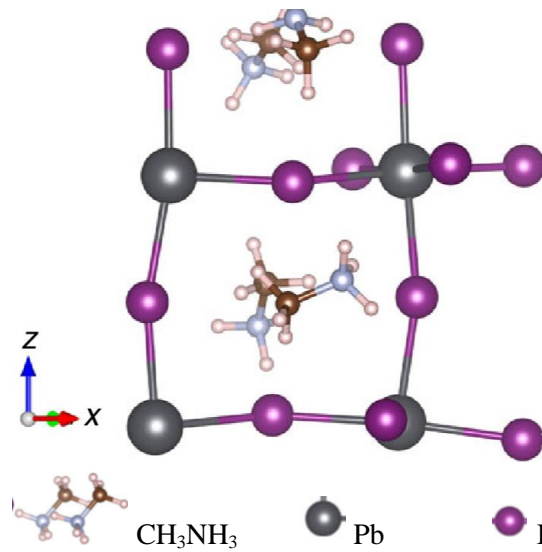
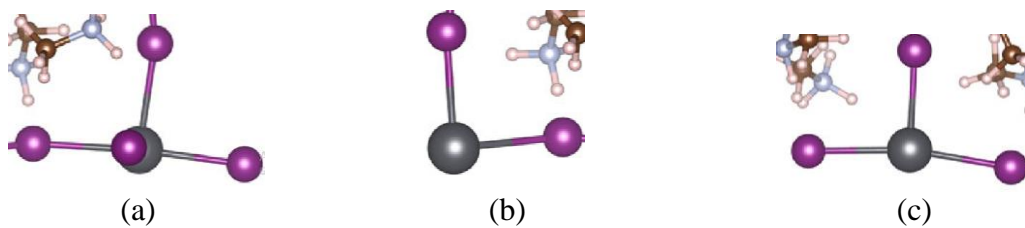
Persamaan (46) kini memiliki solusi  $p^{(2)} = 0$ .

Momen dipol elektron bernilai nol maka suseptibilitas nonlinier orde kedua juga sama dengan nol berdasarkan hubungan keduanya diperlihatkan oleh persamaan (4). Hal ini bersesuaian dengan tensor suseptibilitas rank-3 yang telah didapat pada persamaan (35)

Hasil tensor rank-3 yang didapat melalui teori grup telah sesuai dengan literatur yang disadur dari Powell 2014, yaitu:

$$\begin{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (47)$$

Perlu diperhatikan bahwa atom-atom yang dekat dengan permukaan akan mengalami patahan simetri sehingga memiliki simetri yang berbeda dengan *bulk*nya. Pada gambar 9 diperlihatkan struktur atomik perovskite MAPbI<sub>3</sub> beserta beberapa kemungkinan patahan simetri D<sub>4h</sub> di permukaan pada gambar 10.

Gambar 9 Struktur MAPbI<sub>3</sub>Gambar 10 Struktur dari patahan simetri pada permukaan MAPbI<sub>3</sub>

Satu atom I terpotong di permukaan bawah dan struktur tetragonal berubah menjadi piramid seperti yang terlihat pada struktur (a) maka simetrinya tereduksi menjadi E, C<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>, σ<sub>v</sub>, dan σ<sub>d</sub>. Simetri ini termasuk dalam *point group* C<sub>4v</sub>. Berikut tensor rank-3 yang menggambarkan simetri tersebut:

$$\begin{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & d_{131} \\ 0 & 0 & 0 \\ d_{113} & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d_{131} \\ 0 & d_{113} & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} d_{311} & 0 & 0 \\ 0 & d_{311} & 0 \\ 0 & 0 & d_{333} \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (48)$$

Komponen–komponen tensornya kini tidak semua nol melainkan terdiri dari 4 komponen independen atau saling bebas yaitu d<sub>113</sub>, d<sub>131</sub>, d<sub>311</sub>, dan d<sub>333</sub>.

Sedangkan pada struktur (b) hanya tersisa satu atom Pb dan dua atom I membentuk simetri *point group*  $C_{2v}$ . simetrinya tereduksi menjadi E,  $C_2$ , dan  $\sigma_v$ . Maka tensor rank-3 pun sekarang menjadi:

$$\left( \begin{array}{c} \left( \begin{array}{ccc} 0 & 0 & d_{131} \\ 0 & 0 & 0 \\ d_{113} & 0 & 0 \end{array} \right) \\ \left( \begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d_{232} \\ 0 & d_{223} & 0 \end{array} \right) \\ \left( \begin{array}{ccc} d_{311} & 0 & 0 \\ 0 & d_{322} & 0 \\ 0 & 0 & d_{333} \end{array} \right) \end{array} \right) \quad (49)$$

Tensor tersebut memiliki 7 komponen independen yaitu  $d_{113}$ ,  $d_{131}$ ,  $d_{311}$ ,  $d_{223}$ ,  $d_{232}$ ,  $d_{322}$ , dan  $d_{333}$ .

Struktur (c) tersisa satu atom Pb dan tiga atom I. Struktur tersebut sudah tidak memiliki simetri  $C_4$  dan  $\sigma_d$  jika dilihat dari bentuk struktur (a). Simetri yang dimilikinya pun persis seperti simetri *point group*  $C_{2v}$ . Berikut tensor rank-3 terkait simetri tersebut:

$$\left( \begin{array}{c} \left( \begin{array}{ccc} 0 & 0 & d_{131} \\ 0 & 0 & 0 \\ d_{113} & 0 & 0 \end{array} \right) \\ \left( \begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d_{232} \\ 0 & d_{223} & 0 \end{array} \right) \\ \left( \begin{array}{ccc} d_{311} & 0 & 0 \\ 0 & d_{322} & 0 \\ 0 & 0 & d_{333} \end{array} \right) \end{array} \right) \quad (50)$$

Tensor untuk struktur (c) juga memiliki 7 komponen independen seperti pada struktur (b) yaitu  $d_{113}$ ,  $d_{131}$ ,  $d_{311}$ ,  $d_{223}$ ,  $d_{232}$ ,  $d_{322}$ , dan  $d_{333}$ .

Kini suseptibilitas tidak lagi bernilai nol untuk atom-atom yang dekat dengan permukaan. Terdapat beberapa komponen tensor untuk berkontribusi pada polarisasi nonlinier orde kedua. Namun komponen-komponen ini masih bisa direduksi kembali apabila frekuensi medan masukan jauh berbeda dengan frekuensi alami bahan. Material bersifat nondispersif atau dengan kata lain tidak peka terhadap perubahan frekuensi sehingga indeksnya dapat saling dipertukarkan.

$$\chi_{jkl}^{(2)} = \chi_{jlk}^{(2)} = \chi_{kjl}^{(2)} = \chi_{klj}^{(2)} = \chi_{ljk}^{(2)} = \chi_{lkj}^{(2)} \quad (51)$$

Kondisi ini disebut dengan simetri Kleinman. Maka apabila simetri Kleinman berlaku, tensor struktur (a) tersisa 2 komponen saling bebas yaitu  $d_{113}$  dan  $d_{333}$  karena  $d_{113} = d_{131} = d_{311}$ . Sedangkan untuk struktur (b) dan (c) tersisa tiga komponen saling bebas yakni  $d_{113}$ ,  $d_{223}$ , dan  $d_{333}$  dikarenakan  $d_{113} = d_{131} = d_{311}$  dan



$d_{223} = d_{232} = d_{322}$ . Hal ini menandakan bahwa polarisasi nonlinier orde kedua yang terbentuk pada atom-atom dekat permukaan dipengaruhi oleh 2 atau 3 variabel.

Hasil tensor permukaan pun bersesuaian dengan literatur yang mengatakan bahwa permukaan kristal perovskite ( $\text{MAPbI}_3$ ) memiliki simetri *point group*  $C_{2v}$  dengan bentuk tensor rank-3 yang menggambarkan simetri tersebut disadur dari Powell (2010) yang berbentuk:

$$\left( \begin{array}{c} \left( \begin{array}{ccc} 0 & 0 & d_{131} \\ 0 & 0 & 0 \\ d_{131} & 0 & 0 \end{array} \right) \\ \left( \begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d_{232} \\ 0 & d_{323} & 0 \end{array} \right) \\ \left( \begin{array}{ccc} d_{311} & 0 & 0 \\ 0 & d_{322} & 0 \\ 0 & 0 & d_{333} \end{array} \right) \end{array} \right) \quad (52)$$

Dengan tidak adanya radiasi nonlinier orde kedua pada *bulk* dan ada pada permukaan, maka kristal perovskite ( $\text{MAPbI}_3$ ) cocok sebagai media untuk karakterisasi permukaan menggunakan optika nonlinier. Hal ini sejalan dengan perovskite yang digunakan untuk sel surya akan lebih efektif jika dibentuk setipis mungkin agar panjang difusinya semakin besar dan *carrier lifetimenya* semakin lama. Jika menggunakan optika linier untuk mengkarakterisasi permukaannya yang memiliki ketebalan tipis dengan orde nano akan gagal karena kuatnya kontribusi sinyal dari dalam bahan.

## SIMPULAN DAN SARAN

### Simpulan

Tensor suseptibilitas orde kedua dari simetri *point group*  $D_{4h}$  bernilai nol dan sesuai dengan literatur. Sehingga tidak terdapat radiasi nonlinier orde kedua dari *bulk* perovskite ( $\text{MAPbI}_3$ ). Tensor pada permukaan kristal memiliki bentuk yang berbeda dengan tensor pada *bulknya* yaitu tidak bernilai nol dan memiliki 4 atau 7 komponen saling bebas. Namun ketika asumsi simetri Kleinman ditarapkan maka komponennya hanya tersisa 2 atau 3 sehingga radiasi nonlinier orde kedua dari permukaan hanya dipengaruhi oleh 3 variabel saja.

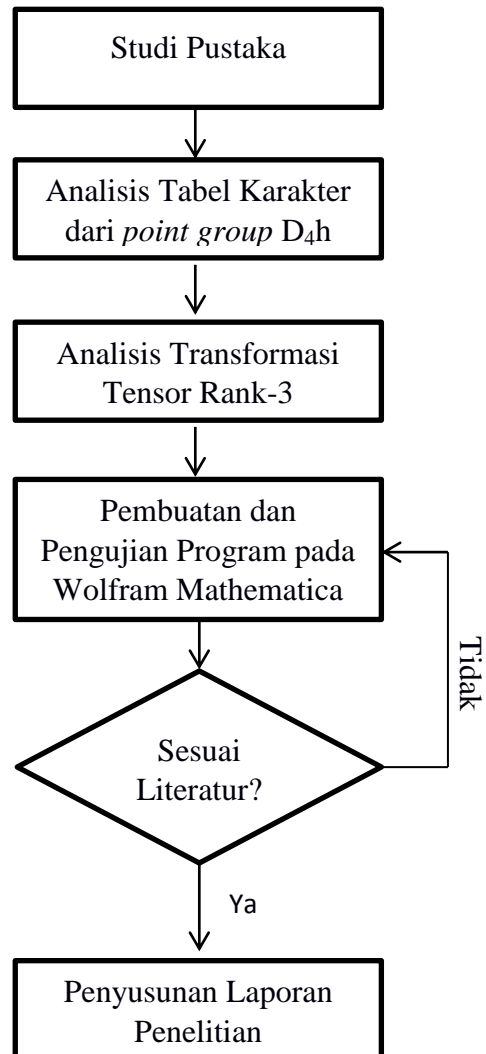
### Saran

Diperlukan perhitungan lebih lanjut terhadap nilai kuantitas dari masing-masing komponen tensor yang dihasilkan menggunakan metode *Simplified Bond Hiperpolarizability Model* (SBHM) atau *Density Functional Theory* (DFT) untuk mendapatkan nilai densitas polarisasi nonlinier orde kedua dan nilai intensitas SHG yang dihasilkan dari kristal perovskite  $\text{MAPbI}_3$ .

**DAFTAR PUSTAKA**

- 1 Nam-Gyu Park. Perovskite solar cells: *An emerging photovoltaic technology*. 18(2):65–72
- 2 Neukom, Martin. 2016. *Charge Carrier Dynamics of Methylammonium Lead-Iodide Perovskite Solar Cell* [Thesis]. Univerty Freiburg
- 3 Kyle Frohna, dkk. 2018. Inversion Symmetry and Bulk Rashba Effect in Methylammonium Lead Iodide Perovskite Single Crystals. *Nature Communication Journal*. 9:1829
- 4 Hardhienata, Hendradi. 2017. *Tutorial Optika Nonlinier*. Bogor: IPB Press
- 5 Boyd, Robert W. 2007. *Nonlinear Optics Third Edition*. Rochester New York
- 6 E.S. Jatirian-Foltides, J.J. Escobedo-Alatorre, P.A. Marquez-Aguila, H. Hardhienata, K. Hingerl and A. Alejo-Molina. 2016. *About the calculation of the second-order susceptibility  $\chi^{(2)}$  tensorial elements for crystals using group theory*. *Revista Mexicana de Física E* 62: 5–13
- 7 Powell, R.C. 2010. *Symmetry, Group Theory, and the Physical Properties of Crystals*. New York: Springer
- 8 Emminger, Carola. 2013. *Transformation of Third-rank Tensor [Skripsi]*. Linz: Departemen Teknik Fisika, Johannes Kepler University Linz
- 9 Ladd M. 1998. *Symmetry and Group Theory in Chemistry*. University of Surrey, UK
- 10 Xiaoxi He. 2015. Perovskite photovoltaics: Current Status and Outlook. *Translational Materials Research Journal*. 2(3):030301.
- 11 Hyun Suk Jung and Nam-Gyu Park. Perovskite Solar Cells: *From Materials to Devices*. 11(1):10–25.
- 12 Sridharan K. *Irreducibe Representations and Character Tables*. School of Chemical & Biotechnology Sastra University, Thanjavur, India

Lampiran 1 Diagram alir penelitian



Lampiran 2 Daftar tensor rank-3 untuk berbagai simetri *point group* kristal

| $C_i, C_{2h}, D_{2h},$<br>$C_{4h}, D_{4h}, S_6,$<br>$D_{3d}, C_{6h}, D_{6h},$<br>$T_h, O, O_h$  |  |   |   |
|---|--|---|---|
| $C_1$   | $T_h, O, O_h$  | $C_2$   | $C_{2v}$  |
| $\begin{bmatrix} d_{111} & d_{121} & d_{131} \\ d_{112} & d_{122} & d_{132} \\ d_{113} & d_{123} & d_{133} \\ d_{211} & d_{221} & d_{231} \\ d_{212} & d_{222} & d_{232} \\ d_{213} & d_{223} & d_{233} \\ d_{311} & d_{321} & d_{331} \\ d_{312} & d_{322} & d_{332} \\ d_{313} & d_{323} & d_{333} \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$  | $\begin{bmatrix} 0 & d_{121} & 0 \\ d_{121} & 0 & d_{132} \\ 0 & d_{132} & 0 \\ d_{211} & 0 & d_{231} \\ 0 & d_{222} & 0 \\ d_{231} & 0 & d_{233} \\ 0 & d_{321} & 0 \\ d_{321} & 0 & d_{332} \\ 0 & d_{332} & 0 \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & d_{131} \\ 0 & 0 & 0 \\ d_{131} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d_{232} \\ 0 & d_{232} & 0 \\ d_{311} & 0 & 0 \\ 0 & d_{322} & 0 \\ 0 & 0 & d_{333} \end{bmatrix}$   |
| $C_s$   | $D_2$  | $C_4$   | $D_4$   |
| $\begin{bmatrix} d_{111} & 0 & d_{131} \\ 0 & d_{122} & 0 \\ d_{131} & 0 & d_{133} \\ 0 & d_{221} & 0 \\ d_{221} & 0 & d_{232} \\ 0 & d_{232} & 0 \\ d_{311} & 0 & d_{331} \\ 0 & d_{322} & 0 \\ d_{331} & 0 & d_{333} \end{bmatrix}$   | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d_{132} \\ 0 & d_{132} & 0 \\ 0 & 0 & d_{231} \\ 0 & 0 & 0 \\ d_{231} & 0 & 0 \\ 0 & d_{321} & 0 \\ d_{321} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$                                    | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & d_{131} \\ 0 & 0 & d_{132} \\ d_{131} & d_{132} & 0 \\ 0 & 0 & -d_{132} \\ 0 & 0 & d_{131} \\ -d_{132} & d_{131} & 0 \\ d_{311} & 0 & 0 \\ 0 & d_{311} & 0 \\ 0 & 0 & d_{333} \end{bmatrix}$           | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d_{132} \\ 0 & d_{132} & 0 \\ 0 & 0 & d_{231} \\ 0 & 0 & 0 \\ d_{231} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$   |
| $S_4$   | $C_{4v}$   | $D_{2d}$  | $C_3$   |
| $\begin{bmatrix} 0 & 0 & d_{131} \\ 0 & 0 & d_{132} \\ d_{131} & d_{132} & 0 \\ -d_{131} & 0 & d_{132} \\ 0 & 0 & 0 \\ d_{132} & 0 & 0 \\ d_{311} & d_{321} & 0 \\ d_{321} & -d_{311} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$   | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & d_{131} \\ 0 & 0 & 0 \\ d_{131} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d_{131} \\ 0 & d_{131} & 0 \\ d_{311} & 0 & 0 \\ 0 & d_{311} & 0 \\ 0 & 0 & d_{333} \end{bmatrix}$                              | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d_{132} \\ 0 & d_{132} & 0 \\ 0 & 0 & d_{132} \\ 0 & 0 & 0 \\ d_{132} & 0 & 0 \\ 0 & d_{321} & 0 \\ d_{321} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$   | $\begin{bmatrix} d_{111} & 2d_{211} & d_{131} \\ 2d_{211} & -d_{111} & d_{132} \\ d_{131} & d_{132} & 0 \\ d_{211} & -2d_{111} & -d_{132} \\ -2d_{111} & -d_{211} & d_{131} \\ -d_{132} & d_{131} & 0 \\ d_{311} & 0 & 0 \\ 0 & d_{311} & 0 \\ 0 & 0 & d_{333} \end{bmatrix}$ |
| $D_3$   | $C_{3v}$   | $C_{3h}$  | $D_{3h}$  |
| $\begin{bmatrix} d_{111} & 0 & 0 \\ 0 & -d_{111} & d_{132} \\ 0 & d_{132} & 0 \\ 0 & -2d_{111} & -d_{132} \\ -2d_{111} & 0 & 0 \\ -d_{132} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$  | $\begin{bmatrix} 0 & -2d_{222} & d_{131} \\ -2d_{222} & 0 & 0 \\ d_{131} & 0 & 0 \\ -d_{222} & 0 & 0 \\ 0 & d_{222} & d_{131} \\ 0 & d_{131} & 0 \\ d_{311} & 0 & 0 \\ 0 & d_{311} & 0 \\ 0 & 0 & d_{333} \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} d_{111} & -2d_{222} & 0 \\ -2d_{222} & -d_{111} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ -d_{222} & 2d_{111} & 0 \\ 2d_{111} & d_{222} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$                       | $\begin{bmatrix} 0 & -2d_{222} & 0 \\ -2d_{222} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ -d_{222} & 0 & 0 \\ 0 & d_{222} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$  |
| $C_6$   | $C_{6v}$   | $D_6$   | $T, T_d$  |
| $\begin{bmatrix} 0 & 0 & d_{131} \\ 0 & 0 & d_{132} \\ d_{131} & d_{132} & 0 \\ 0 & 0 & -d_{132} \\ 0 & 0 & d_{131} \\ -d_{132} & d_{131} & 0 \\ d_{311} & 0 & 0 \\ 0 & d_{311} & 0 \\ 0 & 0 & d_{333} \end{bmatrix}$   | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & d_{232} \\ 0 & 0 & 0 \\ d_{232} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d_{232} \\ 0 & d_{232} & 0 \\ d_{311} & 0 & 0 \\ 0 & d_{311} & 0 \\ 0 & 0 & d_{333} \end{bmatrix}$                              | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d_{132} \\ 0 & d_{132} & 0 \\ 0 & 0 & -d_{132} \\ 0 & 0 & 0 \\ -d_{132} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$   | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d_{132} \\ 0 & d_{132} & 0 \\ 0 & 0 & d_{132} \\ 0 & 0 & 0 \\ d_{132} & 0 & 0 \\ 0 & d_{132} & 0 \\ d_{132} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$   |

## RIWAYAT HIDUP



Penulis lahir di Jakarta pada 9 Mei 1998. Penulis merupakan anak pertama dari Bapak Iman Permana dan Ibu Karmila Nuraini. Penulis adalah lulusan SMAN 1 Cikarang Utara tahun 2015 dan diterima di Departemen Fisika IPB pada tahun yang sama melalui jalur SBMPTN.

Selama masa perkuliahan penulis aktif mengikuti kegiatan kemahasiswaan seperti organisasi dan kepanitiaan. Pada tahun 2016 penulis bergabung di Himpunan Mahasiswa Fisika (HIMAFI) sebagai bendahara *Research and Technoogy Department* dan pada tahun yang sama bergabung menjadi anggota divisi Instrumentasi dan Robotika di *Physics Research Club (PRC) IPB* hingga 2018. Kemudian tahun 2017 penulis melanjutkan sebagai sekretaris *Research and Technoogy Development* di HIMAFI hingga tahun 2018. Beberapa kepanitiaan yang diikuti diantaranya yaitu Physics Expo sebagai anggota divisi Dana dan Usaha pada tahun 2017 dan ketua divisi Physics Camp dan Workshop pada tahun 2018, Kompetisi Fisika sebagai tim khusus tahun 2018, Workshop PCB Engineering 2017, Workshop Internet of Things 2018, serta Seminar dan Workshop Non Destructive Testing 2018.

Pengalaman penulis dalam dunia kerja yaitu penulis pernah menjadi tim instruktur ekstrakurikuler robotik di SMA Ummul Quro Al-Islami pada tahun 2016-2018 dan mengikuti Program Magang Mahasiswa Bersertifikat (PMMB) PLN divisi Kontrol dan Instrumentasi dari bulan Februari hingga Agustus 2019.