

# Analisis Sifat Elektronik pada Material ZnO dan Zn<sub>1-δ</sub>O (δ = 6.25%) dengan Metode berbasis *Density Functional Theory*

Sendi Nugraha Pratama<sup>a)</sup>, Yudhi Kurniawan, Shibghatullah Muhammady dan Yudi Darma<sup>b)</sup>

Laboratorium Semikonduktor dan Device Quantum, Kelompok Keilmuan Fisika Material Elektronik, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung, Jl. Ganesha no. 10 Bandung, Indonesia, 40132

<sup>a)</sup>sendi.pratama15@gmail.com

<sup>b)</sup>yudi@fi.itb.ac.id (corresponding author)

## Abstrak

Pada paper ini, kami mempelajari struktur pita energi dan rapat keadaan elektron material ZnO dan Zn<sub>1-δ</sub>O (δ = 6.25%) wurtzite yang dihitung dengan menggunakan metode Generalized gradient approximation (GGA) berbasis density-functional theory (DFT). Dengan adanya parameter Hubbard U pada orbital Zn 3d sebesar 7.5 eV, celah pita energi sebesar 1.1 eV bertipe langsung (Γ → Γ) diperoleh pada ZnO murni dan 1.54 eV (spin up) bertipe langsung (Γ → Γ) pada Zn<sub>1-δ</sub>O. Di samping itu, dapat diketahui bahwa pada ZnO murni memiliki bentuk rapat keadaan elektron yang simetri untuk elektron spin up dan spin down. Hal ini mengakibatkan nilai momen magnetik totalnya bernilai nol. Di sisi lain, pada Zn<sub>1-δ</sub>O, bentuk rapat keadaan elektron spin up dan spin down tidak simetris yang menunjukkan sifat setengah logam ferromagnetik dengan nilai momen magnetik total sebesar 0.118 μ<sub>B</sub>/f.u. Dari data yang diperoleh untuk kedua material, dua pita valensi berasal dari hibridisasi Zn 3d-O 2p dan Zn 4s-O 2p sedangkan pita konduksi berasal dari hibridisasi Zn 4s-O2p. Untuk kasus vakansi Zn, keadaan puncak baru muncul pada tingkat energi 0.18 eV yang berasal dari keadaan O2p. Studi ini menunjukkan peran penting vakansi Zn terhadap modifikasi sifat elektronik ZnO dan dapat menjadi panduan untuk analisis data eksperimen.

*Kata-kata kunci:* Sifat elektronik, Density functional theory, Generalized gradient approximation, ZnO

## PENDAHULUAN

Zinc oxide (ZnO) atau seng oksida merupakan material dengan celah pita energi atau bandgap ( $E_g$ ) lebar sebesar ~3.3 eV [1] bertipe langsung [2] yang berpotensi untuk diaplikasikan pada banyak perangkat elektronik. Di antara aplikasi material tersebut adalah pada industri elektronik seperti piezoelektrik [3-5], sensor gas [6,7], transistor [8,9], dan spintronik [10-12]. Selain itu, ZnO memiliki energi ikat eksiton yang cukup tinggi sebesar 60 meV [13]. ZnO juga memiliki mobilitas elektron dan konduktivitas termal yang tinggi [14-16]. ZnO memiliki 3 tipe struktur kristal yaitu wurtzite, zinc blende, dan cubic rock salt [17]. Diantara ketiga struktur tersebut, wurtzite diketahui sebagai struktur yang paling stabil [18]. Pada suhu ruang, ZnO wurtzite memiliki bentuk heksagonal dengan parameter kisi  $a = 3.2501 \text{ \AA}$  dan  $c = 5.2071 \text{ \AA}$  dengan grup ruang  $P6_3mc$  [19].

Modifikasi sifat elektronik dan magnetik ZnO menjadi hal yang menarik untuk aplikasi spintronik, seperti pembangkitan sifat ferromagnetik hidrogenasi permukaan nanosheet ZnO [20]. Pembangkitan sifat ferromagnetik juga dapat dilakukan dengan pendadahan logam transisi [21,22] atau material non-logam [23]. Menariknya, ZnO murni juga dapat bersifat ferromagnetik dengan adanya cacat pada kristal, seperti vakansi O

( $V_O$ ) [24,25] atau Zn ( $V_{Zn}$ ) [26] dan interstisial O ( $I_O$ ) [27] atau Zn ( $I_{Zn}$ ) [28]. Akan tetapi, studi mengenai modifikasi sifat elektronik akibat cacat kristal tersebut diperlukan untuk mengetahui mekanisme mendalam munculnya ferromagnetisme.

Pada studi ini, struktur elektronik dari ZnO, yang terdiri dari struktur pita energi dan rapat keadaan elektron material ZnO, dipelajari untuk kasus ZnO murni dan dengan  $V_{Zn}$  ( $Zn_{1-\delta}O$ ). Metode yang digunakan adalah metode *generalized gradient approximation* (GGA) berbasis *density functional theory* (DFT). Modifikasi sifat elektronik dari material ZnO tersebut dapat menjadi pedoman dalam aplikasi perangkat fungsional di masa mendatang.

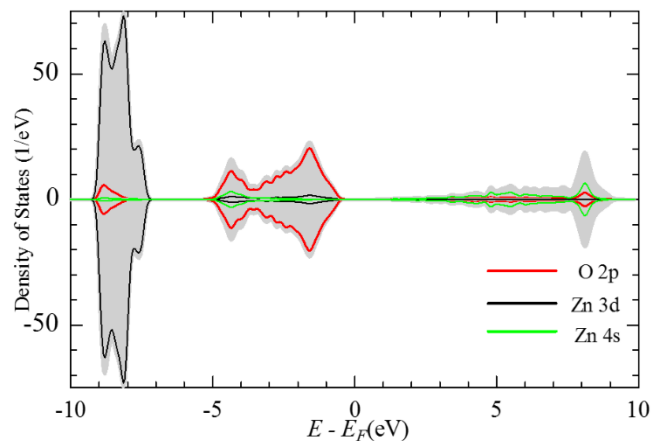
## METODE

Sifat elektronik *supercell*  $2 \times 2 \times 2$  ZnO dan juga  $Zn_{1-\delta}O$  ( $\delta = 6,25\%$ ) *wurtzite* dihitung dengan menggunakan metode GGA berbasis DFT. Perhitungan tersebut menggunakan perangkat lunak Quantum ESPRESSO [29]. Parameter-parameter penting yang digunakan adalah energi kinetik *cutoff* sebesar 680 eV (50 Ry) dan *k-point mesh*  $4 \times 4 \times 3$  di dalam zona Brillouin terkait. Pseudopotensial yang digunakan bertipe *ultrasoft* [30,31]. Di dalam perhitungan tersebut, Hamiltonian sistem diselesaikan dengan persamaan Schrodinger dengan potensial yang diinput berupa potensial antara inti dengan elektron, potensial Hartree (potensial antara elektron dengan elektron) dan potensial *exchange-correlation* (potensial efek kuantum karena pertukaran rapat elektron) [32]. Untuk mengoreksi sifat elektronik yang dihasilkan, parameter Hubbard  $U$  ditambahkan untuk orbital Zn  $3d$  sebesar 7.5 eV [2]. Setelah itu, rapat keadaan elektron dan struktur pita energi pada ZnO murni dan  $Zn_{1-\delta}O$  selanjutnya dihasilkan dan dibandingkan satu dengan yang lain.

## HASIL DAN DISKUSI

### Material ZnO murni

Setelah perhitungan menggunakan metode GGA dilakukan, salah satu hasil yang diperoleh adalah struktur pita energi dari ZnO. ZnO yang dianalisis memiliki struktur *wurtzite* dengan  $E_g$  sebesar 1.1 eV bertipe langsung. Letak pita valensi maksimum dan pita konduksi minimum berada pada titik yang sama yaitu  $\Gamma$ . Nilai  $E_g$  yang diperoleh lebih sempit daripada hasil eksperimen [1]. Sempitnya nilai  $E_g$  tersebut diperoleh akibat *error* yang melekat pada metode GGA sederhana yang mempertahankan  $E_g$  dari struktur pita Kohn-Sham eksak [33].



Gambar 1. Rapat keadaan elektron pada ZnO murni

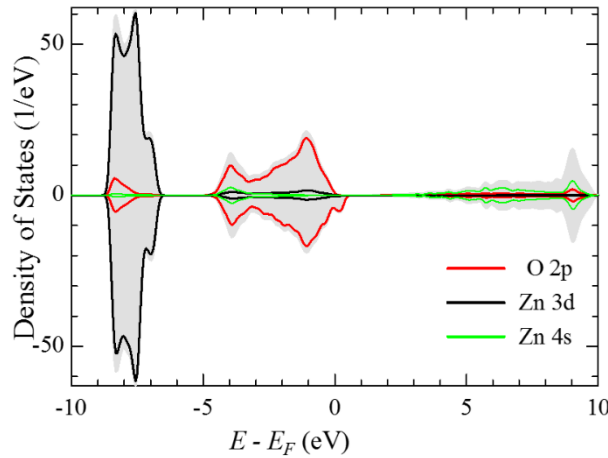
Rapat keadaan elektron dari ZnO murni yang diperoleh ditunjukkan pada Gambar 1. Pita valensi terdekat dengan tingkat Fermi ( $E_F$ ) didominasi oleh keadaan O  $2p$ , sedangkan pita valensi yang terletak lebih jauh dari  $E_F$  didominasi oleh keadaan Zn  $3d$ . Hal ini menunjukkan bahwa keadaan Zn  $3d$  lebih stabil dibanding keadaan O  $2p$  tersebut. Selain itu, rapat keadaan elektron yang diperoleh berbentuk simetris untuk kedua orientasi *spin-up* dan *spin-down*. Bentuk simetris dari rapat keadaan elektron tersebut mengakibatkan momen magnetik dari material ZnO murni bernilai nol. Di samping itu, pita konduksi dari ZnO murni tersebut didominasi oleh keadaan Zn  $4s$ . Hal ini menunjukkan bahwa dua elektron dari orbital Zn  $4s$  ditransfer menuju orbital O  $2p$

membentuk  $O 2s^2 2p^6$  untuk menghasilkan ikatan ion Zn dan O. Sebaliknya, keadaan  $Zn 3d^{10}$  di dalam ion Zn tetap terisi penuh dan stabil di tingkat energi rendah.

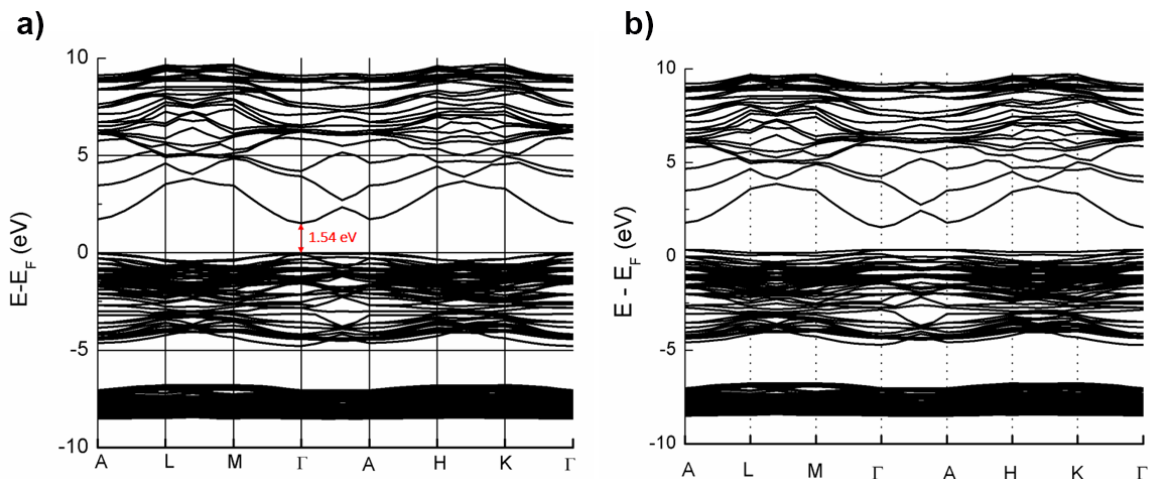
**Material  $Zn_{1-\delta}O$  ( $\delta = 6,25\%$ )**

Gambar 2 menunjukkan rapat keadaan elektron dari material ZnO dengan  $V_{Zn}$  ( $Zn_{1-\delta}O$ ). Seperti halnya pada ZnO murni, pita valensi di sekitar  $E_F$  didominasi oleh keadaan  $O 2p$  sedangkan untuk pita valensi di daerah yang lebih jauh dari Fermi level didominasi oleh keadaan  $Zn 3d$ . Pita konduksi didominasi oleh keadaan  $Zn 4s$ . Pita valensi di sekitar  $E_F$  memiliki bentuk yang tidak simetris antara orientasi elektron *spin-up* dan *spin-down*. Bentuk dari rapat keadaan elektron yang tidak simetris tersebut menunjukkan bahwa material  $Zn_{1-\delta}O$  tersebut bersifat ferromagnetik. Nilai momen magnetik yang diperoleh adalah  $0.118 \mu_B/f.u.$  Keadaan orientasi *spin-up* bersifat semikonduktor sedangkan keadaan orientasi *spin-down* bersifat logam. Dengan demikian, material  $Zn_{1-\delta}O$  tersebut bersifat setengah logam ferromagnetik. Nilai  $E_g$  yang diperoleh untuk orientasi *spin-up* adalah  $1.54 eV$ , seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3, sedangkan untuk orientasi *spin-down*, terdapat pita keadaan yang melewati  $E_F$  dan menyebabkan munculnya sifat setengah logam tersebut.

Munculnya sifat setengah logam ferromagnetik tersebut disebabkan oleh adanya keadaan  $O 2p$  *spin-down* di sekitar  $E_F$ . Pada kasus ZnO murni, *hole* tersebut diisi oleh dua elektron dari Zn yang membentuk ion  $Zn^{2+}$ . Pada kasus adanya  $V_{Zn}$ , keadaan tambahan tersebut disebabkan adanya *hole* pada orbital  $O 2p^4$  akibat tidak adanya dua elektron dari ion Zn tersebut.



Gambar 2. Rapat keadaan elektron pada  $Zn_{1-\delta}O$



Gambar 3. Struktur pita energi (a) ZnO dan (b)  $Zn_{1-\delta}O$

## KESIMPULAN

Nilai  $E_g$  pada ZnO murni adalah 1.1 eV dan 1.54 eV (spin up) pada  $Zn_{1-\delta}O$  yang keduanya bertipe langsung. Bentuk rapat keadaan pada  $Zn_{1-\delta}O$  yang tidak simetris menunjukkan sifat setengah logam ferromagnetik dengan nilai momen magnetik  $0.118 \mu_B/f.u.$  Modifikasi sifat elektronik dan magnetik tersebut didominasi oleh keadaan  $O 2p$  di sekitar tingkat Fermi. Hasil yang diperoleh menunjukkan modifikasi sifat elektronik ZnO akibat  $V_{Zn}$  dan dapat menjadi panduan untuk analisis data eksperimen, terutama terkait potensi ZnO pada aplikasi spintronik.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini didukung oleh program Penelitian Unggulan Perguruan Tinggi (PUPT) 2017 (009/SP2H/LT/DRPM/IV/2017). Para penulis berterima kasih kepada Laboratorium Komputasi Lanjut, Departemen Fisika, Institut Teknologi Bandung, Indonesia yang telah menyediakan dukungan teknis dan fasilitas perhitungan.

## REFERENSI

- [1]. V. Srikant, and D.R. Clarke, *On the optical band gap of zinc oxide*, J. Appl. Phys. **83** (1998) 5447-5451
- [2]. Y. Darma, F.G. Setiawan, M.A. Majidi, and A. Rusydi, *Theoretical investigation on electronic properties of ZnO crystals using DFT-based calculation method*, Adv. Mater. Res. **1112** (2015) 41-44
- [3]. N. Emanetoglu, C. Gorla, Y. Liu, S. Liang, and Y. Lu, *Epitaxial ZnO piezoelectric thin films for saw filters*, Mater. Sci, Semicond. Process **2** (1999) 247-252
- [4]. T. Yamamoto, T. Shiosaki, and A. Kawabata, *Characterization of ZnO piezoelectric films prepared by rf planar-magnetron sputtering*, J. Appl. Phys. **51** (1980) 3113-3120
- [5]. A. Onodera, N. Tamaki, Y. Kawamura, T. Sawada, and H. Yamashita, *Dielectric activity and ferroelectricity in piezoelectric semiconductor Li-doped ZnO*, Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) 5160-5162
- [6]. J. Xu, Q. Pan, and Z. Tian, *Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor*, Sens. Actuators B Chem. **66** (2000) 277-279
- [7]. L.-J. Bie, X.-N. Yan, J. Yin, Y.-Q. Duan, and Z.-H. Yuan, *Nanopillar ZnO gas sensor for hydrogen and ethanol*, Sens. Actuators B Chem. **126** (2007) 604-608
- [8]. R. Hoffman, B.J. Norris, and J. Wager, *ZnO-based transparent thin-film transistors*, Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 733-735
- [9]. J.K. Jeong, H. Won Yang, J.H. Jeong, Y.-G. Mo, and H.D. Kim, *Origin of threshold voltage instability in indium-gallium-zinc oxide thin film transistors*, Appl. Phys. Lett. **93** (2008) 123508
- [10]. S. Pearton, D. Norton, Y. Heo, L. Tien, M. Ivill, Y. Li, B. Kang, F. Ren, J. Kelly, and A. Hebard, *ZnO spintronics and nanowire devices*, J. Electron. Mater. **35** (2006) 862-868
- [11]. C. Ronning, P. Gao, Y. Ding, Z.L. Wang, and D. Schwen, *Manganese-doped ZnO nanobelts for spintronics*, Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 783-785
- [12]. F. Pan, C. Song, X. Liu, Y. Yang, and F. Zeng, *Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films*, Mater. Sci. Eng. R-Rep. **62** (2008) 1-35
- [13]. D.C. Look, *Recent advances in ZnO materials and devices*, Mater. Sci. Eng. B **80** (2001) 383-387
- [14]. E. Kaidashev, M.V. Lorenz, H. Von Wenckstern, A. Rahm, H.-C. Semmelhack, K.-H. Han, G. Benndorf, C. Bundesmann, H. Hochmuth, and M. Grundmann, *High electron mobility of epitaxial ZnO thin films on c-plane sapphire grown by multistep pulsed-laser deposition*, Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 3901-3903
- [15]. K. Miyamoto, M. Sano, H. Kato, and T. Yao, *High-electron-mobility ZnO epilayers grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy*, J. Cryst. Growth **265** (2004) 34-40
- [16]. T. Olorunyolemi, A. Birnboim, Y. Carmel, O.C. Wilson, I.K. Lloyd, S. Smith, and R. Campbell, *Thermal conductivity of zinc oxide: from green to sintered state*, J. Am. Ceram. Soc **85** (2002) 1249-1253
- [17]. J. Wróbel, and J. Piechota, *Structural properties of ZnO polymorphs*, Phys. Status Solidi B **244** (2007) 1538-1543
- [18]. A. Ashrafi, and C. Jagadish, *Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases*, J. Appl. Phys. **102** (2007) 071101
- [19]. E.H. Kisi, and M.M. Elcombe,  *$u$  parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction*, Acta Crystallogr. Sect. A **45** (1989) 1867-1870

- [20]. Q. Tang, Y. Li, Z. Zhou, Y. Chen, and Z. Chen, *Tuning electronic and magnetic properties of wurtzite ZnO nanosheets by surface hydrogenation*, ACS Appl. Mater. Interfaces **2** (2010) 2442-2447
- [21]. P. Sharma, A. Gupta, K. Rao, F.J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J.O. Guillen, B. Johansson, and G. Gehring, *Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO*, Nat. Mater. **2** (2003) 673
- [22]. K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, *Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films*, Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 988-990
- [23]. H. Pan, J. Yi, L. Shen, R. Wu, J. Yang, J. Lin, Y. Feng, J. Ding, L. Van, and J. Yin, *Room-temperature ferromagnetism in carbon-doped ZnO*, Phys. Rev. Lett. **99** (2007) 127201
- [24]. S. Banerjee, M. Mandal, N. Gayathri, and M. Sardar, *Enhancement of ferromagnetism upon thermal annealing in pure ZnO*, Appl. Phys. Lett. **91** (2007) 182501
- [25]. D. Gao, Z. Zhang, J. Fu, Y. Xu, J. Qi, and D. Xue, *Room temperature ferromagnetism of pure ZnO nanoparticles*, J. Appl. Phys. **105** (2009) 113928
- [26]. Q. Wang, Q. Sun, G. Chen, Y. Kawazoe, and P. Jena, *Vacancy-induced magnetism in ZnO thin films and nanowires*, Phys. Rev. B **77** (2008) 205411
- [27]. X. Zuo, S.-D. Yoon, A. Yang, W.-H. Duan, C. Vittoria, and V.G. Harris, *Ferromagnetism in pure wurtzite zinc oxide*, J. Appl. Phys. **105** (2009) 07C508
- [28]. J. Das, S. Pradhan, D. Sahu, D. Mishra, S. Sarangi, B. Nayak, S. Verma, and B. Roul, *Micro-Raman and XPS studies of pure ZnO ceramics*, Physica B Condens. Matter. **405** (2010) 2492-2497
- [29]. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A.D. Corso, S.D. Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougousis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R.M. Wentzcovitch, *QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials*, J. Phys. Condens. Matter **21** (2009) 395502
- [30]. D. Vanderbilt, *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*, Phys. Rev. B **41** (1990) 7892-7895
- [31]. A.M. Rappe, K.M. Rabe, E. Kaxiras, and J. Joannopoulos, *Optimized pseudopotentials*, Phys. Rev. B **41** (1990) 1227-1230
- [32]. R.M. Martin (2004): *Electronic structure: basic theory and practical methods*, Cambridge University Press, Cambridgeshire.
- [33]. J.P. Perdew, *Density functional theory and the band gap problem*, Int. J. Quantum Chem. **28** (1985) 497-523