

Studi Struktur Pita Energi dan Rapat Keadaan Elektron pada ZnO dan ZnO_{1- δ} ($\delta = 12.5\%$) Wurtzite dengan Teknik *Ab-Initio*

Yudhi Kurniawan^{a)}, Sendi Nugraha Pratama, Shibghatullah Muhammady dan Yudi Darma^{b)}

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

^{a)}yudhi_kurniawan@s.itb.ac.id
^{b)}yudi@fi.itb.ac.id (corresponding author)

Abstrak

Pada studi ini, kami mempelajari struktur pita energi dan rapat keadaan elektron sistem ZnO dan ZnO_{1- δ} ($\delta = 12.5\%$) wurtzite yang dihitung dengan metode *generalized gradient approximation (GGA) + U* ($U =$ energi Hubbard) berbasis *density-functional theory (DFT)*. Perhitungan struktur pita energi menghasilkan celah pita energi E_g pada sistem ZnO dan ZnO_{1- δ} masing-masingnya sebesar 1.10 eV bertipe langsung ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) dan 1.78 eV bertipe tak langsung ($M \rightarrow K$). Sementara itu, perhitungan rapat keadaan elektron terpolarisasi spin pada kedua sistem tersebut menghasilkan bentuk simetri yang menunjukkan sifat nonmagnetik. Rapat keadaan elektron kedua sistem tersebut juga menunjukkan dua pita valensi terdekat dengan tingkat Fermi yang berasal dari hibridisasi keadaan Zn 3d dan O 2p. Dengan adanya vakansi oksigen, kedua pita valensi tersebut bergeser menuju tingkat energi yang lebih rendah dan sebuah puncak tambahan, yang berasal dari hibridisasi Zn 4s dan O 2p, muncul di daerah E_g . Di sisi lain, pita konduksi kedua sistem tersebut berasal dari hibridisasi keadaan Zn 4s dan O 2p. Studi ini menunjukkan peran penting vakansi oksigen terhadap modifikasi sifat elektronik ZnO dan dapat digunakan sebagai panduan untuk eksperimen.

Kata-kata kunci: Celah pita energi, *Density functional theory*, *Generalized gradient approximation*, Koreksi Hubbard, Rapat keadaan elektron

PENDAHULUAN

ZnO merupakan material semikonduktor dengan memiliki celah pita energi (E_g) bertipe langsung yang lebar ($E_g \sim 3.3$ eV pada 300K) [1]. Material ini memiliki struktur kristal *wurtzite* (B4), *zincblende* (B3) dan *rocksalt* (B1) dengan wurtzite sebagai fase yang paling stabil pada kondisi lingkungan [1]. Sifat-sifat dari ZnO telah dipelajari sejak lama seperti sifat listrik [1-3], sifat optik [2,4]. dengan sifat-sifat tersebut ZnO dapat dimanfaatkan pada aplikasi device opto-elektronik seperti LED (light emitting diode) [5]. Studi tentang struktur dan sifat elektronik dari ZnO telah banyak dilakukan baik dengan menggunakan eksperimen [1-4] maupun secara teori [6-9].

Kajian sifat elektronik dari ZnO secara telah banyak dipublikasikan [6-9], salah satu metode yang banyak digunakan adalah metode *density functional theory (DFT)* yang dicetuskan oleh Hohenberg, Kohn, dan Sham [10-11]. Metode numerik ini berlandaskan pada rapat elektron yang menggantikan fungsi gelombang elektron. Pada kajian terdahulu dengan metode LDA-PP dilaporkan bahwa E_g dari ZnO sebesar 0.23 eV [1], LDA-SIC-PP sebesar 3.77 eV [1]. Pada perhitungan lain dengan menggunakan *generalized gradient approximation (GGA) + Energi Hubbard U* dilaporkan bahwa E_g ZnO sebesar 1.12 eV untuk struktur *wurtzite*, 1.00 eV untuk

struktur *zinblende* dan 1.11 eV untuk struktur *rocksalt* [7]. Untuk ZnO dengan vakansi oksigen (V_O) telah dilaporkan dengan E_g sebesar 0.81 eV dengan metode LDA dan 1.5 eV dengan metode LDA+U [8].

Pada penelitian ini kami mengkaji struktur pita energi dan rapat keadaan elektron sistem ZnO dan ZnO dengan V_O ($ZnO_{1-\delta}$, $\delta = 12.5\%$) *wurtzite* yang dihitung dengan metode GGA + U berbasis DFT. Tujuan dari penelitian ini adalah membandingkan struktur pita energi dari ZnO dengan $ZnO_{1-\delta}$ ($\delta = 12,5\%$) Penelitian ini juga bertujuan untuk mengetahui peran V_O terhadap modifikasi sifat elektronik yang muncul pada $ZnO_{1-\delta}$ dan dapat digunakan sebagai panduan eksperimen.

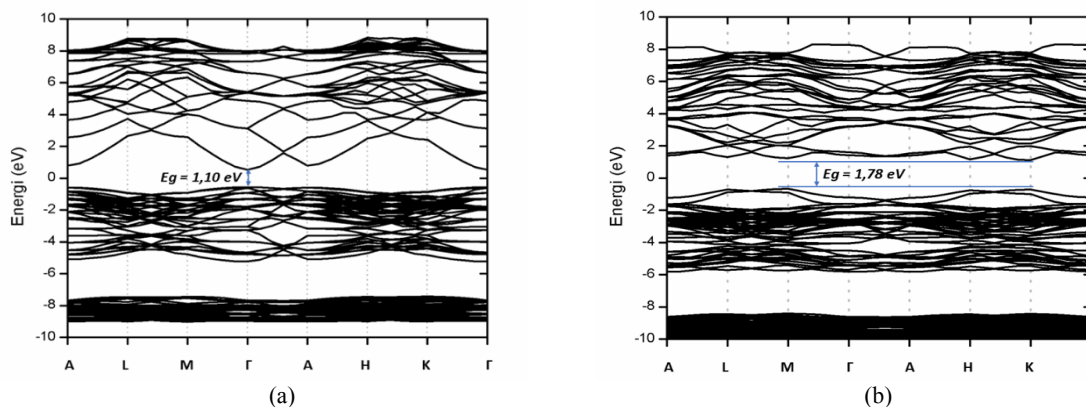
METODE KOMPUTASI

Penelitian ini menggunakan metode berbasis pada DFT dalam kerangka GGA + U dengan menggunakan pseudopotensial *ultrasoft* dan tipe fungsi tukar korelasinya adalah Perdew-Burke-Emzerhof (PBE). Perangkat lunak yang digunakan adalah Quantum Espresso (QS) 5.02 [12]. Komputasi dilakukan untuk menyelesaikan persamaan Schrödinger berelektron banyak. Fungsi potensial pada persamaan Schrödinger yang digunakan adalah kombinasi dari potensial inti, potensial Hartree dan potensial tukar-korelasi. Dari penyelesaian persamaan Schrodinger akan didapatkan suatu fungsi rapat elektron yang kemudian diolah kembali untuk mendapatkan fungsi energi. Parameter yang dimasukkan pada perangkat lunak QS adalah parameter kisi, posisi atom dalam sel satuan, energi *cut-off*, k-point mesh, jenis kisi Bravais dan koreksi Hubbard U . Dalam perhitungan digunakan ZnO supercell $2 \times 2 \times 2$, dengan energi cut-off yang digunakan adalah 40 Ry. *K-point mesh* yang digunakan adalah $4 \times 4 \times 3$. Parameter kisi yang digunakan adalah $2a = 6.584 \text{ \AA}$ dan $2c = 10.556 \text{ \AA}$. Energi Hubbard yang digunakan sebesar 7.5 eV untuk orbital Zn 3d [7].

HASIL DAN PEMBAHASAN

Perhitungan struktur pita energi dan rapat keadaan elektron dari ZnO dan ZnO V_O telah dihitung dengan menggunakan metode generalized gradient approximation (GGA) dengan energi Hubbard U .

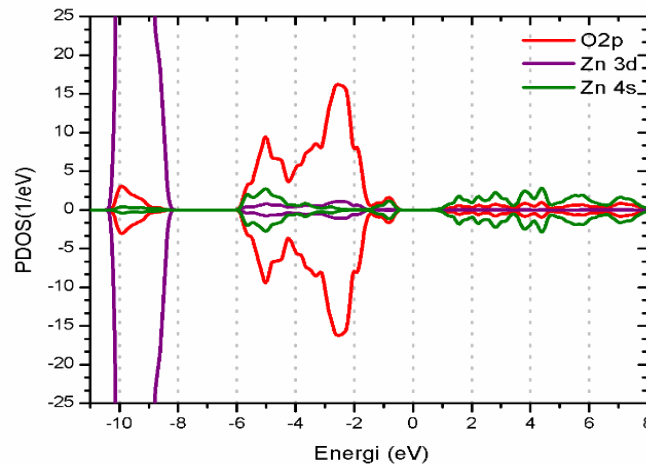
Hasil perhitungan struktur pita energi dari ZnO dan $ZnO_{1-\delta}$ ditunjukkan pada Gambar 1. Dapat dilihat bahwa ZnO dan $ZnO_{1-\delta}$ bersifat semikonduktor. Gambar 1(a) menunjukkan bahwa E_g dari ZnO sebesar 1.10 eV yang bertipe langsung ($\Gamma \rightarrow \Gamma$). Di sisi lain, Gambar 1(b) menunjukkan bahwa E_g dari $ZnO_{1-\delta}$ sebesar 1.78 eV yang bertipe tak langsung (M \rightarrow K). Hasil tersebut menunjukkan bahwa E_g dari $ZnO_{1-\delta}$ lebih besar daripada ZnO, yang sesuai dengan hasil eksperimen. Ozgur dkk (2005) melaporkan bahwa E_g dari ZnO sebesar 3.4 eV [1] dan Janotti dkk (2005) melaporkan bahwa E_g dari $ZnO_{1-\delta}$ sebesar 3.43 eV [8]. Selain itu, hasil tersebut menunjukkan bahwa V_O menyebabkan perubahan yang signifikan terhadap tipe E_g dari langsung menjadi tak langsung. Selain itu, pita valensi ZnO akibat V_O juga bergeser menjauh relatif terhadap tingkat Fermi (E_F) untuk pita valensi di sekitar $-7,5$ hingga $-9,0$ eV dan menyebabkan pelebaran pita valensi terdekat dengan E_F . Sebaliknya, pita konduksi mengalami penyempitan akibat V_O .



Gambar 1. Celah pita energi pada (a) ZnO murni dan (b) ZnO dengan vakansi oksigen.

Hasil perhitungan rapat keadaan terpolarisasi spin dari $ZnO_{1-\delta}$ ditunjukkan pada Gambar 2. Secara umum, $ZnO_{1-\delta}$ menghasilkan bentuk simetri yang menunjukkan sifat nonmagnetik. Rapat keadaan elektron pada $ZnO_{1-\delta}$ menunjukkan pita valensi terdekat dengan E_F terbentuk dari hibridisasi keadaan orbital O 2p, Zn 4s dan Zn 3d sedangkan pita valensi berikutnya terbentuk dari hibridisasi orbital Zn 3d, O 2p dan Zn 4s. Untuk pita

konduksi terbentuk dari hibridisasi orbital Zn 4s dan O 2p. Akibat V_O , muncul beberapa keadaan baru di sekitar $-1,0$ eV yang berasal dari hibridisasi keadaan O 2p dan Zn 4s.



Gambar 2. Rapat keadaan terproyeksi dari ZnO dengan vakansi oksigen.

Pada ZnO murni, di mana rapat keadaan terkait telah kami diskusikan sebelumnya [7], Zn dan O membentuk ikatan ion membentuk Zn^{2+} ($3d^{10}4s^0$) dan O^{2-} ($2s^22p^6$). Munculnya keadaan baru ini dapat diakibatkan karena adanya empat elektron bebas dari ion Zn akibat hilangnya dua ion O. Dibandingkan dengan penelitian kami sebelumnya [7] dan berdasarkan Gambar 1, pita valensi dekat E_F mengalami pelebaran pada keadaan O 2p dan pita valensi berikutnya menunjukkan penurunan tingkat energi pita Zn 3d yang diikuti dengan keadaan lainnya.

KESIMPULAN

Perhitungan dengan menggunakan GGA + U telah dilakukan pada ZnO dan $ZnO_{1-\delta}$. Secara umum, ZnO dan $ZnO_{1-\delta}$ bersifat semikonduktor dengan nilai E_g pada ZnO sebesar 1.10 eV bertipe langsung dan pada $ZnO_{1-\delta}$ sebesar 1.78 eV dan bertipe tak langsung. Hasil yang didapatkan sesuai dengan eksperimen bahwa $ZnO_{1-\delta}$ memiliki E_g yang lebih lebar dari ZnO. Selain itu, rapat keadaan elektron dari ZnO dengan V_O menunjukkan bahwa keadaan elektron terpolarisasi spin berbentuk simetris sehingga menunjukkan sifat nonmagnetik. Pita valensi pertama didominasi oleh hibridisasi O 2p, Zn 4s dan Zn 3d sedangkan pita valensi berikutnya terbentuk dari hibridisasi orbital Zn 3d, O 2p dan Zn 4s. Pita konduksi didominasi oleh hibridisasi Zn 4s. Di bawah E_F , keadaan baru muncul yang berasal dari keadaan O 2p dan Zn 4s. Penelitian ini menunjukkan peran penting V_O terhadap modifikasi sifat elektronik ZnO sehingga dapat digunakan sebagai panduan untuk eksperimen.

UCAPAN TERIMA KASIH

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

REFERENSI

1. U. Ozgur, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho dan H. Morkoc, *A Comprehensive Review of ZnO Material and Devices*, J. Appl. Phys. **98** (2005) 041301.
2. D.C. Look, D.C. Reynolds, J.R. Sizelove, R.L. Jones, C.W. Litton, G. Cantwell, W.C. Harsch, *Electrical Properties of bulk ZnO*, Solid State Commun. **105** (1998) 399-401.
3. J.H. Lee, K.H. Ko, B.O. Park, *Electrical and Optical Properties of ZnO Transparent Conducting Films by the Sol-Gel Method*, J. Cryst. Growth **247** (2003) 119-125.
4. A. B. Djurišić dan Y.H. Leung, *Optical Properties of ZnO Nanostructures*, Small **2** (2006) 944-961.

5. D.C. Kim, W.S. Han, B.H. Kong, H.K. Cho, C.H. Hong, *Fabrication of the Hybrid ZnO LED Structure Grown on P-Type GaN by Metal Organic Chemical Vapor Deposition*, *Physica B* **401** (2007) 386-390.
6. D. Vogel, P. Kruger dan J. Pollmann, *Ab Initio Electronic-Structure Calculations for II-IV Semiconductor Using Self-Interaction-Corrected Pseudopotentials*, *Phys. Rev. B* **52** (1995) R14316.
7. Y. Darma, F. G. Setiawan, M. A. Majidi, A. Rusydi, *Theoretical Investigation on Electronic Properties of ZnO Crystals Using DFT-Based Calculation Method*, *Adv. Mater. Res.* **1112** (2015) 41-44.
8. A. Janotti dan C.G.V.de Walle, *Oxygen Vacancies in ZnO*, *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 122102.
9. A. F. Kohan, G. Ceder, and D. Morgan, *First-Principles Study of Native Point Defects in ZnO*, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 15019.
10. W. Kohn, L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, *Phys. Rev.* **140** (1965) A1133.
11. W. Kohn, *Nobel Lecture: Electronic Structure of Matter—Wave Functions and Density Functionals*, *Rev. Mod. Phys.* **71** (1999) 1253.
12. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, 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.