

Implementasi Penggunaan Software PHASE/0 Mengukur Struktur Elektronik *Monolayer* pada *Graphene* Menggunakan Metode *Density Functional Theory*

Diah Angraina Fitri
Politeknik Negeri Bengkalis, Jl. Bathin Alam, Sungai Alam, Bengkalis
diahfitri@polbeng.ac.id

Abstract – Graphene is a material consisting of carbon atoms. Graphene attracts very interesting discussion related to the utilization in the field a flexible conductor. In this work, we investigate the electronic properties of graphene monolayer by using first-principles calculation based on density functional theory (DFT) with calculation using PHASE/0. The Generalized Gradient Approximation (GGA) was used. In this study, we found that of graphene monolayer on their electronic properties showing is no bandgap. The properties is important for application in material devices and energy saving applications.

Keywords – *Electronic Structure, Monolayer of graphene, Density Functional Theory, PHASE/0*

Intisari – Graphene adalah material yang terdiri dari atom-atom Carbon. Graphene sangat menarik untuk dibahas terkait pada pemanfaatan dalam bidang semikonduktor. Dalam penelitian ini, diamati struktur elektronik pada struktur kristal layer tunggal / *monolayer* pada *graphene* menggunakan perhitungan *first-principles* berbasis *metode density functional theory* (DFT) dengan menggunakan *software* PHASE/0. Dan juga menggunakan Generalized Gradient Approximation (GGA). Dalam penelitian ini, didapatkan bahwa struktur kristal satu layer / *monolayer* dari *graphene* tidak memiliki sifat celah pita energi (*no bandgap*). Sifat ini sangat berguna dalam aplikasi perangkat material dalam menyimpan energi.

Kata Kunci – struktur elektronik, Graphene layer tunggal, *Density Functional Theory* (DFT), PHASE/0

I. PENDAHULUAN

Perkembangan dunia teknologi semakin berkembang pesat, khususnya dalam dunia teknologi penyimpanan energi. Pada saat ini sangat berkembang penggunaan *Light Emitting Diode* (LED) dan *solar cell*. Salah satu bahan utama LED yang berbasis semikonduktor ialah *graphene*. penggunaan lampu LED maupun *solar cell* yang dihasilkan dari material *graphene* dapat memberikan tingkat efisiensi yang tinggi dan penghematan yang sangat baik secara energi maupun biaya.

Carbon merupakan unsur kimia yang mempunyai nomor atom 6 pada sistem periodik. Atom carbon dapat membentuk

berbagai struktur atom antara lain : *graphene*, grafit, *nanotube* dan *buckyballs*. Material *graphene* sangat diminati para saintis untuk diteliti pada saat ini, ini disebabkan oleh *graphene* merupakan material yang memiliki sifat unik dibandingkan material lainnya. *Graphene* memiliki sifat khusus, salah satunya yaitu memiliki sifat konduktivitas yang sangat tinggi sehingga material *graphene* merupakan penghantar listrik yang sangat baik dalam bidang semikonduktor [5].

Roodiyah dkk (2015) dalam penelitiannya menjelaskan bahwa perhitungan konstanta dielektrik nanostruktur *epitaxial graphene monolayer* pada substrat *Si-face SiC* dari hasil pengukuran data reflektivitas dengan

metode Kramers-Kronig dan Newton-Raphson. Hasil yang diperoleh menunjukkan beberapa hal antara lain : metode Kramers-Kronig dan Newton-Raphson dapat digunakan untuk mengekstraksi konstanta dielektrik *graphene monolayer Si-face*, dan puncak energi 6,1 eV dan 8,4 eV berasal dari resonansi excitonic akibat adanya interaksi elektron-elektron dan elektron-*hole*. [7]

Qosim dan santoso (2015), menjelaskan dengan modifikasi model ikatan kuat untuk mendekati struktur pita elektronik *graphene* dan *graphane* dengan banyak atom telah berhasil disusun. Variasi parameter *hopping next nearest t'* dapat mengubah rentang pita energi serta menggeser titik K paralel dengan sumbu momentumnya [6].

Sahdan (2013) pada penelitiannya mengenai efek *spin-orbit coupling* pada material berbasis *graphene*, mengamati struktur pita dari *graphene* yang berbentuk single layer, few-layer, dan *graphene nanoribbon*. Hasil penelitiannya menunjukkan bahwa pembukaan *gap* terjadi pada titik K dan titik K tidak hanya pada struktur *single layer* namun juga pada struktur *few-layer* pada *graphene*. pada penelitian ini juga memperoleh pengaruh interaksi *spin-orbit coupling* pada bagian tepi dari monolayer *graphene nanoribbon* [8].

Pada penelitian sebelumnya, Agus dkk (2017) menjelaskan bahwa dengan menggunakan analisis XRD untuk mengkararakteristik *graphene* menunjukkan perubahan jarak antar lapisan *graphene* semakin bertambah dikarenakan proses oksidasi dan pengelupaan dengan bantuan gelombang ultrasonik. Pengujian dispersi *graphene* didalam air menghasilkan adanya perbedaan ukuran partikel dari variasi sampel yang telah dilakukan dan didapatkan juga konduktivitas listrik *graphene* berbanding lurus terhadap lama waktu ultrasonikasi yang telah diberikan.

Pada penelitian yang dilakukan oleh Ilham dan Iman (2015) yaitu menerapkan metode Newton-Raphson untuk

menghitung rapat keadaan *graphene monolayer*. Rapat keadaan dihitung berdasarkan persamaan energi dispersi $E(k)$ pada energi terendah. Secara umum rapat keadaan dihitung secara numerik menggunakan $N(E) = N_f \sum_k \delta(E - E(k))$ yakni ketika posisi $\varepsilon = E(k)$ dengan N_f merupakan faktor degenerasi [4].

Penelitian yang dilakukan oleh Suhendi (2011) membahas mengenai sifat kelistrikan *graphene* untuk divais elektronik dimasa yang akan datang. *Graphene* mempunyai energi *gap* nol. Pada nilai batas energi terendah pada *graphene* memenuhi persamaan yang hampir sama dengan persamaan dirac untuk partikel yang bermassa nol. Sifat listrik diamati dengan meninjau struktur atom *graphene* dan mengamati pendekatan *tight-binding* yang diperoleh dari hubungan dispersi linier. Kemudian, untuk aplikasi *graphene* untuk divais elektronik membutuhkan *graphene* pada ukuran berhingga sehingga membentuk *graphene nano ribbon (GNR)* [9].

Adapun penelitian ini adalah menghitung struktur elektronik pada *graphene layer tunggal (monolayer)* menggunakan metode *Density Functional Theory (DFT)*.

II. SIGNIFIKASI STUDI

A. *Graphene*

Graphene merupakan satu layer dari atom karbon. Konfigurasi struktur *graphene* ialah $1S^2 2S^2 2P^2$. *Graphene* sangat menarik untuk dibahas terkait pada pemanfaatan dalam bidang semikonduktor. Seluruh sifat-sifat elektronik, termal dan magnetik yang merupakan kelebihan *graphene* dapat digambarkan dengan mengkaji struktur pite elektronik (energi dispersi) dan rapat keadaan *graphene*. *graphene* memiliki sifat semimental, yang artinya pita konduksi dan pita valensi bertemu pada titik K yang simetris [7].

B. Density Functional Theory (DFT)

Density functional theory (DFT) merupakan metode pendekatan dalam struktur elektronik untuk menyelesaikan dan mengamati keadaan dasar dari banyak partikel. DFT memiliki 2 teorema yang membahas teori fungsional kerapatan modren yaitu teorema I Hohenberg-Kohn dan teorema II Hohenberg-Kohn. Namun kedua teorema ini masih lemah dalam perhitungan sifat-sifat molekular dalam suatu material.

Teorema diatas disempurnakan oleh persamaan Kohn-Sham, yang mana densitas (kerapatan) total dari seluruh elektron merupakan jumlah dari semua probabilitas/distribusi elektron dalam ruang tertentu. Maka kerapatan elektron total dapat dinyatakan seperti pada persamaan [3] :

$$\eta(\vec{r}) = \sum |Psi_i(\vec{r})|^2 \tag{1}$$

C. Generalized Gradient Approximation (GGA)

Generalized Gradient Approximation (GGA) merupakan pendekatan yang lebih tepat untuk menghitung pada elektron yang tidak seragam. Fungsi energi *exchange-correlation* dari GGA dapat ditulis :

$$E_X^{GGA} = \int \eta \epsilon_X^{unif}(\eta) F_X(s) d^3r \tag{2}$$

$$\epsilon_X^{unif}(\eta) = -\frac{3e^2}{4\pi} 3\pi^2 \eta^{1/3} \tag{3}$$

$\epsilon_X^{unif}(\eta)$ adalah gas elektron yang tidak seragam pada kerapatan energi *exchange-correlation*. $F_X(s)$ merupakan fungsi numerik yang bentuk umumnya ialah :

$$F_X = 1 + k - k/(1 + x/x) \tag{4}$$

D. Energi Kinetik Cutoff

Fungsi gelombang pada teorema Bloch seperti persamaan berikut :

$$\phi_k(r) = \exp(ik.r)\mu_k \tag{5}$$

μ_k merupakan fungsi periodik jarak dari kisi kristal. $\exp(ik.r)$ adalah fungsi gelombang bidang (*Plane Wave*). μ_k diekspansikan dalam bentuk gelombang bidang datar ialah :

$$\mu_k = \sum_G C_G \exp[iG.r] \tag{6}$$

G didefinisikan sebagai $G = m_1b_1 + m_2b_2 + m_3b_3$ dengan nilai integer dari m_i . Sehingga solusi persamaan pada persamaan schrodinger yang menggunakan energi kinetik, ialah :

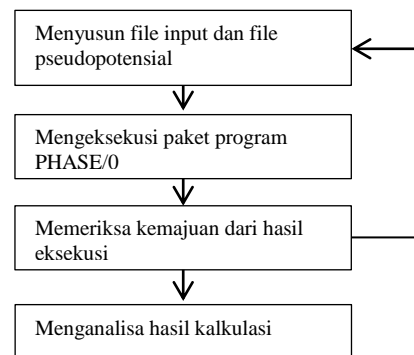
$$E = \frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 \tag{7}$$

Pada perhitungan DFT nilai energi *cutoff* yang digunakan ialah nilai energi yang sudah statis atau tetap setelah dilakukan optimasi pada simulasi.

E. Paket Program

Pada penelitian ini menggunakan paket program PHASE/0. PHASE/0 merupakan paket program yang berbasis metode *Density Functional Theory* (DFT) yang dapat memprediksi sifat fisis dari material dengan akurasi tinggi yang tidak diperoleh dari hasil eksperimen. Paket program PHASE/0 terdiri dari perhitungan *First-principles* berfungsi untuk perhitungan struktur elektronik yang berbasis metode DFT dan skema pseudopotensial. *First-principles* dapat menghitung total energi, *charge density*, *Density of state* (DOS) dan *band structure*.

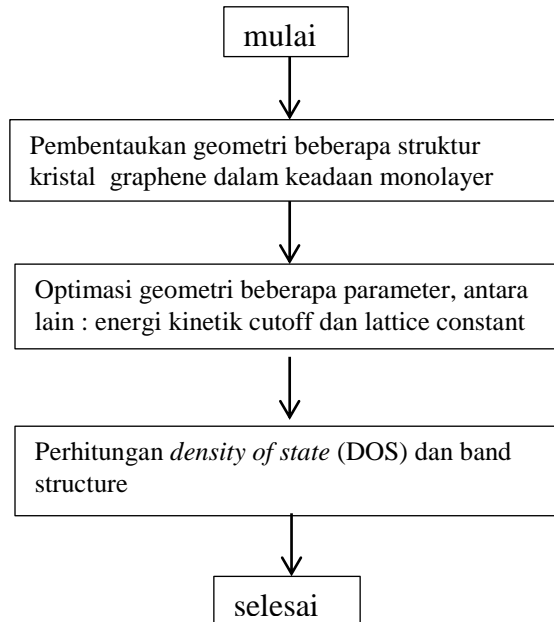
Perhitungan PHASE/0 terdapat dua bagian program eksekusi perhitungan yaitu phase dan ekcal. Phase merupakan bagian eksekusi dari paket program untuk mennetukan *Self Consistent Field* (SCF) dan ekcal merupakan bagian eksekusi dari paket program yang membutuhkan peranan *charge density* untuk menentukan *Density Of State* (DOS) dan *band-structure*.



Gambar 1. Skema prosedur perhitungan dengan menggunakan PHASE/0

III. METODOLOGI PENELITIAN

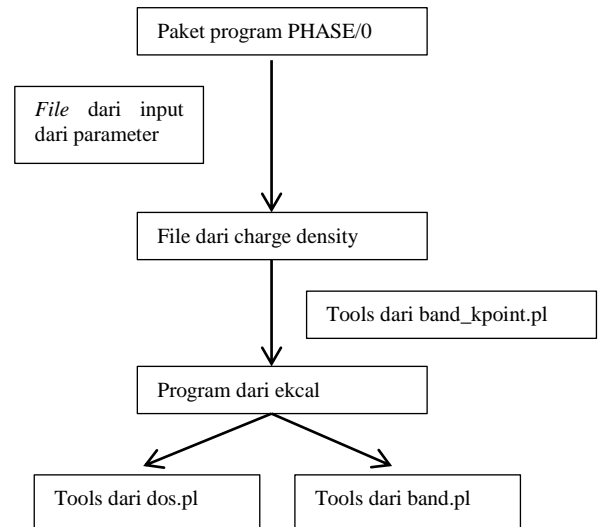
Pada penelitian ini, alur penelitian yang dilakukan adalah sebagai berikut :



Gambar 2. Alur penelitian

Pemodelan struktur kristal graphene berbentuk *honeycomb* yang dibentuk dari struktur kristal heksagonal. Struktur kristal tersebut dioptimasi dari beberapa parameter. Optimasi struktur graphene sangat diperlukan dalam perhitungan DFT. Ada beberapa parameter yang sangat penting dioptimasi antara lain : energi kinetik *cutoff* dan *lattice constant*. Optimasi pada beberapa parameter ini bertujuan untuk struktur atom pada *monolayer graphene* berada pada koordinat atom telah mencapai posisi stabil. Jika geometri struktur graphene telah dioptimasi maka dilanjutkan dengan menghitung *Density Of State (DOS)* dan *band structure*. Struktur pita (band structure) dapat mengamati selisih celah pita (*bandgap*) antara pita konduksi dan valensi yang dihasilkan dari perhitungan pada penelitian ini. Pada DOS dapat menghitung seberapa besar nilai gap yang didapatkan pada perhitungan ini.

IV. HASIL DAN PEMBAHASAN



Gambar 3. Diagram alir perhitungan struktur elektronik.

Hasil penelitian ini, terlihat bahwa hasil grafik optimasi dari beberapa parameter.

Source code yang digunakan untuk mengoptimasi struktur atom adalah sebagai berikut :

```

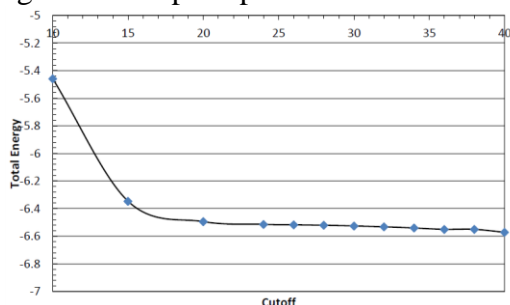
Control{
  cpumax = 3600 sec
}
accuracy{
  initial_wavefunctions= matrix_diagon
  ksampling{
    mesh{
      nz = 1
      nx = 1
      ny = 1
    }
    method = mesh
  }
  smearing{
    method = tetrahedron
  }
  num_bands = 7
  cutoff_wf = 9.00 Rydberg
  cutoff_cd = 36.00 Rydberg
  matrix_diagon{
    cutoff_wf = 9.00 Rydberg
  }
}
structure{
  element_list{
    #tag element atomicnumber mass
    C 6 21894.5796
  }
  atom_list{
    atoms{
      #units angstrom
      #tag element rx ry rz
      C 0.3333333333 0.6666666666
      C 0.6666666666 0.3333333333
    }
  }
}
  
```

```

        coordinate_system = internal
    }
    unit_cell{
        #units angstrom
        a = 2.456
        b = 2.456
        c = 20.00
        alpha = 90.00
        beta = 90.00
        gamma = 119.9999999999
    }
    symmetry{
        tspace{
            lattice_system = hexagonal
        }
        method = automatic
        crystal_structure = hexagonal
    }
    unit_cell_type = Bravais
}
wavefunction_solver{
    solvers{
        #tag sol till_n dts dte itr var
        prec cmix submat
        lm+msd * * * * linear on * on
    }
}
printoutlevel{
    base = 1
}
}

```

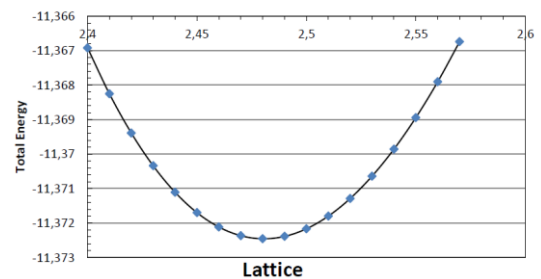
Optimasi struktur dilakukan pada energi kinetik *cutoff wave function* dan *cutoff charge density* ialah dengan memvariasikan nilai energi kinetik *cutoff wave function*. Pada sumbu-y ialah energi total dalam satuan Hartree (Ht) dan disumbu-x ialah variasi nilai *cutoff wave function*. Digambar 4 menunjukkan bahwa nilai *cutoff wave function* mendekati konvergensi pada nilai 25 rydberg, maka untuk nilai *cutoff charge density* menjadi 225 rydberg. Hal ini disebabkan oleh nilai energi charge density dikalikan 9 sesuai dengan tutorial pada panduan PHASE/O.



Gambar 4. Optimasi cutoff dari energi kinetik pada struktur monolayer graphene.

Pada *lattice constant*, hal yang sama dilakukan pada eksekusi program untuk mengoptimasi struktur atom untuk menentukan nilai *lattice constant*. Perhitungan nilai minimum energi total

unitsel *graphene* dilakukan dengan memvariasikan parameter kisi *lattice constant* (a). Hasil perubahan dari nilai *lattice constant* terhadap energi total menunjukkan nilai minimum dari energi yang diperoleh sebesar $a = 2.48 \text{ \AA}$. Nilai yang bersesuaian yang dibandingkan dengan data eksperimen yang mendapatkan nilai sebesar $a = 2.46 \text{ \AA}$ [2].



Gambar 5. Optimasi lattice constant pada struktur monolayer Graphene.

Berikut *Source code* yang digunakan untuk mengeksekusi *density of state* dan *band structure* :

a) *Source code* yang digunakan untuk mengeksekusi *density of state*

```

Control{
    cpumax = 3600 sec
    condition = fixed_charge
}
accuracy{
    ksampling{
        mesh{
            nz = 3
            nx = 3
            ny = 1
        }
        method = mesh
    }
    smearing{
        method = tetrahedron
    }
    num_bands = 7
    cutoff_wf = 9.00 Rydberg
    cutoff_cd = 36.00 Rydberg
    matrix_diagon{
        cutoff_wf = 9.00 Rydberg
    }
    initial_wavefunctions = matrix_diagon
    ek_convergence{
        num_max_iteration = 500
        sw_eval_eig_diff = on
        delta_eigenvalue = 1.e-5
        succession = 2
    }
}
structure{
    element_list{
        #tag element atomicnumber mass
        C 6 21894.5796
    }
}

```

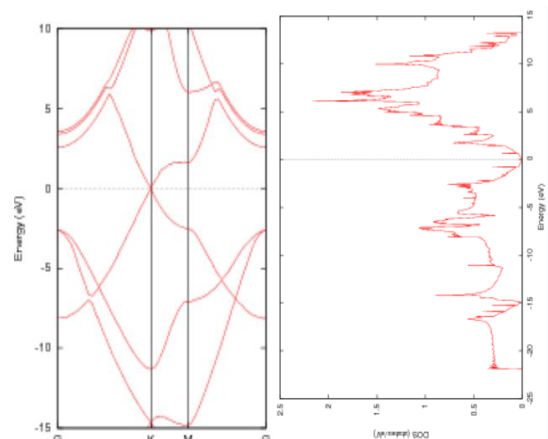
```
atom_list{
  atoms{
    #units angstrom
    #tag element rx ry rz
    C 0.33333333334051496
    0.6666666666666663 0.49999999998677047
    C 0.66666666665948451
    0.33333333333333287 0.49999999998677047
  }
  coordinate_system = internal
}
unit_cell{
  #units angstrom
  a_vector = 2.455998848979796 0.0
0.0
  b_vector = -1.2279994245163568
2.126957394887589 0.0
  c_vector = 1.2246462252141333E-15
2.1211494833883038E-15 19.999990626959214
}
symmetry{
  tspace{
    lattice_system = hexagonal
  }
  method = automatic
  crystal_structure = hexagonal
}
unit_cell_type = Bravais
}
wavefunction_solver{
  solvers{
    #tag sol till_n dts dte itr var
    prec cmix submat
    lm+msd * * * * linear on * on
  }
}
printoutlevel{
  base = 1
}
postprocessing{
  dos{
    sw_dos = on
    method = tetrahedral
    variance = 1.d-6
    nwd_dos_window_width = 10
    deltaE_dos = 1.d-4
  }
}
}
```

b) Source code yang digunakan untuk mengeksekusi band structure

```
Control{
  cpumax = 3600 sec
  condition = fixed_charge
}
accuracy{
  ksampling{
    method = file
  }
  smearing{
    method = tetrahedron
  }
  num_bands = 7
  cutoff_wf = 9.00 Rydberg
  cutoff_cd = 36.00 Rydberg
  matrix_diagon{
    cutoff_wf = 9.00 Rydberg
  }
  initial_wavefunctions = matrix_diagon
  ek_convergence{
    num_max_iteration = 500
    sw_eval_eig_diff = on
    delta_eigenvalue = 1.e-5
    succession = 2
  }
}
```

```
num_extra_bands = 2
}
}
structure{
  element_list{
    #tag element atomicnumber mass
    C 6 21894.5796
  }
  atom_list{
    atoms{
      #units angstrom
      #tag element rx ry rz
      C 0.33333333334051496
      0.6666666666666663 0.49999999998677047
      C 0.66666666665948451
      0.33333333333333287 0.49999999998677047
    }
    coordinate_system = internal
  }
  unit_cell{
    #units angstrom
    a_vector = 2.455998848979796 0.0
0.0
    b_vector = -1.2279994245163568
2.126957394887589 0.0
    c_vector = 1.2246462252141333E-15
2.1211494833883038E-15 19.999990626959214
  }
  symmetry{
    tspace{
      lattice_system = hexagonal
    }
    method = automatic
    crystal_structure = hexagonal
  }
  unit_cell_type = Bravais
}
wavefunction_solver{
  solvers{
    #tag sol till_n dts dte itr var
    prec cmix submat
    lm+msd * * * * linear on * on
  }
}
printoutlevel{
  base = 1
}
```

Setelah dieksekusi dengan menggunakan *source code* diatas maka didapatkan hasil seperti gambar berikut :



Gambar 6. DOS dan Band Structure dari struktur monolayer graphene.

Pada gambar 6 memperlihatkan *graphene* yang tidak mempunyai celah pita langsung (*no bandgap*) yang berada pada titik $K \rightarrow K$ dengan tidak ada selisih nilai *gap*, dikarenakan nilai *gap* sebesar 0 eV. Hal ini menunjukkan bahwa pola struktur elektronik pada *monolayer graphene* dari hasil perhitungan membuktikan bahwa material *graphene* pada struktur kristal *monolayer* memiliki sifat tidak memiliki celah pita energi (*no bandgap*), maka dapat disebutkan *monolayer graphene* merupakan *no bandgap* dari semikonduktor.

V. KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dari hasil pemograman menggunakan perhitungan *first-principles* berbasis metode *density functional theory* (DFT), dengan mengoptimasi beberapa parameter antara lain : energi kinetik *cutoff*, dan *lattice constant*. Optimasi struktur dilakukan agar atom-atom berada dalam posisi stabil pada perhitungan ini.

Monolayer graphene memiliki nilai energi kinetik *cutoff* mencapai konvergensi pada nilai 25 rydberg dan charge density sebesar 250 rydberg, dan juga *lattice constant* sebesar 2.48 Å setelah mencapai energi minimum. Penelitian ini, menunjukkan hasil kalkulasi yang dilakukan pada *monolayer graphene* ialah tidak memiliki celah pita energi (*no bandgap*). Hasil penelitian ini, menunjukkan bahwa material *graphene* dengan struktur kristal berbentuk *monolayer* sangat baik digunakan untuk penyimpanan energi. Material ini sangat bermanfaat dalam bidang energi dan dalam aplikasi perangkat-perangkat elektronik terutama semikonduktor dimanfaatkan untuk aplikasi penghematan energi khususnya energi listrik.

REFERENSI

- [1] Agus L, Rasap, Yuliana, Biringgalo Y, Day, R, Herdianto, 2017, Pengaruh Lama Waktu Ultrasonikasi Terhadap Konduktivitas Listrik Graphene, *Jurnal Aplikasi Fisika*, 13(2), 15-19
- [2] Boriwska M., Milowska K. and Majewski J.A., 2011, Van Der Waals Density functional for graphene layers and graphite, *Acta Physica Polonica A*, 120(5), 845-846
- [3] Eko T. dan Sulistyani, Kajian Metode Penghampiran Hartree-Fock untuk atom-atom ringan dan potensi penggunaannya untuk atom barium, Yogyakarta, Indonesia, 0853-0823
- [4] Ilham P., Iman S., Perhitungan Numerik Rapat Keadaan Graphene Monolayer Menggunakan Metode Newton Raphson, *Jurnal Fisika Indonesia*, 55(19), 1410-2994
- [5] Mohammad Shafuil Alam, Jianbo Lin, Mineo Saito, 2011, First-Principles Calculation of The Interlayer Distance of The Two-Layer Graphene, *Jpn. J. Appl. Phys*
- [6] Qosim M., Santoso I., 2015, kajian struktur pita elektronik graphene dan graphane menggunakan model ikatan kuat realistik dengan ketakteraturan, *jurnal fisika indonesia*, 55(19), 1410-2994
- [7] Roodiyah, L. Y., Rusydi A., Santoso I, 2015, Perhitungan Konstanta Dielektrik Lapisan Tipis Graphene Monolayer Si-face Hasil Pengukuran Synchrotron dengan Metode Kramers-Kronig dan Newton-Raphson, *jurnal fisika indonesia*, 55(19), 1410-2994
- [8] Sahdan M. F, 2013, Efek Spin-Orbit Coupling pada Material Berbasis Graphene, *Final Project (S1)*, *Fakultas matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung*, Bandung.
- [9] Suhendi E, 2011, Graphene dan Aplikasinya Pada Divais Elektronika, *Prosiding Seminar Nasional Sains dan Teknologi Nuklir, PTNBR-BATAN*, Bandung, 199-204