

Studi *Density Functional Theory* (DFT) dan Aplikasinya Pada Perhitungan Struktur Elektronik Monolayer MoS₂

Imam Abdul Rahman^{1,a)} dan Acep Purqon^{1,b)}

¹KK Fisika Bumi dan Sistem Kompleks, Departemen Fisika
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung,
Jl. Ganesha no. 10 Bandung, Indonesia, 40132

a) imam.arry@gmail.com

b) acep@fi.itb.ac.id

Abstrak

Studi struktur elektronik material penting dalam berbagai aplikasi teknologi. Namun dalam mempelajari struktur elektronik material diperlukan tinjauan mekanika kuantum untuk menyelesaikan sistem elektronik dalam material. DFT memberikan metode yang terbukti efektif dalam menghitung struktur elektronik dalam keadaan dasar menggantikan persamaan Schrodinger. Akan dijabarkan penurunan matematisnya hingga mendapatkan persamaan Kohn-Sham sebagai persamaan fundamental dari DFT. Dijelaskan pula konsep pseudopotensial, fungsi basis, dan energi exchange-correlation sebagai optimasi dari perhitungan DFT. Kemudian digunakan material monolayer MoS₂ sebagai bahan studi perhitungan DFT untuk menunjukkan bagaimana aplikasinya dalam perhitungan elektronik material. Hasil dari perhitungan ini menunjukkan bahwa DFT memberikan hasil yang cukup baik untuk memprediksi nilai bandgap dari MoS₂ mendekati hasil eksperimen. Diperoleh pula karakteristik struktur pita, density of states, dan simetri spin dari material uji.

Kata-kata kunci: Bandgap, DFT, Struktur Elektronik, MoS₂

PENDAHULUAN

Penelitian tentang pengembangan material sangat menjanjikan dalam perkembangan teknologi dunia. Material dasar dengan sifat-sifat tertentu dibutuhkan untuk membentuk disain divais secara kolektif. Optimasi kinerja divais pun bergantung dari performa material yang digunakan. Dalam pengembangannya, penelitian tentang material dapat dilakukan melalui eksperimen lab. Namun saat ini berkembang juga metode penelitian sifat fisis dan properti dari material melalui simulasi komputasi dengan memodelkan sistem fisisnya dalam algoritma komputasi.

Salah satu tinjauan sistem fisis dalam material yang dapat digunakan untuk memprediksi sifat fisisnya yaitu konfigurasi elektronik dari material tersebut. Studi konfigurasi struktur elektronik ini membutuhkan pendekatan kuantum yang sangat rumit. Sementara dalam sistem ini, konfigurasi elektronik ditentukan oleh interaksi antara inti dan elektron dalam material. Pada dasarnya persamaan schrodinger dapat mengidentifikasi semua besaran fisis dalam sistem kuantum. Namun, usaha untuk menyelesaikan persamaan ini meningkat secara eksponensial terhadap jumlah partikel yang terlibat. Padahal jumlah partikel yang terlibat dalam material nyata sangatlah banyak.

W. Kohn memperkenalkan metode yang dapat menyederhanakan perhitungan kuantum dalam kasus banyak partikel yang dikenal sebagai *Density Functional Theory* (DFT). Ide utama dari DFT muncul dari teori Hohenberg-Kohn dimana kerapatan elektron dalam keadaan dasar secara prinsip dapat digunakan untuk menghitung fungsi gelombang dalam keadaan dasar¹. Fungsi gelombang yang biasanya didefinisikan dalam fungsi dari banyak variabel dapat digantikan dengan fungsi gelombang yang merupakan fungsional dari kerapatan elektron saja, namun tetap memberikan informasi kuantitas fisis yang sama.

Pada pekerjaan ini, metode DFT digunakan untuk menghitung struktur elektronik material *single-layer* MoS₂. MoS₂ merupakan material keluarga TMDCs (*Transition Metal Dichalcogenides*) yang saat ini mendapat perhatian lebih karena sifatnya yang menarik dalam keadaan 2-D (*single layer*).

Pengembangan material 2-D mulai mendapat perhatian sejak ditemukannya grafena. Sifat material dalam keadaan 2-D diketahui memiliki karakteristik yang berbeda dari prekursor *bulk*-nya. Namun sifat grafena yang tidak memiliki *bandgap* memicu penelitian material 2-D lain agar dapat diaplikasikan dalam teknologi semikonduktor. Keluarga TMDCs menjadi sangat menjanjikan karena karakteristik *bandgap*-nya yang berada pada kisaran 1-2 eV. Dan MoS₂ menjadi material keluarga TMDCs yang paling banyak dipelajari terkait dengan sifat optik, elektronik, dan optoelektroniknya yang sangat menjanjikan². Pada keadaan 2-D, sifat *bandgap* dari MoS₂ mengalami transisi dari *indirect* (dalam keadaan *bulk*) menjadi *direct* (dalam keadaan *single-layer*)². Maka dalam pekerjaan ini akan ditinjau secara teoritik struktur elektronik MoS₂ dalam keadaan 2-D sebagai gambaran awal karakteristiknya dengan menggunakan *Density Functional Theory*.

DENSITY FUNCTIONAL THEORY (DFT)

Mekanika Kuantum Banyak Partikel

Pada sistem fisis dalam material, tinjauan studi kuantum ini melibatkan dua jenis partikel, yaitu inti dan elektron. Konfigurasi elektronik dalam material didefinisikan dari interaksi-interaksi antara elektron dan inti yang terlibat dalam material tersebut. Konfigurasi elektronik ini dapat diperoleh dengan menyelesaikan persamaan schrodinger untuk banyak partikel. Jika sistem diasumsikan dalam keadaan tunak, persamaan schrodinger memiliki bentuk,

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \tag{1}$$

Dengan bentuk hamiltonian pada banyak partikel,

$$\frac{1}{2} \sum_{inti} \frac{1}{M} \nabla^2 - \frac{1}{2} \sum_{elektron} \nabla^2 + \sum_{inti} \frac{ZZ'}{|R-R'|} - \sum_{inti-elektron} \frac{Z}{|r-R|} + \sum_{elektron} \frac{1}{|r-r'|} = \hat{H} \tag{2}$$

Pendekatan Born-Oppenheimer

Interaksi yang terjadi baik pada elektron maupun inti merupakan interaksi coulomb yang sama dan memiliki besar yang sama. Akibatnya perubahan momentum yang muncul akibat interaksi coulomb tersebut (baik untuk elektron maupun inti) akan memiliki besar yang sama. Namun karena massa inti jauh lebih besar dari massa elektron, dengan perubahan momentum yang sama, maka kecepatan inti akan jauh lebih lambat dari kecepatan elektron. Maka dalam satu skala waktu dari sudut pandang pergerakan inti, maka elektron akan berkonfigurasi dalam keadaan dasar secara instan. Dalam menyelesaikan persamaan Schrodinger, dapat diasumsikan inti bergerak stasioner. Maka persamaan dikerjakan dengan menyelesaikan konfigurasi keadaan dasar dari elektron dulu, kemudian menghitung energi dari konfigurasi sistem tersebut, dan terakhir menyelesaikan perhitungan pergerakan inti. Pemisahan perhitungan pergerakan elektron dan inti ini dikenal dengan pendekatan Born-Oppenheimer.

Dengan asumsi tersebut, dapat dihilangkan komponen dari kinetik inti dan potensial ion inti. Sehingga komponen hamiltonian hanya bagian kinetik elektron dan potensial interaksi elektron dengan elektron. Kemudian konsekuensi dari pendekatan ini juga, maka potensial coulomb yang muncul dari inti dapat diperlakukan sebagai potensial eksternal statis yang dinyatakan dalam notasi \hat{V}_{ext} . Maka hamiltoniannya menjadi :

$$-\frac{1}{2} \sum_{elektron} \nabla^2 - \sum_{inti-elektron} \frac{Z}{|r-R|} + V_{ext} = \hat{H} \tag{3}$$

Teori Hohenberg-Kohn

Ide besar dari *Density Functional Theory* (DFT) adalah bahwa fungsi gelombang banyak partikel $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, dapat didefinisikan sebagai fungsional dari kerapatan elektron (elektron density) $n(\vec{r})$. Hal ini muncul dari ide bahwa untuk suatu nilai $n(\vec{r})$ tertentu, maka akan merepresentasikan fungsi gelombang yang tertentu pula. Secara umum teori Hohenberg-Kohn ini menyatakan :

- (1) Suatu fungsi gelombang pada keadaan dasar (Ground State Wave Function) terdefinisi unik oleh suatu fungsional dari kerapatan dalam keadaan dasar (Ground State Density),

$$\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Rightarrow \psi[n_0(r)] \tag{4}$$

- (2) Kerapatan elektron dalam keadaan dasar dapat mendefinisikan secara unik energi total dalam keadaan dasar,

$$E[n_0] = \psi[n_0] | \hat{H} | \psi[n_0] \leq E[n'] = \psi[n'] | \hat{H} | \psi[n'] \quad (5)$$

Pendekatan Kohn-Sham

Pendekatan Kohn-Sham merupakan pendekatan dengan mengaplikasikan teori Hohenberg-Kohn dalam persamaan matematis. Dengan pendekatan ini, ekspresi dari energi total merupakan fungsional dari kerapatan elektron $n(\vec{r})$, ditunjukkan

$$E[n] = T[n] + U[n] + V_{ext}[n] + E_{xc}[n] \quad (6)$$

dengan,

$$T[n] = \psi[n] | -\frac{1}{2} \sum \nabla^2 | \psi[n] \quad (7)$$

$$U[n] = \frac{1}{2} \int v_{ee} n[r] d^3 r, \quad v_{ee} = \int \frac{n[r']}{|r-r'|} d^3 r' \quad (8)$$

$$V_{ext}[n] = - \int v_{ext} n[r] d^3 r \quad (9)$$

dan bagian $E_{xc}[n]$ merupakan energi *exchange-correlation*.

Energi *exchange-correlation* ini merupakan bentuk koreksi energi dari pendekatan Kohn-Sham. Energi *exchange* merupakan koreksi energi akibat dari dua partikel yang saling dipertukarkan. Sementara energi *correlation* merupakan koreksi energi berupa selisih energi antara sistem partikel yang saling berinteraksi dengan sistem partikel yang tidak saling berinteraksi.

Suatu sistem fisis akan selalu mengarah ke energi yang paling minimum. Maka dalam hal ini, minimalisasi energi dapat dilakukan dengan melakukan turunan terhadap kerapatan elektron, dengan menggunakan konstrain prinsip eksklusi pauli,

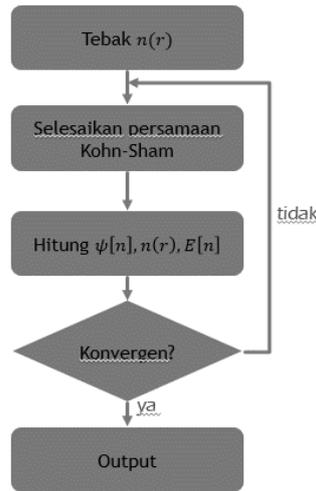
$$\frac{\partial}{\partial n(r)} \left(E[n] - \sum_i \lambda \int \phi_i^*(r) \phi_i(r) d^3 r \right) = 0 \quad (10)$$

dengan menyelesaikan persamaan tersebut, akan diperoleh persamaan Kohn-Sham yang memiliki bentuk seperti persamaan schrodinger satu partikel³,

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \int \frac{n[r']}{|r-r'|} d^3 r' + \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n(r)} + v_{ext} \right) \phi_i[n] = \lambda \phi_i[n] \quad (11)$$

Untuk menyelesaikan persamaan Kohn-Sham, diperlukan informasi dari kerapatan elektron total $n(\vec{r})$. Namun kerapatan elektron total merupakan jumlah dari kuadrat seluruh solusi fungsi gelombang $n(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i(r)|^2$. Maka untuk menyelesaikan persamaan KS ini, diperlukan suatu nilai tebakan kerapatan

elektron yang selanjutnya digunakan untuk menyelesaikan persamaan KS. Dan kemudian dapat kita peroleh solusi persamaan KS, solusi ini dapat digunakan untuk menghitung kerapatan elektron. Pada akhirnya dapat diperoleh kerapatan elektron baru untuk digunakan menyelesaikan persamaan KS kembali. Hal ini membentuk siklus yang dinamakan *Self Consistent Field* (SCF). Jika siklus ini dilakukan berulang sehingga mendapat besaran kerapatan elektron yang konsisten, maka kita peroleh kerapatan elektron tersebut merupakan kerapatan elektron pada keadaan dasar dengan energi yang minimal. Dapat diperoleh juga solusi persamaan KS yang merepresentasikan fungsi gelombang orbital pada keadaan ground state.



Gambar 1. Self Consistent Field (SCF)

DFT secara praktis

Dalam penyelesaian persamaan Kohn-Sham secara numerik membutuhkan set fungsi basis. Fungsi basis yang digunakan akan sangat bergantung dari sistem fisiknya. Untuk aplikasi dalam zat padat, fungsi basis yang digunakan adalah fungsi basis *plain wave* yang memiliki bentuk,

$$\psi(k, r) = \sum_G c(k + G) \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{(k+G)\cdot\bar{r}} \tag{12}$$

karena bentuk alaminya yang periodik, dengan fungsi basis ini cocok digunakan dalam sistem zat padat yang memiliki struktur yang periodik.

Kemudian bagian energi yang cukup menentukan dalam akurasi perhitungan ini adalah bagian energi *exchange-correlation*. Terdapat dua jenis pendekatan populer dalam bagian energi ini, yaitu

- (1) *Local Density Approximation* (LDA)

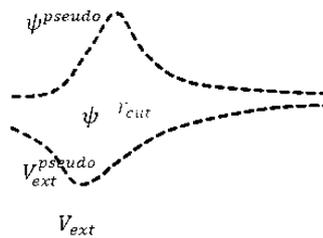
$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(r) v_{xc}[n(r)] d^3r \tag{13}$$

- (2) *Generalized Gradient Approximation* (GGA)

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n_\alpha, n_\beta, \nabla n_\alpha, \nabla n_\beta) d^3r \tag{14}$$

Dan terakhir, untuk mereduksi jumlah perhitungan, digunakan konsep pseudo-potensial. Dengan asumsi bahwa konfigurasi elektron yang akan berubah pada saat atom saling berinteraksi hanya bagian elektron terluarnya saja (elektron valensi), maka potensial eksternal elektron bagian dalam dapat diganti dengan pseudo-potensial yang nilainya tetap, sehingga,

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \int \frac{n[r']}{|r-r'|} d^3r' + \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n(r)} + v_{ext}^{pseudo} \right) \phi_i^{pseudo} = \lambda \phi_i^{pseudo} \tag{15}$$



Gambar 2. Pseudopotensial

METODE

Struktur elektronik *single-layer* MoS₂ dihitung secara teoritik dengan menggunakan *Density Functional Theory*. Kemudian nilai *bandgap* dari perhitungan ini akan di bandingkan dengan hasil eksperimen untuk melihat akurasi hasil yang diperoleh. Software yang digunakan untuk perhitungan ini yaitu paket PHASE0.

PHASE0 merupakan software untuk menghitung dengan menggunakan prinsip pertama struktur elektronik berdasarkan metode DFT dan pseudopotensial⁴.

Kluster yang digunakan dalam perhitungan ini merupakan kluster *High Performance Computing* (HPC) dari Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI) dengan spesifikasi :

Tabel 1. Spesifikasi HPC LIPI

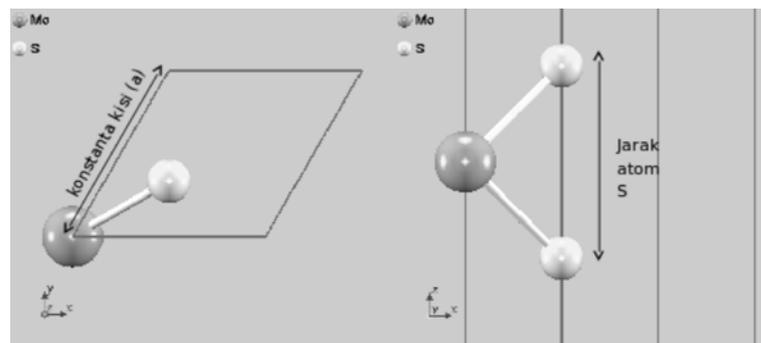
Basic node	Master node
80 Node, 8 Core tiap node Processor Dual Intel Xeon E5-2609 2,4 GHz 8 GB RAM DDR3-1600 500 GB HD SATA Dual Gigabit Interconnection LINUX (CentOS)	2 Node, 8 Core tiap Node. Processor Dual Intel Xeon E5-2650 2,0 GHz 128 GB RAM DDR3-1600 24 TB HD SATA (Raw), RAID 5 Dual 10 Gigabit Interconnection LINUX (CentOS)

dengan sumberdaya yang digunakan untuk perhitungan ini sejumlah 16 node (128 core).

Dalam perhitungan struktur elektronik MoS₂ ini, secara umum dilakukan dalam empat langkah,

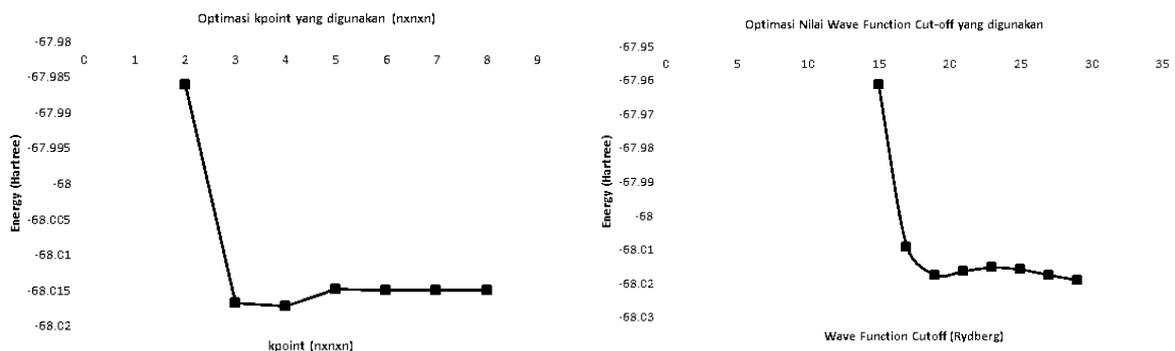
- (1) Tentukan struktur (kisi Kristal dan posisi atom)
- (2) Menghitung parameter kisi dengan siklus SCF, variasi a dari 2.8~3.3 Å dengan phase
- (3) Menghitung *charge density* dengan phase
- (4) Menghitung *Density of States* (DOS) dan Diagram pita dengan ekcal

Untuk memodelkan MoS₂ digunakan struktur kristal Hexagonal 2 Dimensi dengan struktur atom Mo yang di apit oleh dua atom S (ditunjukkan pada gambar). Parameter kisi berupa konstanta kisi (a) dan jarak antar atom S.



Gambar 3. Model struktur MoS₂

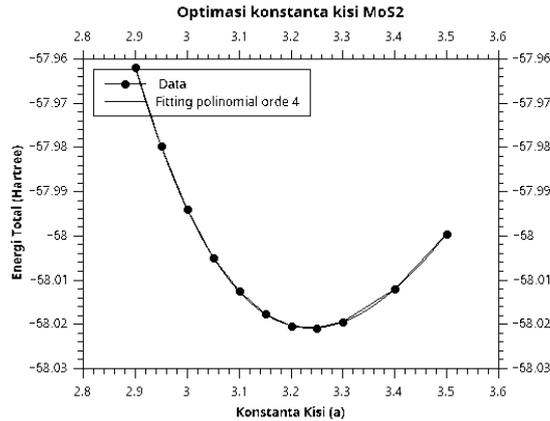
HASIL DAN DISKUSI



Gambar 4. Optimasi *kpoint mesh* (kiri) dan optimasi *wavefunction cut-off* (kanan)

Sebelum masuk ke perhitungan, penentuan parameter akurasi menjadi penting yang ditunjukkan pada gambar 4. Dari perhitungan optimasi diatas diperoleh nilai-nilai optimasi yang menunjukkan hasil yang sudah konsisten pada *kpoint mesh* sebesar 5x5x5 dan *wave function cut-off* pada 20 Rydberg.

Dengan menggunakan parameter akurasi yang dioptimasi, dihitung struktur kisi yang optimal. Pada gambar 5 dihitung dengan menggunakan SCF energi total untuk struktur dengan parameter kisi dari 2,8 Å hingga 3,3 Å.



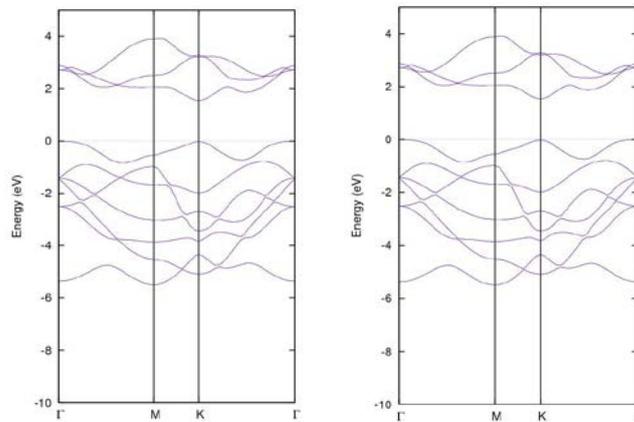
Gambar 5. Optimasi konstanta kisi a

Konstanta kisi yang memberikan nilai minimum merupakan konstanta kisi yang paling stabil. Hasil grafik ini di *fitting* dengan menggunakan polinomial orde 4 sehingga diperoleh persamaan,

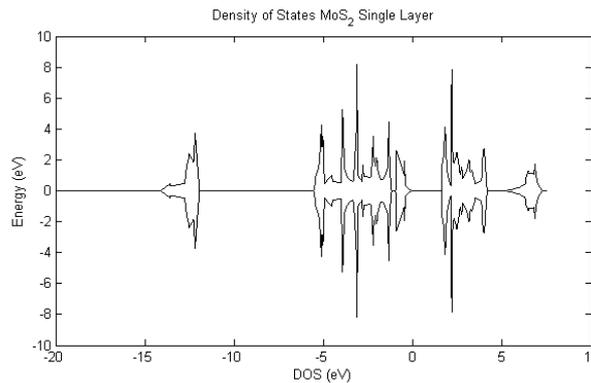
$$E(a) = -34.7237 - 35.1595a + 13.9072a^2 - 2.4528a^3 + 0.1638a^4 \quad (16)$$

dari persamaan ini diperoleh nilai minimumnya adalah $a = 3.24 \text{ \AA}$. Kemudian hasil relaksasi atom S memberikan hasil jarak antar atom S sebesar 3.15 \AA .

Dengan menggunakan parameter ini, dihitung struktur elektroniknya berupa struktur pita dan *density of states* dari MoS₂ *single layer*. Diagram pita ditunjukkan pada gambar 6 dan *density of states* ditunjukkan pada gambar 7. Diperoleh dari hasil perhitungan prinsip pertama ini nilai *bandgap* dari MoS₂ sebesar 1.6 eV. Karakteristik pita menunjukkan MoS₂ *single layer* memiliki karakteristik *direct bandgap*. Simetri spin pada *Density of States* menunjukkan tak ada perbedaan antara *spin up* dan *spin down*, hal ini menegaskan sifat MoS₂ memiliki keadaan diamagnetik.



Gambar 6. Diagram pita untuk spin up (kiri) dan spin down (kanan)



Gambar 7 Density of States MoS2 single layer dalam tampilan simetri spin

Hasil tersebut jika dibandingkan dengan referensi ditunjukkan,

Tabel 2. Perbandingan hasil perhitungan dengan referensi

Parameter	Perhitungan	Referensi ⁵
Bandgap	1.6 eV	1.88 eV
Direct/indirect	Direct	Direct
Keadaan Magnetik	Diamagnetik	-

KESIMPULAN

DFT memberikan metode penyelesaian *many-body problem* yang efektif menggantikan persamaan schrodinger dalam keadaan dasar. DFT juga memberikan solusi persamaan gelombang yang merupakan fungsional dari kerapatan elektron menggantikan fungsi gelombang dengan variabel posisi elektron. Namun tetap memberikan informasi fisis yang sama. Dengan pendekatan periodik dan pseudopotensial DFT dapat mereduksi jumlah perhitungan untuk menyelesaikan sistem fisis dalam material.

Dalam pekerjaan ini telah dihitung struktur elektronik dari *single-layer* MoS₂ secara teoritik dengan menggunakan DFT. Diperoleh bahwa *single-layer* MoS₂ memiliki *direct bandgap* sebesar 1.6 eV (hasil teoritik) dan memiliki simetri rapat keadaan *spin up* dan *spin down* yang seimbang. Hasil perhitungan dengan DFT terhadap MoS₂ single layer menunjukkan tren yang positif dalam memprediksi karakteristik struktur pita dan keadaan magnetik dalam material. Namun hasil nilai *bandgap* yang diperoleh masih membutuhkan peningkatan agar mendekati hasil eksperimen. Hal ini dikarenakan DFT tidak memberikan solusi eksak untuk sistem yang saling berinteraksi. Dalam penurunannya, perhitungan kerapatan elektron dihitung untuk masing-masing elektron secara terpisah (dalam hal ini keadaan tidak berinteraksi). Sementara pada sistem nyatanya, perhitungan harus dilakukan dalam keseluruhan elektron secara utuh (sistem berinteraksi). Kompensasi perbedaan energi dari sistem saling berinteraksi dengan sistem tidak saling berinteraksi ini diwakili oleh energi *exchange-correlation* yang merupakan pendekatan tidak eksak.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis berterimakasih kepada fasilitas *High Performance Computing* (HPC) LIPI terhadap hasil dari pekerjaan ini. URL <http://grid.lipi.go.id>.

REFERENSI

1. K. Capelle. A bird's-eye view of density-functional theory. eprint arXiv:cond-mat/0211443, November 2002.
2. Ye, M.; Winslow, D.; Zhang, D.; Pandey, R.; Yap, Y.K. Recent Advancement on the Optical Properties of Two-Dimensional Molybdenum Disulfide (MoS₂) Thin Films. *Photonics* **2015**, *2*, 288-307.
3. Tomas A. Arias. Notes on the ab initio theory of molecules and solids :Density functional theory (DFT).
4. First-principles Elektronik Structure Calculation Program PHASE/0 2014 User's Manual.
5. Mak. K. F., Lee, C., Hone J., Shan. J., Heinz. T. F., (2010), Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor. *Phys. Rev. Lett.* 2010, 105, 136805–1–4.