Studi Awal Efek *Divacancy* dan Gugus Fungsi terhadap Sifat Listrik *Reduced Graphene Oxide* Menggunakan Metode *Density Functional Theory*

Hafizh A. Fakhri[1], Sasfan A. Wella[1], Akfini H. Aimon[1] ,
dan Ferry Iskandar[1,2,a)]

[1]Laboratorium Material Energi dan Lingkungan,
Kelompok Keahlian Fisika Material Elektronik,
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung,
Jl. Ganesha no. 10 Bandung, Indonesia, 40132

[2]Research Center for Nanoscience and Nanotechnology
Institut Teknologi Bandung
Jl. Ganesha no. 10 Bandung, Indonesia, 40132

a)ferry@fi.itb.ac.id (corresponding author)

Abstrak

Pengaruh divacancy pada struktur grafena dan struktur oksida grafena tereduksi (reduced graphene oxide;rGO) secara perhitungan komputasi telah dilakukan. Perhitungan dilakukan dengan metode Density Functional Theory (DFT) menggunakan Vienna Ab-initio Simulation Packe (VASP) untuk menentukan struktur kristal optimum serta perhitungan Density of State (DOS) dan juga struktur pita (Band Structure). Dari hasil kalkulasi didapatkan bahwa grafena memiliki band gap sebesar 0 (nol) yang sesuai dengan teori. Perubahan band gap ini terjadi ketika terdapat defect yang diakibatkan oleh adanya divacancy dan penambahan oksigen yaitu masing masing sebsar ~0,3 eV dan ~0,8 eV. Selain itu, perubahan struktur kristal grafena berubah secara signifikan setelah penambahan oksigen. Terdapat buckling pada struktur kristal grafena sebesar 0,04 Å.

Kata-kata kunci: Band gap, Density Functional Theory, reduced Graphene Oxide, struktur kristal, divacancy

PENDAHULUAN

Pada tahun 2004 Geim dan Novolselov menemukan grafena, material 2 Dimensi yang merupakan alotrof karbon berbentuk heksagonal menyerupai sarang lebah [1]. Grafena memiliki sifat yang menarik yaitu memiliki besar band gap nol (0) dan konduktifitas listrik yang tinggi ~2000 S/cm [2]. Oleh karena itu material ini banyak diaplikasikan dalam berbagai *device* antara lain dalam bentuk *nanoribbons* diaplikasikan menjadi transistor [3], grafena dalam bentuk serbuk (powder) diaplikasikan sebagai material komposit [4], dan lapisan tipis transparan grafena dapat digunakan sebagai elektroda transparan [5].

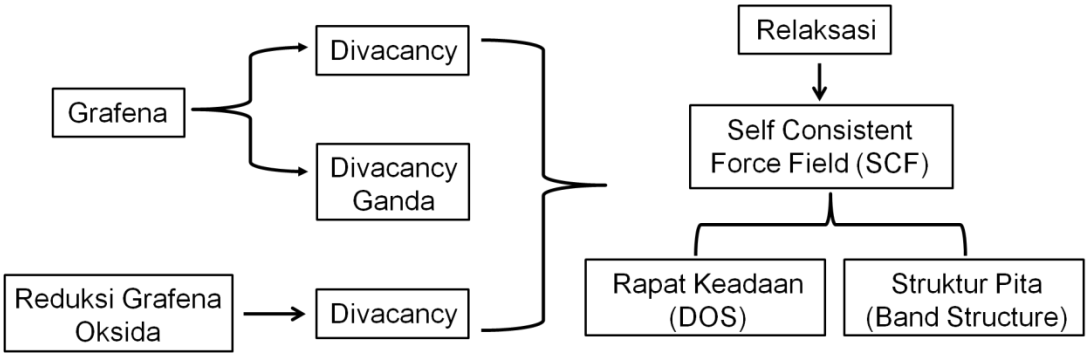
Secara umum proses sintesis grafena terdiri dari dua metode yakni *top down* dan *bottom up* [6]. Metode *top down* dilakukan dengan melakukan penglupasan grafit menjadi satu lembar grafena atau beberapa lembar grafena seperti metode *scotch tape* yang dilakukan Geim dan Novolselov [1]. Selain itu, metode *top down* lain yang telah dikembangkan adalah reduksi grafena oksida dari grafena oksida [7]. Sedangkan metode sintesis grafena secara *bottom up* dapat menggunakan metode *chemical vapour deposition* (CVD) [8] dan penumbuhan epitaksial [9]. Namun demikian, sintesis grafena dengan metode reduksi grafena oksida dapat menghasilkan grafena dengan jumlah banyak dan biaya produksi yang murah, akan tetapi sifat listrik yang dihasilkan memiliki kualitas yang relatif kurang baik. Besar *band gap* dari reduksi grafena oksida mengalami

perubahan dikarenakan adanya *vacancy* dan gugus fungsi. Contoh gugus fungsi yang ada pada reduksi grafena oksida berupa gugus epoksi, karbonil, karboksil, dan hidroksil.

Perubahan sifat listrik dari grafena akibat adanya perubahan strukur kristal berupa *defect* atau adanya penambahan gugus fungsi adanya hal itu menjadi menarik untuk lebih lanjut diteliti. Pendekatan secara komputasi untuk mempelajari sifat dari grafena telah banyak dilakukan. Huang dkk melakuakan investigasi pengaruh adanya gugus fungsi berupa epoksi pada *density of state* (DOS) grafena, semakin banyak gugus epoksi pada grafena besar celah energi grafena semkin besar [10]. Adanya pengaruh *vacancy* pada grafena telah dilaporkan oleh Miguel Ugeda dkk [11]. Namun sejauh ini, sedikit informasi mengenai pengaruh gugus fungsi dan *vacancy* secara bersamaan yang dilakukan pada grafena dan reduksi grafena oksida. Oleh karena itu pada penelitian ini akan dipelajari pengaruh *divacancy* pada struktur grafena dan oksida grafena tereduksi yang ditinjau dari perubahan struktur kristal, DOS, dan struktur pita.

METODE PENELITIAN

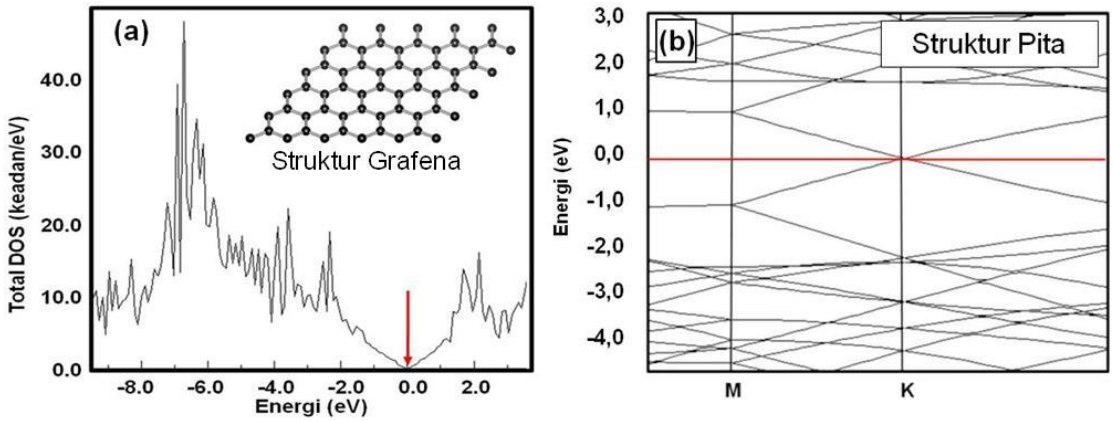
Proses kalkulasi menggunakan *Vienna Ab-initio Simulation Packe* (VASP) yang berbasis DFT untuk mengoptimasi struktur, menentukan DOS, dan struktur pita grafena. Pemodelan ini menggunakan struktur grafena dengan 50 atom karbon sebagai struktur dasar dan jarak antar lapisan grafena diatur sebesar 18 Å. Penempatan *divacancy* dan gugus fungsi dilakukan secara acak, gugus fungsi yang digunakan berupa epoksi dan karbonil. Perhitungan dilakukan secara berurutan seperti diperlihatkan Gambar 1. Pseudopotensial yang digunakan berupa *Projector Augmented Wave (PAW)* dan fungsional *exchange correlation* berupa *Generalized Gradient Approximation of Pardew-Burke-Ernzerhof* (GGA-PBE). Nilai sampling k-point adalah 7x7x1 dengan tipe *gamma*.



Gambar 1. Model grafena yang digunakan berupa grafena murni, grafena *divacancy*, grafena *divacancy* ganda, rGO dan rGO *divacancy*, sedangkan metode kalkulasi berupa relaksasi, SCF, DOS dan struktur pita.

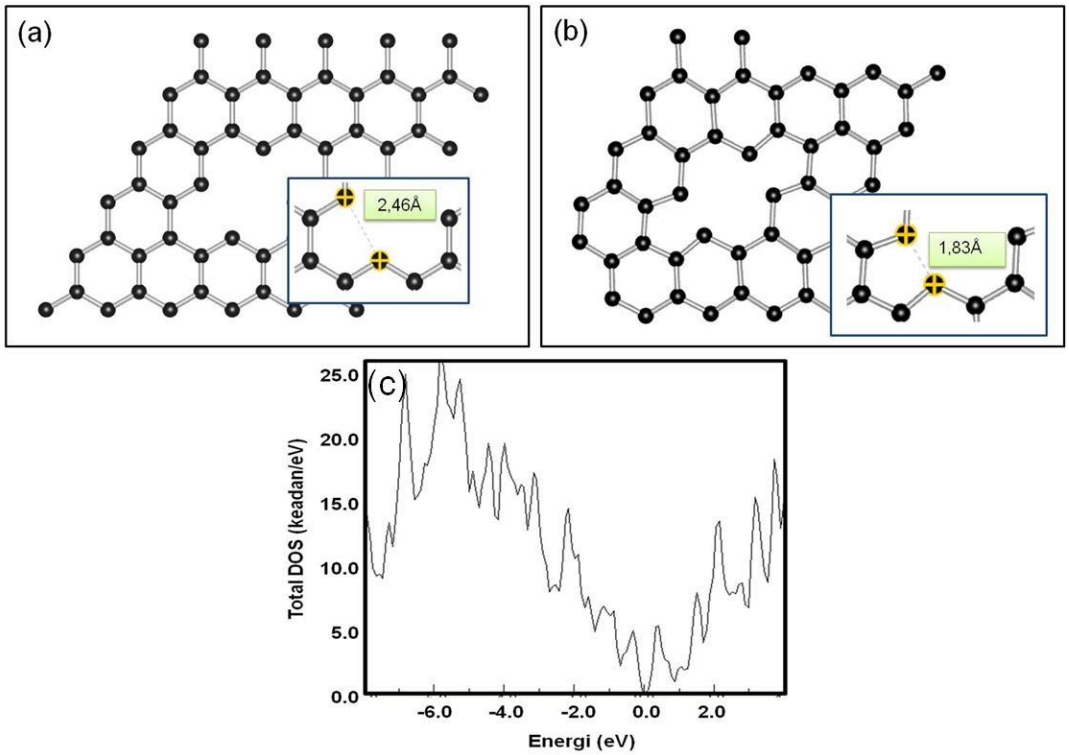
HASIL PERHITUNGAN DAN DISKUSI

Dari hasil perhitungan struktur dasar grafena didapatkan jarak antar atom karbon pada grafena tersebut sebesar 1.42 Å. Gambar 2 menunjukan hasil perhitungan DOS dan *band gap* grafena yang memiliki celah energi sebesar nol, bersesuian dengan yang dilaporkan oleh Miguel dkk [11]. Hal itu membuktikan bahwa metode perhitungan yang digunakan benar.

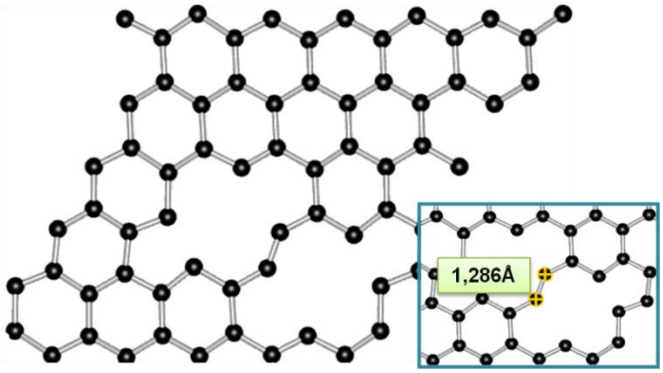


Gambar 2. (a) DOS dan (b) Struktur pita *monolayer* grafena setelah melalui proses relaksasi.

Struktur grafena tersebut kemudian diberi *divacancy*, posisi *divacancy* dibuat acak. Adanya *divacancy* menyebabkan perubahan DOS dan struktur kristalnya. Jarak antar atom grafena berubah menjadi 1.83Å, seperti yang terlihat pada gambar 3(b). Perubahan tersebut mendekati hasil perhitungan yang dilaporkan oleh Pooja Rani sebesar 1,81 Å [12]. Hasil DOS seperti yang terlihat pada gambar 3(c) menunjukan adanya *band gap* sebesar ~0,3 eV. Miguel dkk telah melaporkan pula bahwa *divacancy* pada grafena menyebabkan *band gap* pada grafena menjadi 0.3 eV. Bertambahnya *divacancy* yang ada pada grafena menyebabkan struktur dari grafena berubah, jarak antar atom karbon grafena kini berubah menjadi 1,286 Å yang semula berjarak 1,42 Å seperti yang ditunjukan gambar 4.

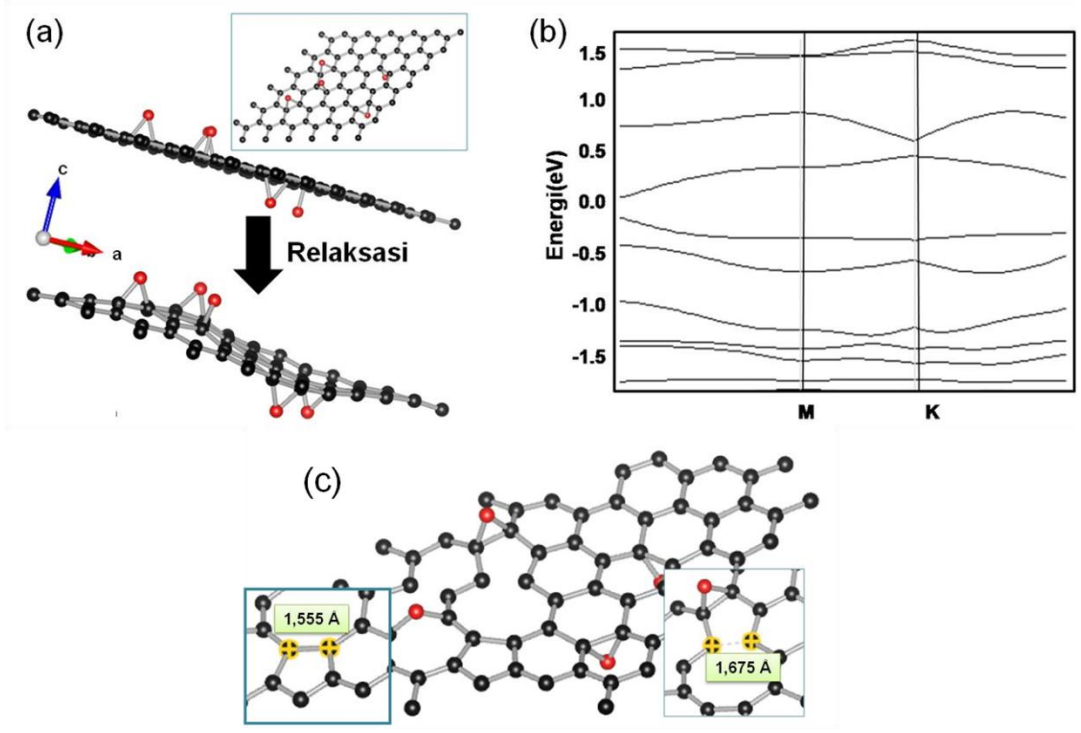


Gambar 3. Struktur grafena *divacancy* (a) sebelum relaksasi (b) setalah relaksasi (c) DOS grafena dengan *divacancy*.



Gambar 4. Struktur grafena *divacancy* ganda setelah proses relaksasi.

Selain *divacancy* pada grafena, adanya gugus fungsi berupa epoksi dan karbonil menyebakan adanya perubahan struktur dan DOS grafena. gambar 5(a) menunjukan grafena dengan 10% oksigen mengalami perubahan struktur setelah dilakukan proses relaksasi. Grafena tersebut tidak datar namun terdapat *buckling* sebesar 0,04 Å. *Band gap* grafena dengan 10% oksigen ini sebesar 0,8 eV seperti yang ditunjukan pada gambar 5(b). Huang dkk melaporakan bahwa grafena dengan 10% oksigen memiliki *band gap* sebesar 1,084 eV [10]. Adanya perbedaan ini dapat dimungkinkan terjadi karena adanya gugus karbonil yang ada pada grafena tersebut, sedangkan Huang dkk hanya menggunakan gugus epoksi pada perhitungannya [10]. Lebih lanjut, perubahan gugus karbonil menjadi *divacancy* menyebakan adanya perubahan struktur pada grafena. Jarak antar atom karbon grafena menjadi 1,555 Å dan 1,676 Å seperti yang ditujukan oleh gambar 5(c).



Gambar 5. (a) Struktur reduksi grafena oksida sebelum dan setelah relaksasi (b) Struktur pita reduksi grafena oksida

KESIMPULAN

Dari berbagai perhitungan yang dilakukan, diperoleh bahwa besar *band gap* dari grafena sebesar 0, dengan kata lain grafena memiliki *zero band gap*. Adanya *divacancy* pada grafena menyebakan *band gap* grafena berubah menjadi ~0,3 eV. *Band gap* grafena dengan 10% oksigen yang berupa gugus fungsi karbonil dan epoksi memberikan perubahan *band gap* menjadi sebesar ~0.8 eV.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini dibiayai oleh Riset Desentralisasi (Unggulan PT) Kementrian Riset Teknologi dan Pendidikan Tinggi Republik Indonesia tahun anggaran 2015.

REFERENSI

1. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Science 306, 666–669 (2004).
2. Z.S. Wua, G. Zhoua, L.C. Yina , W. Rena , F. Lia , H.M Chenga, Nano Energy 1, 107–131 (2012).
3. F. Schwierz, Nature Nanotechnology 5, 487–496 (2010).
4. S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Nature 442, 282–286 (2006).
5. S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X.F. Xu, J.S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H.R. Kim, Y.I. Song, Y.J. Kim, K.S. Kim, B. Ozyilmaz, J.H. Ahn, B.H. Hong, S. Iijima, Nature Nanotechnology 5, 574–578 (2010).
6. H.J. Choi, S.M. Jung, J.M. Seo, D.W. Chang, L. Dai, J.B Baek, Nano Energy 1, 534-551 (2012)
7. D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun. ACS Nano 4, 4806-4814 (2010).
8. K.S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee, J.M. Kim, J.H. Ahn, P. Kim, J.Y. Choi, B.H. Hong, Nature 457, 706–710 (2009).
9. C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A.N. Marchenkov, Science 312,1191–1196 (2006)
10. H. Huang, Z. Li, J. She, and W. Wang, J. Appl. Phys. 111, 054317 (2012)
11. M. M. Ugeda, I. Brihuega, F. Hiebel, P. Mallet, J.Y. Veuillen, J.M. Gomez-Rodrıguez, and F Yndurain, Physical Review B 85, 121402 (2012).
12. Pooja Rani, ICANMEET(2013)