Studi Perhitungan Struktur Elektronik pada *Molybdenum Disulfide* (MoS_2) dengan Metode *Density Functional Theory* (DFT)

Diah Angraina Fitri[1,a)], Acep Purqon[2,b)]

[1]Sains Komputasi,
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung,
Jl. Ganesha no. 10 Bandung, Indonesia, 40132

[2]Fisika Bumi dan Sistem Kompleks,
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung,
Jl. Ganesha no. 10 Bandung, Indonesia, 40132

[a)] diahwirna30@gmail.com
[b)] acep@fi.itb.ac.id

Abstrak

Molibdenum disulfida (MoS_2) memiliki beberapa sifat unik, salah satunya sifat simetris dalam bentuk struktur kristal heksagonal. MoS_2 memberikan alternatif material dua dimensi yang dapat di sintesis. MoS_2 dalam keadaan monolayer dengan karakteristik direct bandgap pada semikonduktor dapat diaplikasikan sebagai Light Emmitting Diode (LED), solar cell dan light. Pada penelitian ini akan dilakukan studi terkait Struktur elektronik dari MoS_2 untuk berbagai macam variasi parameter struktur. Karakteristik struktur elektronik ini dapat dihitung secara komputasi dengan menggunakan metode berbasis Density Functional Theory (DFT) dengan perangkat lunak PHASE/0 yang bersifat open source. Digunakan dalam perhitungan ini exchange correlation dengan tipe generalized gradient approximation (GGA) dan metode pseudopotensial dengan tipe ultrasoft. Dalam penelitian ini mengamati pengaruh struktur elektronik pada jumlah layer seperti direct band gap dan indirect bandgap pada struktur parameter monolayer dan multilayer dalam MoS_2. Sifat-sifat ini penting untuk aplikasi di perangkat bahan dan aplikasi penghematan energi.

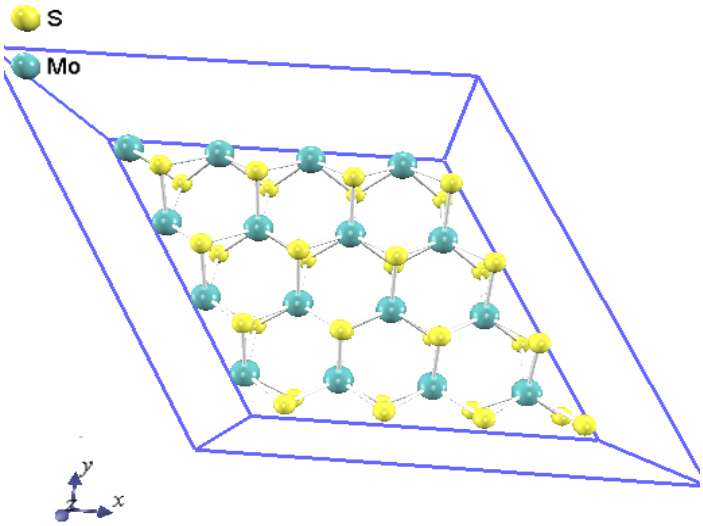
Kata-kata kunci: Molibdenum Disulfat, Struktur Elektronik, Density Functional Theory (DFT)

PENDAHULUAN

Saat ini salah satu bahan utama *Light Emmitting Diode* (LED) yang berbasiskan semikonduktor ialah *Molybdenum disulfide* (MoS_2). Penggunaan LED yang dihasilkan dari MoS_2 dapat memberikan tingkat efisiensi yang tinggi dan penghematan yang sangat baik secara energi maupun biaya. LED menghasilkan warna lampu yang bervariasi, warna yang dihasilkan ada merah, hijau, dan biru. Molybdenum disulfida (MoS_2) merupakan material logam transisi yang memiliki sifat unik seperti sifat yang simetris dalam bentuk struktur kristal heksagonal, [1]. Ada beberapa penelitian yang melakukan investigasi penggunaan semikonduktor MoS_2 sebagai host material sehingga mampu mengemisikan cahaya dalam beberapa warna antara lain merah, hijau dan biru.

Gambar 1. *Light Emmitting Diode* (LED), [Tradeindia.com/Light-Emmitting-Diode]

Struktur kristal heksagonal dari *monolayer* MoS_2 terdiri dari 1 atom molibdenum (Mo) dan 2 atom sulfur (S). Pemodelan struktur kristas dari *monolayer* MoS_2 berbentuk struktur kristal heksagonal. MoS_2 terbentuk dari atom *Mo* dan *S* yang saling terikat membentuk koordinat *S-Mo-S* seperti *sandwiches* [2].



Gambar 2. Struktur Kristal Heksagonal MoS_2.

Pada penelitian teoritis sebelumnya menjelaskan bahwa dengan menggunakan algoritma dan kekuatan komputasi yang memprediksi bahwa *indirect bandgap* pada *bulk* MoS_2 mejadi *direct bandgap* ketika dibentuk menjadi *monolayer* MoS_2 [6]. Pada makalah ini, kami melakukan pemodelan struktur kristal pada keadaan *monolayer* MoS_2. Kemudian mengoptimasi beberapa parameter seperti *k-point, kinetic energy cutoff* dan *lattice constant* keadaan tersebut dengan menggunakan hasil perhitungan dari metode *first-principles* yang berbasis *density functional theory* (DFT) dengan membandingkan dengan referensi sebagai validasi dari hasil perhitungan. Selanjutnya menentukan *density of state* (DOS) dan *band structure* sebagai studi karakteristik dari berbagai parameter.

SISTEM ATOM KOMPLEKS

Metode Pendekatan untuk Banyak Elektron

Pada sistem kompleks, penyelesaian persamaan Schrodinger tidak dapat diselesaikan secara eksak namun dengan metode penghampiran. Metode Hartree-Fock dan DFT merupakan beberapa metode yang digunakan untuk menyelesaikan persamaan Schrodinger. Selanjutnya pendekatan alternatif menyelesaikan struktur elektronik digunakan penghampiran DFT, [2]. Untuk kasus atom banyak elektron belum dapat diselesaikan secara eksak, maka digunakan persamaan Schrodinger bebas waktu yang dapat ditulis

$$\mathrm{H}\Psi = \mathrm{E}\Psi \tag{1}$$

merupakan Hamiltonian untuk sistem atom banyak elektron, *E* merupakan energi total dari sistem dan merupakan fungsi gelombang total pada keadaan sistem. Pada persamaan Hamiltonian non-relativistik dalam sistem atom banyak elektron ialah

$$\mathrm{H} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 - Ze\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{r_i} + e^2\sum_{i>j}^{N}\frac{1}{r_{ij}} \tag{2}$$

Ze merupakan muatan inti dimana elektron bergerak. $r_i = |r_i|$ adalah jarak elektron ke pusat sistem sedangkan $r_{ij} = |r_i - r_j|$ jarak antar elektron dari nomor-*i* terhadap nomor-*j*.

Density Functional Theory (DFT)

DFT adalah metode pendekatan dalam struktur elektronik untuk menyelesaikan banyak partikel [3]. DFT memiliki 2 teorema yang membahas teori fungsional kerapatan modern. Teorema Hohenberg-Kohn I dan teorema Hohenberg-Kohn II secara eksak masih belum diketahui nilai kerapatan atom dasar, sehingga kedua teorema ini tidak dapat digunakan untuk menghitung sifat-sifat molekular. Kohn-Sham mencoba menyelesaikan salah ini dengan persamaan Kohn-Sham dapat ditulis, [4]

$$f^K S\phi_i = e_i\phi_i \tag{3}$$

Dengan operator Kohn-Sham ialah

$$f^K S = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_s(r_i) \tag{4}$$

Persamaan Khon-Sham menggunakan algoritma yang sama dengan algoritma Hartree-Fock dan pendekatan yang sama dengan pendekatan *Self Consistent Field* (SCF).

Exchange-Corellation

DFT merupakan perhitungan dengan melibatkan perhitungan prinsip pertama pada efek interaksi dari material atau molekul yang menerapkan pendekatan lokal dan fungsional kerapatan semilokal [4]. Fungsi energi ini digunakan *Local Density Approximation* (LDA) dan *Generalized Gradient Approximation* (GGA). Pada penelitian ini menggunakan fungsi energi yang bertipe *Generalized Gradient Approximation* (GGA). Pendekatan menggunakan GGA ini bisa diandalkan untuk mengamati pola struktur elektronik celah pita (*band structure*) energi pada suatu sistem. GGA merupakan pendekatan yang lebih tepat untuk menghitung pada elektron yang tidak seragam. Perhitungan GGA menggunakan fungsi *Perdew-Wang* (PW91) dan fungsi *Perdwe-Burke-Enzerhof* (PBE). Fungsi energi Exchange-correlation dari GGA dapat ditulis

$$E_X^{GGA} = \int n\varepsilon_X^{unif}(n) F_X(s) d^3 r \quad (5)$$

$\varepsilon_X^{unif}(n)$ adalah gas elektron yang tidak seragam pada kerapatan energi *Exchange-correlation.* $F_X(s)$ adalah fungsi numerik.

Pseudopotensial

Konsep pseudopotensial menempatkan ulang kerapatan elektron dari tempat sebelumnya pada elektron inti dengan cara merapikan posisi kerapatan yang sesuai dengan sifat fisik yang sesuai dengan inti ion. Pada perhitungan pseudopotensial melibatkan energi *cutoff* yang minimum yang terdapat pada atom.pseudopotensial yang digunakan ialah metode pseudopotensial *ultrasoft* (UPPs) yang disebabkan oleh pseudopotensial *ultrasoft* memiliki nilai energi cut off yang lebih rendah dibandingkan nilai energi *cutoff* metode lainnya.

k-Point

Diperlukan penilaian terhadap *k-point* dalam metode DFT. Dalam simulasi ini kita perlu mengetahui berapa besar nilai *k-point* yang digunakan pada setiap arah dalam *reciprocal lattice vector*. Pada umumnya penentuan arah pada *k-point* diberi simbol M dalam menentukan arah pada *reciprocal space*, biasanya dalam perhitungan menggunakan M x M x M *k-point*. Dalam simulasi nilai *k-point* yang digunakan ialah nilai *k-point* yang telah mencapai kovergensi.

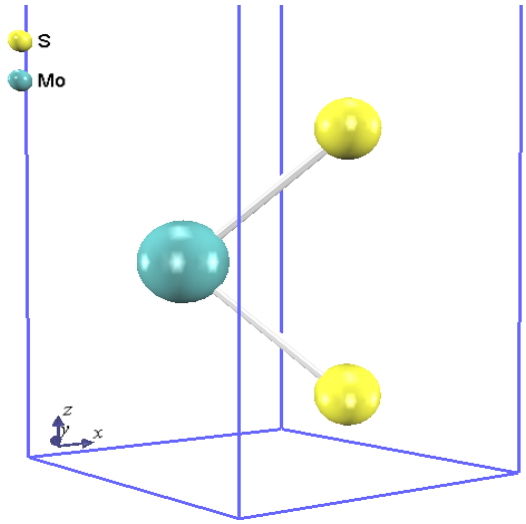
Energi Kinetik *Cutoff*

interpretasi sebagai solusi pada persamaan schrodinger yang menggunakan energi kinetik. solusi persamaannya dapat ditulis

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}\left|k+G\right|^2 \quad (6)$$

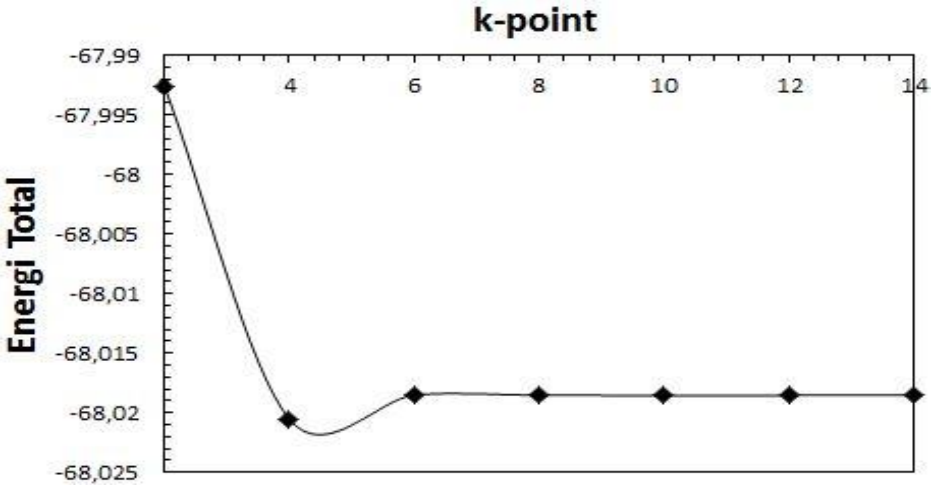
Pada perhitungan DFT nilai energi *cutoff* yang digunakan ialah nilai energi yang sudah statis atau tetap setelah dilakukan optimasi pada simulasi.

HASIL PERHITUNGAN DAN PERBANDINGAN DENGAN DATA REFERENSI



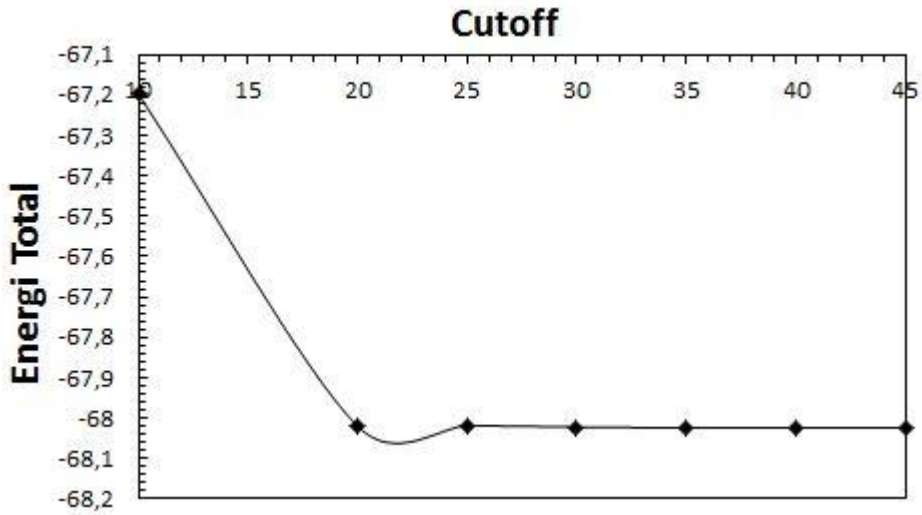
Gambar 3. Struktur *monolayer* MoS_2

Hasil perhitungan dengan menggunakan metode DFT didapatkan panjang antar ikatan atom molibdenum dengan sulfur sebesar 2.4219 Å. Hal ini merupakan panjang ikatan atom hampir mendekati nilai referensi sebesar 2.383 Å. Pada gambar 4 menunjukkan bahwa *k-point* dinilai 6x6x1 sudah memperlihatkan nilai yang konvergen terhadap nilai k-point yang lebih besar dari sebelumnya.



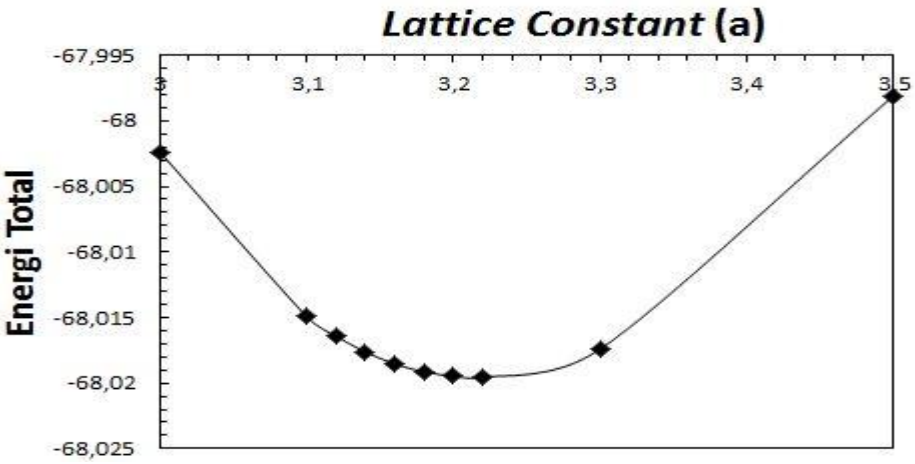
Gambar 4. Hubungan antara energi total dengan k-point

nilai *cutoff wave function* mendekati konvergensi pada nilai 25 *rydberg* maka untuk *cutoff charge density* menjadi 225 *rydberg*, ini disebabkan karena nilai energi kinetik *charge density* dikalikan 9 sesuai dengan tutorial pada panduan PHASE/0.



Gambar 5. Hubungan antara energi total dengan *cutoff*

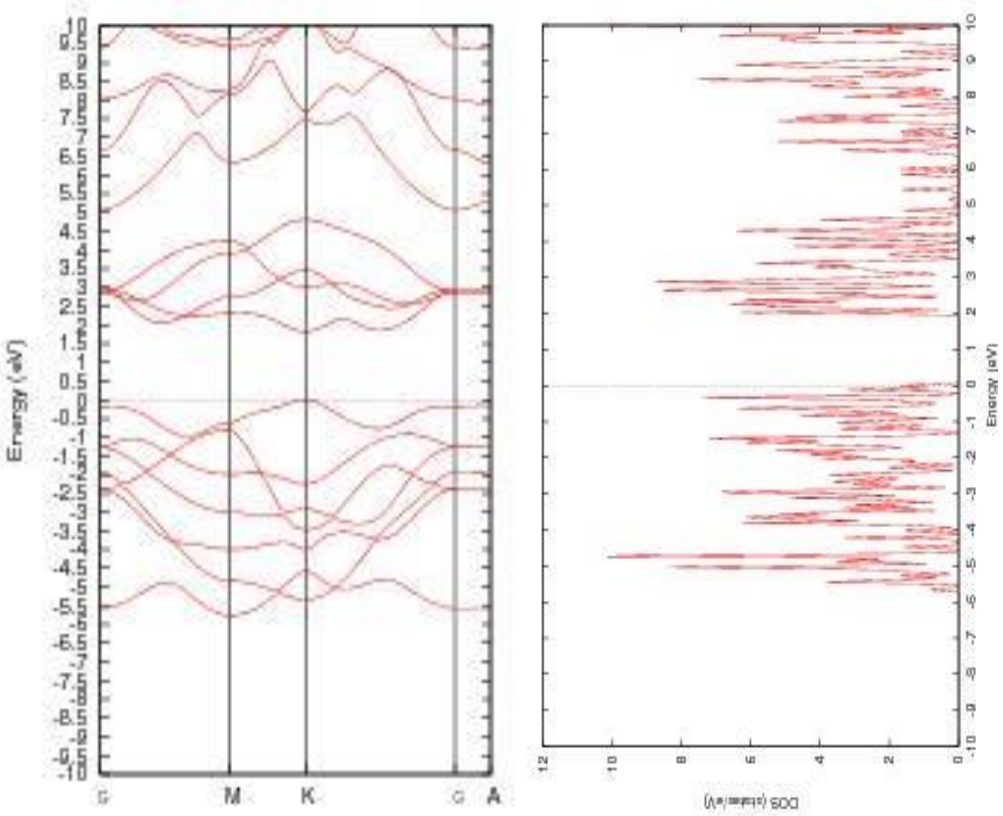
Perhitungan nilai minimum energi total unit sel MoS_2 dilakukan denga memvariasikan parameter kisi *lattice constant* (a).



Gambar 6. Hubungan antara energi total dengan *lattice constant*

Hasil perhitungan pada penelitian ini menunjukkan nilai yang bersesuaian yang dibandingkan dengan data eksperimen dan perhitungan yang lainnya yang mendapatkan nilai *lattice constant* sebesar a = 3.16 Å [6]. Hasil perubahan dari nilai *lattice constant* terhadap energi total menunjukkan nilai minimum dari energi yang diperoleh sebesar a = 3.218 Å.

Pada gambar 7 memperlihatkan MoS_2 yang mempunyai celah pita energi langsung (*direct bangap*) yang berada pada titik K-K dengan selisih nilai gap sebesar 1.63 eV. Hasil perhitungan celah pita energi ini hampir bersesuaian dengan data perhitungan teoritik sebelumnya (1.79 eV) [6].



Gambar 7. *Band structure* dan *density of state* (DOS) dari *monolayer* MoS_2

KESIMPULAN

Hasil optimasi geometri dari berbagai parameter dalam keadaan *monolayer* dengan menggunakan metode *first-principles* yang berbasiskan *density functional theory*. Pola struktur elektronik pada *monolayer* MoS_2 dari hasil perhitungan membuktikan bahwa material MoS_2 pada struktur kristal *monolayer* memiliki

sifat celah pita energi yang langsung (*direct bandgap*). Hasil perhitungan pada penelitian ini hampir mendekati dengan nilai referensi.

REFERENSI

1. R. S. Sundaram, M. Engel, A. Lombardo, R. Krupke, A. C. Ferrari, Ph. Avouris, *Electroluminescence in Single Layer MoS_2*, Nano Letters (2013)
2. Eugene S. Kadantsev, dan Pawel Hawrylak, *Electronic Structure of a single MoS2 monolayer*, Solid State Communication 152, 909-913 (2012).
3. Hohenberg, P., Kohn, W., *Inhomogeneuos Element Gas*, Physical Review (1964)
4. Kohn W., Sham L. J., *Self-Consistent Equation Including Exchange and Correlation Effect*, Physical Review Letters (1965)
5. M. Dion, H. Rydberg, E. Schroder, D. C. Langreth and B. I. Lundqvist, *Van der Waals Density Functional for General Geometries*, Physical Review Letters (2004)
6. Li, T., Galli, G., Phys. Chem. C., 111, 16192 (2012)