

STUDI AWAL STRUKTUR PITA WS_2 MENGGUNAKAN METODE DENSITY FUNCTIONAL THEORY

I Wayan Sudiarta, Ph.D.¹, Siti Alaa', M.Si², Kadek Siska Parameswari³

¹ Fakultas MIPA, Universitas Mataram. E-mail: wayan.sudiarta@unram.ac.id

² Fakultas MIPA, Universitas Mataram. E-mail: siti.alaa@gmail.com

³ Fakultas MIPA, Universitas Mataram. E-mail: siskaparameswari33@gmail.com

ARTIKEL INFO

Kata Kunci :

Struktur Pita, WS_2 ,
Density Functional
Theory, Quantum Espresso

How To Cite :

Kadek Siska Parameswari.
(2022). Studi Awal
Struktur Pita WS_2
Menggunakan Metode
Density Functional Theory
Indonesian Physical
Review.

DOI :

ABSTRAK

Tungsten Disulfida (WS_2) merupakan salah satu material dari Transition Metal Dichalcogenide (TMDC) yang terbentuk dari tungsten dan sulfur. WS_2 dapat berupa padatan (*bulk*) dan juga lapisan. Pada penelitian ini bertujuan untuk mengetahui struktur pita lapisan WS_2 serta mengetahui hasil dari perhitungan struktur pita dan *Density Of State* (DOS). Penelitian ini menggunakan metode komputasi dengan bantuan *software Quantum Espresso* (QE) dan BURAI berbasis *Density Functional Theory* (DFT). Parameter kisi yang digunakan sebesar $a = b = 3,1907 \text{ \AA}$ dan $c = 23,1461 \text{ \AA}$. Sementara itu, pada ukuran supersel $2 \times 2 \times 1$ menggunakan nilai parameter kisi $a = b = 6,38146 \text{ \AA}$ dan $c = 23,1461 \text{ \AA}$, serta parameter kisi $a = b = 9,57219 \text{ \AA}$ dan $c = 23,1461 \text{ \AA}$ pada $3 \times 3 \times 1$ yang diatur pada *software* BURAI. Selain parameter kisi, *database* untuk 3 variasi supersel untuk jenis sistemnya sama yaitu berbentuk hexagonal ($P63/mmc$). Sebelum melakukan perhitungan dibutuhkan tes konvergensi yang merupakan dasar dalam perhitungan dengan metode *Density Functional Theory* (DFT). Pada tahap ini dilakukan beberapa kali pergantian nilai energi *cut-off wave function* (E_{cut}) dan *k-points* untuk memperoleh nilai energi yang konvergen. Perhitungan dilakukan dengan nilai $E_{cut} = 35 R_y$ dan *k-points* 3 3 3. Hasil perhitungan dengan metode DFT memperlihatkan bahwa lapisan WS_2 memiliki celah pita langsung dengan variasi supersel $1 \times 1 \times 1$, $2 \times 2 \times 1$ dan $3 \times 3 \times 1$ berturut - turut 1,752 eV; 1,763 eV; 1,766 eV yang menunjukkan WS_2 bersifat semikonduktor.

Hak cipta© 2017IPR. Semua hak dilindungi.

Pendahuluan

Semikonduktor adalah komponen dasar dari banyak teknologi vital seperti elektronik, komunikasi, dan perangkat optoelektronik. Hal yang menentukan sifat listrik dan optik semikonduktor adalah celah pita energi (E_g) [1]. Beberapa material semikonduktor dua dimensi (2D) yang banyak diteliti yaitu graphene [2], silikon [3], dan logam transisi dikalkogenida (*transition metal dichalcogenides*/ TMDC) [4]. Logam transisi dikalkogenida telah menarik perhatian karena potensi aplikasinya yang praktis dalam perangkat elektronik dan optoelektronik.

Logam transisi dikalkogenida (*transition metal dichalcogenides/* TMDC) adalah logam golongan IV – VII dengan struktur kimia berbentuk MX_2 , dimana M adalah logam transisi atom (tungsten, molybdenum) dan X adalah atom kalkogen (S, Se, Te). Material TMDC meliputi, WS_2 , WSe_2 , MoS_2 , dan $MoSe_2$ [5]. Material TMDC ini memiliki karakter fisik yang unik seperti celah pita yang bisa berubah, yaitu celah pita langsung dan tidak langsung [6]. Variasi pada struktur celah pita ini menunjukkan bahwa TMDC dapat digunakan dalam pengembangan material baru.

WS_2 (Tungsten disulfida) merupakan salah satu material TMDC yang menarik perhatian para peneliti dengan sifat listrik dan optoelektroniknya yaitu memiliki mobilitas pembawa muatan yang tinggi dan emisi cahaya yang dapat terpolarisasi. Dengan karakteristik listrik dan optoelektroniknya yang baik, maka WS_2 merupakan salah satu material yang paling menjanjikan dalam aplikasi optoelektronik. Aplikasi perangkat optoelektronik pada WS_2 diantaranya adalah *photodetector*, perangkat pemancar cahaya (LED), dan laser. Dikarenakan pada WS_2 memiliki sifat optoelektronik yang baik maka deteksi foto pada *photodetector* pun sangat sensitif [7].

Ada 3 metode yang digunakan dalam komputasi, yaitu metode *ab-initio*, semiempiris dan *Density Functional Theory* (DFT). Namun, masing – masing metode tersebut memiliki kelebihan dan kelemahan. Untuk mendapatkan hasil perhitungan komputasi dengan akurasi yang tinggi, maka umumnya pendekatan yang digunakan adalah *ab-initio*. Namun, perhitungan *ab-initio* membutuhkan sumber daya komputer (memori dan ruang disk yang cukup besar). Sedangkan perhitungan semiempiris lebih cepat dibandingkan *ab-initio*, namun kecepatan ini seringkali memperoleh nilai dengan akurasi yang kurang [8]. Ide utama DFT muncul dari teori Hohenberg-Kohn dimana kerapatan elektron dalam keadaan dasar secara prinsip dapat digunakan untuk menghitung fungsi gelombang dalam keadaan dasar. DFT tampaknya menjadi metode pilihan untuk perhitungan pada penelitian ini karena dapat menyederhanakan perhitungan kuantum dalam kasus banyak partikel. DFT bekerja dengan kerapatan elektron yang dapat diukur dan dengan mudah dipahami daripada fungsi gelombang.

Dalam penelitian ini, dilakukan perhitungan celah pita energi WS_2 dengan metode DFT menggunakan *software* Quantum Espresso untuk perhitungan konvergensi parameter *input* yang digunakan serta dibantu juga dengan *software* BURAI untuk melihat struktur celah pita energi dan DOS. Celah energi (E_g) adalah salah satu parameter yang penting untuk mengetahui konduktivitas dari suatu material, termasuk konduktor, semikonduktor atau isolator.

Landasan Teori

DFT merupakan salah satu pendekatan yang populer untuk perhitungan struktur elektron banyak partikel secara mekanika kuantum untuk sistem molekul. Dengan teori mekanika kuantum dapat menggambarkan keadaan dasar suatu sistem dengan banyak partikel [9]. Metode ini memiliki keuntungan dari metode sebelumnya seperti *ab initio* dan semi empiris karena bisa menghitung suatu senyawa kompleks dengan lebih sederhana dan cepat dengan hasil yang tidak jauh berbeda dari data eksperimen. Metode ini dapat digunakan untuk menghitung energi ikat molekul pada kimia dan struktur pita padatan dalam fisika. DFT dapat menyelesaikan persamaan *Schrödinger* secara sederhana karena didasarkan pada kerapatan elektron. Untuk sistem logam transisi, umumnya metode DFT mengarah pada struktur dan vibrasi energi yang lebih akurat [10].

1. Persamaan *Schrödinger* Banyak Partikel

Persamaan Schrödinger secara matematis merupakan suatu bentuk persamaan gelombang yang dideskripsikan dengan suatu fungsi gelombang.

$$\left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \right] \Psi = E_{tot} \Psi \quad (1)$$

Pada suku sebelah kiri, suku pertama dan kedua menyatakan energi kinetik dari elektron (N) dan inti (M). Suku ketiga menyatakan energi potensial antar elektron dengan elektron. Suku keempat menyatakan energi potensial antara inti dengan inti. Suku kelima menyatakan energi potensial inti dengan elektron, dimana $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ merupakan konstanta Coulomb, \hbar adalah konstanta dirac ($1,05457163 \times 10^{-34}$ Js), r adalah jarak elektron, Z adalah nomor atom, R adalah jarak inti, m_e adalah massa elektron ($9,10938291 \times 10^{-31}$ kg), M_I adalah massa dari inti ($1,67262164 \times 10^{-27}$ kg), e adalah muatan elektron ($1,60217649 \times 10^{-19}$ C), ϵ_0 adalah permitivitas ruang hampa ($8,85418782 \times 10^{-12}$ F/m), dan E_{total} mewakili energi total sistem keadaan kuantum [11].

2. Pendekatan *Born-Oppenheimer*

Interaksi yang terjadi pada elektron dan inti merupakan interaksi coulomb yang sama dan memiliki besar yang sama. Akibatnya perubahan momentum yang muncul akibat interaksi coulomb tersebut (baik untuk elektron dan 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. Dalam menyelesaikan persamaan *Schrödinger*, dapat diasumsikan inti bergerak stasioner. Maka persamaan dikerjakan dengan menyelesaikan konfigurasi keadaan dasar dari elektron terlebih dahulu, 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, komponen dari energi kinetik inti atom dapat diabaikan serta energi potensial antar inti atom dapat dianggap konstan dan dipisahkan dari persamaan (3.4), sehingga komponen *Hamiltonian* hanya bagian kinetik elektron dan potensial interaksi elektron dengan elektron [12]. Maka, potensial coulomb yang muncul dari inti dapat diperlakukan sebagai potensial eksternal statis yang dinyatakan dalam :

$$E_{tot} \Psi = \left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \right] \Psi \quad (2)$$

3. Teori *Hohenberg - Kohn*

Ide besar dari 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 $n(\vec{r})$. Hal ini muncul dari ide bahwa untuk suatu nilai $n(\vec{r})$ tertentu, maka akan merepresentasikan fungsi gelombang tertentu pula. Teorema pertama menyatakan bahwa "the ground-state energy from Schrödinger's equation is a unique functional of the electron density". Secara jelasnya, teorema ini menyatakan bahwa terdapat hubungan antara fungsi gelombang *ground state* dan densitas elektron *ground state*. Dari densitas elektron pada keadaan dasar inilah yang dapat menentukan semua sifat, termasuk energi dan fungsi gelombang keadaan dasar [13].

4. Teori *Kohn - Sham*

Persamaan Kohn - Sham pada dasarnya adalah persamaan numerik yang dikerjakan secara berulang sehingga dapat ditemukan suatu nilai tertentu dari perulangan tersebut. Dalam kerangka DFT Kohn - Sham, masalah interaksi elektron banyak partikel, potensial statis eksternal direduksi menjadi sebuah masalah yang mudah dikerjakan dengan mengganti

elektron yang tidak berinteraksi menjadi sebuah potensial efektif. Potensial efektif meliputi potensial eksternal dan pengaruh interaksi “Coulomb” antar elektron. Persamaan Kohn – Sham merepresentasikan interaksi sistem banyak elektron ke sistem yang *noninteracting* (tidak berinteraksi) dengan elektron lainnya (Payne, 1992).

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.6)$$

Pada suku sebelah kiri, suku pertama menyatakan energi kinetik dari elektron, suku kedua menyatakan potensial interaksi inti terhadap elektron dan V_H menyatakan potensial Hartree (atau Coulomb) mewakili interaksi Coulomb antar elektron. V_{XC} menyatakan potensial *exchange correlation*, yang mencakup koreksi interaksi antar elektron yang tidak termuat dalam ketiga suku pertama [14].

Metodologi Penelitian

Alat dan Bahan Penelitian

Pada penelitian ini, *hardware* yang digunakan adalah PC atau laptop untuk menjalankan program (*running program*). *Software* BURAI yang merupakan program versi GUI (*Graphical User Interface*) digunakan untuk membuat permodelan struktur awal dan untuk melihat struktur celah pita energi, serta Quantum Espresso sebagai program utama digunakan untuk melakukan perhitungan celah pita energi, Notepad++ untuk mengedit inputan dan membaca outputnya, CMD untuk *running* inputan tersebut, Microsoft Excel untuk mengolah data yang telah didapatkan dan Global Mapper berfungsi untuk menganalisis struktur celah pita energi.

Dalam penelitian ini dilakukan beberapa tahapan dimulai dari visualisasi WS_2 dengan BURAI, uji konvergensi energi *cut-off wave function* (E_{cut}) dan *k-points* serta dilanjutkan ke perhitungan struktur pita dan *density of states* (DOS).

Visualisasi WS_2

Sebelum melakukan perhitungan, hal pertama yang dilakukan yaitu dengan menentukan struktur molekul WS_2 dengan bantuan *software* BURAI. Ada beberapa parameter yang dibutuhkan dalam inputan untuk visualisasi, diantaranya parameter kisi (a , b dan c), dan sistem kristal yang akan dimasukkan pada *input-an software* BURAI. Nilai dari beberapa parameter tersebut (*database*) diperoleh melalui website *materials project* (<https://materialsproject.org/>) [15].

Pada penelitian kali ini untuk supersel $1 \times 1 \times 1$ menggunakan *database* seperti pada lampiran 5. Parameter kisi yang digunakan sebesar $a = b = 3,1907 \text{ \AA}$ dan $c = 23,1461 \text{ \AA}$. Sementara itu, pada ukuran supersel $2 \times 2 \times 1$ menggunakan nilai parameter kisi $a = b = 6,38146 \text{ \AA}$ dan $c = 23,1461 \text{ \AA}$, serta parameter kisi $a = b = 9,57219 \text{ \AA}$ dan $c = 23,1461 \text{ \AA}$ pada $3 \times 3 \times 1$ yang diatur pada *software* BURAI. Selain parameter kisi, *database* untuk 3 variasi superselnya untuk jenis sistemnya sama yaitu berbentuk hexagonal ($P63/mmc$).

Uji Konvergensi

Uji konvergensi adalah bagian dari perhitungan struktur pita dan DOS. Pada tahap ini dilakukan beberapa kali pergantian nilai energi *cut-off wave function* (E_{cut}) dan *k-points* untuk memperoleh nilai energi yang konvergen. Uji konvergensi ini dilakukan dengan cara *self-consistent field* (SCF) yang berfungsi untuk menghitung energi keadaan dasar dengan proses pencarian fungsi gelombang dan dicek energinya. Saat nilainya semakin rendah dan tidak terjadi perubahan, maka perhitungan telah mencapai *self consistent* atau konvergen. Hasil *output*-nya berupa nilai energi total dari E_{cut} dan *k-points* yang nantinya digunakan sebagai inputan untuk melihat struktur celah energi (E_g).

a) Uji Konvergensi Energi *Cut-off wave function* (E_{cut})

Nilai E_{cut} yang akan digunakan pada perhitungan struktur celah energi diambil dari nilai yang telah konvergen. Nilai E_{cut} dimasukkan dalam Notepad++ dengan software QE untuk menjadi *input* agar memperoleh nilai yang konvergen dan *dirunning* menggunakan program CMD dengan script `pw.exe <nama.in> nama.out`. Untuk mendapatkan nilai E_{cut} yang konvergen, diperoleh dari memvariasikan nilai E_{cut} tersebut dengan rentang 5 Ry dimulai dari 5 Ry, 10 Ry, 15 Ry, 20 Ry, 25 Ry, 30 Ry, 35 Ry, dan 40 Ry. Hasil yang diambil berupa energi total dari setiap *output* E_{cut} , kemudian diplot hubungan antara E_{cut} dengan energi total menggunakan *software* Microsoft Excel.

b) Uji Konvergensi *k-point*

Nilai *k-point* bisa diperoleh ketika telah mendapatkan nilai E_{cut} yang konvergen. *k-point* penting untuk menentukan keadaan dasar sebuah permukaan, dengan demikian memilih nilai *k-point* yang tepat akan memberikan hasil yang tepat pula untuk mencari keadaan dasar sebuah permukaan. Sama seperti sebelumnya, variasi dari *k-points* dimasukkan dalam Notepad++ yang dijalankan dengan *software* QE serta *dirunning* menggunakan program CMD dengan script `pw.exe <nama.in> nama.out`. Nilai dari *k-points* divariasikan mulai dari 1 1 1, 2 2 2, 3 3 3, 4 4 4, 5 5 5, dan 6 6 6. Hasil yang diambil berupa energi total dari setiap *output* *k-points*, kemudian diplot hubungan antara *k-points* dengan energi total menggunakan *software* Microsoft Excel.

Perhitungan Struktur Pita

Dalam perhitungan struktur pita, *input* yang digunakan yaitu semua parameter yang telah konvergen dengan bantuan *software* BURAI. Seperti halnya pada perhitungan SCF, dijalanannya dengan perintah *Run* dan *Job Type* kemudian pilih *Band* pada *software*. Hasil akhir yang diperoleh berupa gambar struktur celah pita energi dari lapisan WS_2 .

Perhitungan Density of States (DOS)

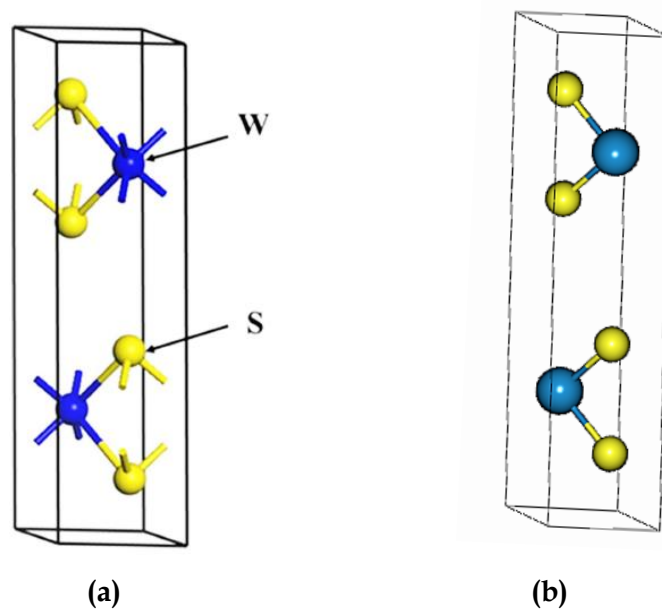
DOS merupakan perhitungan terakhir dalam memperoleh struktur pita lapisan WS_2 . Perhitungan ini masih menggunakan *software* BURAI dengan memilih perintah *Run* dan *Job Type*, kemudian pilih DOS. Sebelum melakukan perhitungan, pada tampilan *running* DOS masukkan parameter *k-points* yang telah konvergen pada perhitungan SCF. Hasil akhir yang diperoleh berupa struktur pita dari lapisan WS_2 .

Hasil dan Pembahasan

Telah dilakukan penelitian untuk perhitungan celah energi dan melihat struktur pita dari WS_2 dengan variasi supersel $1 \times 1 \times 1$, $2 \times 2 \times 1$ dan $3 \times 3 \times 1$. Pada penelitian ini menggunakan *density functional theory* (DFT) sebagai metode yang digunakan untuk menghitung struktur elektronik WS_2 yang dikaji.

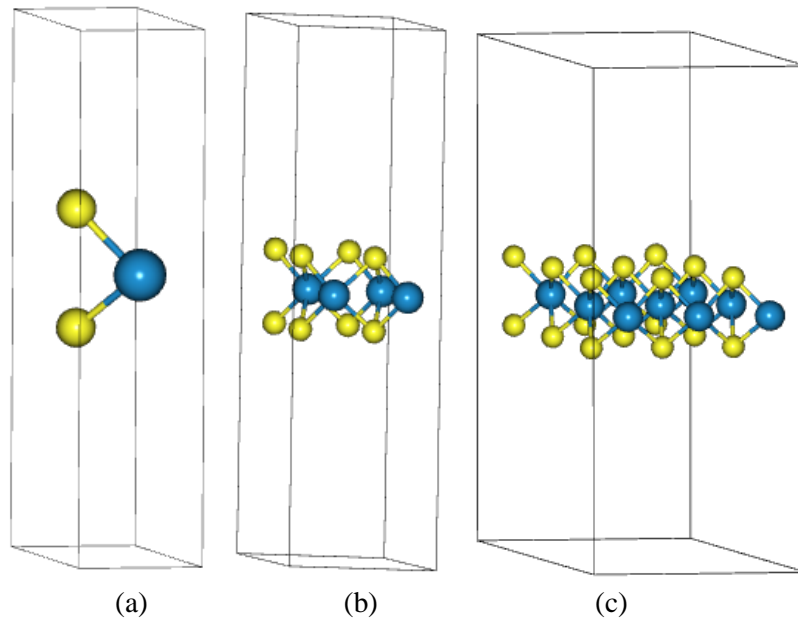
Struktur WS_2

Sebelum menentukan struktur WS_2 terlebih dahulu memilih struktur padatan WS_2 dari *Materials Project* dan mengacu pada penelitian yang pernah dilakukan sebelumnya. Kristal WS_2 dibangun dari website *Materials Project*. Pada gambar 1 parameter *input* yang penting meliputi jenis sistem, parameter kisi (a , b , dan c), dan *space group* (SG). Salah satu konsep mendasar dalam perhitungan *plane-wave* DFT adalah struktur kristal. Pada penelitian ini menggunakan struktur kristal WS_2 berbentuk heksagonal dengan atom sulfur (S) yang berwarna kuning dan atom tungsten (W) dengan berwarna biru.



Gambar 1 Struktur kristal WS_2 (a) Penelitian sebelumnya [5] (b) Hasil visualisasi dari *materials project*

Gambar 1 menunjukkan sel satuan konvensional dari padatan WS_2 yang memiliki sistem kristal simetri hexagonal. Pada perhitungan ini berfokus pada *monolayer* dengan variasi supersel dapat dilihat pada gambar 2. Supersel berkaitan dengan jumlah atom yang digunakan. Variasi supersel dari lapisan WS_2 dengan total 3 atom untuk supersel $1 \times 1 \times 1$, 12 atom untuk supersel $2 \times 2 \times 1$ (W_4S_8) dan 27 atom untuk supersel $3 \times 3 \times 1$ (W_9S_{18}). Selain parameter kisi, *database* untuk 3 variasi superselnya untuk jenis sistemnya sama yaitu berbentuk hexagonal ($P63/mmc$).



Gambar 2 WS_2 variasi supersel (a) $1 \times 1 \times 1$ (b) $2 \times 2 \times 1$ (c) $3 \times 3 \times 1$

Uji Konvergensi Lapisan WS_2

Tes konvergensi yang digunakan dalam penelitian ini meliputi 2 variabel, yakni E_{cut} dan k -points. Tes konvergensi merupakan bentuk pemilihan variabel input dengan metode *self-consistent field* (SCF). Pada tahap ini, perhitungan dilakukan dengan Quantum Espresso untuk mencari nilai E_{cut} dan k -points yang konvergen untuk dijadikan input pada perhitungan struktur celah pita dan DOS. Nilai yang akan diambil pada masing – masing bagian tes konvergensi tersebut adalah nilai yang sudah tidak mengalami perubahan yang terlalu besar sehingga dapat dikatakan nilai tersebut telah mencapai konvergen. Untuk mendapatkan nilai E_{cut} yang konvergen, dilakukan variasi input nilai E_{cut} dan *output*-nya berupa energi total minimum.

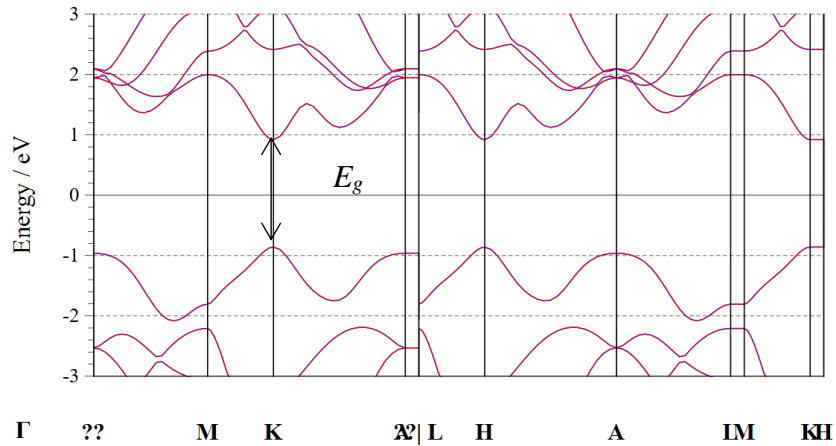
Dari hasil data yang didapatkan, nilai konvergensi pada E_{cut} 35 Ry dengan variasi supersel berturut – turut dengan total energi -199,777 Ry; -801,516 Ry; -1803,361 Ry untuk variasi supersel $1 \times 1 \times 1$, $2 \times 2 \times 1$ dan $3 \times 3 \times 1$. E_{cut} adalah energi kinetik maksimum yang digunakan untuk membatasi bidang pada sistem tak terbatas. Semakin banyak iterasi yang dibutuhkan, semakin akurat data yang dihasilkan akan tetapi juga membutuhkan waktu yang semakin lama untuk menyelesaikan perhitungan tersebut. Oleh karena itu, pada nilai E_{cut} 35 Ry telah konvergen karena hanya sedikit perubahan energi total yang terjadi.

Tes konvergensi juga dilakukan dengan memasukkan nilai k -points pada perhitungan selanjutnya untuk mencari energi yang konvergen. K -points adalah banyaknya titik yang digunakan dalam *Brillouin Zone* yang akan membentuk pita energi dalam sistem kristal tersebut. Pada penelitian ini k -points telah konvergen pada $3 \times 3 \times 3$ dengan energi total minimum berturut – turut yaitu -200,373 Ry; -801,500 Ry; -1803,377 Ry pada variasi supersel $1 \times 1 \times 1$, $2 \times 2 \times 1$ dan $3 \times 3 \times 1$.

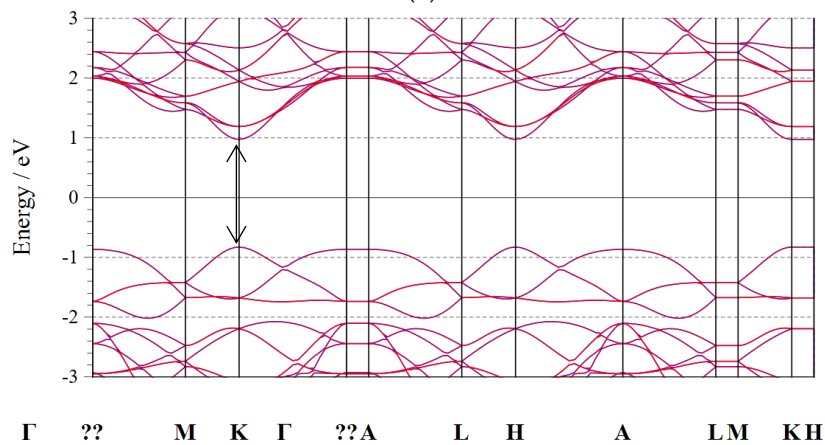
Analisis Struktur Pita WS_2

Pada perhitungan struktur pita, dilakukan dengan *software* BURAI menggunakan *input* nilai dari tes konvergensi yang telah dilakukan. Untuk menganalisis perubahan struktural pada struktur elektronik, dilihat dari struktur pita energinya. Celah energi (E_g) diukur dengan menghitung perbedaan antara pita valensi maksimum dan pita konduksi minimum. Pada struktur pita terdapat garis putus – putus horizontal pada 0 eV yang mewakili energi Fermi (E_f). Keadaan energi dibawah energi Fermi merupakan keadaan energi elektron pada pita valensi (*occupied state*) sedangkan keadaan energi diatasnya merupakan keadaan energi elektron pada pita konduksi (*unoccupied state*).

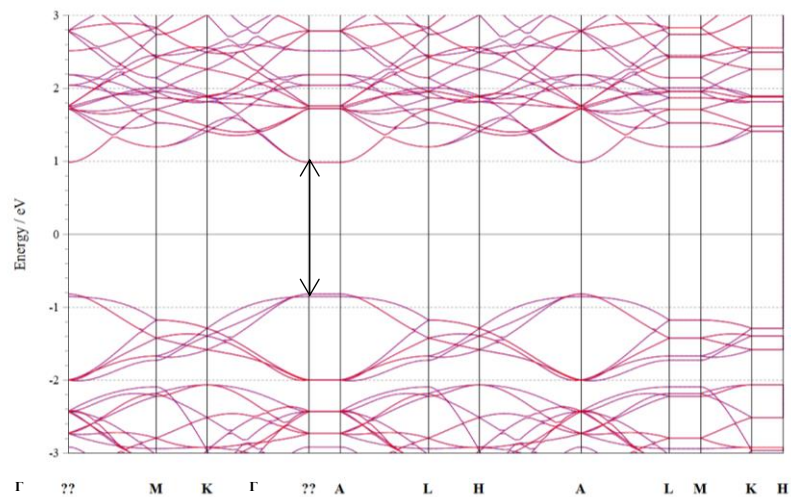
Hasil perhitungan ini berupa struktur pita seperti pada gambar 3. Ada dua sifat celah pita berdasarkan titik – titik simetri yaitu celah pita langsung dan tidak langsung. Celah pita langsung terbentuk ketika pita valensi maksimum dan pita konduksi minimum berada pada satu titik simetri (umumnya disebut k -points) dan untuk celah pita tidak langsung terbentuk ketika pita valensi maksimum dan pita konduksi minimum berada pada k -points yang berbeda.



(a)



(b)



(c)

Gambar 3 Struktur pita WS_2 variasi supersel (a) $1 \times 1 \times 1$ (b) $2 \times 2 \times 1$ (c) $3 \times 3 \times 1$

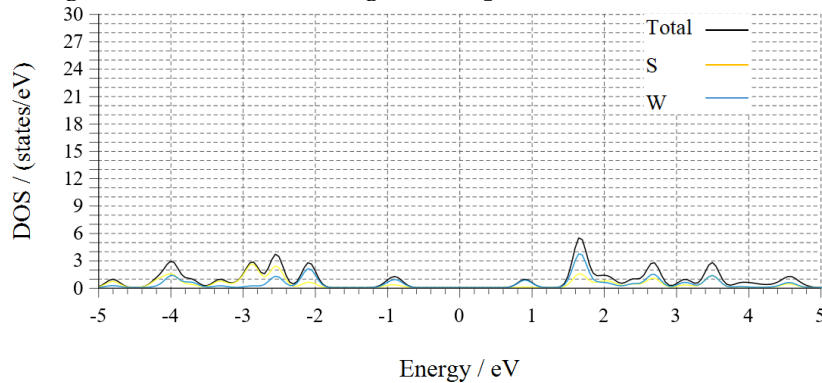
Gambar 3 merupakan kurva struktur pita WS_2 yang menunjukkan tingkat energi yang dapat ditempati elektron dalam WS_2 . Gambar tersebut juga memperlihatkan bahwa jenis energi gap yang didapat adalah celah pita langsung (*direct*), karena baik nilai maksimum dari pita valensi dan nilai minimum dari pita konduksi terletak pada k -point yang sama yaitu titik K sesuai

dengan penelitian yang telah dilakukan sebelumnya baik secara eksperimen maupun komputasi [16] [1] [4]. Namun, ketika pada variasi supersel $3 \times 3 \times 1$ nilai maksimum dari pita valensi dan nilai minimum pita konduksi terletak pada titik Γ . Selisih antara ujung pita valensi (bawah) dan ujung pita konduksi (atas) merupakan lebar celah energi dan nilai diperoleh berturut – turut sebesar 1,752 eV, 1,763 eV dan 1,766.

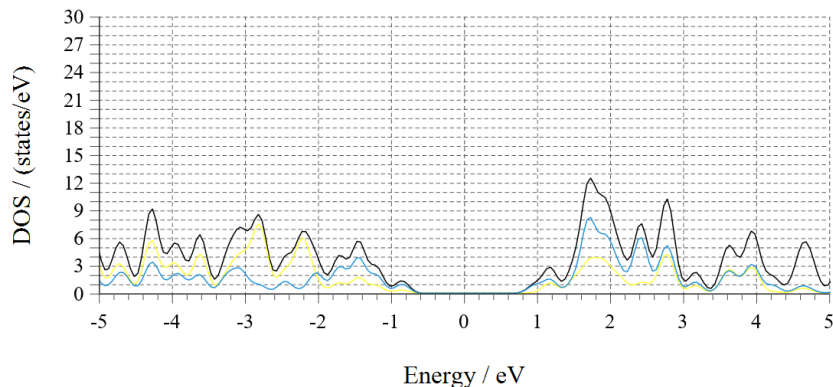
Struktur celah pita telah digambarkan disepanjang titik simetri $\Gamma - M - K - \Gamma - A - L - H - A | L - M | K - H$ pada daerah *Brillouin* sesuai dengan titik simetri pada kristal hexagonal [17]. Pita valensi maksimum dan pita konduksi minimum terletak pada titik K dari daerah *Brillouin*. Pada titik ini sebagian besar didistribusikan oleh orbital d logam transisi [16]. Orbital W-d dan S-p pada pita konduksi dan valensi lebih dominan dibandingkan dengan orbital lainnya. Kontribusi W-d pada pita konduksi lebih besar dari pita valensi, sedangkan kontribusi S-p pada pita valensi lebih dominan dibandingkan pita konduksi. Disisi lain, kontribusi S-s, W-5p dan orbital lainnya diabaikan [18].

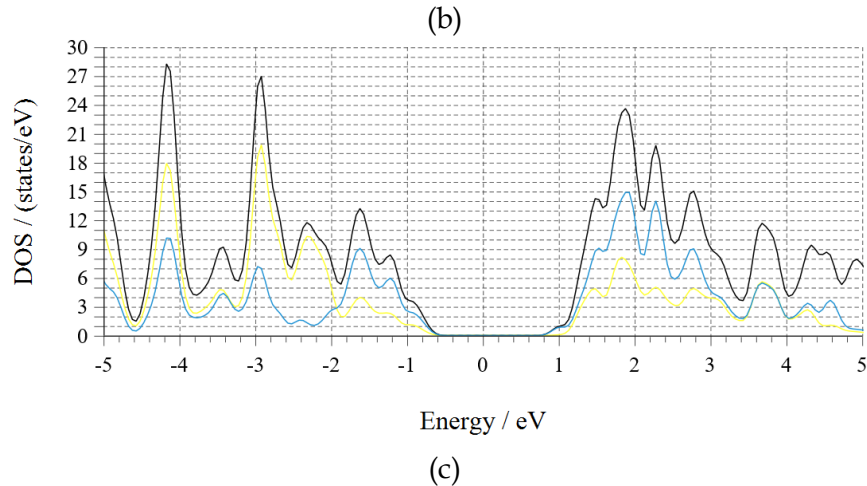
Analisis Density of State (DOS) WS_2

Jumlah seluruh keadaan elektron pada setiap level energi dinyatakan dalam bentuk densitas keadaan (DOS) seperti pada gambar 4. Hasil perhitungan DOS WS_2 dilakukan dengan menggunakan *software* BURAI. Nilai energi dari densitas keadaan mengacu pada energi Fermi sebagai titik acuan (titik nol). Secara keseluruhan, jumlah atom S (sulfur) mendominasi pada pita valensi. Sedangkan pada pita konduksi didominasi oleh atom W (tungsten) seperti yang terlihat pada gambar 4. Kontribusi dari orbital W-d dan S-p terhadap pita konduksi dan pita valensi lebih dominan dibandingkan orbital lainnya, sehingga kontribusi S-s, W-p dan orbital lainnya diabaikan sebagai pendekatan untuk mengurangi perhitungan dalam model analitik. Pengabaian ini tidak signifikan mempengaruhi keakuratan hasil yang dihitung, terutama ketika menganalisis pita elektronik didekat level energi Fermi.



(a)





Gambar 4 Struktur pita dari *Density of states* (DOS) WS_2 dengan variasi supersel (a) $1 \times 1 \times 1$ (b) $2 \times 2 \times 1$ (c) $3 \times 3 \times 1$

Pada gambar 4, DOS dapat dibagi menjadi 2 bagian terpisah. Bagian sebelah kiri menunjukkan daerah untuk pita valensi dan sebelah kanan menunjukkan daerah untuk pita konduksi. Wilayah yang memisahkan antara pita valensi dan pita konduksi disebut dengan celah pita energi. Suatu material dikatakan semikonduktor dilihat dari celah pita energinya. Pada perhitungan struktur celah pita dan DOS terjadi perbedaan nilai. Hal ini dikarenakan pada struktur pita fokus pada posisi *k-points* yang menjelaskan suatu material termasuk dalam celah pita langsung atau tidak langsung, sehingga *k-points* harus dilakukan tes konvergensi agar memperoleh nilai yang konvergen. Sedangkan pada DOS, dapat menggunakan *k-points* yang lebih besar pada perhitungannya karena pada DOS hanya menjelaskan mengenai celah pita secara umum saja.

Menurut teori, perhitungan awal teoritis struktur pita menggunakan pendekatan DFT memberikan hasil celah energi yang lebih kecil dibandingkan dengan hasil eksperimen secara langsung di laboratorium. Selain itu, apabila metode pendekatan DFT dibandingkan dengan metode lain yang lebih kompleks juga akan menghasilkan nilai celah energi yang lebih kecil yang disebabkan oleh deskripsi interaksi elektron - elektron, inti - elektron, dan inti - inti yang tidak realistis, karena keterbatasan perhitungan dalam pendekatan DFT. Namun, DFT digunakan dalam penelitian ini karena lebih ringan dan cepat jika dibandingkan dengan pendekatan lain yang lebih kompleks.

Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, maka dapat disimpulkan bahwa analisis struktur pita WS_2 dilakukan dengan perhitungan struktur pita dan DOS menggunakan metode *Density Functional Theory* (DFT) diimplementasikan dengan menggunakan perangkat lunak *Quantum Espresso*. Perhitungan dilakukan dengan nilai $E_{cut} = 35 Ry$ dan *k-points* 3 3 3. Hasil perhitungan dengan metode DFT memperlihatkan bahwa lapisan WS_2 memiliki celah pita langsung dengan variasi supersel $1 \times 1 \times 1$, $2 \times 2 \times 1$ dan $3 \times 3 \times 1$ berturut - turut 1,752 eV ; 1,763 eV ; 1,766 eV yang menunjukkan WS_2 bersifat semikonduktor.

Referensi

- [1] Chaves, A., Azdani, J. G., Alsalman, Hussain., da Costa, D. R., Frisenda, R., Chaves, A. J., Song, Seung Hyun., Kim, Y.D., He, Daowei., Zhou Jiadong., Gomez, A. Castellanos., Peeters, F. M., Liu, Zheng., Hinkle, C L., Hyun Oh, Sang., D. Ye, Peide., J. Koester, Steven., Lee, Young Hee., Avouris, Ph., Wang, Xinran., & Low, Tony. (2020). Bandgap engineering of two-dimensional semiconductor materials. *npj 2D Materials and Applications*, 4(1). doi: [10.1038/s41699-020-00162-4](https://doi.org/10.1038/s41699-020-00162-4).
- [2] Novianti, D. (2020). Studi Sifat Elektronik Graphene Menggunakan Density Functional Theory (DFT). Program Studi Fisika Fakultas Sains Universitas Cokroaminoto Palopo, Palopo Sulawesi Selatan.
- [3] Hutagalung, G. (2018). Perhitungan Elektronik Band Structure dan Fonon DOS Silikon Menggunakan Metode DFT dan Teknik Hamburan Neutron Inelastik. Departemen Fisika Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sumatera Utara, Medan.
- [4] Muhammad, I. Y. (2021). Structural and elektronik properties of 2D chalcogenides. *Journal of Physics: Conference Series*, 1719(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1719/1/012029>
- [5] Akple, M. S., & Apeviyeku, H. K. (2018). Synthesis and density-functional-theory calculations of elektronik band structure of hollow sphere WS₂. *Materials Science-Poland*, 36(3), 409–418. <https://doi.org/10.2478/msp-2018-0052>
- [6] Poaty, H. B. Mabiala., Douma, D. H., Boungou, B. R. Malonda., Mapasha, R. E., dan Mabiala, B. M'Passi. (2018). *Postprint submitted Computational Condensed Matter*.
- [7] Subekti, D. M., Handayani, I. P. and Ismardi, A. (2021). Karakterisasi Sifat Optik Dan Optoelektronik Pada *Multilayer Tungsten Disulfida (WS₂)*. 8(5), pp. 5709–5717.
- [8] Lewars, E. G. 2010. *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics: Third Edition* 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-30916-3>
- [9] Leszczynski, J. 2012. *Handbook of Computational Chemistry*. Poland: Springer.
- [10] Pongajow, & Juliandri N.T., Hastiawan (2013). Penentuan Geometri dan Karakteristik Ikatan Senyawa Kompleks Ni (II) – Dibutil Ditiokarbamat dengan Metode Density Functional Theory . *I J A S*, No 2.(Vol 3).
- [11] Giustino, F. 2014. *Materials Modelling using Density Functional Theory*. United Kingdom : OXFORD University Press.
- [12] Born, M. & J.R. Oppenheimer. 1927. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*. 389(20): 457-484.
- [13] Sholl, David S. & J.A. Steckel. 2009. *Density Functional Theory A Practical Introduction*. John Wiley & sons, Inc., Hoboken : 253hlm.
- [14] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., & Joannopoulos, J. D. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, 64(4), 1045–1097. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.64.1045>
- [15] <https://materialsproject.org/>
- [16] Chhowalla, M., Shin, H. S., Eda, G., Li, L. J., Loh, K. P., & Zhang, H. (2013). The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature Chemistry*, 5(4), 263–275. <https://doi.org/10.1038/nchem.1589>

- [17] Setyawan, W., & Curtarolo, S. (2010). High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational Materials Science*, 49(2), 299–312. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.05.010>
- [18] Muoi, D., Hieu, Nguyen N., Phnug, Huong T. T., Phuc Huynh V., Amin, B., Hoi, Bui D., Hieu, Nguyen V., Nhan, Le C., Nguyen, Choung V., and Le P. T. T. (2018) Electronic properties of WS₂ and WSe₂ monolayers with biaxial strain: A first-principles study. *Chemical Physics*, 519, pp. 69–73. doi: [10.1016/j.chemphys.2018.12.004](https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2018.12.004).