

# Studi Awal Perhitungan Struktur Elektronik GaN Doping *Rare-Earth*(Eu, Tm)

Muhammad Y.H. Widiyanto<sup>1,a)</sup> dan Acep Purqon<sup>2,b)</sup>

<sup>1</sup>Magister Sains Komputasi,  
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung,  
Jl. Ganesha no. 10 Bandung, Indonesia, 40132

<sup>2</sup>Laboratorium Fisika Bumi,  
Kelompok Keilmuan Fisika Bumi dan Sistem Kompleks,  
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung,  
Jl. Ganesha no. 10 Bandung, Indonesia, 40132

<sup>a)</sup> yusuf.blogs@gmail.com

<sup>b)</sup> acep@fi.itb.ac.id

## Abstrak

*Studi awal perhitungan elektronik galium nitrida (GaN) dengan pendoping rare-earth (RE) telah berhasil dilakukan. RE memiliki keunikan sehingga dapat mengubah struktur elektronik dari GaN. Struktur stabil wurtzite GaN (w-GaN) digunakan dengan panjang ikatan antar atom Ga-N adalah 1.9265 Å. GGA pseudopotensial digunakan sebagai fungsi exchange correlationnya. Parameter yang ditinjau adalah keadaan bulk, termasuk konstanta kisi dan panjang ikatan antar atom pada GaN murni dan GaN:RE. Konfigurasi dengan penambahan doping RE pada GaN adalah Ga<sub>0,875</sub>MN<sub>0,125</sub>, dengan M adalah RE. Density of state (DOS) dan pita energi pada struktur GaN dan GaN:RE menunjukkan hasil yang signifikan. Celah pita energi pada GaN murni adalah 2,58 eV. Penambahan RE pada struktur w-GaN telah mengubah celah pita energi GaN murni yang bergantung terhadap nomor atom RE. Pendopingan tersebut mengakibatkan penurunan celah pita energi sehingga dapat diaplikasikan sebagai peralatan optis.*

*Kata-kata kunci: Galium nitrida, rare-earth, DFT*

## PENDAHULUAN

*Rare-earth (RE)* merupakan salah satu elemen yang digunakan sebagai perangkat elektronik, baterai, MRAM dan sebagainya. Di Indonesia sendiri RE ditemukan dalam mineral monasit yang banyak terdapat pada Pulau Bangka Belitung. Pemanfaatan dan fabrikasi RE masih sulit dilakukan, sehingga pemodelan komputasi dapat dilakukan untuk penghematan biaya penelitian. Pendopingan RE pada semikonduktor dengan celah lebar pada sangat menarik untuk dikaji. Pendopingan RE pada semikonduktor dengan atom Eu, Er, dan Tm menghasilkan cahaya berwarna merah, hijau dan biru. Cahaya tersebut memiliki intensitas yang tinggi sehingga dapat diaplikasikan sebagai LED warna, [1,2]. Penambahan tersebut juga mengakibatkan energi yang digunakan menjadi lebih efisien sehingga sangat cocok sebagai pengganti energi terbarukan.

GaN memiliki lebar celah energi 3,5 eV dengan struktur stabilnya adalah *wurtzite*. Cahaya biru dengan kecerahan tinggi telah berhasil dilakukan dalam eksperimen dengan penggabungan beberapa lapisan InGaN/AlGaN/GaN, [3]. Rujukan tersebut memungkinkan untuk bereksperimen dalam pembuatan LED cahaya putih dengan kecerahan tinggi. Cahaya putih dapat dihasilkan dengan berbagai cara, salah satunya dengan penggabungan ketiga warna primer merah, hijau dan biru.

Secara eksperimen, penambahan RE pada semikonduktor GaN telah berhasil dilakukan. Hömmerich dkk., berhasil menumbuhkan GaN:Tm dan GaN:Er pada lapisan tipis bersuhu tinggi dengan cahaya biru dan hijau,

sedangkan cahaya merah berasal dari GaN dengan doping Eu. Cahaya jingga dan toska juga dihasilkan dengan kombinasi GaN:Er,Eu dan GaN:Tm,Er. Dimungkinkan dengan kombinasi Er, Eu dan Tm dalam GaN akan didapatkan emisi cahaya putih.

Ketika suatu struktur kristal murni didoping dengan material tertentu, maka mengakibatkan perubahan bentuk kisi-kisi kristalnya. Hasil XAFS dapat digunakan untuk mengetahui keadaan kisi kristal dengan efek pengotor. Dalam kasus GaN:Tm, ion Tm ditemukan menggantikan posisi Ga pada konsentrasi rendah. Variasi jumlah pengotor Tm dapat menggantikan atom Ga yang dikelilingi empat atom nitrogen, tetapi semakin banyak jumlah pengotor maka ion Tm akan membentuk TmN murni, [5].

Struktur dan sifat elektronik pada RE dalam GaN merupakan suatu kajian yang menarik. Penyisipan RE dalam struktur stabil  $w$ -GaN akan mengubah bentuk kisi-kisinya. Perubahan juga terjadi pada celah pita energi struktur GaN murni pada penyisipan RE. Secara eksperimen, tingkat energi Eu dalam GaN didapat 0,36 eV di bawah pita konduksi. Variasi komposisi RE dalam GaN juga mempengaruhi kisi kristal dan sifat elektronik yang berpengaruh terhadap hasil eksperimen. Sehingga kajian teori dan simulasi dapat digunakan sebagai data pendukung hasil eksperimen. Beberapa peneliti menggunakan *density functional theory* untuk mengetahui kestabilan struktur dengan penambahan RE dalam GaN. Substitusi RE pada Ga diasumsikan pada konfigurasi trivalen sehingga perubahan bentuk kisi kristal, sifat elektronik dan optis sangat menarik untuk dikaji lebih detail.

## METODE KOMPUTASI

### Model Struktur Kristal GaN

GaN memiliki berbagai macam struktur kristal dengan struktur stabil adalah *wurtzite*. Penelitian ini difokuskan untuk mengkaji struktur  $w$ -GaN baik murni maupun dengan penambahan RE. Gambar 1a, merupakan unit-sel struktur *wurtzite* GaN dengan komponen 4 atom (yang diberi simbol  $o^*p^*q^*r^*$ ) dengan penambahan ikatan atom-atom pada bidang a-b, a-c dan b-c. Struktur tersebut memiliki bentuk minimal 4 atom dengan 2 atom Ga dan 2 atom N. Struktur  $w$ -GaN memiliki unit vektor  $\mathbf{a}_1 = (a,0,0)$ ,  $\mathbf{a}_2 = (a,a, 3,0)$  dan  $\mathbf{a}_3 = (0,0,c)$ , dimana  $a$  dan  $c$  adalah parameter panjang kisi *wurtzite*. Posisi koordinat atom Ga adalah  $(0, 0, 0)$  dan  $(2/3, 1/3, 1/2)$  dan N adalah  $(0,0,u)$  dan  $(2/3, 1/3,u + 1/2)$ , dimana  $u$  adalah parameter internal dengan keadaan idealnya  $u = 3/8$ , [6]. Parameter  $a$ ,  $c$  dan  $u$  sangat berkaitan dimana nilai  $c/a = 1/u$ . Sudut tetrahedral pada struktur tersebut sebesar  $109,5^\circ$ . Struktur ideal didapatkan dengan pengoptimalan parameter kisi,  $a$ ,  $c$  dan  $u$ .

Dalam penelitian ini, terdapat tahapan-tahapan dalam pengoptimalan parameter dari struktur *wurtzite* GaN. Asumsikan struktur ideal *wurtzite*  $u = 3/8$  dan  $c/a = 1,633$ . Tahap pertama adalah dengan mencari kesetimbangan parameter kisi  $a$ , dengan memvariasikan parameter tersebut sedangkan yang lain mengikuti ideal *wurtzite*. Tahapan selanjutnya memvariasikan parameter kisi  $c/a$ . Pada tahapan ini, nilai parameter kisi  $a$  yang optimal digunakan dan parameter internal  $u$  menggunakan nilai ideal. Rasio  $c/a$  yang optimal digunakan untuk mencari variasi parameter kisi  $a$  lagi dan ditentukan variasi nilai  $c$  yang optimal. Parameter internal  $u$  juga divariasikan sehingga kita memperoleh semua parameter unit sel GaN dan dapat diekspansi menjadi super-sel. Data optimasi geometri struktur unit sel *wurtzite* GaN dapat dilihat pada Tabel 1. Hasil optimasi struktur  $w$ -GaN yang memiliki selisih  $\sim 2\%$  dengan hasil eksperimen XSAF. Struktur stabil ketika gaya-gaya antar atom mendekati nilai  $0.1^{-3}$  Hartree/Bohr.

Selanjutnya dengan mengekspansi unit-sel optimal, maka didapatkan super-sel  $w$ -GaN. Pengekspansian dengan  $(2 \times 2 \times 1)$  berarti ukuran diekspansi sebesar dua kali pada sumbu  $x$  dan  $y$ . (Wang dkk, 2012). Ekspansi tersebut menghasilkan super-sel 16 atom dengan masing-masing 8 atom Ga dan N. Nilai vektor pada super-sel akan berubah menjadi dua kali nilai vektor pada unit-sel, pada ekspansi  $(2 \times 2 \times 1)$  maka nilai vektornya adalah  $2\mathbf{a}_1$ ,  $2\mathbf{a}_2$  dan  $1\mathbf{a}_3$ . Begitu juga parameter  $a$  dan  $c$ -nya menjadi dua kali nilai parameter unit-sel, sedangkan parameter  $u$  konstan. Perhitungan struktur elektronik pada keadaan 16 atom ini meningkatkan waktu komputasinya dikarenakan semua elektron akan berinteraksi hingga didapatkan jarak antar atom terstabil.

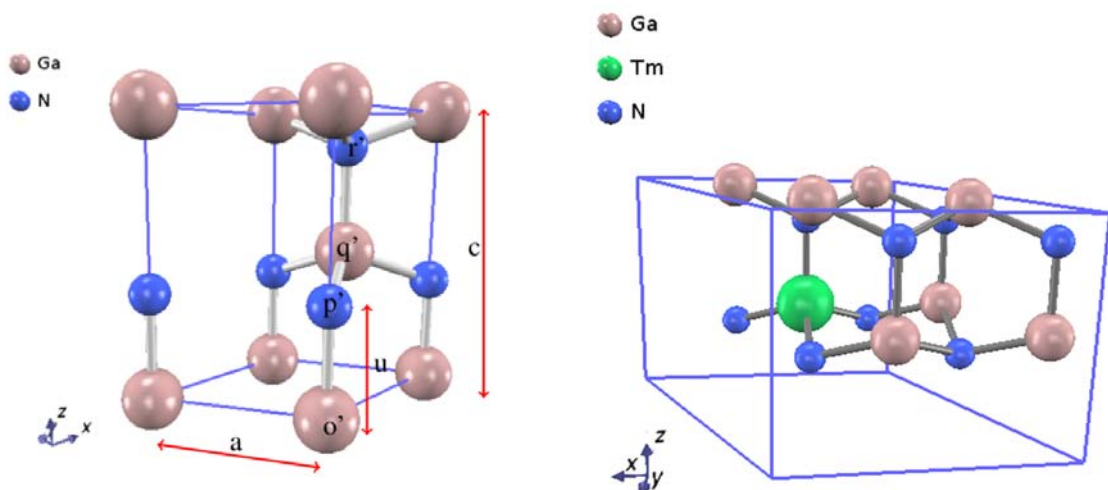
Konfigurasi RE dalam GaN juga ditinjau pada struktur *wurtzite* GaN dengan cara salah satu atom galium disubstitusi satu RE sehingga perhitungan GaN:RE menggunakan konfigurasi  $Ga_{(1-x)}N_xRE$ . Gambar 1b, menunjukkan model supersel dengan mensubstitusi satu atom Ga dengan satu atom RE dalam hal ini sebagai contoh adalah atom Tm. Perhitungan variasi konsentrasi dopan RE dalam GaN, menggunakan super-sel berukuran 16 dengan konfigurasi  $Ga_{(1-x)}N_xRE$  pada super-sel 16 atom ( $x=0,125$ ). Kehadiran dopan dalam struktur stabil GaN akan berpengaruh terhadap sifat fisiknya. Sistem ini dikaji karena satu dopan ditaruh untuk menggantikan salah satu atom dalam GaN pada kristal ideal dengan perulangan susunan ruang. Jumlah atom dalam kristal sesungguhnya jauh lebih besar daripada simulasi atomistik, sehingga hanya beberapa jumlah atom yang dapat mewakili. Jumlah atom ini akan mempengaruhi perhitungan dan skema yang digunakan.

Tabel 1. Hasil perhitungan optimasi struktur  $w$ -GaN

Parameter	Hasil Perhitungan
a (Å)	3,1438
c (Å)	5,1254
u (Å)	0,3768
Panjang ikatan (Å)	1,92655

Keadaan elektron pada masing-masing struktur ditinjau dengan metode teoritik perhitungan energi dasar elektron. Metoda perhitungan berbasis *density functional theory* dapat melakukan perhitungan melalui potensial korelasi pada sistem. Pada sistem ini digunakan pendekatan perhitungan jenis energi *exchange-correlation* dengan *Generalized Gradient Approximation* (GGA). Pendekatan ini mampu menggambarkan keadaan struktur pita energi suatu sistem. Parameter lain yang digunakan adalah nilai *cut off wave function* dan *cut off charge density* dengan nilai sebesar 25,00 Ry dan 225,00 Ry. Pendekatan GGA ini dapat merepresentasikan struktur pita energi sistem GaN murni maupun dengan tambahan dopan. Nilai *cut off wave function* dan *cut off charge density* yang optimal terjadi ketika nilai total energi cenderung stabil, sehingga perlu dilakukan kajian optimasi *cut off*.

Penelitian ini menggunakan metode meshing pada integrasi *Brillouin Zone* dengan nilai *k-sampling mesh* adalah  $2 \times 2 \times 1$  untuk struktur super-sel dengan 16 atom. Tingkatan energi dalam sistem tersebut digambarkan dengan perhitungan struktur elektronik berupa struktur band dan *Density of States* (DOS). Dari data-data tersebut dapat dilakukan analisa hasil perhitungan dan hasil visualisasi dianalisa dengan menggunakan *phase-viewer*. Penelitian ini menggunakan paket program PHASE/0, [8].



Gambar 1. (a) Unit-sel struktur kristal *wurtzite* GaN dengan parameter *a*, *c* dan *u*. (b) Super-sel setelah pengekspansian dengan 16 atom berkomposisi 7 atom Ga (pink) dan 8 atom N (biru) dan 1 atom RE (hijau) dalam hal ini adalah Tm.

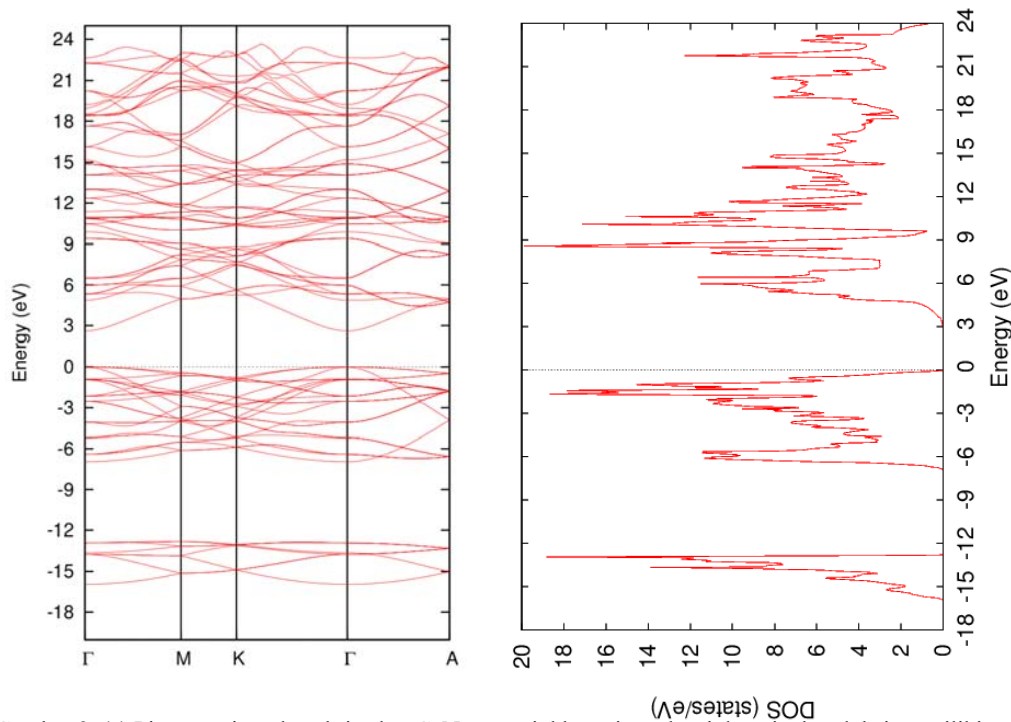
## HASIL PERHITUNGAN DAN PEMBAHASAN

### Perhitungan Elektronik GaN

Setelah didapatkan struktur stabil *w*-GaN dengan parameter tersebut maka dapat dihitung pita energi dan *Density Of State* (DOS). Gambar 2a, kondisi pita konduksi dan pita valensi pada GaN. Celah pita energi pada titik  $\Gamma$ ,  $E_g^{\Gamma}$ , merupakan celah energi langsung dikarenakan nilai minimum pita konduksi dan nilai maksimum pita valensi terdapat pada satu titik. Celah energi langsung ini memberi kemudahan pada elektron untuk melakuakn transisi. Energi Fermi,  $E_f$ , pada *w*-GaN terhitung sebesar 0,133 eV.  $E_f$  sangat berdekatan dengan pita valensi sehingga dapat dipastikan bahwa *w*-GaN merupakan semikonduktor tipe-p. Nilai celah energi sangat sensitif terhadap *pseudopotensial* yang digunakan dalam perhitungan komputasi yang dalam hal ini menggunakan aproksimasi GGA. Perbedaan sangat kecil pada inputan parameter-parameter kisi kristal juga berpengaruh terhadap celah energi GaN.

Gambar 2b, merupakan DOS pada struktur *w*-GaN. Pada gambar tersebut diketahui celah energi pada pita konduksi dan pita valensi sebesar 2,58 eV, Gambartersebut memiliki korelasi dengan Gambar 2a dimana

kerapatan pita energi setiap keadaan memiliki besar energi tertentu. Sumbu-y pada gambar tersebut mengindikasikan besar energi DOS pada masing-masing pita energi (*states/eV*). Perhitungan lain juga menghasilkan nilai pada celah energi yang sama dengan nilai *k-point* lebih tinggi dari penelitian ini. Secara eksperimen perhitungan tersebut masih jauh dari yang diharapkan.

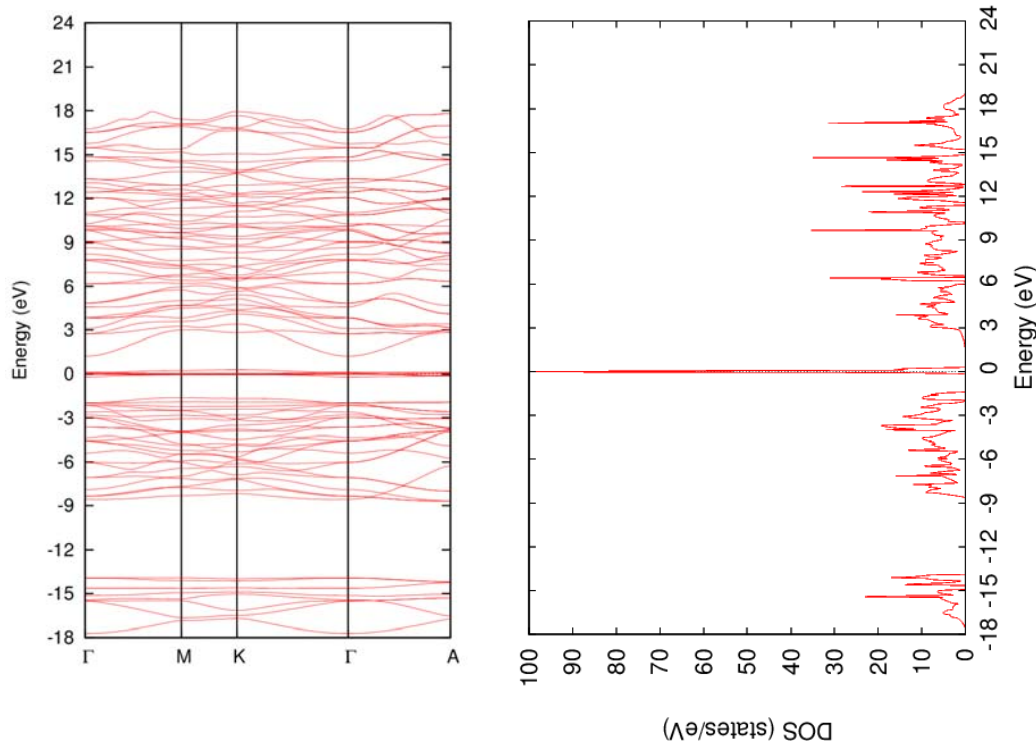


Gambar 2. (a) Pita energi struktur kristal *w*-GaN menunjukkan pita valensi dan pita konduksi memiliki celah pita langsung (b) *Density Of States* menunjukkan kesesuaian dengan pita energinya dengan lebar celah pita adalah 2,58 eV.

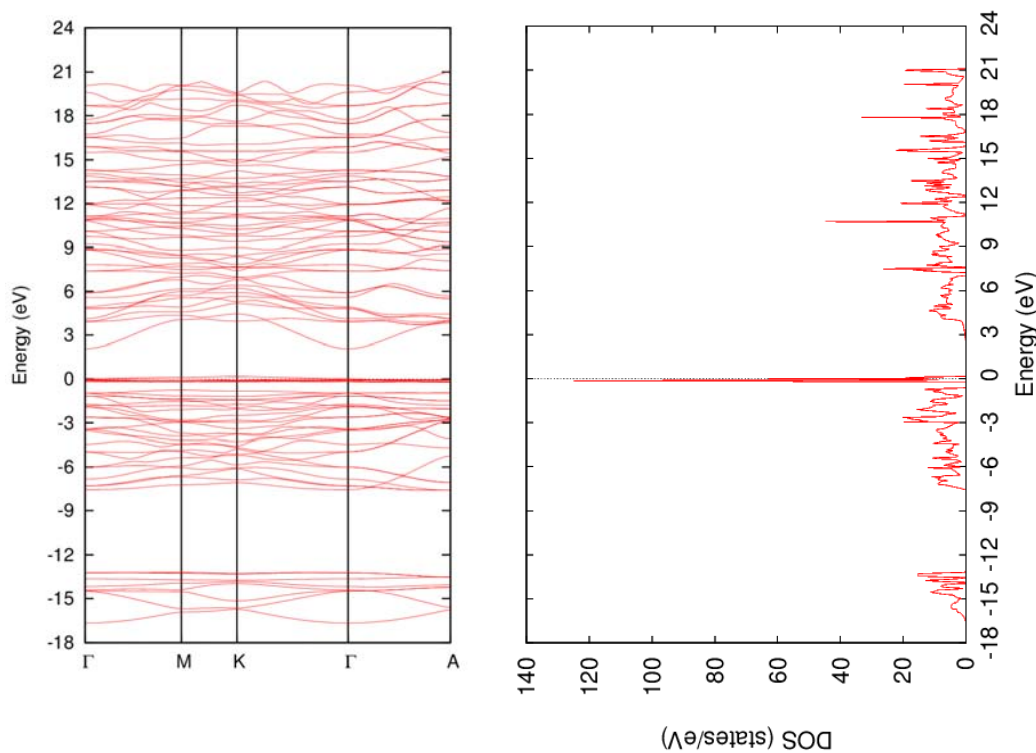
### Struktur dan Perhitungan Elektronik GaN:RE

Substitusi satu atom RE dalam struktur kristal *w*-GaN memiliki perbedaan pada hasil perhitungan elektroniknya. Konfigurasi yang digunakan adalah  $Ga_{(1-x)}RE_n_x$ , dengan nilai *x* adalah 1/8. Pada penelitian ini, RE yang digunakan adalah Eu dan Tm. Panjang ikatan antara atom RE-N adalah ~2,2 Å dan pada RE-Ga adalah ~3,2 Å. Perubahan terjadi dikarenakan atom RE memiliki jari-jari yang lebih besar. Panjang ikatan tersebut memiliki selisih ~3% dengan hasil perhitungan lain [7].

Pada Gambar 3a, pita energi mengalami perubahan dengan adanya impuritas pada lebar celah antara pita valensi dan pita konduksi, GaN:Eu. Lebar celah tersebut diakibatkan oleh sub-kulit 4f yang dimiliki oleh Eu. Nilai minimum pita konduksi pada GaN:Eu adalah 1,24 eV, sedangkan nilai maksimum pita valensinya adalah -1,39 eV. Pergeseran posisi puncak terjadi pada pita valensi pada titik *k-point Brillouin Zone* pada kisi heksagonal dari  $\Gamma$  ke *M*. Dimungkinkan ini terjadi akibat pengaruh subkulit atom Eu, yang dalam penelitian ini belum dikaji. Impuritas memiliki lebar dengan nilai minimum adalah -0,2 eV, sedangkan nilai maksimumnya adalah 0,29 eV. Korelasi antara pita energi dan DOS dapat dilihat pada Gambar 3b. Besar nilai DOS impuritas sangat tinggi dibandingkan yang lainnya ~100 states/eV. Perubahan juga terjadi pada pita konduksinya dan pita valensi dengan adanya penambahan nilai DOSnya yang menunjukkan memiliki kerapatan yang lebih padat. Selisih jarak pada maksimum pita valensi dengan minimum impuritas adalah 1,1 eV.



Gambar 3. (a) Pita energi struktur kristal GaN:Eu menunjukkan adanya impuritas antara pita valensi dan pita konduksi (b) *Density Of States* menunjukkan energi DOS impuritas yang sangat tinggi sekitar ~100 states/eV.



Gambar 4. (a) Pita energi struktur kristal GaN:Tm menunjukkan adanya impuritas antara pita valensi dan pita konduksi (b) *Density Of States* menunjukkan energi DOS impuritas yang sangat tinggi sekitar 120 states/eV.

Hal sama juga terjadi pada pensubstitusian satu atom Ga dengan Tm. Konfigurasi GaN:Tm menunjukkan perbedaan pada kedudukan pita valensi dan pita konduksinya. Pada Gambar 4a, pita impuritas terlihat sangat berdekatan dengan pita valensinya. Nilai Maksimum pada pita valensi GaN:Tm adalah  $-0,63$  eV, sedangkan nilai minimum pita konduksinya adalah  $2,06$  eV. Energi pita impuritas pada GaN:Tm dengan nilai maksimal adalah  $0,157$  eV dan nilai minimumnya adalah  $-0,233$  eV. Pergeseran puncak pita valensi juga terjadi pada konfigurasi pada titik *k-point Brillouin Zone* pada kisi heksagonal dari *T* ke *M*. DOS dengan konfigurasi GaN:Tm dapat dilihat pada Gambar 4b. Nilai energi impuritas DOS pada struktur tersebut adalah  $\sim 120$  states/eV. Nilai energi impuritas sangat besar dipengaruhi oleh jumlah elektron pada Tm yang lebih banyak daripada atom Eu. Selisih jarak antara pita valensi dengan nilai minimum impuritas adalah  $\sim 0,4$ eV. Selisih tersebut lebih kecil daripada GaN:Eu.

Pita konduksi dan pita valensi pada GaN:RE mengalami penurunan terhadap kedudukan awal struktur *w*-GaN. Hal ini disebabkan oleh elektron RE yang membuat nilainya semakin menurun. Kepadatan pita energi terjadi pada pensubstitusian satu RE pada struktur *w*-GaN. Impuritas memiliki jarak yang lebih dekat dengan pita konduksi pada atom RE dengan nomor atom yang lebih kecil,  ${}_{63}\text{Eu}$ . Pada nomor atom yang lebih besar,  ${}_{69}\text{Tm}$ , impuritas memiliki jarak yang rendah dengan pita valensi. Perubahan impuritas yang mendekati pita valensi dengan atom yang memiliki elektron lebih banyak masih perlu dikaji lebih detail.

## KESIMPULAN

Pada penelitian ini, GaN dengan struktur *wurtzite* memiliki lebar celah pita energi langsung sebesar  $2,58$  eV. Penggunaan  $E_{xc}$  aproksimasi GGA memiliki perbedaan yang cukup besar sekitar  $26\%$  dari hasil eksperimen. Atom RE mempengaruhi perubahan yang terjadi pada celah pita energi GaN dengan adanya impuritas. Semakin besar jumlah elektron pada pensubstitusian RE dalam GaN berpengaruh terhadap selisih jarak pita valensi dengan nilai minimum impuritasnya. Pergeseran puncak pada pita valensi dengan adanya RE akan dikaji pada penelitian yang akan datang.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada HPC GRID LIPI yang membantu proses perhitungan penelitian ini.

## REFERENSI

1. Steckl, A. J., Heikenfeld, J. C., Lee, D. S., Garter, M. J., Baker, C. C., Wang, Y., dan Jones, R., Rare-Earth Doped GaN: Growth, Properties, and Fabrication of Electroluminescent Devices. *Journal Of Selected Topics In Quantum Electronics*, 8, 749, (2002).
2. B. Monemar, Fundamental energy gap of GaN from photoluminescence excitation spectra. *Phys Rev. B*, 10, 676, (1974).
3. Nakamura, S., Mukai, T., dan Senoh, M., High-Brightness InGaN Blue, Green and Yellow Light-Emitting Diodes with Quantum Well Structures. *Appl. Phys. Lett*, 64, 1687, (1994).
4. Hömmerich, U., Nyein, E. E., Lee, D. S., Heikenfeld, J., Steckl, A. J., dan Zavada J. M., Photoluminescence studies of rare earth (Er, Eu, Tm) in situ doped GaN. *Materials Science and Engineering*, B105, 91-96, (2003).
5. V. Katchkanov, Mosselmans, J. F. W., Dalmasso, S., O'Donnell, K. P., Martin, R.W., dan RENiBEL Network, Extended X-ray Absorption Fine Structure Studies of GaN Epilayers Doped in situ with Er and Eu During Molecular Beam Epitaxy. *MRS Symp. Proc.*, Y5.10, 798, (2004).
6. Stampfl, C. dan Van de Walle, C. G., Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation, *Phys. Rev. B.*, 59, 5521-5535, (1999).
7. Mishra, K. C., V. Eyert, V., dan Schmidt, P. C., A First-Principles Investigation of the Electronic Structure of Trivalent Rare Earth Ions in Gallium Nitride *Z. Phys. Chem.*, 221, 1663-1676, (2007).
8. <https://azuma.nims.go.jp>