



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**STRUKTUR ELEKTRONIK DAN SIFAT MAGNETIK**

**ZnO DIDOP Cr**

**SKRIPSI**

**NEDYA FARISIA**

**0706262584**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
PROGRAM STUDI FISIKA**

**DEPOK**

**November 2012**



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**STRUKTUR ELEKTRONIK DAN SIFAT MAGNETIK**

**ZnO DIDOP Cr**

**SKRIPSI**

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar  
sarjana sains

**NEDYA FARISIA**

**0706262584**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
PROGRAM STUDI FISIKA**

**DEPOK**

**November 2012**

## HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri,  
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk  
telah saya nyatakan dengan benar

Nama : NEDYA FARISIA

NPM : 0706262584

Tanda tangan :



Tanggal : 25 April 2012

## HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh

Nama : Nedy Farisia  
NPM : 0706262584  
Program Studi : Fisika  
Judul Skripsi : Struktur Elektronik dan Sifat Magnetik ZnO Didop Cr

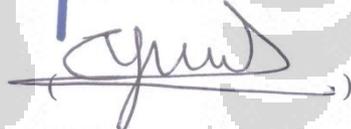
**Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Sains pada Program Studi Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia**

### DEWAN PENGUJI

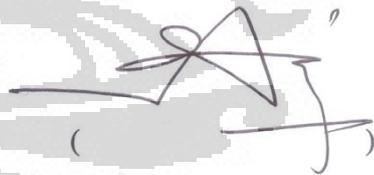
Pembimbing : Prof.Dr.rer.nat. Rosari Saleh

()

Penguji : Dr. Efta Yudiarsah

()

Penguji : Dr. M. Aziz Majidi

()

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 7 November 2012

## KATA PENGANTAR/UCAPAN TERIMA KASIH

Alhamdulillah, puji syukur saya panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa, karena atas berkat dan rahmat-Nya, saya dapat menyelesaikan skripsi ini. Penulisan skripsi ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Sarjana Sains Jurusan Fisika pada FMIPA UI. Saya menyadari bahwa, tanpa bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak, dari masa perkuliahan sampai pada penyusunan skripsi ini, sangatlah sulit bagi saya untuk menyelesaikan skripsi ini. Oleh karena itu, saya mengucapkan terima kasih kepada:

- (1) Prof.Dr. rer.nat Rosari Saleh sebagai pembimbing skripsi ini, yang banyak memberikan masukan, kesempatan, dan fasilitas yang sangat bermanfaat dan membantu Penulis;
- (2) Efta Yudiarsah, Ph.D. yang telah memberi Penulis program dan petunjuk Quantum ESPRESSO; M. Aziz Majidi, Ph.D. yang bersedia berdiskusi dan memberi ilmunya; serta Pak Arif CISCO yang telah menyediakan waktu, tenaga dan pikiran untuk membangun jaringan komputer yang mempercepat selesainya skripsi ini;
- (3) dua insan baik hati yang memberi Penulis banyak petunjuk dan nilai luhur; Kak Indah Citra Pertiwi yang telah memperkenalkan dan memberi Penulis dorongan;
- (4) Dita Oktri, sahabat yang menemani Penulis saat menyusun skripsi;
- (5) seluruh rekan R103A terutama Kak Sigit yang telah meminjamkan waktu pemakaian *cluster* dan Kak Khari yang menginstall dan mengajarkan Linux; Bu Lusi; seluruh sahabat Fisika '07 (Nita, Indah, Daisy, Hira, Diana, Dwintha, Mergo dan *special thanks* untuk Gigis yang bersedia menjadi *peer-editor* dalam skripsi ini); adik-adik kelas yang mau berdiskusi dan membagi waktu bersama;
- (6) Mba' Ratna, Pak Anto, Pak Dede, Pak Herbert;
- (7) Mama, Papa, dan Nenek *for unconditional love and infinite support*; dan
- (8) kamu, yang membaca skripsi ini :).

Akhir kata, saya berharap Tuhan Yang Maha Esa berkenan membalas segala kebaikan semua pihak yang telah membantu. Semoga skripsi ini membawa manfaat bagi pengembangan ilmu.

Depok, 17 November 2012

Penulis



**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS  
AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai civitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan dibawah ini:

Nama : Nedy Farisia  
NPM : 0706262584  
Program Studi : S1 Fisika  
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Jenis Karya : Skripsi

demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif** (*Non - exclusive Royalty - Free Right*) atas karya ilmiah saya yang berjudul:

**STRUKTUR ELEKTRONIK DAN SIFAT MAGNETIK ZnO DIDOP Cr**

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Non-eksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalih media/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*data base*), merawat, dan mempublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/ pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : Oktober 2012

Yang menyatakan



(Nedy Farisia)

## DAFTAR ISI

|   |           |
|---|-----------|
| HALAMAN JUDUL.....  | i         |
| HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS.....  | ii        |
| HALAMAN PENGESAHAN.....   | iii       |
| KATA PENGANTAR.....   | iv        |
| HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS<br>AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS..... | v         |
| DAFTAR ISI.....   | vi        |
| DAFTAR GAMBAR.....  | vii       |
| DAFTAR TABEL.....   | ix        |
| ABSTRAK.....  | x         |
| ABSTRACT.....   | xi        |
| <b>BAB 1 PENDAHULUAN.....</b>   | <b>1</b>  |
| <b>BAB 2 TEORI DAN MODEL PERHITUNGAN.....</b>   | <b>8</b>  |
| 2.1 Teori Hohenberg-Kohn.....   | 11        |
| 2.2 Persamaan Kohn-Sham.....  | 12        |
| 2.3 Fungsi <i>Exchange Correlation</i> .....  | 14        |
| 2.4 Teorema Blöch, Supersel, dan Deret Basis.....                                       | 16        |
| 2.5 Fungsi Basis dengan Metode<br><i>Projected Augmented Wave (PAW)</i> .....           | 18        |
| 2.6 Quantum ESPRESSO <i>package</i> .....   | 19        |
| 2.7 Parameter-parameter.....  | 21        |
| 2.7.1 Poin-k di dalam Zona Brillouin.....   | 21        |
| 2.7.2 Energi <i>cutoff</i> .....  | 23        |
| 2.7.3 Parameter Magnetisasi.....  | 24        |
| <b>BAB 3 HASIL DAN PEMBAHASAN.....</b>  | <b>26</b> |
| 3.1 ZnO Undop.....  | 26        |
| 3.1.1 ZnO Undop Murni.....  | 26        |
| 3.1.2 Pengaruh Vakansi Oksigen pada ZnO Undop.....                                      | 31        |
| 3.1.3 Pengaruh Impuritas Hidrogen pada ZnO Undop.....                                   | 34        |
| 3.1.4 Pengaruh Vakansi Oksigen Ditambah Hidrogen<br>pada ZnO Undop.....                 | 37        |
| 3.2 ZnO didop Cr (ZnO:Cr).....  | 39        |
| 3.2.1 ZnO:Cr Murni.....   | 39        |
| 3.2.2 Pengaruh Vakansi Oksigen pada ZnO:Cr.....   | 43        |
| 3.2.3 Pengaruh Impuritas Hidrogen pada ZnO:Cr.....                                      | 48        |
| 3.2.4 Pengaruh Vakansi Oksigen Ditambah Hidrogen<br>pada ZnO:Cr.....                    | 51        |
| <b>BAB 4 RANGKUMAN.....</b>   | <b>56</b> |
| <b>LAMPIRAN.....</b>  | <b>57</b> |
| <b>DAFTAR REFERENSI.....</b>  | <b>58</b> |

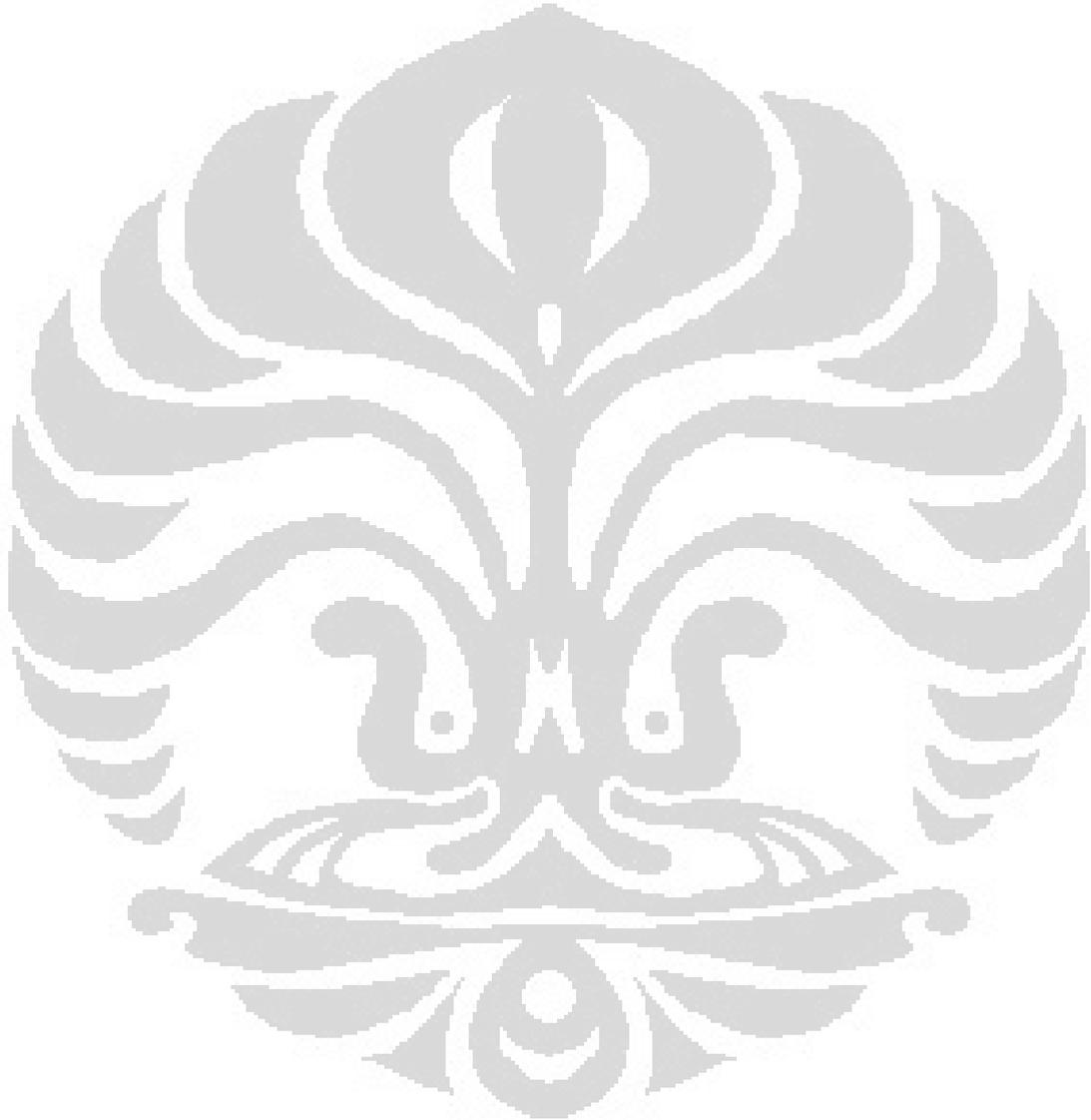
## DAFTAR GAMBAR

|                    |  |    |
|--------------------|--|----|
| <b>Gambar 1.1</b>  | Skema representasi <i>dilute magnetic semiconductor</i> [1].....   | 1  |
| <b>Gambar 1.2</b>  | Skema level-level donor bertipe-n berdasarkan energi pita impuritas donor relatif terhadap energi Fermi [12].....  | 3  |
| <b>Gambar 1.3</b>  | Stabilitas keadaan FM pada ZnO didop berbagai TM (x=5-25%)   | 5  |
| <b>Gambar 2.1</b>  | Unit sel hexagonal wurtzite ZnO.....   | 9  |
| <b>Gambar 2.2</b>  | Diagram metode DFT.....  | 13 |
| <b>Gambar 2.3</b>  | Hubbard model pada kisi persegi dengan energi <i>on site</i> U.....  | 15 |
| <b>Gambar 2.4</b>  | Model supersel ZnO $2 \times 2 \times 2$ beserta dengan atom hidrogen dan vakansi oksigen yang akan diperhitungkan.....  | 17 |
| <b>Gambar 2.5</b>  | Skema metode PAW.....  | 19 |
| <b>Gambar 2.6</b>  | Brillouin-Zone Struktur Kristal Hexagonal.....   | 20 |
| <b>Gambar 2.7</b>  | Metode Smearing.....   | 22 |
| <b>Gambar 3.1</b>  | (a) Struktur pita energi ZnO undop murni sebelum koreksi<br>(b) Struktur pita energi ZnO undop murni dengan potensial Hubbard. Garis merah menunjukkan level energi Fermi..... | 27 |
| <b>Gambar 3.2</b>  | Densitas keadaan total ZnO undop (a)sebelum koreksi<br>(b)setelah koreksi.....   | 29 |
| <b>Gambar 3.3</b>  | Proyeksi densitas keadaan pada ZnO undop (kiri) sebelum koreksi dan (kanan) setelah koreksi Hubbard.....   | 30 |
| <b>Gambar 3.4</b>  | Struktur pita energi ZnO undop dengan vakansi oksigen.....   | 31 |
| <b>Gambar 3.5</b>  | Densitas keadaan total ZnO undop dengan vakansi oksigen.....   | 31 |
| <b>Gambar 3.6</b>  | Proyeksi densitas keadaan pada ZnO undop dengan vakansi oksigen.....   | 31 |
| <b>Gambar 3.7</b>  | Struktur pita energi ZnO undop dengan hydrogen<br>(a)x=3.125%, (b)x=6.25%.....   | 31 |
| <b>Gambar 3.8</b>  | Densitas keadaan total ZnO undop dengan hydrogen (a) x=3.125%<br>(b)x=6.25%.....   | 31 |
| <b>Gambar 3.9</b>  | Proyeksi densitas keadaan pada ZnO undop dengan hydrogen<br>(kiri) x=3.125% dan (kanan) x=6.25%.....   | 31 |
| <b>Gambar 3.10</b> | Struktur pita energi ZnO undop dengan vakansi oksigen dan hydrogen.....  | 31 |
| <b>Gambar 3.11</b> | Densitas keadaan total ZnO undop dengan vakansi oksigen dan hydrogen.....  | 31 |
| <b>Gambar 3.12</b> | Proyeksi densitas keadaan ZnO undop dengan vakansi oksigen ditambah hydrogen.....  | 31 |
| <b>Gambar 3.13</b> | Struktur pita energi ZnO:Cr murni (a) <i>spin-up</i> dan (b) <i>spin-down</i> .....  | 31 |
| <b>Gambar 3.14</b> | Densitas keadaan total ZnO:Cr murni.....   | 40 |

|                     |   |    |
|---------------------|---|----|
| <b>Gambar 3. 15</b> | Proyeksi densitas keadaan ZnO:Cr murni.....   | 31 |
| <b>Gambar 3. 16</b> | Distribusi densitas-spin ZnO:Cr murni.....  | 42 |
| <b>Gambar 3. 17</b> | Struktur pita energi ZnO:Cr dengan $V_o$ (a) spin- <i>up</i> (b) spin- <i>down</i> .....  | 43 |
| <b>Gambar 3. 18</b> | Densitas keadaan total ZnO:Cr dengan vakansi oksigen.....   | 44 |
| <b>Gambar 3. 19</b> | Proyeksi densitas keadaan ZnO:Cr dengan vakansi oksigen....   | 45 |
| <b>Gambar 3. 20</b> | Sub-orbital 3d (atas) dan <i>splitting</i> level energi pada koordinasi oktahedral (kiri-bawah) dan tetrahedral (kanan-bawah) [40]...                 | 45 |
| <b>Gambar 3. 21</b> | Model pita sederhana proses hibridisasi.....  | 46 |
| <b>Gambar 3. 22</b> | Distribusi densitas-spin ZnO:Cr dengan vakansi oksigen.....   | 47 |
| <b>Gambar 3. 23</b> | Struktur pita energi ZnO:Cr terhidrogenasi (a) spin- <i>up</i> (b) spin- <i>down</i> .....  | 48 |
| <b>Gambar 3. 24</b> | Densitas keadaan total ZnO:Cr terhidrogenasi.....   | 49 |
| <b>Gambar 3. 25</b> | Proyeksi densitas keadaan ZnO:Cr terhidrogenasi.....  | 50 |
| <b>Gambar 3. 26</b> | Efek Jahn-Teller.....   | 50 |
| <b>Gambar 3. 27</b> | Distribusi densitas-spin ZnO:Cr terhidrogenasi.....   | 31 |
| <b>Gambar 3. 28</b> | Struktur pita energi ZnO:Cr dengan vakansi oksigen ditambah hidrogen.....   | 52 |
| <b>Gambar 3. 29</b> | Densitas keadaan total ZnO:Cr dengan vakansi oksigen ditambah hidrogen.....   | 52 |
| <b>Gambar 3. 30</b> | Proyeksi densitas keadaan ZnO:Cr dengan vakansi oksigen ditambah.....   | 53 |
| <b>Gambar 3. 31</b> | Distribusi densitas-spin ZnO:Cr dengan vakansi oksigen ditambah hidrogen.....   | 54 |
| <b>Gambar 3. 32</b> | Momen magnetik per Cr untuk sistem ZnO:Cr murni, dengan impuritas hidrogen, dengan vakansi oksigen, dan dengan vakansi oksigen ditambah hidrogen..... | 55 |

## DAFTAR TABEL

|                  |   |    |
|------------------|---|----|
| <b>Tabel 2.1</b> | Empat vektor basis di dalam unit sel terkecil ZnO (satuan merupakan panjang kisi tiap sumbu)..... | 9  |
| <b>Tabel 2.2</b> | Nilai parameter Hubbard U. Atom O dan H bernilai nol karena bukan atom magnetik.....              | 19 |



## ABSTRAK

Nama : Nedy Farisia  
Program Studi : Fisika  
Judul : Struktur Elektronik dan Sifat Magnetik ZnO Didop Cr

*Dilute Magnetic Semiconductors* (DMS) merupakan material yang ideal untuk aplikasi spintronik bahwasanya bukan hanya muatan elektron namun juga spin dari pembawa muatan digunakan untuk proses penyimpanan informasi magnetik. Meskipun telah diketahui bahwa defek berperan penting untuk struktur elektronik dan sifat magnetik DMS, namun pada DMS yang berbasis semikonduktor ZnO, defek mana yang berperan pada kondisi ruang masih diperdebatkan. Skripsi ini menjelaskan interaksi defek yang mungkin terjadi di dalam ZnO didop Cr dan pengaruhnya. Dalam kerangka *Density Functional Theory* (DFT) kami telah mempelajari struktur elektronik dan sifat magnetik ZnO *wurtzite* didop dengan Cr, serta dengan keberadaan beberapa varian defek (vakansi oksigen( $V_o$ ), impuritas hidrogen(H), dan keduanya( $V_oH$ )). Kami menggunakan supersel  $2 \times 2 \times 2$  untuk mempertahankan konsentrasi dopan Cr rendah (6.25%), pseudopotensial standar *Projector Augmented Wave* (PAW) untuk menyatakan elektron dekat inti atom maupun elektron valensi, dan pendekatan GGA-PBE untuk energi *exchange-correlation* yang dikombinasikan dengan pendekatan Hubbard untuk memperhitungkan korelasi elektron yang kuat pada keadaan 3d. Hasil spektrum pita energi, densitas keadaan (DOS), proyeksi densitas keadaan (PDOS), dan distribusi densitas-spin telah diinvestigasi. Hasil investigasi tersebut menunjukkan bahwa keberadaan  $V_o$  dalam ZnO:Cr membuat sistem tersebut memiliki keadaan feromagnetik yang lebih stabil daripada ZnO:Cr murni, akibat didapatkan magnetisasi serta densitas keadaan pada level energi Fermi yang lebih tinggi. Keberadaan H dalam ZnO:Cr menyumbang elektron donor pada ZnO:Cr namun hanya terpolarisasi pada daerah pita konduksi sehingga tidak banyak merubah sifat magnetiknya. Dan adapun keberadaan  $V_oH$  dalam ZnO:Cr ternyata mampu menunjukkan sifat *half-metallic*. Dengan demikian, dapat dikatakan bahwa untuk memperoleh sifat tertentu dari ZnO didop Cr dapat dilakukan dengan mengatur keberadaan dari ketiga varian defek tersebut.

Kata kunci: *Density Functional Theory*, ZnO based DMS , magnetisme terkait defek, spintronik

## ABSTRACT

Name : Nedy Farisia  
Study Program : Physics  
Topic : Electronic Structure and Magnetic Properties of Cr-doped ZnO

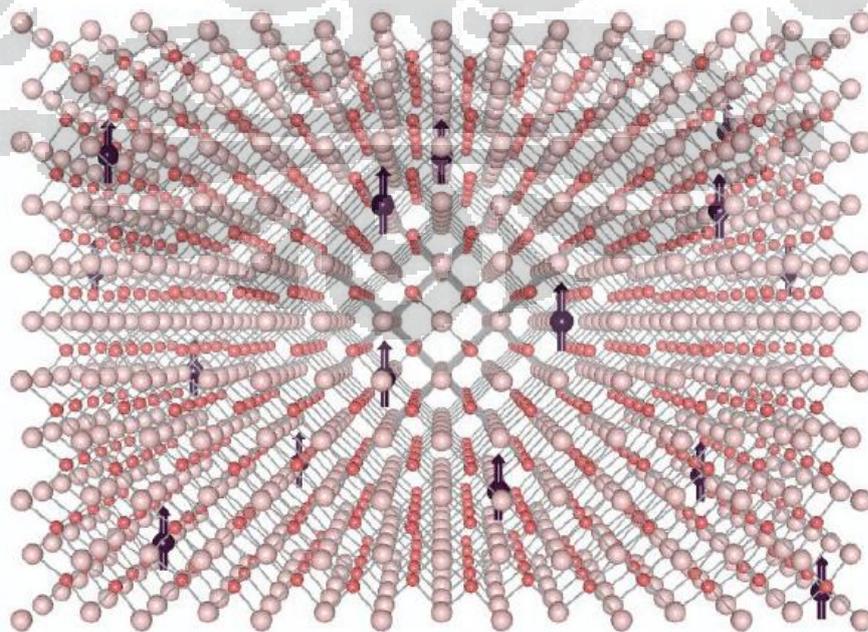
Dilute Magnetic Semiconductors (DMS) are ideal materials for applications in spintronics where not only the electron charge but also the spin of the charge carrier is used for information processing. However, the origin of observed interaction in DMS is still a subject of debate. This bachelor thesis put forward an explanation of defect interaction which may occur and the effects within Cr-doped ZnO. Within the framework of Density Functional Theory (DFT) we have studied the electronic and the magnetic properties of wurtzite ZnO doped with transition-metal Cr in the presence of some defects ( $V_o$ , H,  $V_oH$ ). We used a  $2 \times 2 \times 2$  supercell to maintain dilute Cr concentration, the standard Projector Augmented Wave (PAW) pseudopotentials to describe the core electrons and valence electrons, and the exchange-correlation energy of the electrons is treated within the Generalized Gradient Approximation of Perdew, Burke, and Ernzerhof (GGA-PBE) which is combined with a Hubbard approach to include strong electron correlations within the 3d state. The spectrum of band structure, density of states (DOS) and projected density of states (PDOS), and spin-density distribution in this system were investigated. The results of investigation shows that the existence of  $V_o$  in ZnO:Cr could stabilize ferromagnetic state of the system, due to the large magnetization and density of states at Fermi level. While, the existence of H introduce donor in ZnO:Cr but just polarized above Fermi level so there is no much change observed in its magnetic properties. And as for the existence of  $V_oH$  in ZnO:Cr, it turn out able to show the half-metallic properties. Thus, it can be said that we could determine some characteristics of ZnO:Cr by controlling the existence of those defects.

Keywords: Density Functional Theory, ZnO-based DMS , defect related magnetism, spintronics

## BAB 1

### PENDAHULUAN

Selama beberapa tahun terakhir, banyak penelitian mengenai semikonduktor yang difokuskan untuk membuat divais spintronik, yakni suatu divais yang mampu mengkombinasikan media penyimpanan magnetik dengan pengendali spin sehingga lebih efisien untuk aplikasi spin-RAM dan spin-*injection* [1]. Untuk mencapai hal tersebut, semikonduktor diharapkan menunjukkan sifat ferromagnetik (FM) yang stabil pada temperatur ruang. Hal ini dapat dilakukan dengan cara mendoping material *host* semikonduktor nonmagnetik dengan sejumlah kecil ion magnetik *Transition Metal* (TM). Material tersebut dikenal sebagai material *dilute magnetic semiconductor* (DMS) [2,3] dan skema representasi dari material tersebut ditunjukkan pada **Gambar 1.1**. Awalnya, eksperimen pada DMS hanya terfokus pada *host* semikonduktor dengan energi gap yang kecil (di sekitar daerah *infrared*), seperti yang dilakukan Hideo Ohno dkk. pada GaAs dan InAs [4,5]. Mereka telah mengamati bahwa ketika GaAs didop dengan mangan  $Mn^{2+}$  yang mensubstitusi ion  $Ga^{2+}$ , tercipta *hole* yang dikatakan berperan dalam menyearahkan spin secara FM di bawah temperatur Curie ( $T_c$ ). Akan tetapi,

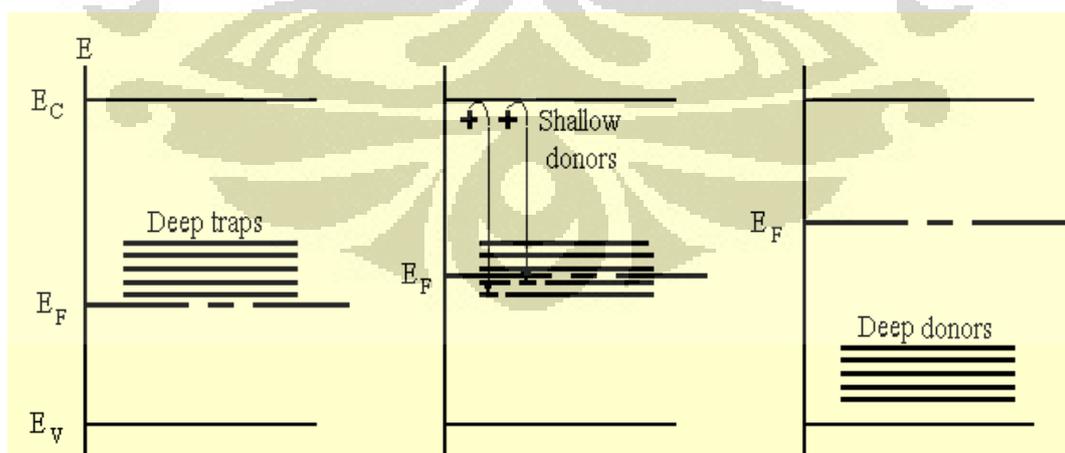


**Gambar 1. 1** Skema representasi *dilute magnetic semiconductor* [1].

GaMnAs tersebut tidak bisa ditambahkan dengan lebih banyak ion dopan karena beberapa tambahan mangan akan mengisi posisi interstisial atau membentuk beberapa fase *cluster* yang mencegah seluruh spin tersusun FM. Hal tersebut membatasi sifat FM pada GaMnAs dan sistem DMS berbasis semikonduktor III-V lain pada  $T_c$  rendah. Kemudian penelitian lain dilakukan oleh Tomasz Dietl menggunakan model teori untuk memprediksikan  $T_c$  semikonduktor dengan energi gap yang besar didop Mn. Berdasarkan model tersebut, *Zinc Oxide* (ZnO) ataupun *Gallium Nitride* (GaN) yang didop dengan Mn dapat memiliki  $T_c$  hingga 300 K [5]. Karena alasan inilah, doping yang dapat diaplikasikan pada ZnO dan GaN disambut dengan antusias dan mendapatkan banyak perhatian. Pada perkembangan selanjutnya, laporan-laporan mengenai hasil penelitian yang menyatakan bahwa  $T_c$  ditemukan di atas temperatur ruang pada sistem-sistem tersebut bermunculan dengan cepat [6]. Bahkan, beberapa peneliti [7,8] melaporkan sifat FM juga ditemukan pada sampel yang didop dengan elemen non-magnetik maupun tidak didop samasekali. Dibanding GaN, ZnO termasuk kandidat yang lebih sesuai untuk aplikasi spintronik karena jumlahnya yang melimpah, ramah lingkungan, dan juga sesuai untuk aplikasi optoelektronik dengan energi gap yang lebar ( $\sim 3.3$  eV) [9]. Meskipun demikian, dispersi yang besar antara hasil-hasil eksperimen maupun hasil-hasil perhitungan teori serta belum adanya metode dan parameter yang pasti untuk sistem DMS berbasis ZnO menyebabkan penelitian-penelitian untuk menjelaskan sistem tersebut masih terus dilakukan [10].

ZnO dikenal dapat membentuk tiga struktur kristal, yaitu: *rock salt* yang bisa didapatkan pada tekanan tinggi, *zinc blende* yang hanya stabil jika ZnO dikembangkan pada substrat kubik, dan *wurtzite* yang didapatkan pada kondisi ruang [10]. Pada *wurtzite* ZnO, terdapat deviasi stoikiometri disebabkan karena keberadaan dari defek intrinsik. Defek intrinsik yang paling dominan di dalam *wurtzite* ZnO berdasarkan analisis energi formasinya adalah vakansi, yaitu vakansi kation pada material tipe-p dan vakansi anion pada material tipe-n. Karena sifatnya yang dominan di dalam ZnO, dalam beberapa penelitian, vakansi anion tersebut diprediksi menjadi faktor utama ZnO *wurtzite* secara alami bertipe-

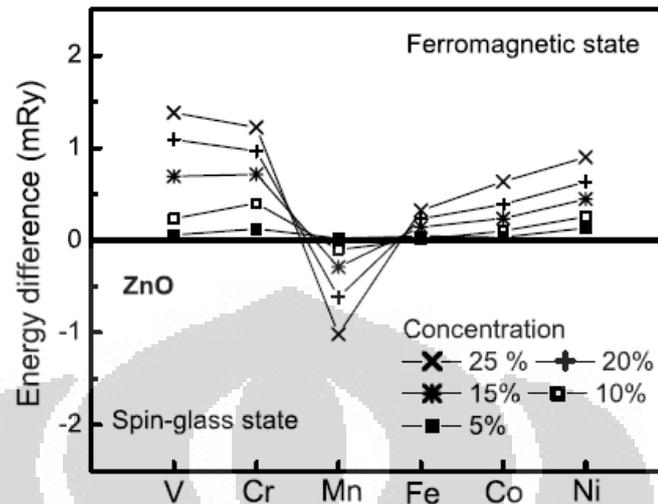
n dan sulit diubah menjadi tipe-p [11]. Meskipun demikian, hingga sekarang belum diketahui dengan jelas donor yang menyebabkan adanya dopan alami bertipe-n pada ZnO pada kondisi ruang. Hal ini disebabkan karena donor penyebabnya harus berupa *shallow donor* untuk dapat menghasilkan elektron konduksi pada temperatur ruang. Sedang *deep donor* memerlukan temperatur tinggi atau konsentrasi donor tinggi untuk menghasilkan konduktivitas tipe-n karena level donornya jauh lebih rendah dari batas minimum pita konduksi [12]. Skema dari level *shallow donor* dan *deep donor* tersebut dapat dilihat pada **Gambar 1.2**. Interstitial Zn telah dikenal berperan sebagai *shallow donor* pada ZnO, namun memerlukan energi yang tinggi pada proses pembentukan di dalam kisi ZnO karena memiliki energi formasi yang tinggi [13,14]. Sedang vakansi oksigen ( $V_o$ ) memiliki energi formasi yang rendah serta banyak ditemukan pada ZnO, namun  $V_o$  merupakan *deep donor* [14,15]. Meskipun defek intrinsik tersebut tidak dapat menjelaskan konduktivitas tipe-n, ada beberapa impuritas yang sulit dipisahkan saat pembuatan material ZnO yang berperan sebagai *shallow donor* [14,16,17]. Dan sejumlah hasil eksperimen [18,19,20,21] telah mengindikasikan bahwa impuritas hidrogen (H) terlibat dalam keadaan *shallow donor* tersebut. Berdasarkan perhitungan energi dari berbagai varian keadaan H yang mungkin muncul di dalam ZnO undop, Van de Walle menyatakan bahwa berbeda dengan H pada semikonduktor lain yang bersifat *amphoter*, H pada ZnO undop selalu



**Gambar 1. 2** Skema level-level donor bertipe-n berdasarkan energi pita impuritas donor relatif terhadap energi Fermi [12].  $E_v$  adalah batas maksimum pita konduksi,  $E_c$  adalah batas minimum pita konduksi, dan  $E_f$  adalah energi Fermi. Beberapa keadaan di dalam energi gap merupakan pita impuritas donor atau level donor.

bermuatan positif ( $H^+$ ) yang selalu berperan sebagai donor [17].

Tidak seperti ZnO undop yang sebagian besar ditemukan bersifat nonmagnetik, ZnO didop TM yang telah diteliti umumnya bersifat magnetik. Hal tersebut disebabkan karena dua elektron dari orbital 4s atau 3d pada atom-atom TM (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) berpresipitasi di dalam ikatan ketika berada di lingkungan semikonduktor II-IV, sehingga bermuatan  $2+$  yang baik untuk mensubstitusi kation  $Zn^{2+}$  pada ZnO [22], dan memiliki orbital 3d yang tidak terisi penuh. Peran dopan TM pada ZnO pertama kali dipelajari secara teoritik oleh Sato dan Katayama Yoshida [23] dengan menggunakan *ab-initio* berdasarkan *Local Density Approximation* (LDA). Pada penelitian tersebut, ZnO didop logam transisi  $V^{2+}$  ( $d^3$ ),  $Cr^{2+}$  ( $d^4$ ),  $Fe^{2+}$  ( $d^6$ ),  $Co^{2+}$  ( $d^7$ ), dan  $Ni^{2+}$  ( $d^8$ ) dengan konsentrasi TM  $x = 5-25\%$  menunjukkan sifat FM. Hasil magnetik yang sama juga didapatkan dengan perhitungan *Coherent Potential Approximation* (CPA) pada semikonduktor ZnO tipe-n yang didoping dengan Fe, Co, dan Ni pada temperatur tinggi [24]. Hasil penelitian tersebut juga menyatakan bahwa kodoping mungkin dapat meningkatkan sifat FM melalui induksi pembawa muatan dengan kita ubah rasio kodopannya. Lain halnya dengan hasil ZnO didop Mn ( $x > 5\%$ ), sistem tersebut ditemukan bersifat antiferromagnetik (AFM) pada keadaan dasar dengan LDA oleh Sato-Yoshida [23] dan juga dengan GGA oleh Sharma dkk. [25]. Setelah metode LDA, CPA dan GGA diperbaiki agar dapat memperhitungkan *strong correlation* (Hubbard  $U$ ) [26] dan relaksasi kisi, hasilnya menjadi sedikit berbeda dibandingkan dengan yang dilaporkan oleh Sato-Yoshida. Perbedaannya terlihat dengan ditemukannya energi gap yang kecil, yang menandakan hilangnya sifat semikonduktor dan munculnya sifat logam, pada ZnO didop TM kecuali pada Cu, Co dan Mn. Sedang metode *Linearized Augmented Plane Wave* (LAPW) menghasilkan sifat setengah logam atau *half-metallic* pada ZnO didop TM 3d. Namun, dari penelitian tersebut diketahui tidak adanya hubungan antara konduktivitas dan sifat magnetik [10]. Meskipun sistem ZnO yang didop dengan TM telah diteliti dengan beragam metode teoritik seperti yang telah disebutkan, namun masih belum dapat menjelaskan beberapa hasil pengukuran yang telah dilakukan [27,28].



**Gambar 1.3** Stabilitas keadaan FM pada ZnO didop berbagai TM ( $x=5-25\%$ ). Sumbu vertikal adalah selisih energi antara keadaan *spin-glass* dengan FM. Selisih energi yang positif mengindikasikan bahwa keadaan FM lebih stabil dari keadaan *spin-glass*. [23]

Penelitian ZnO didop TM paling banyak dilakukan pada dopan Co dan Mn. Meskipun demikian, sistem ZnO didop dengan Cr (ZnO:Cr) juga menarik untuk dipelajari karena hasil perhitungan Sato dan Katayama Yoshida [23], yang ditunjukkan pada **Gambar 1.3**, telah mengindikasikan bahwa keadaan FM dari ZnO:Cr lebih stabil daripada keadaan *spin-glass* atau AFM. Gambar tersebut juga menunjukkan bahwa keadaan FM lebih mudah didapatkan pada ZnO:Cr dibandingkan beberapa sistem DMS ZnO lain karena selisih energi AFM-FM yang lebih tinggi, mengindikasikan level FM yang lebih rendah atau disukai secara energi [29]. Walaupun eksperimen pertama ZnO:Cr ( $x=0.05-0.25$ ) pada lapisan tipis yang dibuat dengan metode *Pulsed Laser Deposition* (PLD) oleh Ueda dkk. tidak menunjukkan sifat FM [30], namun lapisan tipis ZnO:Cr ( $x=0.905$ ) yang didapatkan melalui proses *co-sputtering* yang kemudian dilakukan oleh Roberts dkk. [31] menghasilkan FM pada temperatur ruang (RT) tanpa fase magnetik lain di dalamnya. Sama halnya dengan FM yang didapatkan Liu dkk. [32] pada lapisan tipis dengan metode *co-sputtering* namun hasil paramagnetik juga mereka dapatkan pada sampel ZnO:Cr berbentuk nanopartikel yang dibuat dengan metode *sol-gel*. Hasil-hasil pengukuran tersebut mengindikasikan bahwa bentuk dari sampel ZnO:Cr dan cara sintesanya berperan penting dalam sifat magnetik ZnO:Cr. Oleh karena itu, verifikasi hasil eksperimen dengan

perhitungan teori pada DMS ZnO:Cr yang berbentuk lapisan tipis menjadi sulit untuk dilakukan karena sulit untuk mensimulasikan kondisi yang benar-benar sesuai, terlebih lagi karena sering muncul fase *metastable* yang tidak stabil pada sampel lapisan tipis ZnO:Cr [34], menyebabkan hasil perhitungan ZnO:Cr tidak sesuai dengan hasil pengukuran lapisan tipis [34,35,37]. Selain bentuk dan metode sintesa sampel, dopan Cr pada ZnO diketahui dapat membentuk beberapa defek yang mungkin berpengaruh secara signifikan pada struktur elektronik dan sifat magnetiknya. Seperti pada pengamatan emisi *photoluminescence* (PL) pada lapisan tipis ZnO:Cr yang menunjukkan turunnya magnetisasi seiring dengan berkurangnya *acceptor* vakansi Zn ( $V_{Zn}$ ) [34,35]. Dan juga seperti pada polikristal ZnO:Cr nanopartikel, yang disintesa menggunakan metode *auto-combustion* ( $x=0.01$  dan  $0.02$ ) diteliti memiliki FM yang dikatakan adalah peran penting dari  $Cr^{3+}$  yang teramati [33]. Adapun investigasi ZnO:Cr secara teoritik, telah dipublikasikan oleh Hong [36]; Li [37]; dkk. pada lapisan tipis, sedang Wang dkk. [38] pada *nanowires* ( $x=0.02$ ) dan *bulk* [39]. Hasil analisis mereka menyatakan bahwa kondisi FM lebih disukai pada ZnO:Cr. Selain itu mereka juga menyatakan bahwa ada pula keterlibatan  $V_o$  dalam hasil pengamatan beberapa sampel ZnO:Cr, tetapi nilai moment magnet hasil perhitungan yang mereka dapatkan masih jauh berbeda dengan hasil eksperimen. Oleh karena itu sifat FM pada ZnO:Cr terutama berhubungan dengan tipe defeknya, masih berpeluang untuk diteliti lebih lanjut.

Karena interaksi defek dan impuritas yang terlibat dalam FM ZnO:Cr penting untuk dipelajari, diperlukan model yang akurat. Teori zat padat dari sistem magnetik dasar, menggunakan model pendekatan Hamiltonian bahwasanya seseorang harus menebak tipe dari interaksi magnetik antar ion yang akan mendominasi (dan interaksi lain diabaikan). Dibanding dengan menebak, kita sekarang dapat menggunakan perhitungan seluruh interaksi dasar (interaksi Coulomb) antar elektron-elektron, ion-ion dan elektron-ion di dalam sistem hingga didapatkan suatu interaksi magnetik sebagai solusi Hamiltonian banyak elektron. Perhitungan tersebut dinamakan *first-principle* [40], digunakan untuk mendeskripsikan sistem dengan menghitung struktur elektroniknya, sehingga

didapatkan interaksi magnetik untuk mendapatkan model yang lebih akurat [41]. Teori ini merupakan landasan dari penyelesaian masalah banyak partikel dan *density functional theory* (DFT) yang akan dijelaskan pada bab berikutnya.

Dengan tujuan untuk memahami peran defek intrinsik dalam mekanisme sifat FM pada DMS ZnO:Cr, dalam penelitian ini struktur elektronik dan juga sifat magnetik ZnO:Cr dihitung dengan menggunakan metode DFT. Untuk mempermudah perhitungan, bentuk dari sampel yang diperhitungkan berupa *bulk* monokristal. Berbeda dengan penelitian lain, penelitian ini memperhitungkan peran impuritas hidrogen (H) dan juga defek kompleks vakansi oksigen ditambah hidrogen ( $V_oH$ ) pada ZnO:Cr. Adapun batasan parameter konsentrasi Cr yang diperhitungkan adalah yang rendah ( $x=0.0625$ ) dan memiliki jarak antar atom Cr sebesar panjang-panjang kisinya untuk melihat interaksi defek pada DMS ZnO:Cr. Cara kami meneliti adalah dengan menghitung: (1) pita energi, untuk mengetahui sifat dari sistem melalui energi gap, energi fermi dan keadaan impuritasnya, (2) densitas keadaan total dan parsial, yaitu histogram dari level-level energi, dihitung untuk melihat simetri/asimetri spin mayoritas dengan spin minoritas dari sistem DMS ZnO dan dari salah satu orbital atom tertentu, terakhir (3) distribusi densitas-spin ditampilkan untuk memperlihatkan interaksi dan lokalisasi momen magnet pada ZnO:Cr.

Sistematika penulisan skripsi akan disusun sebagai berikut: Bab II berisi teori dan metode perhitungan yang dipakai. Hasil-hasil perhitungan dan pembahasannya disampaikan pada Bab III, dan kemudian hasil-hasil penting yang didapat dari analisis tersebut akan disimpulkan pada Bab IV.

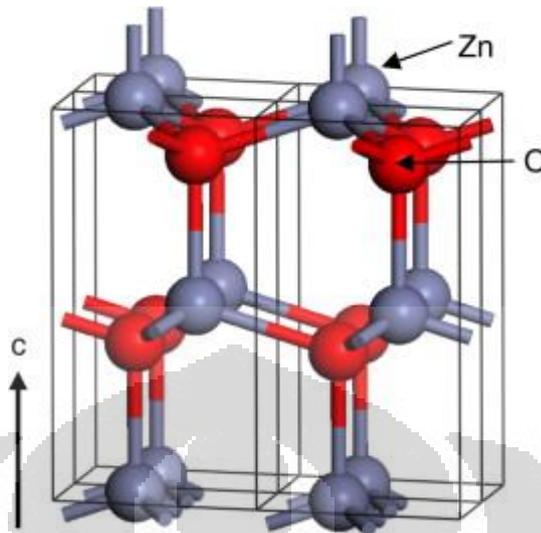
## BAB 2

### TEORI DAN MODEL PERHITUNGAN

Untuk mendapatkan informasi mengenai keadaan elektron bersama spinnya pada *bulk* TM-oksida, diperlukan metode teoritik yang mendukung perhitungan energi dasar dari *high correlated electron*. Metode DFT, yang menggunakan pendekatan teori Hohenberg-Kohn dan persamaan Kohn-Sham, merupakan metode yang mendukung perhitungan tersebut melalui potensial korelasi yang ada di dalamnya. Selain itu, metode tersebut juga mampu memperhitungkan efek relaksasi (merenggang) yang terjadi ketika mempelajari pengaruh vakansi pada sistem. Kemudian untuk menghadapi kondisi periodik pada *bulk* monokristal ZnO, metode supersel digunakan.

Observasi dilakukan dengan menggunakan formalisme *Projector Augmented Wave* (PAW) dalam kerangka DFT. Dengan formalisme tersebut dilakukan iterasi energi dalam model kisi balik Monkhorst-Pack *Grid* sampai energi konvergen. Spektrum pita energi dihitung sebagai fungsi energi terhadap keadaan vektor gelombang. Banyaknya keadaan dari setiap level energi diplot untuk mendapatkan densitas keadaan total (DOS) serta densitas keadaan pada suatu orbital-atom (PDOS). Dengan menggunakan informasi keadaan okupansi yang didapatkan dari fungsi gelombangnya, distribusi densitas-spin dan muatannya dapat dipetakan. Semua fungsi tersebut tersedia dalam paket program Quantum-ESPRESSO. Sedangkan visualisasi 3D dari molekul didukung oleh program XCrysDen. Kedua program tersebut merupakan program *free license* dalam OS-Linux. Perhitungan diimplementasi terhadap sistem ZnO:Cr, sehingga diperlukan informasi struktur kristal pada program atau metode tersebut.

Struktur kristal heksagonal *wurtzite* dengan *space group*  $P6_3mc$  pada ZnO [10], yang terbentuk pada kondisi ruang, ditunjukkan oleh **Gambar 2.1**. Pada struktur ini, setiap unit sel terkecilnya terdiri dari 2 atom Zn dan 2 atom O dan ditunjukkan dengan kotak terkecil pada gambar tersebut. Setiap atom Zn dikelilingi oleh 4



Gambar 2. 1 Unit sel hexagonal wurtzite ZnO. [47]

buah atom O dengan koordinat tetrahedral, begitupula sebaliknya. Parameter kisi dari ZnO, yang didapat dari hasil eksperimen [9] dan digunakan dalam perhitungan ini, adalah panjang kisi sebesar  $A=B= 3.2495 \text{ \AA}$ ,  $C= 5.2069 \text{ \AA}$ , dan vektor kisi unit sel terkecilnya yang dapat dinyatakan dalam koordinat vektor  $(x,y,z)$  sebagai berikut:

$$\begin{aligned}\vec{a} &= A\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right) \\ \vec{b} &= A\left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right) \\ \vec{c} &= A\left(0, 0, \frac{C}{A}\right)\end{aligned}\quad (1)$$

**Tabel 2. 1** Empat vektor basis di dalam unit sel terkecil ZnO (satu satuan adalah panjang kisi pada tiap sumbu).

| Atom | X             | Y             | Z             |
|------|---------------|---------------|---------------|
| Zn   | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0             |
| Zn   | $\frac{2}{3}$ | $\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{4}$ |
| O    | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | 0.19          |
| O    | $\frac{2}{3}$ | $\frac{1}{3}$ | 0.44          |

Sehingga pada unit sel terkecilnya, sudut yang besar dari kisi adalah  $120^\circ$  dan yang kecil adalah  $60^\circ$ . Kemudian koordinat posisi dari masing-masing inti atom di dalam unit sel terkecilnya telah ditampilkan pada **Tabel 2.1**.

Untuk menentukan sifat dari material tersebut, persamaan Schrödinger perlu dipecahkan

$$H_t \Psi = E_{tot} \Psi \quad (2)$$

dengan  $H_t$  adalah Hamiltonian yang mendeskripsikan semua interaksi pada sistem,  $E_{tot}$  adalah energi total sistem, dan  $\psi$  adalah fungsi gelombang banyak partikel yang membawa semua informasi tentang inti atom dan elektron di dalam sistem. Fungsi lengkap Hamiltonian [48] diekspresikan sebagai:

$$\begin{aligned} H &= T + T_n + V_{int} + V_{nn} + V_{ext} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} \end{aligned} \quad (3)$$

dimana  $m_e$  dan  $r_i$  adalah massa elektron dan posisinya,  $M_I$  adalah massa inti atom,  $R_I$  adalah posisi inti atom, dan  $Z_I$  adalah muatan inti atom. Dua suku pertama pada persamaan di atas adalah energi kinetik elektron (T), dan energi kinetik inti atom ( $T_n$ ). Suku-suku berikutnya merupakan energi potensial yaitu  $V_{int}$  adalah suku interaksi tolak-menolak elektron-elektron,  $V_{nn}$  adalah suku interaksi tolak-menolak inti-inti, dan  $V_{ext}$  adalah interaksi tarik-menarik antara elektron dengan inti atom yang dideskripsikan sebagai potensial eksternal bagi elektron. Sumasi pada persamaan (3) berlaku untuk semua elektron dan inti atom di dalam sistem.

Karena massa inti atom jauh lebih besar dari massa elektron, energi kinetik inti atom dapat diabaikan. Pendekatan ini disebut *Born-Oppenheimer approximation* [49] yang mana mampu menyederhanakan masalah dengan mengasumsikan inti atom berada pada posisi yang tetap dan hanya memperhitungkan gerak elektron-elektron pada sebuah kristal potensial. Hamiltonian untuk elektron-elektron menjadi:

$$H_e = T + V_{ext} + V_{int} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (4)$$

Fungsi gelombang banyak partikel sekarang hanya bergantung pada koordinat spin elektron, sedangkan koordinat inti-inti atom dimasukkan hanya sebagai parameter. Meskipun sudah disederhanakan dengan *Born-Oppenheimer approximation*, jumlah partikel (elektron) dalam persoalan ini mempunyai orde  $10^{23}$ , sehingga solusi eksak tidak mungkin didapatkan. Karena itu, diperlukan pendekatan lebih jauh lagi agar persoalan struktur elektronik dari banyak partikel dapat dipecahkan.

Teori yang populer untuk menyelesaikan masalah ini adalah *Density Functional Theory* (DFT). Dengan DFT, pergerakan banyak partikel yang rumit dari semua elektron digantikan dengan sebuah masalah yang sama namun lebih sederhana yaitu sebuah elektron bergerak dalam sebuah potensial efektif [50,51]. Ide dasar teori ini adalah mengganti fungsi gelombang banyak partikel yang rumit dengan densitas elektron,  $n(r)$ . Perhitungan DFT dilakukan untuk mengetahui struktur elektronik dan sifat magnetik sistem monokristal ZnO-DMS untuk penelitian ini. DFT berbasiskan pada pendekatan teori dari Hohenberg-Kohn [50] dan persamaan Kohn-Sham [51].

## 2.1 Teori Hohenberg-Kohn

DFT berdasar pada teori-teori berikut:

- 1) Potensial dari sebuah sistem (termasuk Hamiltonian dan energi totalnya) merupakan suatu fungsi unik, yang bergantung pada sebuah densitas keadaan dasar  $n(r)$ .
- 2) Fungsi energi total  $E[n]$ , yang didapat dari potensial, terminimalisasi dengan menggunakan densitas keadaan dasar  $n(r)$ .

Energi total dari sistem kemudian dapat ditulis sebagai fungsi dari densitas

$$E[n] = \int d^3r V_{ext}(r)n(r) + F[n] \quad (5)$$

dimana  $V_{ext}$  adalah potensial eksternal karena interaksi dengan inti atom sedang  $F[n]$  adalah sebuah fungsi yang memuat energi kinetik dan interaksi antar elektron. Sampai saat ini, bentuk dari fungsi  $F[n]$  belum murni dapat dimodelkan secara teori, sehingga perlu suatu skema interpretasi dari hasil eksperimen untuk

diadaptasi agar diperoleh ekspresi persamaan yang dapat digunakan pada perhitungan komputasi.

## 2.2 Persamaan Kohn-Sham

Skema Kohn-Sham mengasumsikan bahwa ada sistem yang tidak berinteraksi yang mempunyai densitas keadaan dasar yang sama seperti sistem yang berinteraksi. Sehingga, fungsi Kohn-Sham dapat ditulis seperti berikut:

$$E[n] = \int d^3r V_{ext}(r)n(r) + T_s[n] + E_{xc}[n] + \frac{e^2}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (6)$$

$T_s$  adalah energi kinetik dari elektron-elektron yang tidak berinteraksi. Suku terakhir merepresentasikan energi interaksi Coulomb klasik dari suatu densitas elektron  $n(r)$  dan biasa disebut suku Hartree,  $E_{Hartree}[n]$ . Suku  $E_{xc}[n]$  adalah fungsi densitas *exchange-correlation*. Suku ini berisi kontribusi dari energi *exchange* dan *correlation* pada sistem yang berinteraksi, dan berisi selisih energi kinetik antara sistem yang tidak berinteraksi dengan yang berinteraksi. Dengan menyederhanakan persamaan (6) berdasarkan  $n(r)$  dan kebutuhan akan sebuah solusi yang *stasioner*, maka didapatkan sebuah persamaan yang serupa dengan persamaan Schrödinger untuk sistem Kohn-Sham:

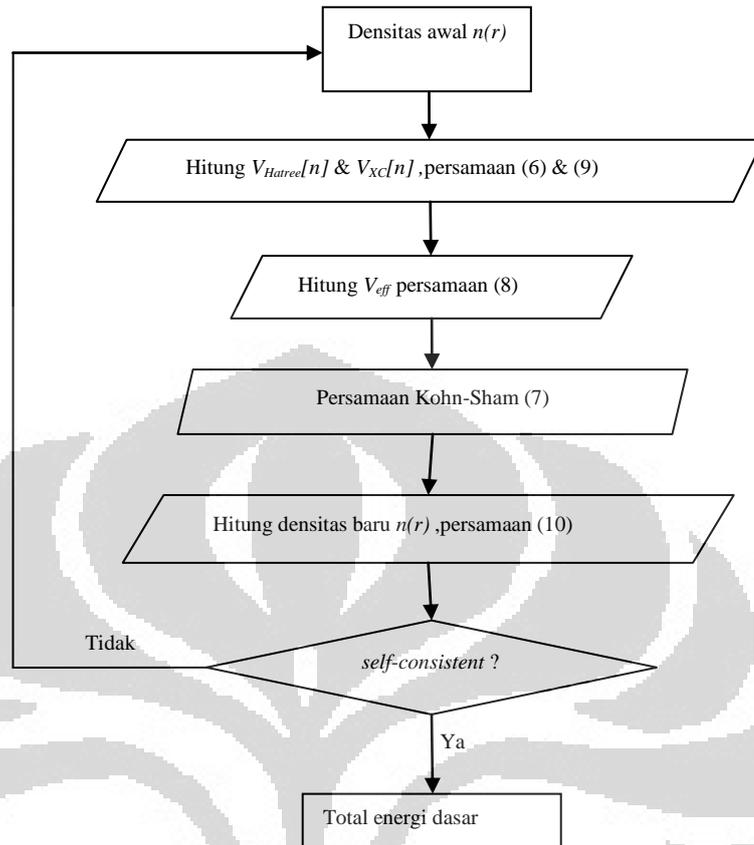
$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (7)$$

$\varepsilon_i$  adalah nilai eigen dan  $\psi_i(r)$  adalah orbital-orbital Kohn-Sham untuk elektron-elektron yang tidak berinteraksi, sedang indeks  $i$  mewakili keadaan dari elektron.  $V_{eff}$  adalah potensial efektif:

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + e^2 \int \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3r' + V_{xc}(r) \quad (8)$$

$V_{xc}(r)$  adalah potensial *exchange-correlation* yang ditentukan oleh persamaan turunan:

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n} \quad (9)$$



**Gambar 2. 2** Diagram metode DFT

Densitas elektron,  $n(r)$ , bisa didapatkan dari orbital-orbital solusi persamaan Kohn-Sham (7) sebagai:

$$n(r) = \sum_i^{occ.} |\psi_i(r)|^2 \quad (10)$$

sumasi berlaku untuk seluruh keadaan orbital.

Pada perhitungan komputasi, densitas elektron dihitung dengan cara iterasi. Pertama, dimulai dengan sebuah tebakan nilai densitas elektron, yang biasanya ditebak berdasarkan *overlap* elektron-elektron valensi. Densitas elektron tersebut digunakan untuk menghitung potensial efektif melalui persamaan (8). Kemudian masalah nilai eigen Kohn-Sham pada persamaan (7) dipecahkan, dan keadaan yang terisi elektron (*occupied states*) digunakan untuk membuat sebuah densitas elektron baru dari persamaan (10). Sehingga sebuah potensial efektif baru dibuat dan perhitungan berulang kembali sampai *self-consistent* dicapai seperti yang digambarkan dalam **Gambar 2.2**. Adapun pengertian secara komputasi dari *self-*

*consistent* dalam algoritma tersebut adalah ketika selisih antara densitas elektron baru hasil perhitungan persamaan (10) dengan densitas sebelumnya adalah sangat kecil atau dengan kata lain konvergensi telah tercapai. Sedang, secara fisis berarti keadaan-keadaan partikel di dalam zat padat telah setimbang atau dengan kata lain posisi optimal partikel telah didapatkan, bahwasanya nilai total energi pada keadaan tersebut adalah total energi terendah atau minimal yang dapat dimiliki sistem sesuai dengan teori Hohenberg-Kohn.

### 2.3 Fungsi *Exchange-Correlation*

Semua masalah yang belum bisa dipecahkan telah dikumpulkan dalam suku *exchange-correlation*, yang mana belum diketahui dan harus menggunakan pendekatan. Pendekatan pertama yang dilakukan adalah *Local Density Approximation* (LDA) [51,52]. Dalam pendekatan ini, suku *exchange-correlation* dinyatakan sebagai:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3r n(r) \varepsilon_{xc}(n(r)) \quad (11)$$

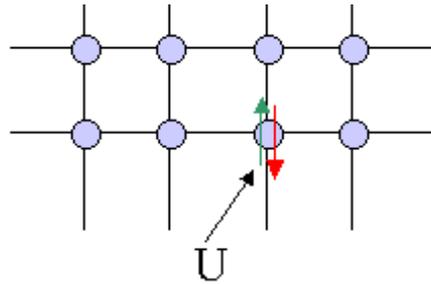
$\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$  adalah energi *exchange-correlation* per partikel pada gas elektron yang homogen dengan densitas  $n(r)$ . Nilai  $\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$  dapat dibagi menjadi dua bagian yang masing-masing merupakan kontribusi dari *exchange* dan *correlation* elektron-elektron, yaitu

$$\varepsilon_{xc}(n(r)) = \varepsilon_x(n(r)) + \varepsilon_c(n(r)) \quad (12)$$

Bagian *exchange* dari gas elektron yang homogen dapat dihitung dengan menggunakan formulasi Thomas-Fermi-Dirac [53] dan dinyatakan sebagai

$$\varepsilon_x(n(r)) = -\frac{3}{4}e^2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} (n(r))^{1/3}. \quad (13)$$

Sedangkan bagian *correlation*,  $\varepsilon_c(n(\mathbf{r}))$ , lebih sulit untuk dihitung. LDA telah sukses menjelaskan sifat-sifat keadaan dasar dari banyak sistem-sistem fisika. Pendekatan ini cocok digunakan untuk material-material dengan variasi densitas elektron yang kecil. Akan tetapi, ketika gradiennya meningkat, misalnya karena ikatannya berupa ikatan yang berubah-ubah terhadap waktu, LDA kurang begitu baik. Selain itu, energi gap pada semikonduktor dan insulator biasanya terhitung terlalu rendah [54].



Gambar 2.3 Hubbard model pada kisi persegi dengan energi *on site*  $U$  [62].

Beberapa upaya telah dilakukan untuk memperbaiki LDA seperti *self-interacting corrected* (SIC) dan *Generalized Gradient Approximation* (GGA). SIC dan GGA telah berhasil menghitung struktur elektronik pada material dengan elektron berorbital  $f$  dan metal transisi (TM) oksida [56,57,58]. Pada GGA, potensial *exchange-correlation* didefinisikan melalui densitas elektron, polarisasi spin, dan gradiennya [55]. Skema paling sederhana dari GGA diformulasikan oleh *Perdew-Bueke-Ernzerhof* (PBE) [60], yaitu:

$$E_c^{GGA-PBE} [n^\uparrow, n^\downarrow] = \int d^3r n [\varepsilon_c^{\text{hom}}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)] \quad (14)$$

keterangan dari fungsional (14) didefinisikan pada bagian lampiran. Kemudian energi potensial Hubbard digunakan untuk mendeskripsikan efek dari *correlations* untuk elektron di orbital- $d$  pada TM (GGA+ $U$ ) [59]. Dimana pada Hamiltonian sistem ini terdapat suku tambahan yang disebut *on-site term*:

$$H = \dots + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \quad , \quad (15)$$

yang di dalamnya terdapat interaksi antar elektron dalam satu *site*  $i$ , baik secara langsung maupun tidak langsung dengan kekuatan yang dinyatakan dengan  $U$  [61]. Apabila nilai  $U > 0$ , berarti menyatakan interaksi Coulomb saling menolak, sedang  $U < 0$  menyatakan interaksi tarik-menarik efektif dengan ion sebagai medianya, dan  $U = 0$  menyatakan elektron-elektron di dalam *site*  $i$  bergerak tanpa saling berinteraksi. Salah satu cara untuk menentukan nilai  $U$  tersebut adalah dengan menyesuikannya dengan hasil pengukuran spektroskopi PES, akan tetapi metode ini tidak memperhitungkan efek dari keadaan akhir *hole* sehingga menyebabkan nilai koreksi yang terlalu tinggi [62]. Cara lainnya adalah dengan menggunakan definisi dasar dari  $U$ , yaitu  $U$  adalah energi interaksi Coulomb antara elektron-elektron pada orbital  $d$  di dalam atom yang sama. Sehingga energi korelasi atomik  $U^{\text{at}}$  adalah perbedaan energi antara penambahan dan pengurangan

kembali elektron dari sub-kulit atom d [62]

$$U^{at} = [E_{tot}(d^{n+1}) - E_{tot}(d^n)] - [E_{tot}(d^n) - E_{tot}(d^{n-1})], \quad (16)$$

dimana  $E_{tot}(d^n)$  adalah energi total dari atom terisolasi dengan  $n$  elektron yang mengisi sub-kulit d ( $\ell=2$ ). Pada **Tabel 2.2** telah dicantumkan besar nilai parameter  $U$  yang dipakai dalam penelitian ini dengan menggunakan persamaan (16).

**Tabel 2. 2 Nilai parameter Hubbard U. Atom O dan H bernilai nol karena bukan atom magnetik**

| Atom | Hubbard_U (eV) |
|------|----------------|
| Zn   | 7.5            |
| O    | 0              |
| Cr   | 2.6            |
| H    | 0              |

#### 2.4 Teorema Blöch, Supersel dan Deret Basis

Untuk memecahkan masalah sistem satu elektron, persamaan (8) dapat disederhanakan jika potensial efektifnya periodik

$$V_{eff}(r+T) = V_{eff}(r) \quad (17)$$

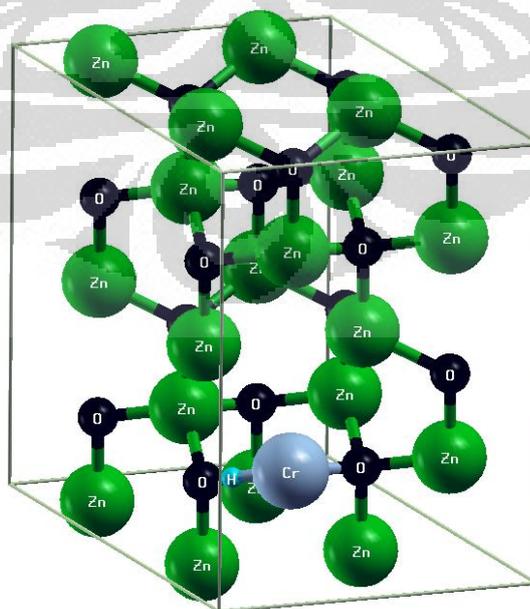
$T$  adalah vektor translasi dari kisi. Apabila kondisi tersebut terpenuhi, maka teorema Blöch menyatakan fungsi gelombangnya dengan [63]

$$\psi_k(r) = \exp(ik \cdot r) u_k(r), \quad (18)$$

$u_k$  adalah sebuah fungsi yang menyatakan periodisitas dari kisi kristal seperti periodisitas yang akan digunakan pada supersel.  $u_k(\vec{r} + n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3) = u_k(\vec{r})$  untuk  $n_1, n_2,$  dan  $n_3$  bilangan bulat. Karena itu, kami cukup mencari fungsi gelombang pada unit sel terkecilnya saja.

Kumpulan vektor yang mendefinisikan volume sel dan posisi-posisi atom di dalam sel, yang akan dihitung dengan simulasi, disebut dengan supersel. Nilai vektor-vektor dari supersel tersebut merupakan input paling mendasar di dalam suatu perhitungan DFT [64]. Metode supersel ini merupakan metode yang paling

efektif dalam menghitung pengaruh dari vakansi karena metode lain, seperti fungsi Green yang belum mampu menghitung efek relaksasi dari atom-atom [65], padahal relaksasi dari atom-atom meningkat ketika konsentrasi dari vakansi meningkat. Dalam banyak penelitian ZnO:TM, ukuran supersel seringkali dimanfaatkan untuk mengatur konsentrasi TM dan jarak antar TM. Untuk itu, pada penelitian ini supersel berukuran  $(2 \times 2 \times 2)$  dibuat agar didapatkan konsentrasi TM Cr ( $x=0.0625$ ). Supersel tersebut kami buat dengan menggunakan vektor kisi dan vektor basis unit sel terkecil yang telah didefinisikan pada persamaan (1) dan **Tabel 2.1**, namun diekspansikan dua kali terhadap masing-masing sumbu x,y,z. Ekspansi tersebut menyebabkan unit sel terkecil diperbanyak delapan kali sehingga supersel tersebut berisi 32 atom dimana salah satu atom Zn diganti dengan atom Cr agar menghasilkan konsentrasi Cr sebesar  $1/16 \times 100\% = 6,25\%$ . Pada **Gambar 2. 4** ditampilkan supersel ZnO yang kami buat tersebut, beserta dengan model defek yang kami perhitungkan. Dalam gambar tersebut, posisi atom Zn yang disubstitusi dengan atom Cr ditunjukkan oleh bola berwarna biru-muda. Kemudian, bola berwarna hijau adalah atom Zn, hitam adalah atom oksigen, dan biru-tua adalah posisi atom hidrogen interstisial. Terakhir, posisi dari vakansi oksigen ditandai oleh kotak ungu di dalam supersel.



**Gambar 2. 4** Model supersel ZnO:Cr  $2 \times 2 \times 2$  beserta dengan atom hidrogen dan vakansi oksigen yang akan diperhitungkan.

Karena fungsi  $\exp(ik \cdot r)$  pada persamaan (17) merupakan fungsi gelombang bidang, perhitungan menggunakan teori Bloch biasa disebut dengan perhitungan gelombang bidang. Teori ini juga menunjukkan bahwa persamaan Kohn-Sham atau Schrödinger dapat diselesaikan untuk setiap keadaan  $k$ . Detail dari penggunaan keadaan  $k$  dijelaskan di bagian akhir dari bab ini. Untuk menyelesaikan persamaan Kohn-Sham (7), kita dapat mengekspansi fungsi gelombang satu elektron seperti berikut

$$\psi_{nk}(r) = \sum_i c_{i,nk} \chi_{i,k}(r) \quad (19)$$

dimana  $\chi_{i,k}$  membentuk deret komplet dari fungsi-fungsi basis dan memenuhi kondisi Bloch seperti pada persamaan (18), dan  $n$  adalah indeks level energi. Koefisien  $c_{i,nk}$  didapatkan dari

$$\sum_j \left[ \langle \chi_{ik} | H | \chi_{jk} \rangle - \varepsilon_{nk} \langle \chi_{ik} | \chi_{jk} \rangle \right] c_{j,nk} = 0 \quad (20)$$

dimana  $\langle \chi_{ik} | H | \chi_{jk} \rangle$  adalah elemen matriks untuk Hamiltonian efektif dan  $\langle \chi_{ik} | \chi_{jk} \rangle$  adalah elemen untuk matriks overlap.

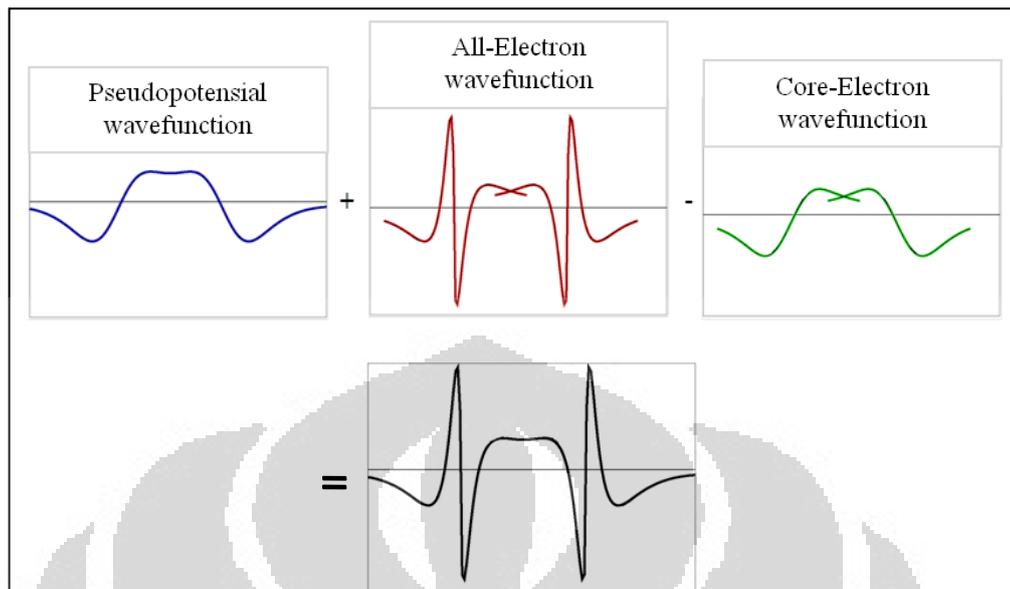
Energi  $\varepsilon_{nk}$  ditentukan dari persamaan:

$$\det \left[ \langle \chi_{ik} | H | \chi_{jk} \rangle - \varepsilon_{nk} \langle \chi_{ik} | \chi_{jk} \rangle \right] = 0. \quad (21)$$

Ada berbagai metode perhitungan untuk menyelesaikan masalah struktur elektron, tergantung pada pemilihan dari fungsi basis  $\chi_i$ , seperti: fungsi gelombang bidang *augmented* (APW) [66] atau *orthogonalized* (OPW) [67], LMTO (*Linear Muffin-Tin Orbital*) [68], LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) [67], KKR (*Korringa-Kohn-Rostoker*) [70,71] dan pendekatan pseudopotensial [70]. Pada penelitian ini kami memakai metode PAW (*Projector Augmented Wave*) [73] yang telah memperhitungkan keseluruhan elektron pada atom (*all-electron method*) terinspirasi dari APW, tetapi mengalami sedikit modifikasi seperti yang akan dijelaskan pada bagian berikutnya.

## 2.5 Fungsi Basis dengan Metode *Projector Augmented Wave* (PAW)

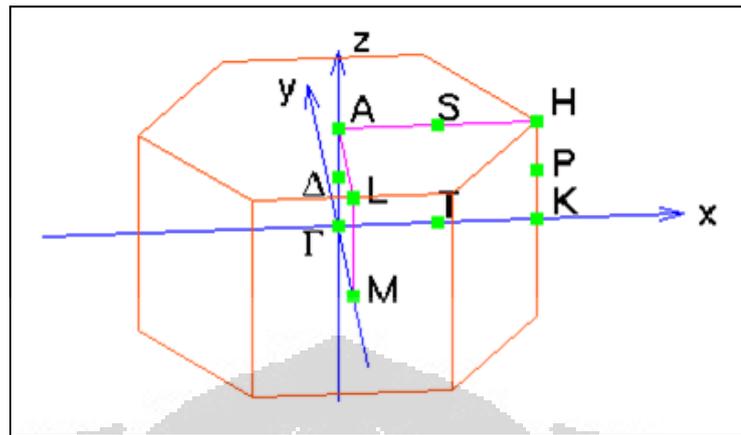
PAW merupakan metode yang menggabungkan pendekatan pseudopotential dengan AE (*All Electron*) dan menggunakan ekspansi seluruh gelombang bidang



Gambar 2. 5 Skema metode PAW [72].

yang konvergen. Metode ini berhasil memecahkan kesulitan numerik (konvergensi) dalam persamaan Kohn-Sham (6) yang timbul akibat adanya perbedaan sifat dari fungsi gelombang pada *region* yang berbeda seperti:

- 1) Pada *region* dekat inti atom, fungsi gelombang berosilasi dengan cepat, sehingga memerlukan *grid* kisi balik yang rapat untuk akurasi numerik, atau dengan kata lain membutuhkan deret basis yang besar, sehingga membutuhkan waktu perhitungan yang sangat lama. Walaupun begitu, pada *region* ini fungsi gelombang pada tiap unsur adalah unik dan tidak berubah walaupun berada pada sistem yang berbeda, sehingga fungsi yang disebut *atomic-like orbitals* ini memudahkan perhitungan. Solusi PAW untuk mengatasi waktu perhitungan yang lama adalah dengan cara menyatakan fungsi gelombang dalam bentuk deret basis yang kecil, yakni dengan mengurangi osilasi pada *region* dekat inti atom melalui transformasi linear (disebut pseudopotensial [72], fungsi gelombangnya ditunjukkan dengan garis biru pada **Gambar 2.4**.
- 2) Pada *region* ikatan yang posisinya di antara atom-atom, memiliki sifat berkebalikan, yaitu fungsi gelombangnya tidak terlalu bervariasi (mulus). Namun fungsi gelombang ini mudah berubah untuk menyesuaikan dengan lingkungan sistem, karena itu diperlukan deret basis yang besar.



Gambar 2. 6 Poin *High-Symmetry* di dalam *Brillouin Zone* Struktur Kristal Heksagonal.

## 2.6 Quantum ESPRESSO package

Quantum ESPRESSO adalah sebuah paket terintegrasi yang berisi berbagai metode dan algoritma yang bertujuan untuk menghitung struktur elektronik dan pemodelan material pada skala nano dengan berbasis pada DFT, deret basis *plane waves* dan *pseudopotentials* untuk merepresentasikan interaksi elektron-ion [75]. Kode pemrograman di Quantum ESPRESSO memanfaatkan *periodic boundary conditions* yang memungkinkan untuk menghitung sistem kristal yang besarnya tak hingga dan efisien untuk mendapatkan konvergensi pada sistem yang tidak periodik namun *extended*, seperti larutan ataupun amorf. Sistem yang terhingga besarnya juga dapat dihitung menggunakan supersel. Jadi, Quantum ESPRESSO dapat digunakan untuk berbagai struktur kristal atau supersel, baik logam maupun non-logam. Inti atom dan *core-electron* dapat dideskripsikan menggunakan berbagai *pseudopotentials* yang terdapat di dalamnya yang diperlakukan secara terpisah dengan elektron valensi. Tersedia pula pilihan fungsi *exchange-correlation* di dalam skema LDA atau GGA serta fungsi tingkat tinggi seperti *Hubbard U*, *meta-GGA* dan fungsi *hybrid* yang masih dikembangkan hingga sekarang. Quantum ESPRESSO tersedia gratis untuk peneliti di seluruh dunia di bawah lisensi *GNU General Public Licence (GPL)* [76]. Paket ini sesungguhnya dibuat dengan mengumpulkan dan membangun kembali paket-paket lain yang telah ada sebelumnya sehingga menjadi program besar yang berisi sekitar 310.000 baris Fortran-90, 1000 baris Fortran-77, 1000 baris program C, 30.000 baris Tcl,

serta memanfaatkan *external libraries* untuk fungsi matematika dasar seperti FFTW, BLAS, LAPACK dan *external toolkit* iotk [75].

Untuk menghitung energi total dalam keadaan dasar dari sistem ZnO yang didop dengan Cr dilakukan perhitungan *self-consistent field*, seperti yang dijelaskan di sebelumnya, dengan menggunakan modul “*Plane Waves (pw.x)*” dalam program Quantum ESPRESSO. Kemudian dengan menggunakan modul yang sama, dicari nilai energi pada setiap poin di seluruh poin di *Brillouin Zone*, proses ini disebut dengan *non-self consistent field* atau *band-structure calculation*. Struktur kristal heksagonal memiliki bentuk *Brillouin Zone* 3 dimensi seperti pada **Gambar 2.6** Terdapat beberapa poin pada *Brillouin Zone* tersebut yang merepresentasikan seluruh poin pada *Brillouin Zone* dengan memanfaatkan sifat simetris struktur heksagonal. Poin-poin tersebut disebut dengan *high-symmetry points* dan zona yang dibentuk disebut *Irreducible Brillouin Zone (IBZ)*. Dengan memanfaatkan *high-symmetry points* dapat mengurangi waktu perhitungan atau lebih efektif. Untuk menggambar pita energi sistem, energi dihitung pada keadaan gamma, K, H dan diantaranya. Kemudian banyaknya keadaan pada level energi tertentu direpresentasikan dalam *Density of States (DOS)*. *Projected Density of States (PDOS)* adalah DOS yang diproyeksikan kepada orbital. Pita energi, DOS dan PDOS diplot dengan menggunakan modul “*Post-Processing (pp.x)*” dalam program Quantum ESPRESSO.

## 2.7 Parameter-parameter

Berikut ini penjelasan mengenai parameter-parameter, metode dan model yang digunakan dalam penelitian ini untuk mendapatkan konvergensi yang baik.

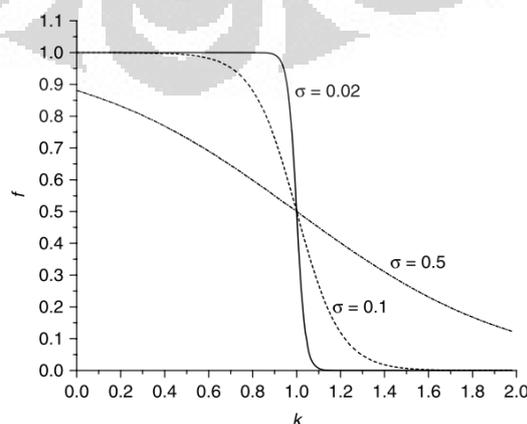
### 2.7.1 Poin-k di dalam Zona Brillouin

*Brillouin Zone* memiliki peran sangat penting dalam perhitungan gelombang bidang DFT karena dengan mengetahui sifat sistem pada *Brillouin Zone*, maka sifat dari seluruh kristal dapat diketahui. Penyelesaian perhitungan menjadi lebih sederhana, sehingga cukup mengintegrasikan kuantitas pada setiap keadaan yang mungkin berada di dalam *Brillouin Zone* [77]:

$$g = \frac{V_{cell}}{(2\pi)^3} \int_{BZ} g(k) dk \quad (22)$$

Sifat ( $g$ ) dapat berupa energi total ( $E_{tot}$ ) ataupun densitas ( $n$ ). Karena banyaknya poin-keadaan yang mungkin di dalam *Brillouin Zone*, integrasi pada persamaan (22) membutuhkan usaha komputasi yang tinggi. Untuk mengevaluasi masalah integral ini, metode Monkhorst dan Pack pada 1976 [78] dikembangkan. Metode ini mengambil poin-k yang terdistribusi homogen di dalam *Brillouin Zone*. Untuk menggunakan metode ini, yang diperlukan adalah menyatakan berapa banyak poin-k yang digunakan pada setiap arah dalam ruang kisi balik. Banyaknya jumlah poin-k yang digunakan untuk setiap arah bergantung pada panjang dari vektor kisi baliknya, semakin pendek vektor kisi baliknya semakin sedikit jumlah poin-k yang digunakan. Untuk perhitungan dengan supersel yang mempunyai panjang sama pada setiap vektor kisi riilnya, hal ini berarti panjangnya sama untuk setiap vektor kisi balik, digunakan jumlah poin-k yang sama untuk setiap arah. Apabila sebanyak  $M$  poin-k digunakan untuk setiap arah, biasanya perhitungan diberi label menggunakan  $M \times M \times M$  poin-k. Semakin banyak  $M$ , semakin baik nilai konvergensinya, tetapi waktu yang dibutuhkan untuk penghitungan lebih lama, hal ini dapat dilihat pada saat melakukan tes konvergensi. Penelitian ini menggunakan Monkhorst-Pack-Grid dengan ukuran  $12 \times 12 \times 8$  karena vektor  $c$  pada struktur kristal ZnO lebih panjang dari dari vektor  $a$  dan  $b$  sehingga poin-k yang dibutuhkan lebih sedikit dan ukuran ini stabil pada konvergensi tes.

Suatu fungsi dapat dengan mudah dihitung integralnya secara numerik jika



Gambar 2. 7 Metode *Smearing* [74].

fungsinya bersifat kontinu. Tetapi sifat ini tidak selalu muncul dalam perhitungan DFT [77], salah satu contoh pentingnya adalah pada logam. Kesulitan untuk mengintegrasikan ruang-k pada logam, yaitu karena fungsi yang diintegrasikan berubah secara diskontinu dari bernilai tidak-nol menjadi nol pada permukaan Fermi yang memisahkan antara *unoccupied state* dengan *occupied state*. Apabila tidak ada cara khusus untuk menangani integral ini, maka diperlukan jumlah poin-k yang sangat besar untuk mendapatkan konvergensi yang baik. Ada 2 metode yang dapat dilakukan pada kasus khusus ini: Yang pertama adalah metode *smearing* (**Gambar 2.7**), yaitu memaksakan fungsi yang diskontinu menjadi kontinu dengan sebuah *smooth* parameter  $\sigma$ . Jika  $\sigma$  bernilai nol, berarti fungsi diskontinu. Metode yang kedua adalah metode *tetrahedron*. Ide dari metode ini adalah untuk menggunakan poin-k diskrit untuk mendefinisikan tetrahedral yang mengisi ruang kisi balik dan untuk mendefinisikan fungsi yang diintegrasikan pada setiap poin dalam *tetrahedron* menggunakan interpolasi. Pada level paling sederhana, interpolasi linear dapat digunakan pada setiap *tetrahedron* [77]. Setelah interpolasi ini selesai, fungsi yang diintegrasikan mempunyai fungsi yang sederhana pada semua posisi di kisi balik dan integral dapat dilakukan pada seluruh ruang, tidak hanya pada poin diskrit awal. Tetapi metode *tetrahedron* hanya digunakan untuk perhitungan DOS [23]. Karena ketika digunakan untuk menghitung pita energi, terlalu banyak keadaan yang dihitung. Namun akurasi metode *smearing* akan berkurang jika diaplikasikan untuk isolator maupun semikonduktor [77]. Hal-hal ini menjadi pertimbangan penting, sehingga penelitian ini menggunakan metode tetrahedron untuk menghitung DOS dan PDOS pada TM, sedangkan untuk menghitung pita energi kami menggunakan metode *smearing* dengan parameter  $\sigma$  sebesar 0.001 yang didapat melalui test konvergensi.

### 2.7.2 Energi Cut Off

Fungsi periodik pada persamaan (17) dapat diekspansikan menjadi:

$$u_k(\mathbf{r}) = \sum_G c_G \exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}] \quad (23)$$

sumasi berlaku untuk seluruh vektor yang didefinisikan oleh  $\vec{G} = m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2 + m_3\vec{b}_3$  dengan  $m$  adalah integer. Sesuai dengan definisi kisi balik,

$\vec{G}$  harus memenuhi  $\vec{G} \cdot \vec{a}_i = 2\pi m_i$  untuk setiap vektor riil  $a_i$ . Sehingga apabila persamaan (17) digabung dengan persamaan (23) menjadi

$$\phi_k(r) = \sum_G c_{k+G} \exp[i(k+G)r]. \quad (24)$$

Berdasarkan persamaan ini, untuk mengevaluasi solusi pada satu point di dalam ruang kisi balik memerlukan sumasi ke seluruh nilai tak terhingga dari  $\vec{G}$ , dan hal ini menyulitkan proses perhitungan. Permasalahan ini dapat diatasi dengan memanfaatkan solusi persamaan Schrödinger karena nilai  $\vec{G}$  dihubungkan dengan solusi energi kinetik [48].

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} |k+G|^2 \quad (25)$$

Energi kinetik ini memiliki energy maksimum yang disebut energi *cut off* ( $E_{cut}$ ) sehingga sumasi tak hingga dalam persamaan (25) dapat dibatasi sampai  $G_{cut}$  yang mewakili energi kinetik maksimum [48]:

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{cut}^2 \quad (26)$$

Dengan demikian persamaan (24) menjadi

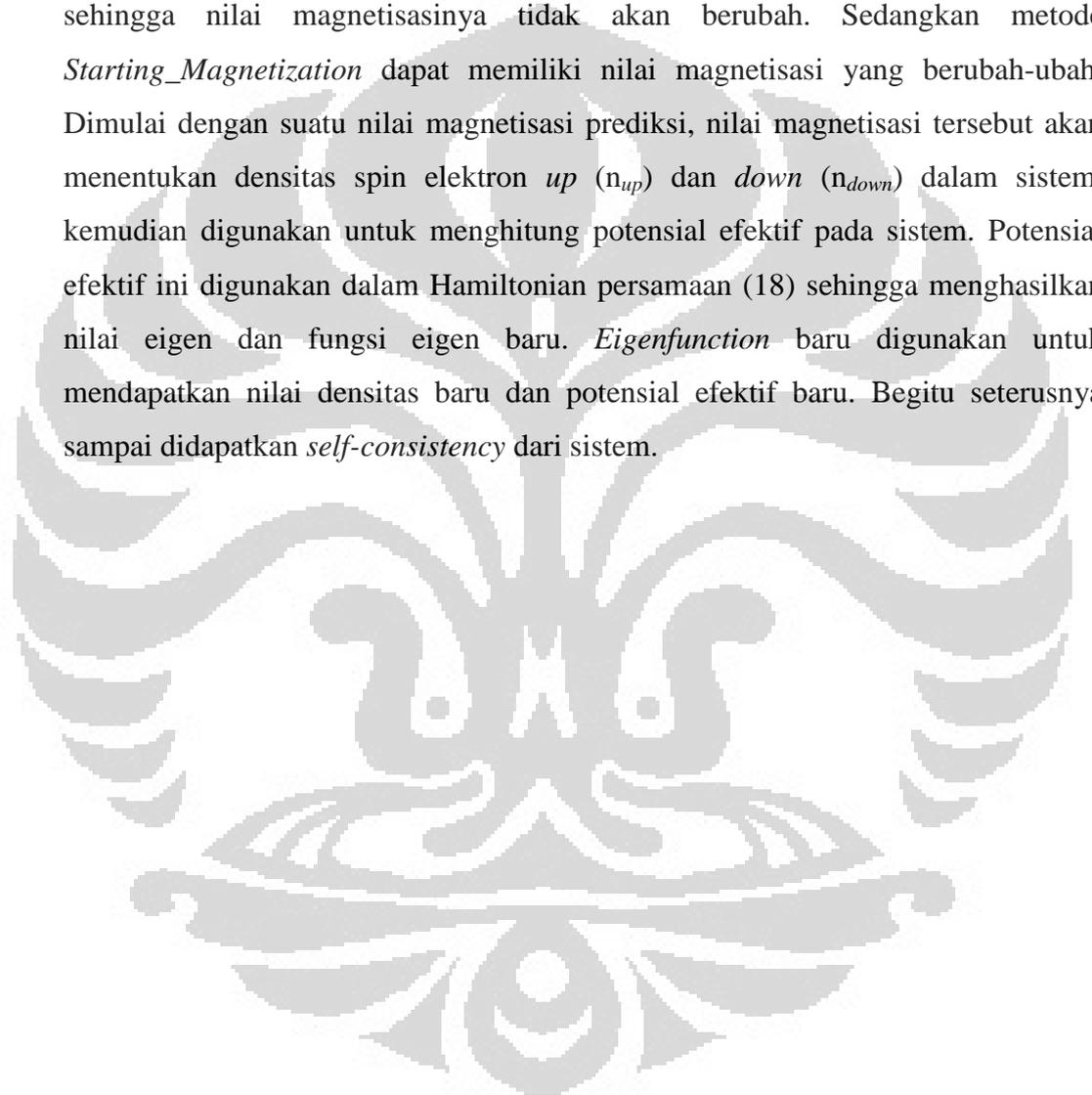
$$\phi_k(r) = \sum_{|G+k| < G_{cut}} c_{k+G} \exp[i(k+G)r]. \quad (27)$$

Hal ini menyebabkan dibutuhkannya parameter  $E_{cut}$ . Semakin besar  $E_{cut}$  berarti semakin banyak suku yang digunakan untuk menghitung solusi dan semakin teliti, namun konsekuensinya waktu perhitungan semakin lama dan tidak efisien. Besar  $E_{cut}$  maksimum ditentukan oleh pseudopotensial yang dipakai. Pseudopotensial yang memerlukan energi *cut off* yang tinggi disebut *hard-pseudopotential* sedangkan energi *cut off* yang rendah disebut *soft-pseudopotential*, dan untuk yang lebih rendah lagi menggunakan *ultra-soft pseudopotential*. Dalam penelitian ini kami menggunakan *ultra-soft pseudopotential* yang memiliki  $E_{cut}$  kecil yaitu dibawah 50 eV.

### 2.7.3 Parameter Magnetisasi

Karena pada sistem yang dihitung terdapat atom magnetik (TM) yang jumlah spin-up dengan spin-down tidaklah sama pada atom tersebut, maka dibutuhkan parameter lain dalam perhitungan yang menyatakan sifat magnetisasi yang

dihasilkan oleh atom tersebut. Hal ini diperlukan karena *input* sebelumnya (metode supersel) hanya mengenal jumlah elektron valensi dari setiap atom tanpa mengenali berapa jumlah elektron yang tidak berpasangan. Yang kemudian akan berpengaruh terhadap potensial efektif dari persamaan (17). Metode *Fixed Magnetization* dapat dilakukan untuk menyatakan magnetisasi, yaitu dengan menyatakan secara eksak berapa jumlah spin-*up* dan spin-*down* pada sistem sehingga nilai magnetisasinya tidak akan berubah. Sedangkan metode *Starting Magnetization* dapat memiliki nilai magnetisasi yang berubah-ubah. Dimulai dengan suatu nilai magnetisasi prediksi, nilai magnetisasi tersebut akan menentukan densitas spin elektron *up* ( $n_{up}$ ) dan *down* ( $n_{down}$ ) dalam sistem, kemudian digunakan untuk menghitung potensial efektif pada sistem. Potensial efektif ini digunakan dalam Hamiltonian persamaan (18) sehingga menghasilkan nilai eigen dan fungsi eigen baru. *Eigenfunction* baru digunakan untuk mendapatkan nilai densitas baru dan potensial efektif baru. Begitu seterusnya sampai didapatkan *self-consistency* dari sistem.



## BAB 3

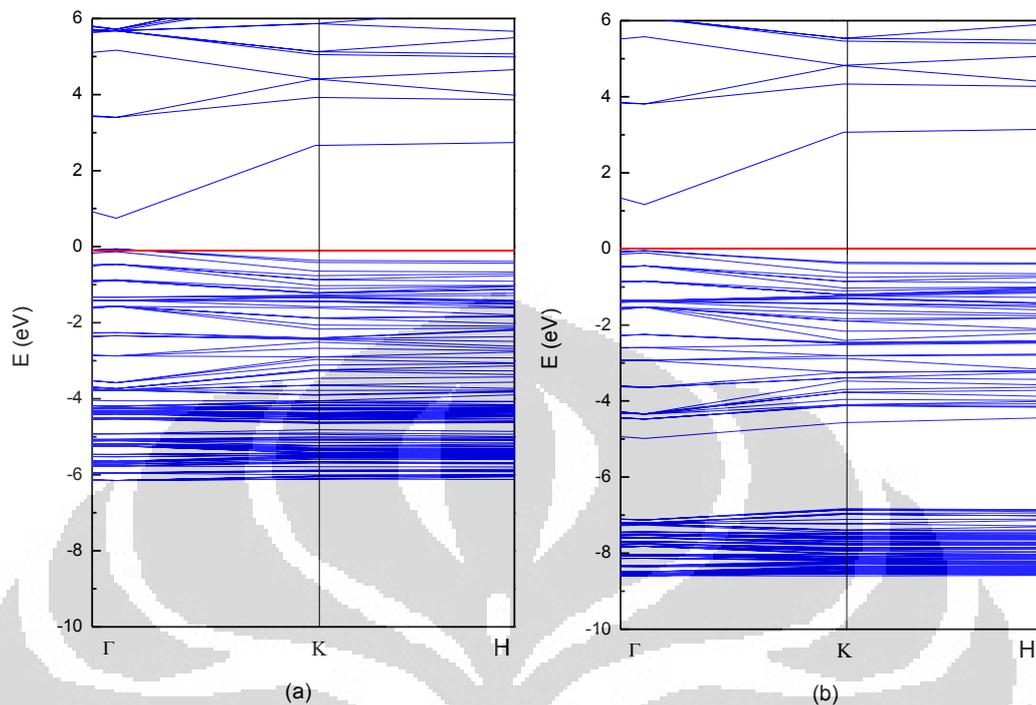
### HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada bab ini akan dibahas hasil perhitungan struktur elektronik dan sifat magnetik dari ZnO:Cr dengan menggunakan metode DFT dan model supersel  $2 \times 2 \times 2$ . Agar dapat mengetahui peran dari ion dopan  $\text{Cr}^{2+}$  dengan lebih jelas, sekaligus untuk membuktikan bahwa hasil perhitungan ini valid, terlebih dahulu pada bagian awal bab ini akan dibahas hasil perhitungan pada ZnO undop dengan metode dan parameter yang sama pada ZnO:Cr. Pita energi, densitas keadaan total maupun parsial, serta distribusi densitas-spin telah berhasil dihitung untuk sistem tanpa dan dengan variasi defek vakansi oksigen dan hidrogen dalam struktur kristal heksagonal *wurtzite*. Potensial *exchange-correlation* PBE-GGA digunakan dengan koreksi Hubbard dan pendekatan *pseudopotential* pada elektron semi-inti 3d. Perhitungan energi dilakukan pada setiap titik perpotongan grid semu di dalam zona Brillouin dengan *grid* sebanyak 12, 12, 8 masing-masing untuk sumbu x, y, dan z sesuai dengan skema grid Monkhorst-Pack. Energi tersebut dihitung secara iteratif hingga syarat konvergensi dipenuhi. Konvergensi dianggap telah tercapai apabila deviasi standar dari koefisien normalisasi total tiap iterasi mencapai 0.001. Iterasi maksimum proses perhitungan energi dasar dibatasi hingga 100 kali, dan  $E_{cut}$  dari fungsi gelombang bidang yang digunakan adalah 50 eV untuk menghemat waktu perhitungan. Okupansi *smearing/tetrahedron* diterapkan pada level energi Fermi dan seluruh perhitungan bersifat *spin-polarized*.

### 3.1 ZnO Undop

#### 3.1.1 ZnO Undop Murni

Mula-mula perhitungan dilakukan terhadap ZnO undop murni, dimana tidak terdapat defek kisi maupun impuritas dalam perhitungan. Sengaja hanya pada bagian ini diperlihatkan peran koreksi potensial Hubbard (U) yang dipakai di dalam sistem ini, dengan membandingkan hasil perhitungan metode GGA kepada GGA+U. Perbandingan tersebut juga berguna untuk menghitung pita valensi dan



**Gambar 3. 1 (a) Struktur pita energi undop ZnO murni sebelum koreksi (b) Struktur pita energi undoped ZnO murni dengan potensial Hubbard. Garis merah menunjukkan level energi Fermi**

pita konduksi relatif, yang dapat digunakan untuk memprediksi nilai energi gap pada eksperimen sistem ini. Sehingga dapat dibuktikan apakah perhitungan dalam penelitian ini valid baik secara teori maupun eksperimen.

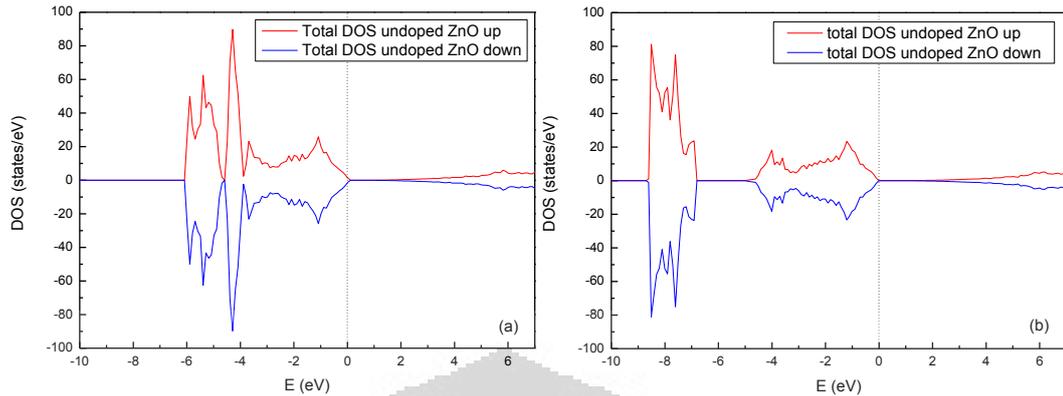
Hasil perhitungan pita energi dengan metode GGA dari *wurtzite* ZnO undop tanpa defek diperlihatkan **Gambar 3.1(a)**. Energi Fermi dari pita energi merupakan titik acuan (titik nol). Keadaan energi di bawah energi Fermi merupakan keadaan energi elektron pada pita valensi (*occupied state*) sedangkan keadaan energi di atasnya merupakan keadaan energi elektron pada pita konduksi (*unoccupied state*). Gambar tersebut memperlihatkan bahwa energi Fermi dari sistem terletak pada nilai maksimum dari pita valensi, hal ini menunjukkan sifat insulator dari sistem. Hasil prediksi ini menyatakan bahwa dopan tipe-n (donor) yang secara alami ada pada ZnO bukanlah murni berasal dari *hostnya*. Selain itu, gambar tersebut juga menunjukkan bahwa jenis energi gap yang didapat adalah *direct*, karena baik nilai maksimum dari pita valensi dan nilai minimum dari pita konduksi terletak pada titik  $\Gamma$ . Selisih energi antara ujung atas pita valensi dan

ujung bawah pita konduksi merupakan lebar energi gap dan diperoleh sebesar 0.74 eV. Hasil ini sesuai dengan hasil perhitungan teoritik untuk *bulk* ZnO yang dilakukan dengan menggunakan fungsi PBE bernilai 0.73 eV [79]. Hasil perhitungan energi gap ini jauh lebih kecil dari hasil eksperimen, yaitu 3.4 eV [80].

Perhitungan pita energi yang dijelaskan pada paragraf sebelumnya diperoleh tanpa memperhitungkan potensial antar spin dalam satu sub-orbital. Interaksi tersebut berperan signifikan pada orbital yang terlokalisasi, seperti orbital 3d dalam atom Zn. Potensial korelasi Hubbard diaplikasikan untuk memperhitungkan interaksi tersebut. Hasil perhitungan struktur elektronik dari *wurtzite* ZnO undop tanpa defek dengan memperhitungkan kontribusi potensial korelasi Hubbard (GGA+U) ditunjukkan pada **Gambar 3.1(b)**. Jenis energi gap (*direct*) tidak berubah dengan tambahan koreksi potensial tersebut. Namun, pendekatan Hubbard berhasil memperbaiki lebar energi gap hingga menjadi 1.16 eV. Hasil ini mendekati perhitungan energi gap ZnO dengan koreksi relativistik yang baru-baru ini dipublikasikan oleh Assadi dkk. [81], yaitu 1.4 eV. Meskipun demikian hasil ini masih jauh dari hasil energi gap pada eksperimen. Hal ini dijelaskan oleh Heyd-Scuseria-Ernzerhof [82] yang menyatakan bahwa perhitungan GGA belum bisa mereproduksi hasil struktur elektronik dari eksperimen secara kuantitatif, namun menghasilkan karakter pita energi yang benar secara kualitatif.

Perubahan level energi transisi,  $E_t$ , dari GGA ke GGA+U mencerminkan karakter yang dimiliki pita valensi dan pita konduksi relatif. Karena itu untuk mengestimasi transisi level energi kami menggunakan ekstrapolasi berikut [83]:

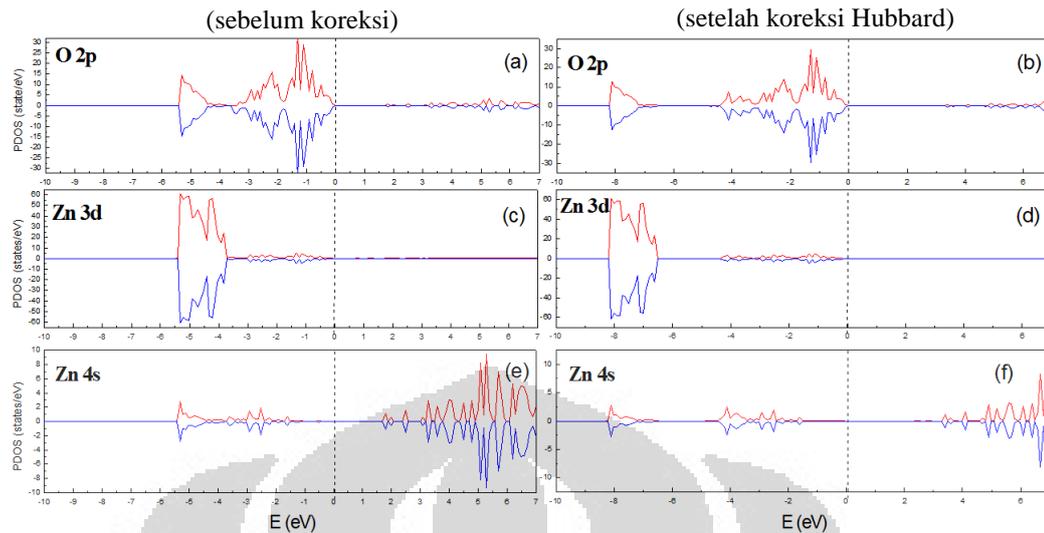
$$E_{ext} = E_t^{GGA+U} + \frac{E_t^{GGA+U} - E_t^{GGA}}{E_g^{GGA+U} - E_g^{GGA}} \times (E_g^{Expt} - E_g^{GGA+U}), \quad (28)$$



**Gambar 3. 2** Densitas keadaan total ZnO undop (a)sebelum koreksi (b)setelah koreksi Hubbard

$E_g^{GGA}$  dan  $E_g^{GGA+U}$  masing-masing secara berurutan adalah energi gap yang didapat dari perhitungan dengan menggunakan GGA dan GGA+U, kemudian  $E_g^{Expt}$  adalah energi gap dari ZnO yang didapatkan dari eksperimen. Persamaan (28) telah sebelumnya digunakan untuk menghitung level transisi. Hasil ekstrapolasi energi gap yang didapat dengan menggunakan persamaan (28) adalah 3.3 eV pada ZnO yang tidak didoping. Hasil ini mengindikasikan karakter pita energi pada perhitungan ini valid dengan hasil eksperimen.

Jumlah seluruh keadaan elektron pada setiap level energi dari perhitungan di atas dinyatakan dalam bentuk densitas keadaan (DOS) yang ditunjukkan pada **Gambar 3.2a** untuk GGA dan **Gambar 3.2b** untuk GGA+U. Nilai energi dari densitas keadaan mengacu pada energi Fermi sebagai titik acuan (titik nol). Spektrum di atas sumbu-x pada grafik densitas keadaan merupakan densitas keadaan elektron untuk spin mayoritas (spin-*up*) sedang di bawah sumbu-x untuk spin minoritas (spin-*down*). Pada **Gambar 3.2a**, pita valensi hanya terdiri dari satu bagian yaitu diantara energi Fermi dan -6 eV, dengan sebagian besar keadaan (90 states/eV) berada pada -4 eV. Sedangkan pada **Gambar 3.2b**, pita valensi terdiri dari dua bagian, yakni: (1) berada diantara energi Fermi dan -5 eV dengan densitas keadaan tidak lebih dari 24 states/eV dan, (2) berada di sekitar -8 eV dengan densitas keadaan yang tinggi (80 states/eV) yang biasa disebut dengan keadaan semi-inti, keduanya dipisahkan oleh gap sebesar 1,8 eV. Hal ini menunjukkan besarnya pengaruh potensial Hubbard pada pita valensi. Adapun



**Gambar 3.3** Proyeksi densitas keadaan pada ZnO undop (kiri) sebelum koreksi dan (kanan) setelah koreksi Hubbard.

pengaruhnya pada pita konduksi adalah nilai terkecil dari pita konduksi bergeser ke energi lebih besar (0.01915 eV) dari sebelum menggunakan koreksi Hubbard. Bentuk densitas keadaan yang simetris pada kedua gambar tersebut, yang berarti tidak ada *exchange-splitting*, menunjukkan tidak adanya magnetisasi pada sistem. Grafik tersebut juga menunjukkan bahwa tidak ada keadaan pada energi gap dari ZnO undop tanpa defek. Hasil ini sesuai dengan hasil perhitungan teoritik yang telah dilakukan sebelumnya [84].

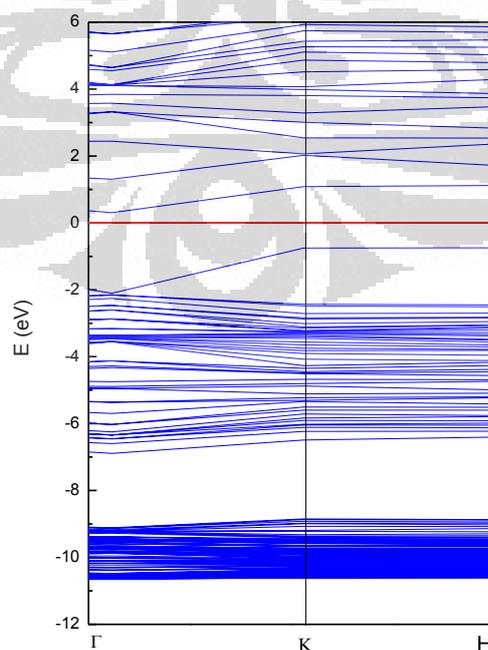
Perhitungan DFT juga dapat digunakan untuk mengetahui densitas keadaan dari masing-masing orbital-atom yang ada pada sistem, proyeksi DOS dari seluruh momentum *angular* (s, p, d, ...) di seluruh atom dari supersel tanpa menggunakan potensial Hubbard U ditampilkan pada **Gambar 3.3 (a)** untuk O 2p, **(c)** untuk Zn 3d, dan **(e)** untuk Zn 4s, sedang perhitungan dengan menggunakan koreksi potensial Hubbard U ditampilkan pada **Gambar 3.3 (b)** untuk O 2p, **(d)** untuk Zn 3d, dan **(f)** untuk Zn 4s. Grafik setiap *Projected Density of States* (PDOS) tersebut digambarkan relatif terhadap energi Fermi. Adapun hasil PDOS dari orbital selain O 2p, Zn 3d dan Zn 4s memiliki besar densitas yang tidak signifikan (dibawah 1 states/eV) dan terdistribusi merata di seluruh bagian pita energi. Dari hasil PDOS tersebut dapat diketahui bahwa pita valensi ZnO didominasi oleh orbital 2p dari atom O sedang pita konduksi ZnO didominasi oleh orbital 4s dari atom Zn, baik dengan potensial U maupun tidak. Adapun peran potensial U pada

hasil PDOS adalah energi Zn 3d dengan U memiliki jarak 2.09 eV lebih negatif dari energi Zn 3d tanpa U. Hasil PDOS tersebut juga memperlihatkan adanya *overlap* pada orbital 3d dari atom Zn dengan orbital 2p dari atom O pada pita valensi. *Overlap* ini memungkinkan terjadinya interaksi hibridisasi *p-d* [85] yang berpengaruh pada pelebaran pita dan mengecilnya energi gap yang lebih banyak terjadi pada metode GGA tanpa U.

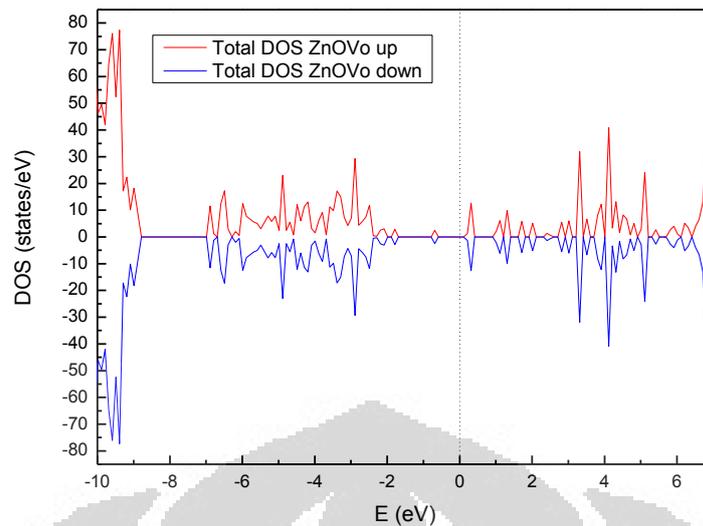
Dengan PDOS dapat diketahui pula energi ikat elektron dalam suatu orbital dengan cara menghitung selisih antara keadaan energi orbital tersebut dengan energi Fermi. Semakin negatif keadaan energi orbital tersebut, semakin kuat energi ikatnya [86]. Energi ikat dari elektron semi-inti 3d atom Zn yang didapat dari hasil perhitungan sekitar -6 eV, hasil ini lebih kecil dari hasil eksperimen spektroskopi PES dimana energi ikat semi-inti 3d pada sistem ZnO sekitar -7.5 eV [87]. Sedangkan pada PDOS Zn 3d dengan U, hasil energi yang didapat sesuai dengan hasil eksperimen tersebut (-7.5 eV). Hasil ini membuktikan bahwa potensial Hubbard dapat memperbaiki keadaan energi dari orbital semi-inti 3d, selain itu, hasil ini juga berpengaruh dalam memperbaiki kesalahan energi gap sehingga lebih baik digunakan dalam investigasi struktur elektronik dan sifat magnetik ZnO didop Cr.

### 3.1.2 Pengaruh Vakansi Oksigen pada ZnO Undop

Satu buah atom oksigen pada supersel dikurangi untuk melihat efek dari vakansi oksigen pada struktur elektronik dan sifat magnetik ZnO, sehingga konsentrasi vakansi oksigen yang dihasilkan adalah 6.25%. Sistem terelaksasi penuh hingga gaya didapati konvergen. Hasil perhitungan struktur pita energi yang didapat dari sistem tersebut dengan menggunakan metode GGA+U ditunjukkan pada **Gambar 3.4**. Seperti halnya dengan pita energi pada ZnO tanpa vakansi oksigen, gambar tersebut juga menunjukkan karakteristik energi gap *direct*. Gambar tersebut memperlihatkan bahwa dengan adanya vakansi oksigen pada sistem ZnO undop membuat energi Fermi bergeser mendekati pita konduksi. Hal ini mengindikasikan bahwa kekosongan oksigen menyebabkan berlebihnya konsentrasi elektron dibanding hole, sehingga secara efektif mendoping pembawa muatan tipe-n kepada sistem semikonduktor ZnO. Nilai energi gap yang didapat dengan GGA+U pada sistem ini adalah 2.48 eV, jauh lebih besar dari energi gap yang didapat tanpa kekosongan oksigen yang bernilai 1.15 eV. Gambar tersebut juga memperlihatkan adanya keadaan donor pada *fundamental* energi gap yang diakibatkan oleh adanya kekosongan oksigen. Karena keadaan donor tersebut berada di bawah energi Fermi, sesuai dengan skema pada **Gambar 1.2** (kanan), keadaan yang demikian dinamakan *deep* donor.

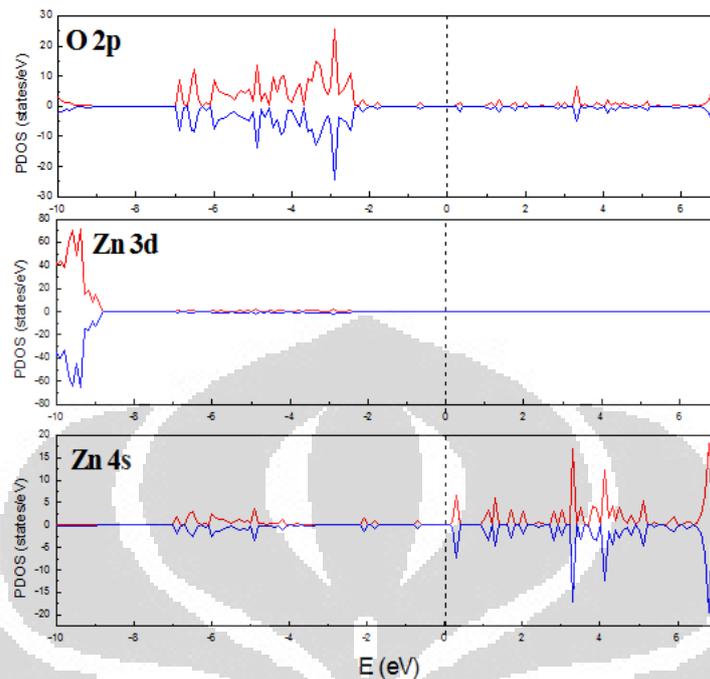


**Gambar 3. 4** Struktur pita energi ZnO undop dengan vakansi oksigen



**Gambar 3.5** Densitas keadaan total ZnO undop dengan vakansi oksigen

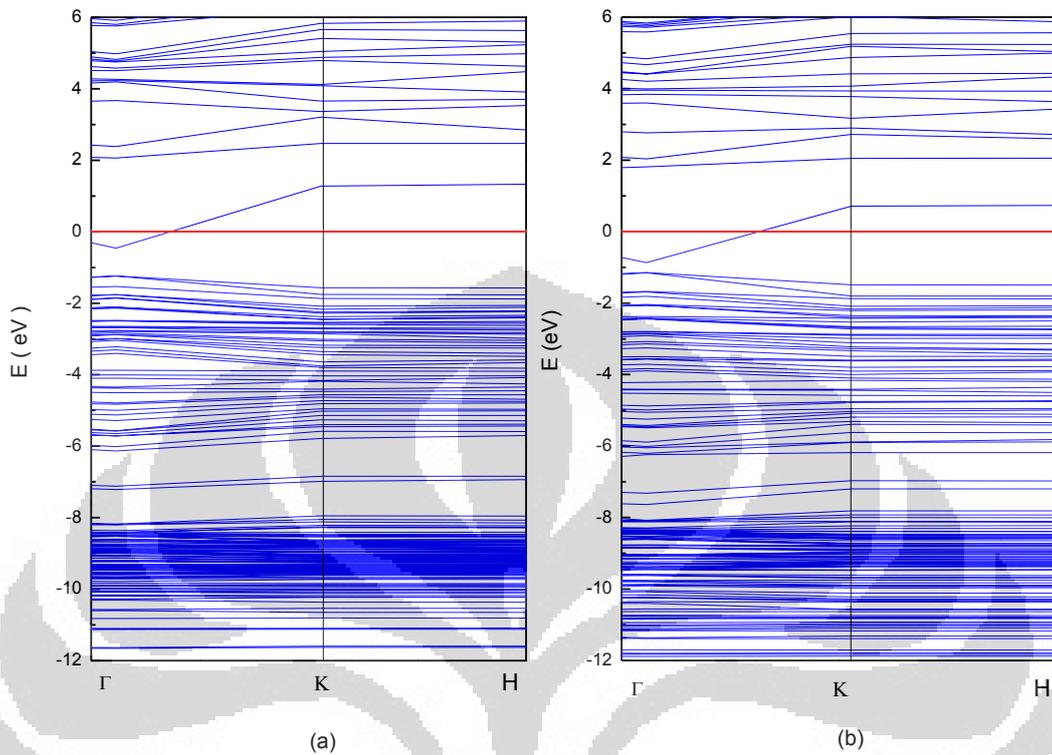
**Gambar 3.5** menampilkan densitas keadaan total dari ZnO undop dengan vakansi oksigen. Spektrum densitas keadaan tersebut memiliki bentuk tidak mulus dan terdapat singularitas. Berdasarkan gambar tersebut pita valensi semakin melebar (*delocalized*) sekitar 1 eV ke region dasar dan memperkecil jarak dengan pita semi-inti. Dari *peak deep* donor yang ada pada **Gambar 3.5**, dapat dilihat bahwa dua elektron dari vakansi oksigen mengisi sebuah keadaan defek yang terlokalisasi dengan energi ikat sekitar -0.7 eV dan berpasangan. Elektron yang terikat di region itu biasa disebut elektron *dangling bond*. Momentum magnetik total tidak berubah (nol) dengan adanya vakansi oksigen, begitupula dengan sifat simetri dari densitas keadaan spin-*up* dan spin-*down* pada **Gambar 3.5**. Tidak berubahnya momentum magnetik memberikan informasi bahwa elektron dari vakansi oksigen terperangkap di dalam vakansi dan tidak mempengaruhi okupansi dari keadaan atom di sekitarnya. PDOS dari ZnO undop dengan vakansi oksigen ditampilkan pada **Gambar 3.6** dengan energi Fermi sebagai titik nol. Dari gambar tersebut dapat diketahui, ketika ada vakansi oksigen di dalam ZnO undop, energi ikat elektron di orbital 3d atom Zn lebih tinggi -2 eV dari energi ikatnya tanpa adanya vakansi oksigen. Kemudian, pita valensi yang sebagian besar disusun oleh orbital 2p bergeser turun 0.37 eV dan pita konduksi yang sebagian besar disusun oleh orbital Zn 4s dan sedikit O 2s bergeser naik 0.8 eV sehingga menyebabkan melebarnya energi gap.



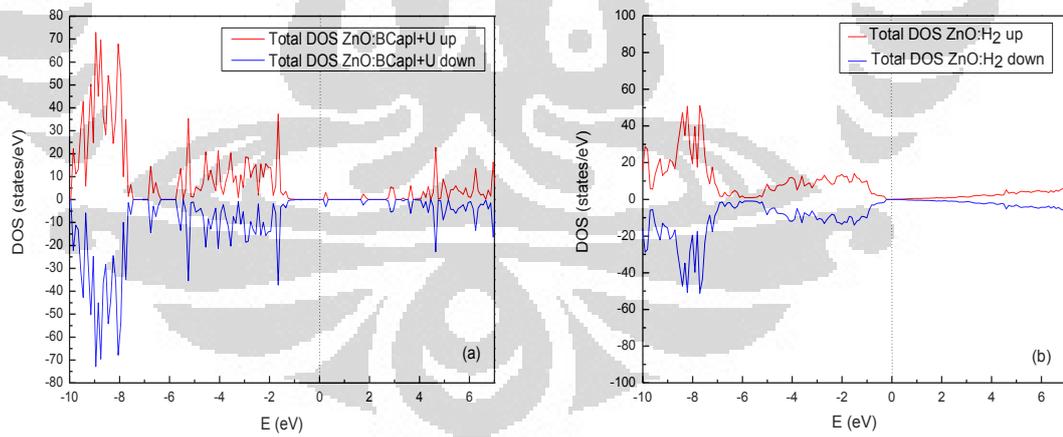
**Gambar 3. 6** Proyeksi densitas keadaan pada ZnO undop dengan vakansi oksigen

### 3.1.3 Pengaruh Impuritas Hidrogen pada ZnO Undop

Untuk melihat peran dari bergabungnya hidrogen (H) pada ZnO undop, H ( $x=3.125\%$ ,  $6.25\%$ ) telah dilibatkan pada *site* yang stabil dan mudah dibentuk di dalam ZnO, yaitu ketika H berada diantara ikatan  $O^{2-}$  dengan  $Zn^{2+}$  (posisi interstitial Zn-O). H interstitial yang terletak pada bidang yang anti-parallel dengan sumbu-c kristal diketahui merupakan posisi yang paling optimal di dalam ZnO. Karena pada posisi tersebut H tidak mudah untuk berpindah *site* disebabkan oleh energi minimal untuk memindahkan H (energi aktivasi difusi H) paling tinggi berada pada posisi tersebut. Penelitian mengenai kecenderungan jenis dan posisi H di dalam ZnO ini bermula dari penelitian Van de Walle pada tahun 2000 [17] yang menyatakan bahwa H berperan sebagai *shallow* donor di dalam ZnO, dilanjutkan oleh pembuktian secara eksperimen [18,19,20,21] dan teori [14,16] baik pada ZnO undop maupun yang telah didop TM, dan masih valid hingga saat ini. Menurut Van de Walle satu elektron atom H ( $1s^1$ ) berpresipitasi menjadi ikatan kuat dengan ion  $O^{2-}$ , sehingga H menjadi ion bermuatan  $1+$  ( $1s^0$ ) dan  $Zn^{2+}$  berikatan lemah dengan  $[OH]^-$ .



**Gambar 3.7** Struktur pita energi ZnO undop dengan hydrogen (a)  $x=3.125\%$  , (b)  $x=6.25\%$

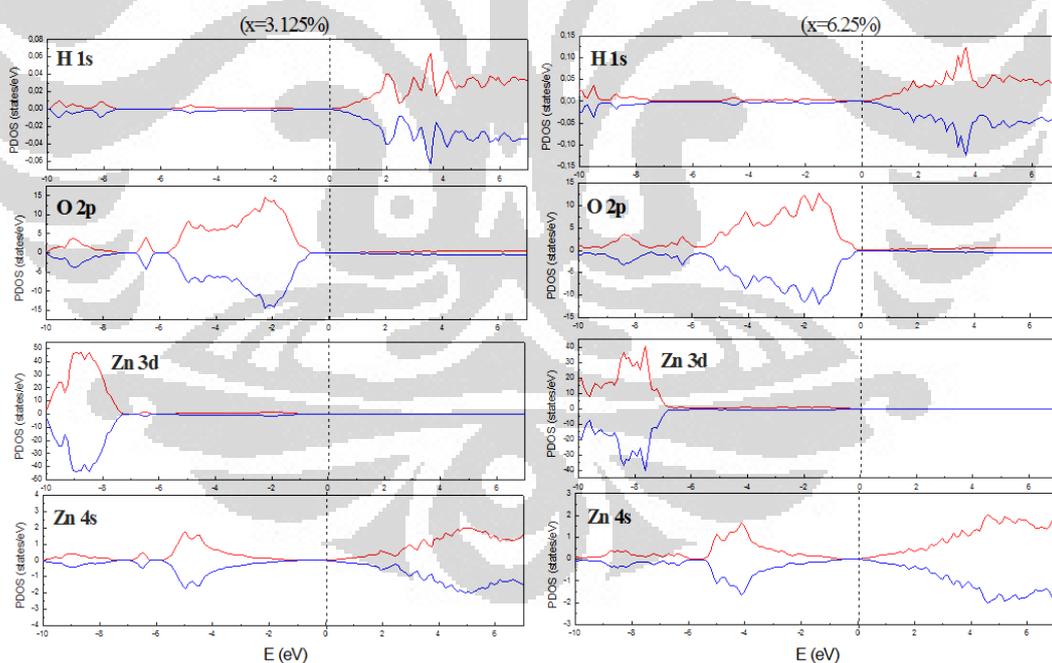


**Gambar 3.8** Densitas keadaan total ZnO undop dengan hidrogen (a)  $3.125\%$  (b)  $6.25\%$

Untuk ZnO undop dengan konsentrasi hidrogen 3.125%, hasil perhitungan pita energi menggunakan metode GGA+U ditunjukkan pada **Gambar 3.7(a)**. Dari hasil tersebut dapat dikatakan bahwa hidrogenasi ZnO dapat menyebabkan energi gap *direct* menjadi 3.2 eV. Selain itu, hasil tersebut mengatakan energi Fermi bergeser menjadi 2.0 eV di bawah ujung paling bawah pita konduksi dan melewati pita impuritas hidrogen. Sehingga memperlihatkan bahwa pita impuritas hidrogen menyebabkan adanya sedikit keadaan terokupansi di bawah energi Fermi yang bukan merupakan bagian pita valensi. Hal ini mengindikasikan munculnya *shallow* donor, sesuai dengan skema *shallow* donor yang telah ditampilkan pada **Gambar 1.2** (tengah). Dari gambar tersebut juga dapat diketahui bahwa ternyata kehadiran hidrogen juga membuat pita valensi semi-inti semakin melebar namun tetap ada gap dengan region pita valensi atas, serta terdapat dua keadaan baru di tengah gap tersebut. Penelitian ini juga mencoba menghitung struktur elektronik apabila konsentrasi hidrogen dinaikkan menjadi 6.25% dalam ZnO undop. Hasilnya adalah energi gap menjadi 2.97 eV yang ditunjukkan **Gambar 3.7(b)**. Gambar tersebut juga memperlihatkan bahwa elektron yang terokupansi pita impuritas menjadi bertambah banyak karena level energi Fermi naik 0.2 eV dan pita impuritas turun 0.26 eV.

Spektrum tidak mulus dan memiliki singularitas yang ditampilkan pada **Gambar 3.8(a)** merupakan densitas keadaan dari ZnO yang telah terhidrogenasi dengan konsentrasi hidrogen rendah ( $x=3.125\%$ ). Sedangkan spektrum DOS yang mulus pada **Gambar 3.8(b)** adalah milik ZnO yang telah terhidrogenasi dengan konsentrasi lebih tinggi ( $x=6.25\%$ ). Jika membandingkan kedua hasil tersebut, dapat dikatakan bahwa konsentrasi hidrogen berpengaruh pada bentuk spektrum dan hilangnya gap di dalam pita valensi. Kedua hasil ini memperlihatkan bahwa tidak ada asimetri dari spektrum DOS yang teramati, sehingga dapat dikatakan bahwa hidrogen dalam perhitungan ini tidak dapat mengubah sifat magnetisasi dari sistem ZnO.

PDOS pada ZnO undop yang terhidrogenasi 3.125% dan 6.25% dapat dilihat pada **Gambar 3.9** kanan dan kiri secara berturut-turut. PDOS orbital 1s dari atom hidrogen pada kedua gambar tersebut sebagian besar berada pada keadaan yang tidak terisi elektron (*unoccupied states*) dengan densitas keadaan yang sangat rendah ( $\sim 0.05$  states/eV). Seperti halnya dengan PDOS ZnO tanpa hidrogen, pita valensi bagian bawah tetap didominasi oleh orbital 3d atom Zn dan mengalami pelebaran. Demikian juga dengan pita valensi bagian atas PDOS ZnO:H yang tetap didominasi oleh orbital 2p dari atom O. Sementara itu orbital 4s atom Zn yang sebelum dihidrogenasi berada di pita konduksi, menjadi terdistribusi di dalam pita valensi dan konduksi setelah dihidrogenasi. Adapun perbedaan kedua gambar tersebut terletak pada orbital 2p atom oksigen yang pada **Gambar 3.9(b)** kanan yang melebar hingga  $-11$  eV sehingga *overlap* dengan orbital 3d atom Zn dan menyebabkan tidak ada gap di dalam pita valensi.

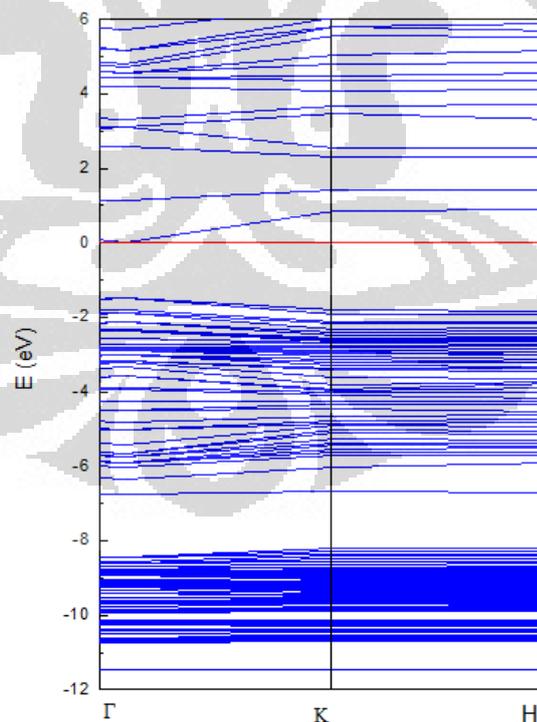


**Gambar 3. 9** Proyeksi densitas keadaan pada ZnO undop dengan hidrogen (kiri)  $x=3.125\%$  dan (kanan)  $x=6.25\%$ .

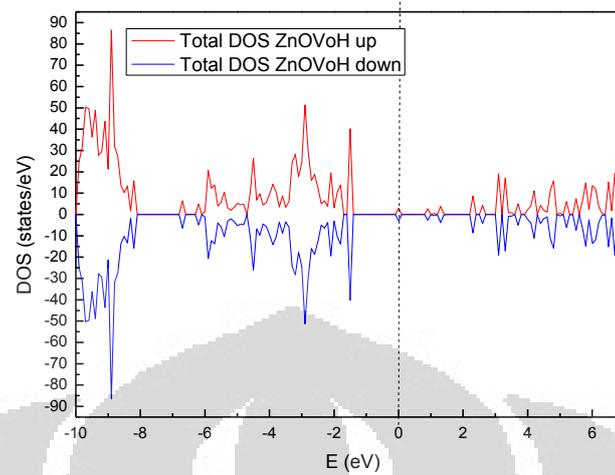
### 3.1.4 Pengaruh Vakansi Oksigen Ditambah Hidrogen pada ZnO Undop

Struktur elektronik dan sifat magnetik dari ZnO undop yang memiliki vakansi oksigen dan juga telah dihidrogenasi akan dibahas pada bagian ini. Hasil pita energi dari perhitungan dengan GGA+U ditampilkan pada **Gambar 3.10**. Level energi Fermi pada gambar tersebut terletak tepat pada ujung paling bawah pita impuritas hidrogen, mengindikasikan bahwa pita impuritas tidak terokupansi, sehingga terlihat seperti skema *deep trap* pada **Gambar 1.2** (kiri). Sedang nilai energi gap-nya lebih besar dari energi gap ZnO dengan vakansi oksigen, yakni 2.63 eV.

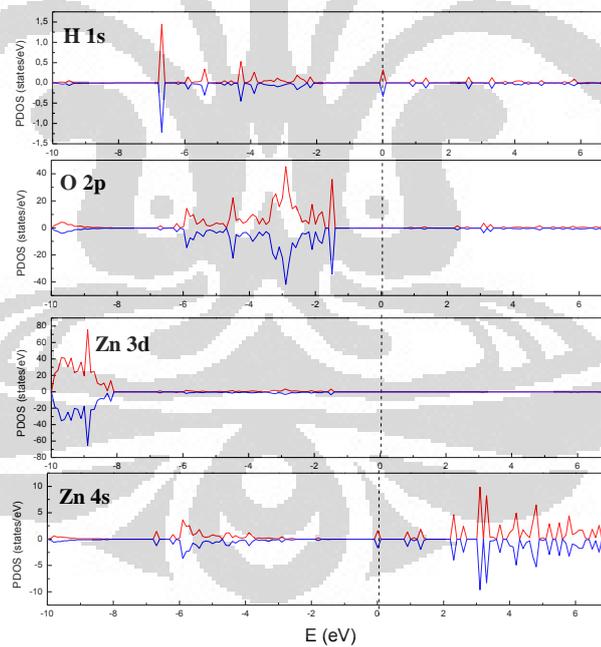
**Gambar 3.11** adalah hasil perhitungan DOS pada ZnO dengan vakansi oksigen dan impuritas hidrogen. Gambar tersebut menunjukkan bahwa level donor terisi sebagian, karena level energi Fermi melintasi *peak* donor. Densitas keadaan pada *peak* tersebut sulit untuk dianalisis karena bernilai sangat rendah ( $\sim 3$  states/eV) dan terlokalisasi. Menyerupai hasil pengukuran EPR oleh Vlasenko dan Watkins



**Gambar 3. 10** Struktur pita energi ZnO undop dengan vakansi oksigen dan hidrogen



**Gambar 3. 11** Densitas keadaan total ZnO undop dengan vakansi oksigen dan hidrogen



**Gambar 3. 12** Proyeksi densitas keadaan ZnO undop dengan vakansi oksigen ditambah hidrogen

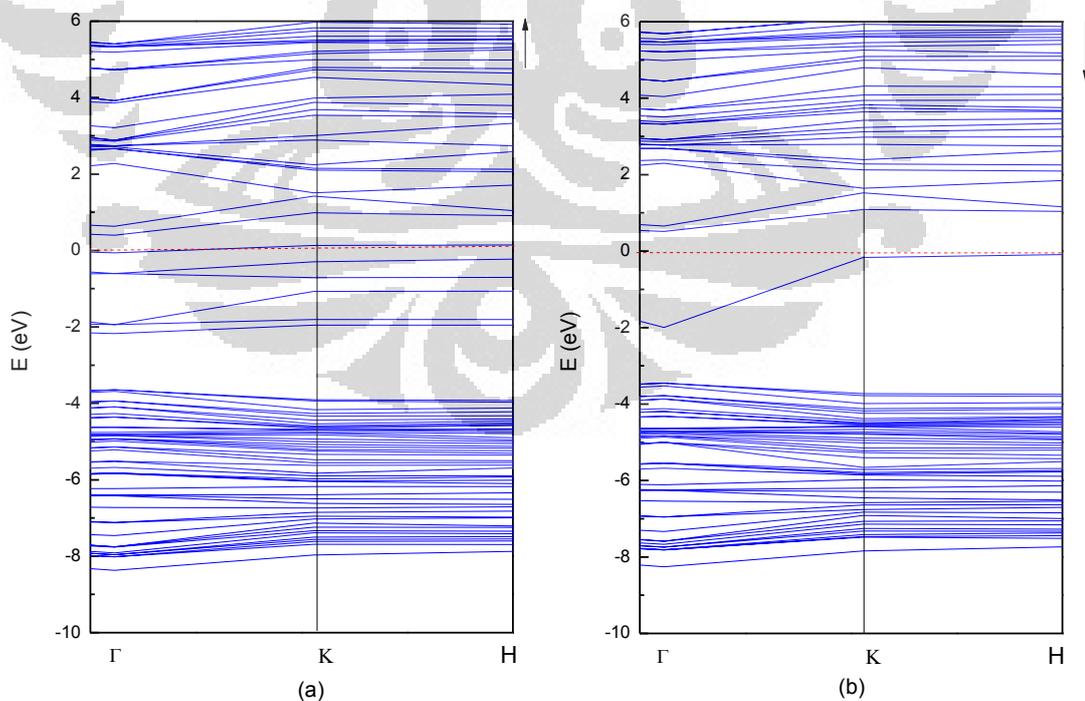
[88], dimana nilai  $g$ -value dari hasil pengukuran adalah rata-rata dari  $g$ -value pada *deep* donor dengan  $g$ -value pada suatu *shallow* donor. Informasi lain yang didapatkan dari hasil total DOS tersebut yaitu tidak adanya magnetisasi yang diakibatkan oleh donor kompleks ini.

**Gambar 3.12** adalah densitas keadaan parsial dari sistem ZnO berisi kompleks vakansi oksigen dan impuritas hidrogen. Gambar tersebut menunjukkan orbital atom hidrogen yang terokupasi sebagian, berbeda dengan orbital atom hidrogen yang terisolasi di dalam ZnO. Karena level  $V_o$  terisi oleh dua elektron sedangkan level  $H^+$  kosong, transfer sebagian elektron membuat sistem lebih stabil. Sehingga level donor masih sebagian besar diakibatkan oleh orbital 4s atom Zn.

### 3.2 ZnO didop Cr (ZnO:Cr)

#### 3.2.1 ZnO:Cr Murni

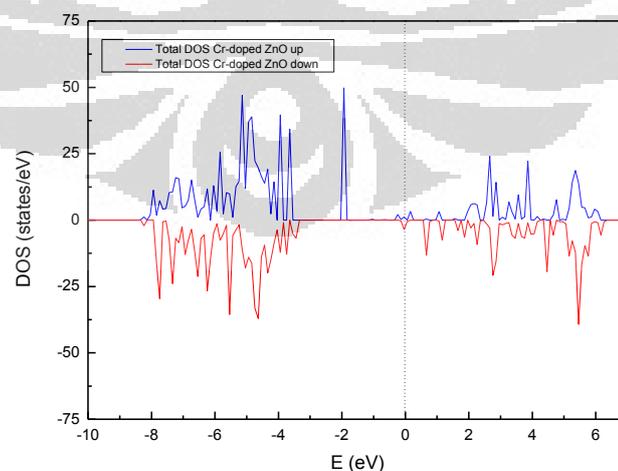
Dopan  $Cr^{2+}$  ( $3d^4$ ) yang disubstitusikan pada salah satu kation Zn ( $x=6.25\%$ ) menyebabkan *exchange-splitting* [89] pada pita energi, artinya terdapat perbedaan



**Gambar 3.13** Struktur pita energi ZnO:Cr murni (a) *spin-up* dan (b) *spin-down*

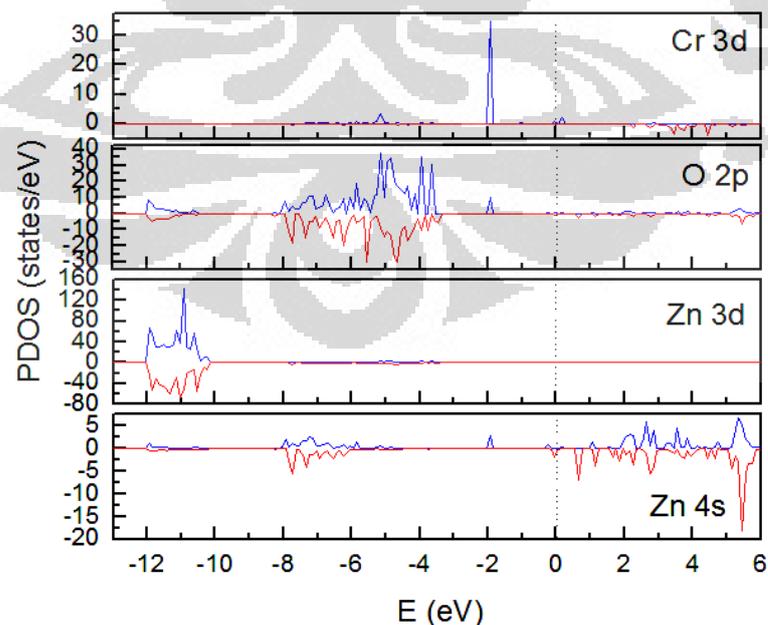
pada pita energi spin-*up* dengan spin-*down* dimana perbedaan tersebut sebanding dengan magnetisasi [90]. Hal tersebut ditunjukkan pada **Gambar 3.13(a)** dan **3.13(b)** untuk ZnO:Cr dengan metode GGA+U. Pita energi tersebut ditampilkan relatif terhadap nilai energi Fermi. Pada pita energi spin-*up* terlihat bahwa sebagian keadaan milik pita konduksi berada di bawah level energi Fermi, namun tidak overlap dengan pita valensi sehingga menyisakan sedikit energi gap (1.41 eV). Sedangkan energi gap spin-*down* yang didapat sebesar 1.45 eV.

Densitas keadaan dari ZnO:Cr murni ditampilkan pada **Gambar 3.14**. Berbeda dengan ZnO undop, bentuk mulus dan kontinu tidak didapatkan pada gambar densitas keadaan ZnO:Cr murni. Selain itu, gambar tersebut menunjukkan adanya keadaan di dalam energi gap akibat ion dopan Cr, yaitu pada -2 eV. Elektron pada keadaan tersebut memiliki spin yang terpolarisasi 100%. Hasil penelitian Wang dkk. [39] juga menyatakan hal yang serupa dengan hasil penelitian ini, hanya saja hasil *peak* terlokalisasi di penelitian ini lebih tinggi dan terletak di bawah level Fermi. Sedang hasil Wang dkk. memiliki *peak* yang lebih rendah dan terletak di sekitar level Fermi. Kedua hasil DOS tersebut sama-sama menyatakan bahwa keadaan FM pada ZnO:Cr yang berkonsentrasi Cr rendah dan tanpa defek tidaklah stabil, dan mekanismenya dapat disebabkan oleh *carrier induced ferromagnetism*. Pernyataan tersebut didasari pada hasil pengamatan bahwa terdapat densitas keadaan pada energi Fermi meskipun sangat kecil. Pembawa



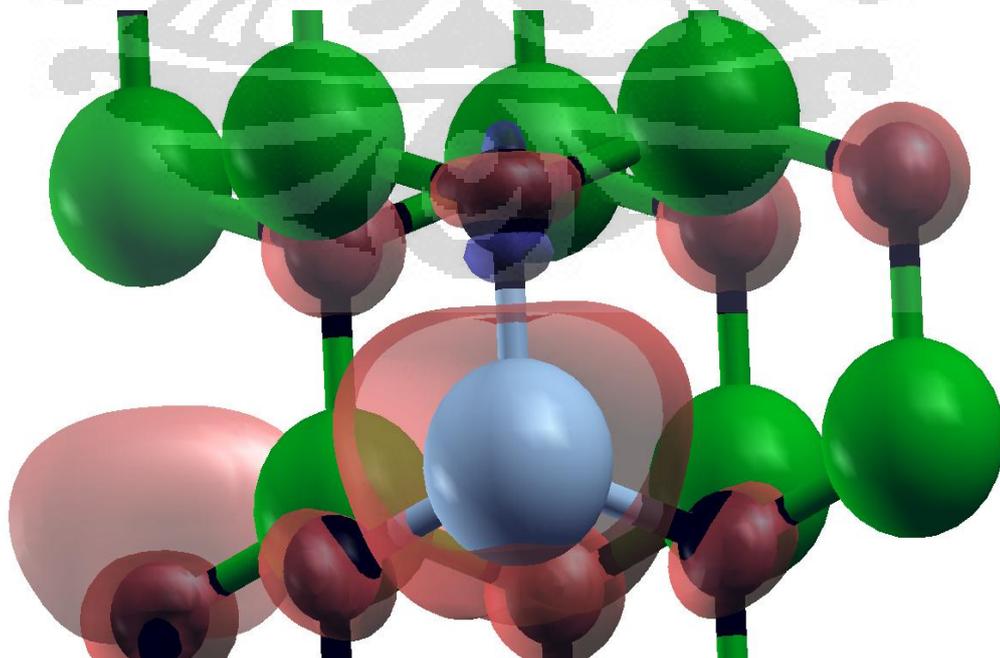
**Gambar 3.14** Densitas keadaan total Cr dope ZnO murni

muatan elektron yang terpolarisasi pada energi Fermi tersebut dikontribusi oleh orbital 3d atom Cr, diketahui dari **Gambar 3.15** yang memperlihatkan proyeksi densitas keadaan dari ZnO:Cr. Elektron-elektron tersebutlah yang melakukan interaksi *exchange* antar ion Cr. Semakin banyak densitas keadaan pada energi Fermi, semakin kuat interaksi *exchange* antar ion Cr. Mekanisme ini dapat menjelaskan hasil eksperimen ZnO:Cr milik Li dkk. [37] dan Hong dkk. [36]. Informasi lain yang dapat dilihat pada PDOS tersebut yaitu orbital 3d atom Zn berkontribusi besar pada densitas keadaan spin-up maupun spin-down yang terdistribusi di sekitar -10 sampai -12 eV yang merupakan daerah keadaan elektron dekat inti atom. Sedang sebagian besar orbital 4s dari atom Zn terdistribusi di *unoccupied states*. Atom O berkontribusi baik pada *peak up* maupun *down* di sekitar -10.5 eV dan berkontribusi dengan garis densitas keadaan pada densitas keadaan antara -8 eV dan nilai maksimal dari pita valensi. Distribusi keadaan elektron pada orbital 3d dari atom Cr sangat berbeda antara kedua spin. Spin-up memiliki *peak* yang terlokalisasi pada -2 eV dengan densitas keadaan yang tinggi dan mendominasi *peak* magnetisasi dari total DOS. Sedang spin-down hanya memiliki sedikit kontribusi di dalam *unoccupied states*. Tidak adanya *splitting* pada *peak* densitas keadaan Cr 3d menandakan bahwa *crystal-field* berpengaruh kecil sehingga level-level suborbital 3d terdegenerasi [40] pada level energi -2 eV.



**Gambar 3. 15** Proyeksi densitas keadaan ZnO:Cr murni

Peta bentuk tiga dimensi dari orbital yang terisi sebagian atau disebut juga *Single Occupied Molecular Orbitals* (SOMOs) bisa didapatkan dari perhitungan dan dapat diidentifikasi melalui eksperimen dengan *Electron Spin Resonance* (ESR) maupun *Polarized Neutron Diffraction* (PND). Hingga saat ini pendekatan secara teori masih lebih memberikan deskripsi mendetail, sedangkan data eksperimen biasanya memiliki resolusi skala atom atau hanya bisa memberikan kontur bagian tertentu dari molekul. **Gambar 3.16** menggambarkan distribusi densitas-spin dari ZnO:Cr pada *isovalue* 0.005. *Isosurface* berwarna merah merepresentasikan daerah spin mayoritas (*spin-up*) dan *isosurface* berwarna biru tua merepresentasikan daerah spin minoritas (*spin-down*). Bola berwarna hijau, hitam dan biru muda merepresentasikan atom Zn, O dan Cr berturut-turut. Dari gambar terlihat bahwa sebagian besar *spin-up* terlokalisasi di atom Cr dan menginduksi elektron pada O 1s di sekitarnya, sedang spin berlawanan teramati pada orbital O 2p yang ada pada sumbu basal atom Cr. Bentuk densitas-spin di sekitar atom Cr sesuai dengan prediksi Ruiz dkk. [91] terhadap bentuk dari densitas-spin TM, yang terisi sebagian, di dalam koordinat tetragonal. Spin yang terlokalisasi di dalam daerah tersebut *non-itinerant* (tidak bergerak bebas) dan jumlah keadaannya banyak, seperti representasi DOS yang didapatkan dalam penelitian ini. Walaupun terdapat spin berlawanan yang mengisi orbital 2p dari atom O, yang terdistribusi merata pada pita valensi, tidak banyak mempengaruhi momen magnet total dari ZnO:Cr murni. Mungkin hal ini akan mulai berpengaruh

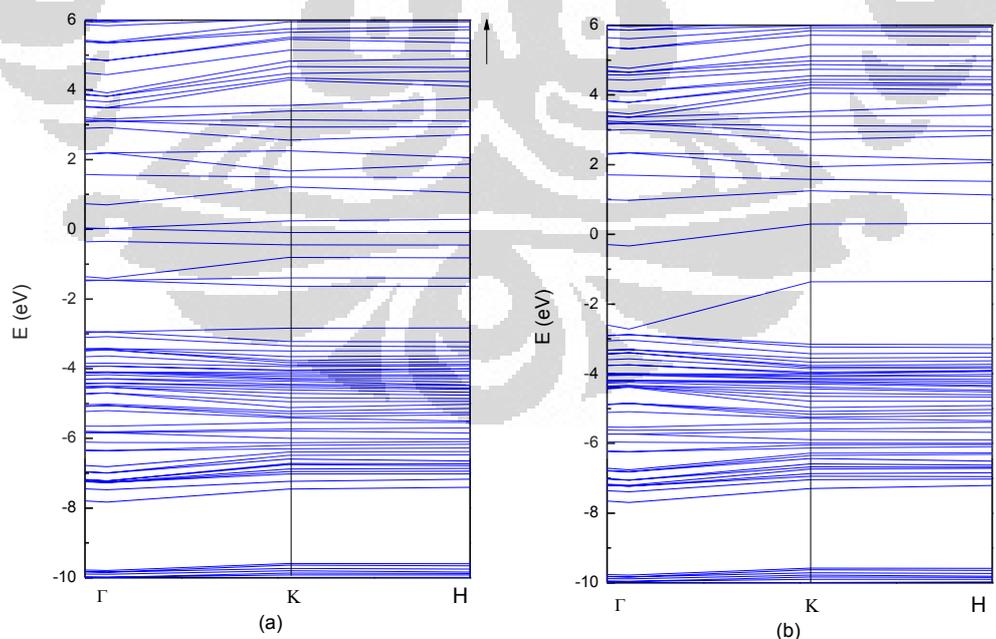


**Gambar 3. 16** Distribusi densitas-spin ZnO:Cr murni

pada keadaan FM ketika terjadi ikatan Cr-O-Cr jika konsentrasi dari Cr bertambah banyak, mengingat spin berlawanan tersebutlah yang mempengaruhi keadaan FM atau AFM antara TM melalui ikatan. Adapun hasil perhitungan momen magnetik menyatakan bahwa nilai momen magnetik per atom Cr sebesar  $3,15 \mu_B/\text{Cr}$ . Nilai tersebut lebih tinggi dari nilai momen magnetik yang didapatkan dari hasil pengukuran eksperimen pada lapisan tipis ZnO:Cr Hong dkk. [36] dan Roberts dkk. ( $\sim 1.4 \mu_B/\text{Cr}$ ) [31]. Hal ini diprediksi merupakan pengaruh eksistensi defek, karena diketahui keadaan FM pada ZnO:Cr lapisan tipis tersebut jika tidak ada defek tidak stabil [86,90]. Namun jika dibandingkan dengan hasil perhitungan teori lain, nilai magnetik momen yang didapatkan dalam penelitian ini lebih kecil dari hasil perhitungan Li dkk. [86] dengan GGA ( $3.7 \mu_B/\text{Cr}$ ) dan Raebiger dkk. [41] dengan teori koreksi struktur pita ( $3.3 \mu_B/\text{Cr}$ ).

### 3.2.2 Pengaruh Vakansi Oksigen pada ZnO:Cr

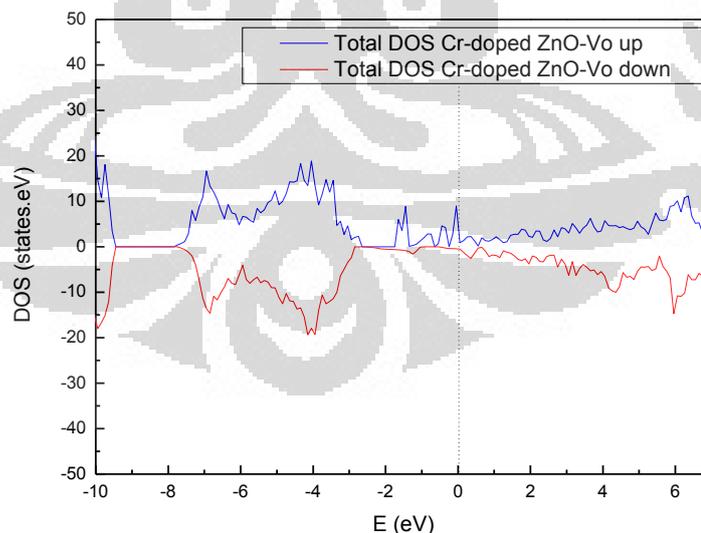
Struktur pita energi dari ZnO:Cr dengan vakansi oksigen diperlihatkan pada **Gambar 3.17(a)** untuk spin-up dan **3.17(b)** untuk spin-down. Energi gap yang didapat untuk spin-up sebesar 1.44 eV sedang energi gap spin-down yang didapat



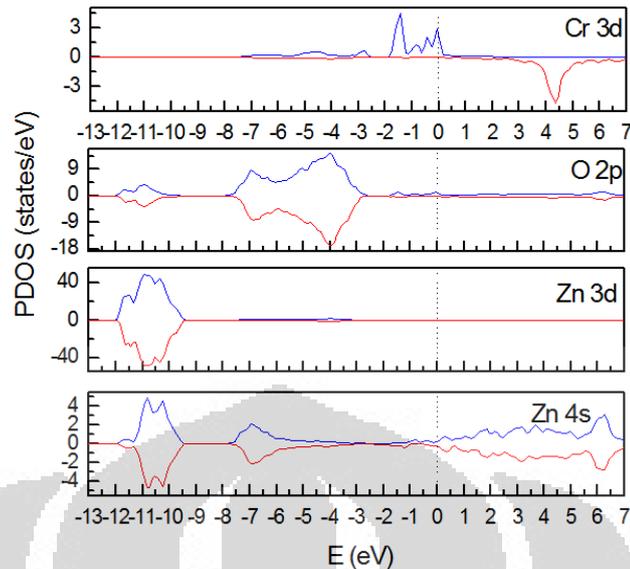
**Gambar 3. 17** Struktur pita energi ZnO:Cr dengan  $V_o$  (a) spin-up (b) spin-down

sulit untuk dibedakan. Oleh karena kedua struktur pita energi dari spin menunjukkan letak energi Fermi pada pita konduksi, maka dapat dikatakan bahwa kedua daerah spin bersifat logam jika dihitung dengan metode GGA+U.

**Gambar 3.18** menunjukkan densitas keadaan total ZnO:Cr dengan vakansi oksigen. Gambar tersebut memperlihatkan adanya polarisasi spin pada daerah energi maksimum dari pita valensi dan di bawah level energi Fermi hingga sekitar -2 eV yang terdelokalisasi. Akibat ditemukannya lebih banyak keadaan elektron yang terisi sebagian di sekitar daerah level Fermi, jika mekanisme yang terjadi di dalam sistem adalah *carrier induced ferromagnetism*, maka selain magnetisasi dalam sistem ini menjadi lebih besar, keadaan FM juga menjadi lebih stabil akibat terpolarisasinya keadaan spin hingga di bawah level energi Fermi yang ditunjukkan setelah keberadaan  $V_o$  di dalam ZnO:Cr. Dengan memproyeksikan densitas keadaan tersebut terhadap setiap orbital, dapat diketahui dari mana momentum magnetik penyebab magnetisasi tersebut berasal. **Gambar 3.19** memperlihatkan proyeksi densitas keadaan ZnO:Cr dengan vakansi oksigen. Jika meneliti region distribusi elektron pada atom Zn dan O pada gambar tersebut maka akan didapatkan kesamaan dengan hasil PDOS tanpa vakansi oksigen.

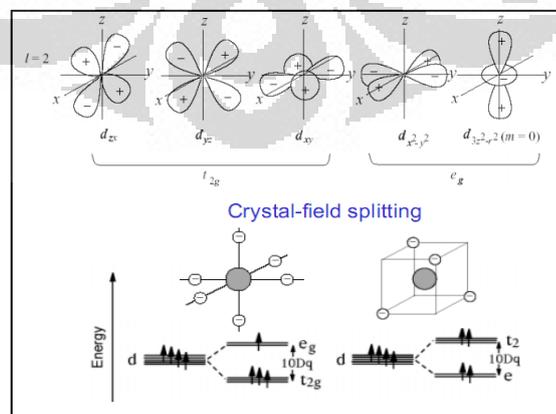


**Gambar 3. 18** Densitas keadaan total ZnO:Cr dengan vakansi oksigen



**Gambar 3.19** Proyeksi densitas keadaan ZnO:Cr dengan vakansi oksigen

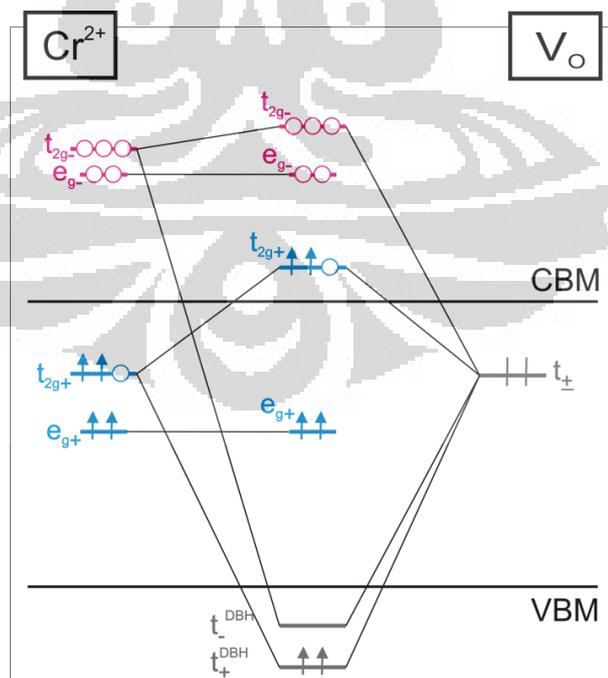
Begitupula pada region terpolarisasi pada daerah maksimum pita valensi yang masih sebagian besar didominasi oleh orbital O 2p. Gambar tersebut juga menunjukkan daerah terpolarisasi di bawah energi Fermi, yang mendominasi magnetisasi pada sistem ini, didominasi oleh Cr 3d. Ion  $\text{Cr}^{2+}$  di dalam koordinasi tetrahedral sistem ini mengalami *crystal-field splitting* sehingga menyebabkan keadaan 3d terbagi menjadi keadaan terdegenerasi dua ( $e_g$ , Gambar 3.20 atas-kanan) dan terdegenerasi tiga ( $t_{2g}$ , Gambar 3.20 atas-kiri), baik pada spin-up (+) maupun spin-down (-), dimana level  $e_g$  lebih rendah energinya dibanding  $t_{2g}$  (Gambar 3.20 bawah-kanan) [9,40]. Bila kita melihat kembali PDOS Cr 3d dalam perhitungan ini, *exchange splitting* lebih besar dari *crystal-field splitting* yang menandakan konfigurasi spin berada dalam keadaan *high-spin state* [9]. Dan dari gambar tersebut level  $e_{g+}$  ditemukan pada  $-1.5$  eV sedang level  $t_{2g+}$  ditemukan di antara  $-1$  eV sampai level Fermi (0 eV). Melintasnya level Fermi di dalam level



**Gambar 3.20** Sub-orbital 3d (atas) dan *splitting* level energi pada koordinasi oktahedral (kiri-bawah) dan tetrahedral (kanan-bawah) [40]

$t_{2g}$ , mengindikasikan bahwa level  $t_{2g}$  terokupansi sebagian. Sehingga jika mengingat empat elektron berada pada Cr 3d, bisa dikatakan bahwa dua elektron tersebut mengakomodasi level rendah  $e_{g+}$  dan sisanya mengisi level  $t_{2g+}$  pada perhitungan spin terpolarisasi ini.

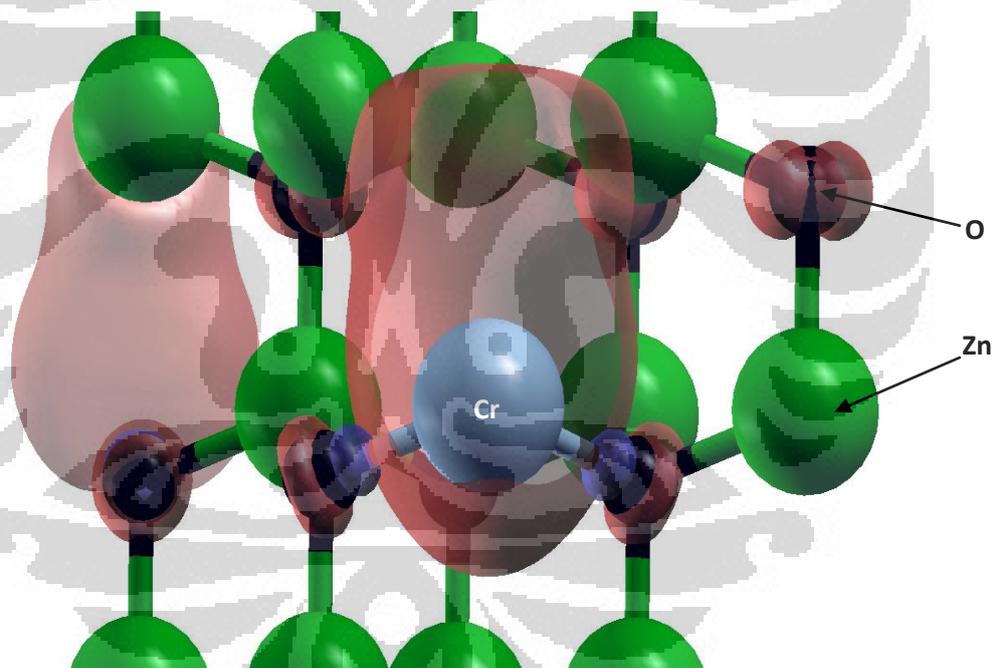
Pelebaran distribusi *peak-peak* dari densitas keadaan Cr 3d akibat *crystal-field splitting*, menyebabkan level  $t_{2g+}$  *overlap* dengan level *deep* donor  $V_o$  (-2 eV). *Overlap* tersebut mengakibatkan interaksi hibridisasi antara level  $t_{2g+}$  dengan keadaan *dangling-bond* pada *host*. Untuk menjelaskan fenomena hibridisasi yang terjadi dalam penelitian ini, telah dibuat model pita sederhana, dengan menggunakan informasi yang didapat dari hasil perhitungan pada **Gambar 3.21**. Gambar tersebut menggambarkan level-level hibrid yang terjadi akibat interaksi. Seperti yang telah dibahas pada ZnO undop, sebuah  $V_o$  mendonorkan dua elektron *dangling-bond* yang tidak terpolarisasi dan ditunjukkan pada bagan sebelah kanan **Gambar 3.21**. Kemudian bagan sebelah kiri gambar tersebut menggambarkan level  $t_{2g+}$  yang ketika terisolasi di dalam ZnO:Cr murni berada di dalam energi gap (*splitting* pada gambar dibuat lebih besar). Setelah *dangling-bond* berhibridisasi, kedua elektron  $V_o$  menjadi terpolarisasi ke arah yang sama dengan polarisasi  $t_{2g+}$ , dan mengokupansi level *Dangling-bond Hybrid* (DBH) yang memiliki energi



**Gambar 3. 21 Model pita sederhana proses hibridisasi.**

lebih rendah. Respon ini ternyata berkebalikan dengan sistem ZnO:Fe-V<sub>o</sub>, dimana V<sub>o</sub> di dalamnya justru terpolarisasi ke arah yang berlawanan dengan polarisasi Fe [92]. Sedang dua elektron terpolarisasi milik t<sub>2g</sub>+ naik ke level lebih tinggi setelah berhibridisasi dengan *dangling-bond*. Level tersebut mengisi pita konduksi, menyebabkan adanya transfer muatan ke pita konduksi *host*, sehingga akan menghasilkan nilai magnetik momen yang tidak bulat (non-integer) [93].

Hibridisasi telah membuat elektron pada V<sub>o</sub> ikut terpolarisasi dan berpengaruh signifikan terhadap total magnetisasi dari sistem. Polarisasi tersebut dapat dilihat dengan jelas pada distribusi densitas-spin pada **Gambar 3.22**. Namun, akibat berubahnya magnetisasi pada ion Cr ini, spin yang berlawanan muncul pada ion O yang bersebelahan dengan ion Cr, tepatnya pada daerah ikatan O dengan Cr. Momen magnetik Cr naik menjadi 4,7  $\mu_B$ /Cr.

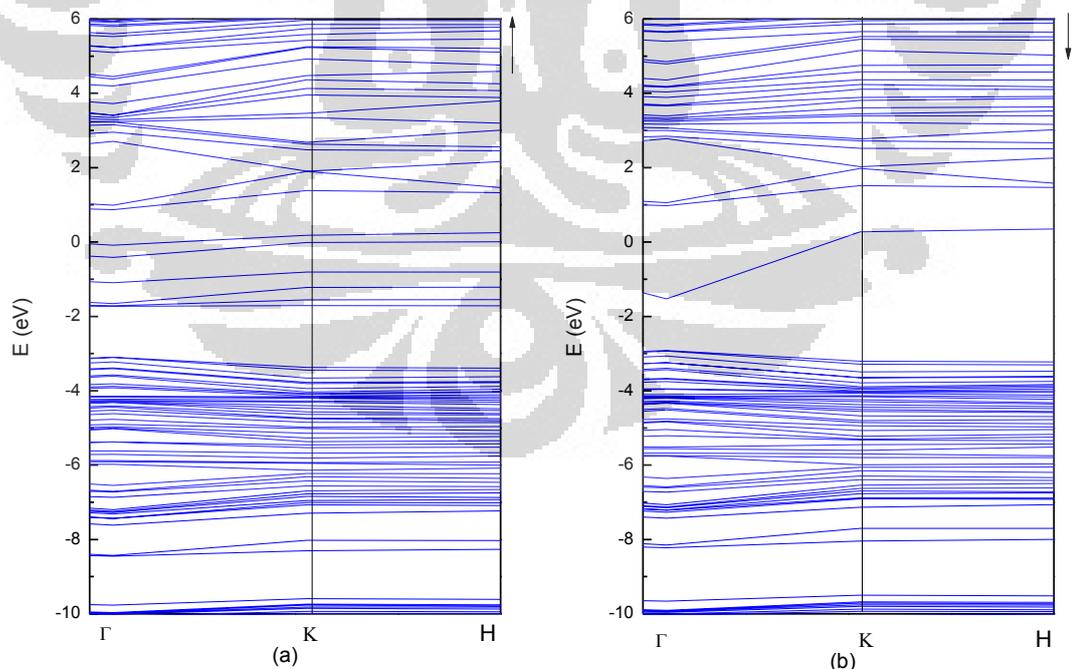


Gambar 3. 22 Distribusi densitas-spin ZnO:Cr dengan vakansi oksigen

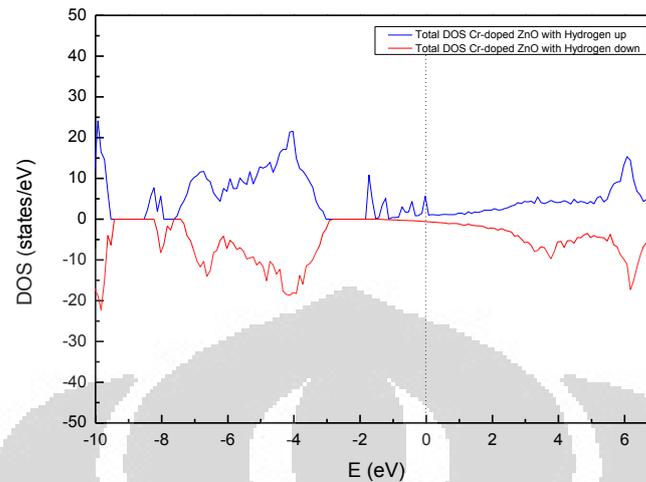
### 3.2.3 Pengaruh Impuritas Hidrogen pada ZnO:Cr

Struktur pita energi ZnO:Cr dengan hidrogen ditampilkan pada **Gambar 3.23a** untuk spin-*up* dan **3.23b** untuk spin-*down*. Dari kedua gambar tersebut diketahui bahwa energi gap untuk spin-*up* dan spin-*down* secara berturut-turut sebesar 1.35 dan 1.41 eV. Kedua level energi Fermi dari tiap spin juga teramati berada pada pita konduksi seperti halnya yang teramati pada ZnO:Cr dengan  $V_o$ . Jika dibandingkan dengan pita energi ZnO:Cr murni, bentuk pita energi ZnO:Cr dengan hidrogen ini serupa, hanya saja kedua energi gap-nya menjadi lebih rendah.

Densitas keadaan total ZnO:Cr dengan hidrogen yang ditampilkan pada **Gambar 3.24** menunjukkan adanya sedikit magnetisasi pada daerah pita valensi maksimum dan di bawah level energi Fermi. *Peak* di dalam energi gap yang ada pada ZnO:Cr murni (pada -0.2 eV) juga teramati muncul dalam DOS ini dengan jumlah keadaan lebih rendah namun tetap berkontribusi paling besar terhadap magnetisasi



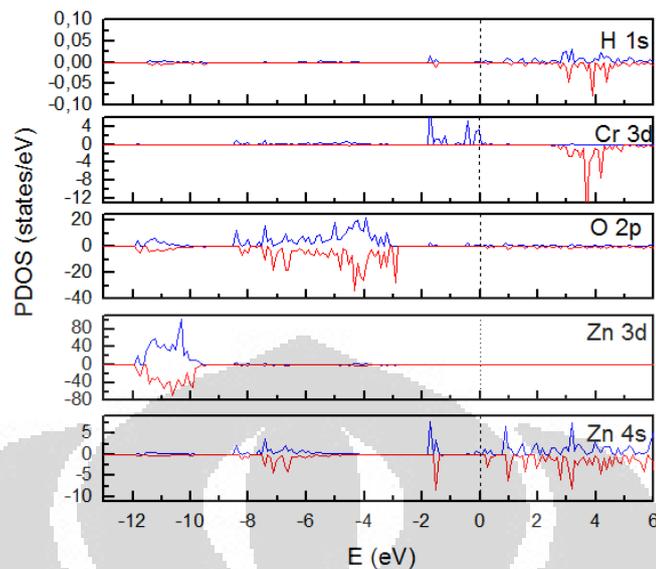
**Gambar 3. 23** Struktur pita energi ZnO:Cr terhidrogenasi (a) spin-*up* (b) spin-*down*



**Gambar 3. 24** Densitas keadaan total ZnO:Cr terhidrogenasi

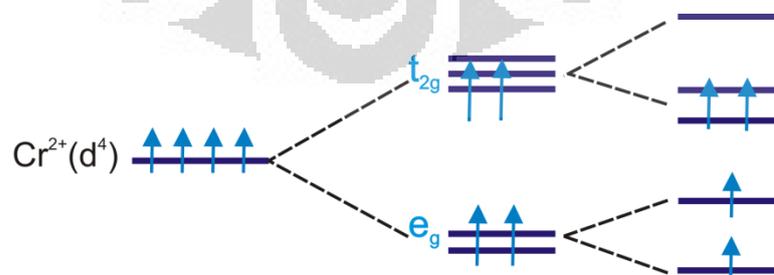
sistem ini. Selain itu, pada daerah di antara *peak* tersebut dengan level energi Fermi, terdapat empat *peak* yang serupa dengan *peak* donor impuritas pada ZnO:Cr dengan  $V_o$ , hanya saja jumlah densitas keadaanya lebih rendah. Ini menandakan bahwa sifat ZnO:Cr murni tetap mendominasi meski telah dihidrogenasi, dan peran hidrogen di dalam ZnO:Cr adalah sama dengan peran  $V_o$  meski elektron donornya tidak sebanyak  $V_o$ . Tidak hilangnya *peak* pada  $-0.2$  eV mengindikasikan bahwa tidak terjadi hibridisasi di dalam sistem ini.

Proyeksi densitas keadaan ZnO:Cr dengan hidrogen ditunjukkan pada **Gambar 3.25**. Gambar tersebut menunjukkan bahwa magnetisasi pada daerah pita valensi maksimum didominasi oleh orbital 2p dari atom O sedang pada daerah di bawah level energi Fermi didominasi kembali oleh orbital 3d atom Cr. Terpisahnya sebagian suborbital 3d akibat *crystal-field splitting* juga ditunjukkan dalam PDOS Cr 3d ini. Jika PDOS tersebut ditelaah, ditemukan beberapa gap kecil di antara level-level  $t_{2g}$  ( $\sim 0.1$  eV) dan  $e_g$  ( $\sim 0.2$  eV). Gap-gap tersebut, disertai dengan level Fermi yang melintasi level  $t_{2g}$ , mengindikasikan bahwa magnetisasi di dalam sistem ini membuat ion-ion di sekitar Cr memilih untuk terdistorsi dari simetri tetragonalnya karena energinya akan menjadi lebih rendah. Efek ini dikenal dengan nama efek Jahn-Teller [40]. Model pita sederhana yang menggambarkan munculnya gap kecil di dalam  $t_{2g}$  dan  $e_g$  diperlihatkan pada **Gambar 3.26**.

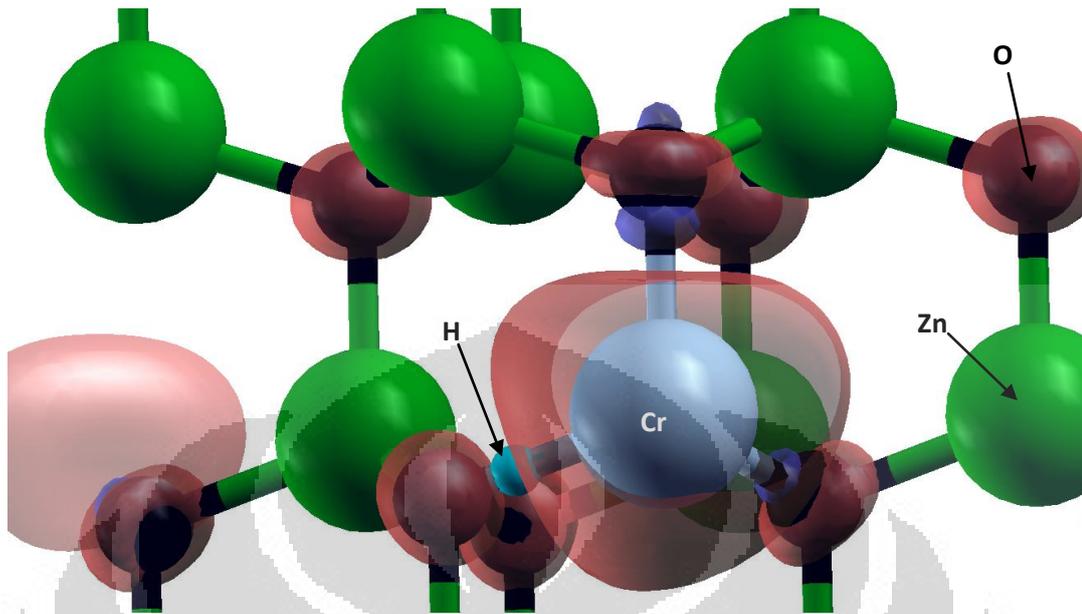


**Gambar 3. 25** Proyeksi densitas keadaan ZnO:Cr terhidrogenasi

Simetri dari distribusi densitas-spin milik Cr yang berkurang setelah disisipkan H dapat dilihat pada **Gambar 3.27**. Pada gambar tersebut juga dapat dilihat bahwa tidak ada densitas-spin yang berubah pada atom O yang berada di sumbu-c atom Cr. Sedangkan untuk atom O yang tegak lurus sumbu-c, keadaannya serupa dengan ketika  $V_o$  mengisi matriks ZnO:Cr, hanya saja berbeda pada bagian di mana terdapat atom H. Pada bagian berbeda tersebut, tidak ada spin-up yang berkurang untuk melawan arah magnetisasi, karena elektron tersebut mungkin telah berpresipitasi dengan elektron dari H untuk membentuk ikatan. Magnetik momen per atom Cr yang teramati lebih rendah dari ZnO:Cr dengan vakansi oksigen namun sedikit lebih besar dari ZnO:Cr tanpa keberadaan hidrogen ( $3,2 \mu_B/\text{Cr}$ ).



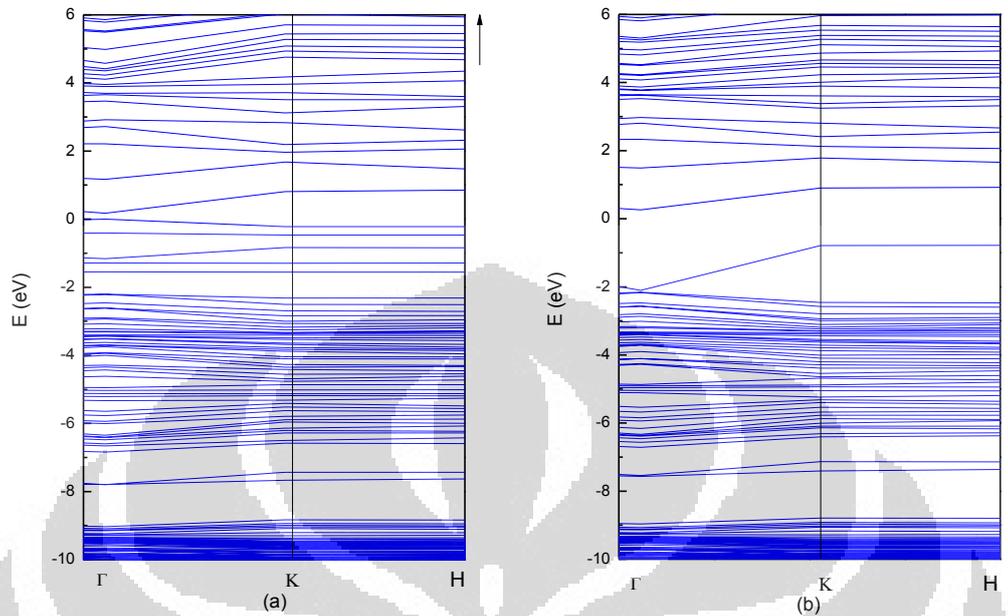
**Gambar 3. 26** Efek Jahn-Teller



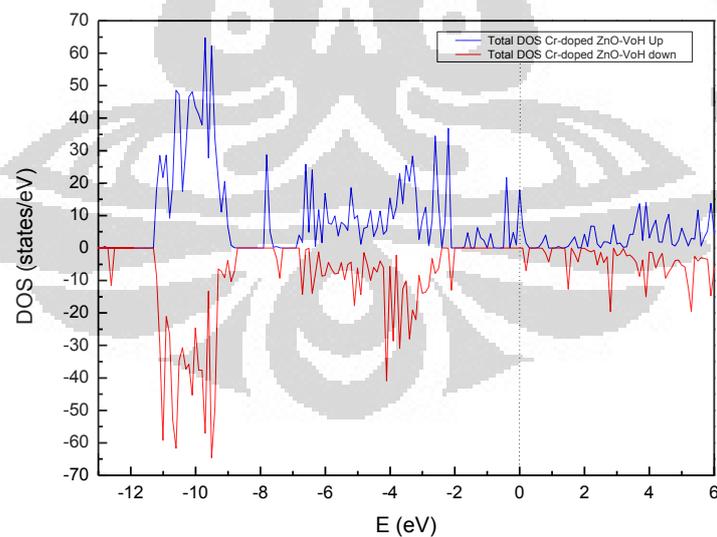
Gambar 3. 27 Distribusi densitas-spin Cr dope ZnO terhidrogenasi.

#### 3.2.4 Pengaruh Vakansi Oksigen Ditambah Hidrogen pada ZnO:Cr

Pada Gambar 3.28a dan b ditampilkan struktur pita energi dari ZnO:Cr dengan vakansi oksigen ditambah hidrogen untuk *spin-up* dan *spin-down* secara berurutan. Pada bagian *spin-up* teramati bahwa pita konduksi *overlap* dengan pita valensinya. Sedang pada *spin-down* terdapat level *deep* donor di dekat pita valensi, dan level energi Fermi memasuki wilayah doping tipe-n. Hal ini mengindikasikan bahwa dalam sistem ini pembawa muatan elektron berspin-*up* jumlahnya lebih banyak dibandingkan dengan sistem ZnO:Cr lain akibat interaksi  $V_o$  dengan  $H^+$ . Keadaan *spin-down* dapat diprediksi tidak akan menghantarkan arus pada temperatur ruang akibat tidak ada level energi diantara level Fermi dengan level *deep* donor. Dengan demikian temperatur ruang tidak memiliki energi yang cukup untuk mengeksitasi elektron pada level *deep* donor hingga mencapai level energi Fermi [12]. Hal ini mengindikasikan bahwa sistem ini bersifat setengah logam dan efektif untuk aplikasi *spin-injection* pada spintronik. Penyempitan energi gap akibat level-level energi yang mengisi daerah energi gap



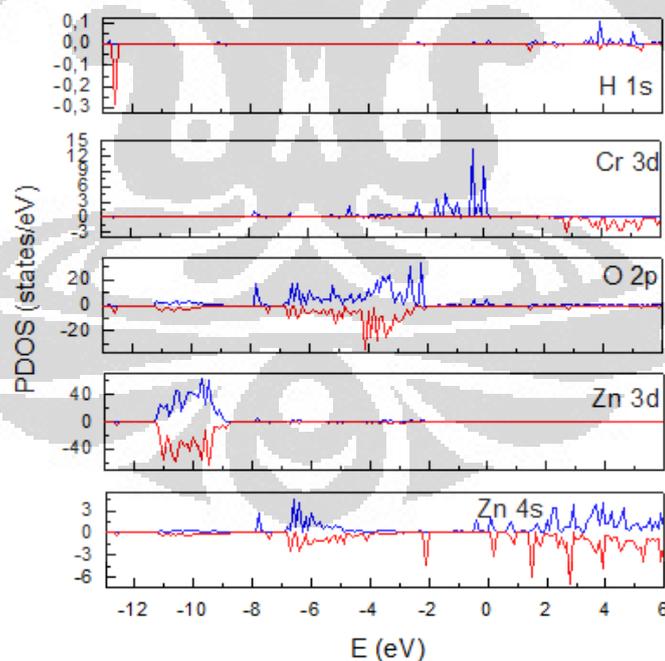
**Gambar 3. 28** Struktur pita energi ZnO:Cr dengan vakansi oksigen ditambah hidrogen



**Gambar 3. 29** Densitas keadaan total ZnO:Cr dengan vakansi oksigen ditambah hidrogen

menandakan tidak terjadi interaksi hibridisasi dalam sistem ini.

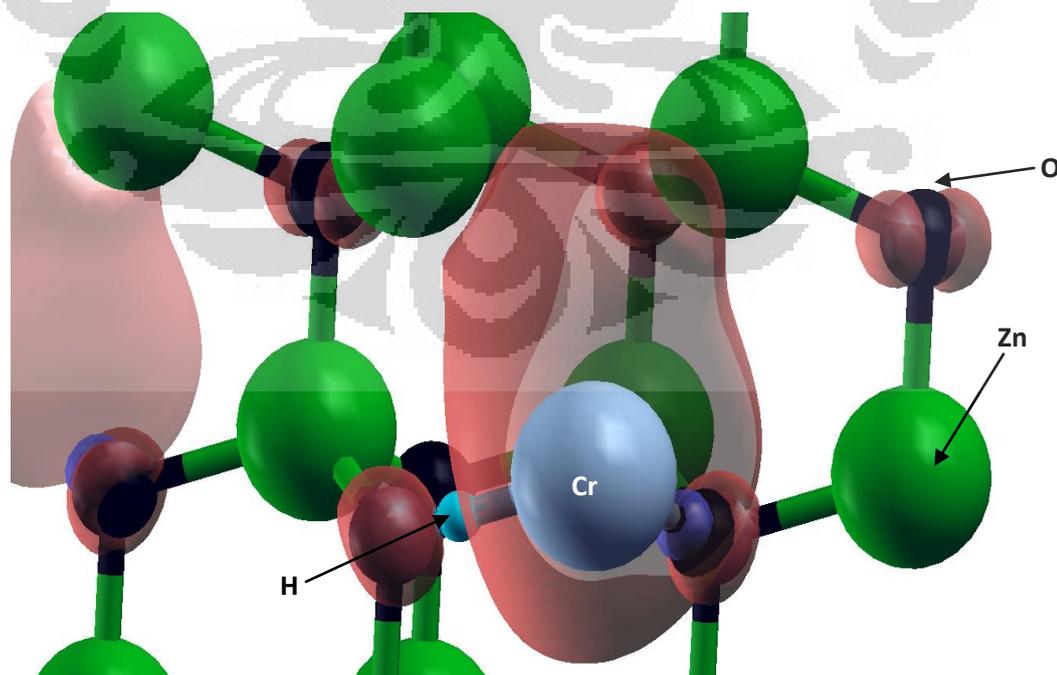
Meskipun tidak terjadi hibridisasi, polarisasi dari elektron *dangling bond* milik  $V_o$  mungkin dapat terjadi jika pembawa muatan elektron berspin-up mampu memagnetisasi elektron di daerah tersebut. **Gambar 3.29** menunjukkan densitas keadaan total pada ZnO:Cr dengan vakansi oksigen ditambah hidrogen. Gambar tersebut menunjukkan bahwa terdapat *peak* pada level energi Fermi yang terpolarisasi 100%. Apabila dibandingkan dengan densitas keadaan pada ZnO:Cr terhidrogenasi tanpa  $V_o$ , *peak* yang terpolarisasi pada *daerah* dekat pita valensi mengalami peningkatan densitas keadaannya akibat adanya interaksi dengan  $V_o$ . *Peak* terpolarisasi tersebut *overlap* dengan level *deep* donor pada -1.5 eV sehingga densitas keadaan spin-up lebih tinggi dibanding densitas keadaan spin-down pada daerah tersebut. **Gambar 3.30** menampilkan proyeksi densitas keadaan ZnO:Cr dengan hidrogen ditambah oksigen. Gambar tersebut menjelaskan bahwa *peak* terpolarisasi yang di bahas pada paragraf sebelumnya adalah milik O 2p dan *peak* yang berkontribusi besar pada level energi Fermi



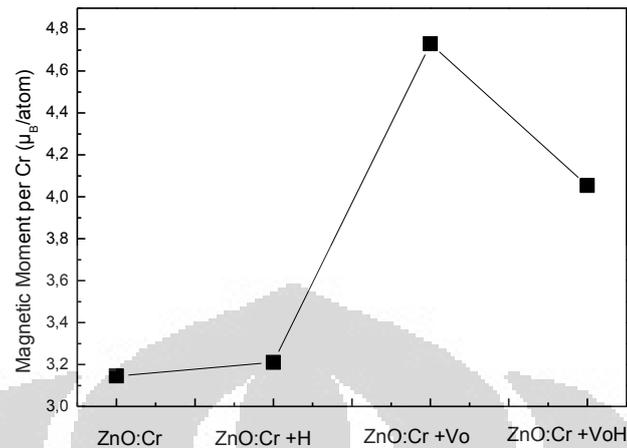
**Gambar 3.30** Proyeksi densitas keadaan ZnO:Cr dengan vakansi oksigen ditambah hidrogen

adalah milik Cr 3d. Dapat dilihat pula pada gambar tersebut bahwa elektron O 2p pada daerah *deep* donor telah terpolarisasi pada sistem ini meskipun tidak terjadi hibridisasi. Efek Jahn-Teller juga teramati terjadi pada Cr 3d dengan gap sebesar  $\sim 0.2$  eV.

Terpolarisasinya elektron *dangling bond* O 2p menambah total magnetisasi dari sistem ini. Polarisasi tersebut dapat dilihat dengan jelas pada **Gambar 3.31** yang menunjukkan daerah *isosurface* merah (*spin-up*) dan biru tua (*spin-down*) pada *isovalue* 0.005. Pada gambar tersebut, distribusi densitas-spin atom oksigen yang tegak lurus dengan sumbu-c memiliki bentuk yang sama dengan sistem ZnO:Cr dengan H. Nilai momen magnet hasil perhitungan pada sistem ini sebesar  $4.05 \mu_B/\text{Cr}$ . H dan  $V_o$  yang dimasukkan ke dalam ZnO:Cr mungkin berkontribusi terhadap sifat FM dan konduktivitas, mengingat elektron konduksi dan momen magnetik di dalam sistem ini sama-sama bertambah secara signifikan. Namun, kedua sifat tersebut tidak berhubungan secara langsung. Sifat yang muncul dalam perhitungan ini mungkin dapat menjelaskan hasil eksperimen Roberts dkk. [94]. Dalam pengamatan mereka pada lapisan tipis  $\text{Zn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O:H}$ , dikatakan bahwa terjadi interaksi antara  $V_o$  dalam sampel dengan H dan hal tersebut berperan dalam meningkatkan hasil konduktivitas serta magnetisme dalam sampel mereka. Namun hidrogen dalam penelitian ini tidak berperan sebagai *multicenter-bond*



**Gambar 3. 31** Distribusi densitas-spin ZnO:Cr dengan vakansi oksigen ditambah hidrogen



**Gambar 3. 32 Momen magnetik per Cr untuk sistem ZnO:Cr murni, dengan impuritas hidrogen, dengan vakansi oksigen, dan dengan vakansi oksigen ditambah hidrogen**

(yaitu atom H terperangkap di dalam  $V_o$  dan berikatan dengan ion-ion  $Zn^{2+}$ ) seperti yang dihipotesakan oleh Roberts dkk. melainkan sebagai donor di dalam pita konduksi.

Perbandingan nilai momen magnetik antara sistem ZnO:Cr murni, dengan impuritas hidrogen, dengan vakansi oksigen, dan dengan kombinasi keduanya ditampilkan pada **Gambar 3.32**. Gambar tersebut menunjukkan bahwa impuritas hidrogen tidak mempengaruhi nilai momen magnetik ZnO:Cr secara signifikan. Hal ini berbeda dengan vakansi oksigen yang meningkatkan nilai momen magnetik ZnO:Cr secara signifikan hingga  $4.73 \mu_B/\text{Cr}$  akibat proses hibridisasi. Selain itu, gambar tersebut juga menunjukkan bahwa impuritas hidrogen dan vakansi oksigen yang berinteraksi di dalam ZnO:Cr meningkatkan nilai momen magnetik ZnO:Cr, tetapi tidak lebih tinggi dari ZnO:Cr dengan vakansi oksigen.

## BAB 4

### RANGKUMAN

Struktur elektronik dan sifat magnetik dari ZnO didop Cr dengan maupun tanpa  $V_o$  dan H telah diinvestigasi dengan menggunakan perhitungan DFT. Hasilnya mengindikasikan bahwa dengan mensubstitusi atom Cr pada undop ZnO dapat menghasilkan spin terpolarisasi sebesar  $3,15 \mu_B/\text{Cr}$  dengan DOS terlokalisasi yang tinggi di bawah level energi Fermi. Kemudian  $V_o$  di dalam kisi ZnO:Cr mampu menstabilkan keadaan ferromagnetik dari sistem karena magnetisasi yang lebih tinggi dan densitas keadaan yang tepat pada level energi Fermi. Kestabilan tersebut dapat mengindikasikan  $T_c$  yang tinggi pada sistem ZnO:Cr bervakansi oksigen. Berbeda dengan hidrogen yang menyumbang elektron donor pada ZnO:Cr namun tidak banyak mengubah sifat magnetiknya. Hal tersebut mungkin disebabkan karena  $V_o$  berperan sebagai *deep* donor dan mampu berhibridisasi dengan level  $t_{2g}$  dari orbital 3d atom Cr, sedang H yang berperan sebagai *shallow* donor baik di dalam ZnO undop maupun ZnO:Cr tidak berhibridisasi melainkan hanya sedikit mendistorsi kisi kristal. Ketika H berinteraksi dengan  $V_o$ , hasilnya menunjukkan sifat logam pada ZnO undop dan spin mayoritas ZnO:Cr. Sedangkan spin minoritas sistem tersebut menunjukkan sifat semikonduktor tipe-n, sehingga dapat dikatakan bahwa ZnO:Cr dengan  $V_o$  ditambah H dapat menjadi *half-metallic* yang efektif untuk aplikasi *spin injection* pada spintronik. Sebagai saran, perlu dicari jenis kombinasi defek yang lebih kompleks yang berperan sebagai *shallow donor* namun juga mampu berhibridisasi untuk menjelaskan fenomena magnetik pada ZnO:Cr.

## DAFTAR REFERENSI

- [1] W. Chen and I. Buyanova, Handbook of Spintronic Semiconductors, Pan Stanford Publishing, 2010.
- [2] M. Ramsteiner, O. Brandt, T. Flissikowski, H. Grahn and M. Hashim, *Phys. Rev. B*, vol. **78**, no. 121303, 2008.
- [3] R. Mertens and G. Borghs, "[https://lirias.kuleuven.be/bitstream/1979/230/2/PhD\\_Final.pdf](https://lirias.kuleuven.be/bitstream/1979/230/2/PhD_Final.pdf)," [Online]. [Accessed 26 April 2012].
- [4] Dietl, T.; Ohno, H.; F., Matsukura; *IEEE-Trans, Electronic Devices*, vol. **54**, no. 945, 2007.
- [5] T. Dietl, H. Ohno, M. F., J. Cibert and D. Ferrand, *Science*, vol. **287**, no. 1019, 2000.
- [6] C. Sudakar, S. Singh, M. S. R. Rao and G. Lawes, The Role of Defects in Functional Oxide Nanostructures, vol. **149**, Springer Series in Materials Science, 2012.
- [7] G. Xing, J. Y. D. Wang, L. Liao, T. and Z. Shen, *Phys. Rev. B*, vol. **79**, no. 174406, 2009.
- [8] P. Larson and S. Satpathy, *Phys. Rev. B*, vol. **76**, no. 245205, 2007.
- [9] D. Karmakar, S. Mandal, R. M. Kadam, P. Paulose, A. K. Rajarajan, T. K. Nath, A. K. Das, I. Dasgupta and G. Das, *Phys. Rev. B*, vol. **75**, no. 144404, 2007.
- [10] H. Morkoç and Ü. Özgür, Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [11] T. Minami, H. Sato, H. Nanto and S. Takata, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. **24**, no. L781, 1985.
- [12] S. B. Zhang, S. H. Wei and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, vol. **63**, no. 075205, 2001. [urla.tripod.com](http://urla.tripod.com)

- [13] D. C. Look, J. W. Hemsky and J. R. Sizelove, *Phys. Rev. Lett.*, vol. **82**, pp. 2552-2555, 1999.
- [14] A. Janotti and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B*, vol. **76**, no. 165202, 2007.
- [15] A. Janotti and C. G. Van de Walle, *App. Phys. Lett.*, vol. **87**, no. 122102, 2005.
- [16] R. Saleh, S. P. Prakoso and A. Fishli, *JMMM*, vol. **324**, pp. 665-670, 2012.
- [17] V. d. W. Christ G., *Phys. Rev. Lett.*, vol. **85**, pp. 1012-1015, 2000.
- [18] S. F. J. Cox, D. E.A., S. P. Cottrell, P. King, J. S. Lord, J. Gil, H. V. Alberto, R. Vilão, J. P. Duarte, N. A. d. Campos, A. W. R. L. Lichti and S. J. C. Irvine, *Phys. Rev. Lett.*, vol. **86**, no. 12, 2001.
- [19] E. V. Lavrov, F. Börrnert and J. Weber, *Phys. Rev. B*, vol. **72**, no. 085212, 2005.
- [20] G. A. Shi, S. Michael, S. J. Pearton, M. Thieme, E. V. Lavrov and J. Weber, *Phys. Rev. B*, vol. **72**, no. 195211, 2005.
- [21] G. A. Shi, M. Saboktakin, M. S. and S. J. Pearton, *Appl. Phys. Lett.*, vol. **85**, no. 5601, 2004.
- [22] M. Wardle, G. J. P. and P. Bridon, *Phys. Rev. B*, vol. **72**, no. 155108, 2005.
- [23] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. **39**, no. L555, 2000.
- [24] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Semiconductor Science and Technology*, vol. **17**, no. 367, 2002.
- [25] P. Sharma, A. Gupta, K. Rao, F. J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J. M. Osorio Guillen, B. Johansson and G. A. Gehring, *Nature Materials*, vol. **2**, no. 673, 2003.
- [26] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc*, vol. **A276**, no. 238, 1963.
- [27] H. Katayama-Yoshida and K. Sato, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. **64**, no. 9-10, pp. 1447-1452, 2003.
- [28] L. Haozhe, S. T. John and M. Ho-kwang, *J. Appl. Phys.*, vol. **100**, no. 093509, 2006.

- [29] Sato. K. and Katayama.-Yoshida. H., *PHYSICA B*, vol. **308**, no. 904, 2001.
- [30] Ueda. K., Tabata. H. and Kawai. T., *Appl. Phys. Lett.*, vol. **79**, no. 988, 2001.
- [31] Roberts. B. K., Pakhomov. A. B., S. V. Sutthanandan. and Krishnan. K. M., *J. Appl. Phys.*, vol. **97**, no. 10D310, 2005.
- [32] Liu, Zhang. X., Li. L., Wang, Gao, Li, Zheng, Ringer, Zhang. B. and Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, vol. **91**, no. 072511, 2007.
- [33] Duan. L. B., Zhao. X.R., Liu. J.M., Wang. T. and Rao. G.H., *Appl. Phys. A*, vol. **99**, pp. 679-683, 2010.
- [34] Zhuge. L.J., Wu. X.M., Wu. Z.F., Chen. X.M. and Meng. Y.D., *Scr. Mater*, vol. **60**, no. 214, 2009.
- [35] Hu. Y.M., Hsu. C.W., Wang. C.Y., Lee. S.S., Wang. S.J., Han. T.C. and Chou. W.Y., *Scr. Mater*, vol. **61**, no. 1028, 2009.
- [36] Wang. B., Iqbal. J., Shan. X., Huang. G., Fu. H., Yu. R. and Yu. D., *Mater. Chem. Phys*, vol. **113**, no. 103, 2009.
- [37] L. Luyan, Li. Hui, L. Xiaoguang, Z. Xiao, W. Weihua, C. Yahui and S. Qinggong, *Solid State Communications*, vol. **146**, no. 9-10, pp. 420-424, 2008.
- [38] Hong. N.H., Sakai. J., Huong. N.T., Poirot. N. and Ruyter. A., *Phys. Rev. B*, vol. **72**, no. 045336, 2005.
- [39] F. Wang, Z. Pang, L. Lin, S. Fang, D. Ying and H. Shenghao, *JMMM*, vol. **321**, pp. 3067-3070, 2009.
- [40] V. V. Nemoshkalenko and Antonov. V. N., *Computational Methods in Solid State Physics*, Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 1998.
- [41] Z. Alex, L. Stephan and R. Hannes, *Physics*, vol. **3**, no. 53, 2010.
- [42] B. Stephen, in *Magnetism in Condensed Matter*, New York, Oxford University Press, 2001, p. 77.
- [43] H. F. Sluiter Marcel, Kawazoe. Y., Sharma. Parmanand, Inoue. A., Raju. A. R., Rout. C. and Waghmare. U.V., *Phys. Rev. Lett.*, vol. **94**, no. 187204, 2005.

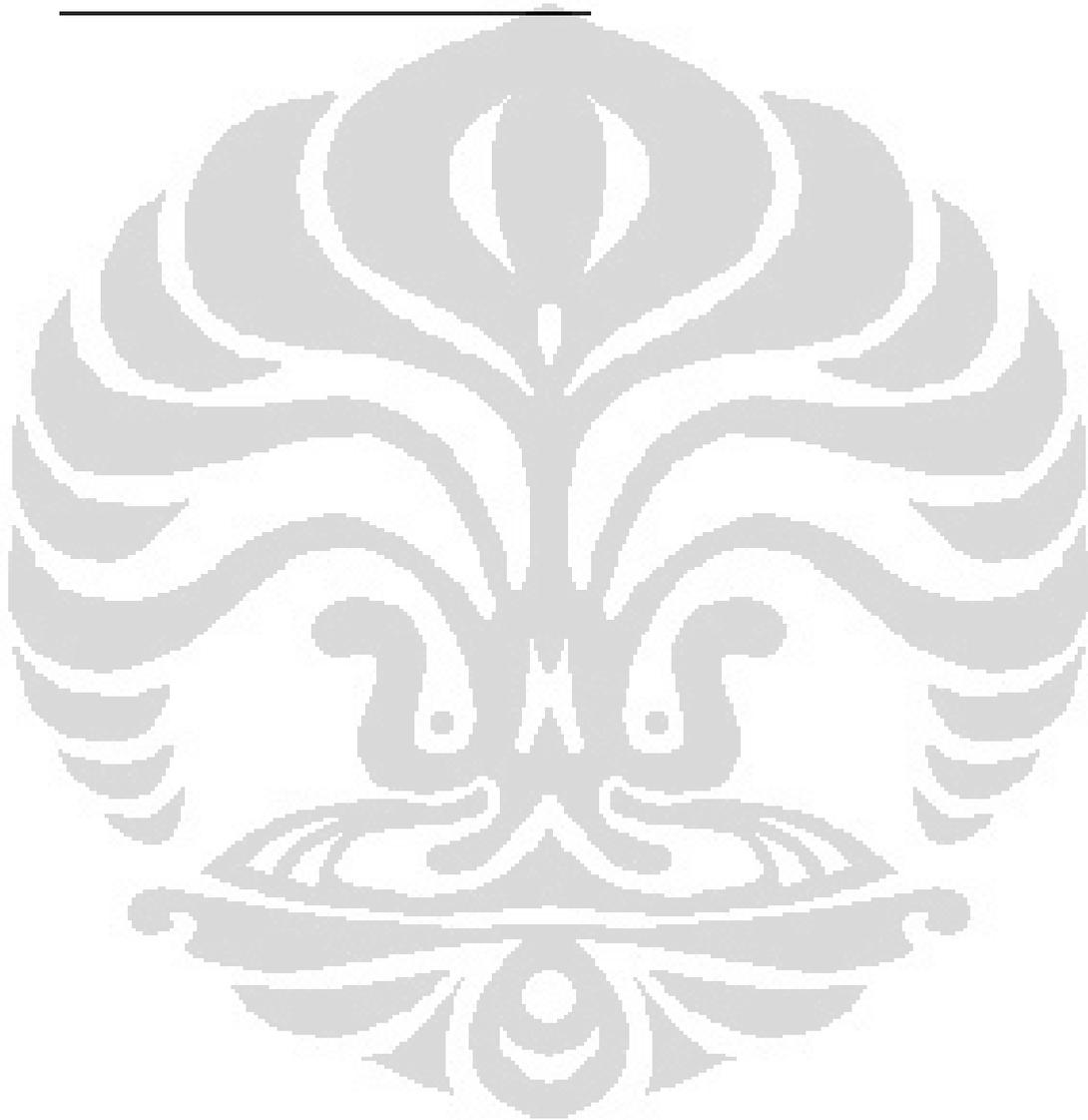
- [44] Zhu. T. and Zhan. W. S., *App. Phys. Lett.*, vol. **89**, no. 022508, 2006.
- [45] Venkantesan. M., Fitzgerald. C. B., Lunney. J. G. and Coey. J. M. D., *Phys. Rev. Lett*, vol. **93**, no. 17, 2004.
- [46] Kittilsved. K. R., Norberg. N. S. and Gamelin. D. R., *Phys. Rev. Lett.*, vol. **94**, no. 147209, 2005.
- [47] J. S. Michelle, *Progress in Materials Science*, vol. **57**, no. 3, pp. 437-486, 2012.
- [48] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculation For Solids and Molecules*, Cambridge University Press.
- [49] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. d. Physik*, vol. **84**, pp. 457-484, 1927.
- [50] Hohenberg. P. and W. Kohn, *Phys. Rev*, vol. **136**, pp. B864-867, 1964.
- [51] W. Kohn and L. Sham, *Phys. Rev.*, vol. **14**, pp. A1133-1138, 1965.
- [52] L. Sham and W. Kohn, *Phys. Rev*, vol. **145**, no. 561, 1966.
- [53] J. Slater, *Phys. Rev.*, vol. **81**, no. 3, pp. 385-390, 1951.
- [54] J. Wrobel, K. J. Kurzydłowski, K. Hummer, G. Kresse and J. Piechota, *Phys. Rev. B*, vol. **80**, no. 155124, 2009.
- [55] J. Perdew, Chevary. J., Vosko. S., Jackson. Koblar, Pederson. Mark, Singh. D. and Fiolhais. Carlos, *Phys. Rev. B*, vol. **46**, no. 11, pp. 6671-6687, 1992.
- [56] J. Perdew, *Chem. Phys. Lett*, vol. **64**, no. 1, pp. 127-130, 1979.
- [57] A. Zunger, Perdew. J.P. and Oliver. G.L., *Solid State. Commun.*, vol. **34**, no. 12, 1980.
- [58] A. Syane, *Phys. Rev. Lett.*, vol. **72**, no. 8, pp. 1248-1251, 1994.
- [59] V. Anisimov, Z. Jan and A. Ole, *Phys. Rev. B*, vol. **44**, no. 3, pp. 943-954, 1991.
- [60] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhor, *Phys. Rev. Lett.*, vol. **77**, pp. 3865-3868, 1996.

- [61] Cyrot. M., *Physica B*, vol. **91**, no. 141, 1977.
- [62] J. Anderson, S. David and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B*, vol. **74**, no. 045202, 2006.
- [63] F. Blöch, *Phys.*, pp. 555-560, 1952.
- [64] D. Sholl and J. Steckel, in *Density Functional Theory: A Practical Introduction*, Wiley Publication, 2009, p. 35.
- [65] M. W. Finnis, *Interatomic Forces in Condensed Matter*, Oxford: Oxford University Press, 2003.
- [66] J. Slater, *Phys. Rev.*, vol. **51**, no. 846, 1937.
- [67] C. Herring, *Phys. Rev.*, vol. **57**, no. 1169, 1940.
- [68] E. Wigner and F. Seitz, *Phys. Rev.*, vol. 43, no. 804, 1933.
- [69] H. Eschrig, *Optimized LCAO methods*, Berlin: Springer, 1987.
- [70] J. Korringa, *Physica*, vol. **13**, no. 392, 1947.
- [71] W. Kohn and N. Rostoker, *Phys. Rev.*, vol. **94**, no. 1111, 1954.
- [72] J. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev.*, vol. **116**, no. 287, 1959.
- [73] P. Blöchl, *Phys. Rev. B*, vol. **50**, no. 24, pp. 17953-17979, 1994.
- [74] P. E. Blöchl, Clausthal University of Technology, 23 Juli 2003. [Online]. Available: [http://th.fhi-berlin.mpg.de/th/Meetings/FHIImd2003/Dtalks/FHI-WS2003-L12-Blöchl-The\\_Projector-Augmented-Wave\\_Method.pdf](http://th.fhi-berlin.mpg.de/th/Meetings/FHIImd2003/Dtalks/FHI-WS2003-L12-Blöchl-The_Projector-Augmented-Wave_Method.pdf). [Accessed 7 Mei 2012].
- [75] G. Paolo, B. Stefano, B. Nicola, C. Matteo, C. Roberto, C. Carlo, C. Davide, L. C. Guido, c. Matteo, D. Ismaila, D. C. Andrea, d. G. Stefano, F. Stefano, F. Guido, G. Ralph, G. Uwe, G. Christos, K. Anton, L. Michele, M. S. Layla, M. Nicola, M. Francesco, M. Riccardo, P. Stefano, P. Alfredo, P. Lorenzo, S. Carlo, S. Sandro, S. Gabriele, P. S. Ari, S. Alexander, U. Paolo and M. W. Renata, *Condens. Mater.*, vol. **21**, no. 395502, 2009.
- [76] [Online]. Available: <http://www.gnu.org/licenses/>. [Accessed 2012].

- [77] D. S. Sholl and A. J. Steckel, in *Density Functional Theory*, Wiley Publications, 2009, p. 50.
- [78] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, vol. **13**, no. 5188, 1976.
- [79] O. Fumiyasu, C. Minseok, T. Atsushi, S. Atsuto and T. Isao, *J.Phys.: Condens.Matter*, vol. **22**, no. 384211, 2010.
- [80] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, G. Cantwell and W. C. Harsch, *Phys. Rev. B*, vol. **60**, no. 2340, 1999.
- [81] Assadi et. al, *Nanoscale Research Letters*, vol. **6**, no. 357, 2011.
- [82] W. Jan, J. K. Krzystof, H. Kerstin, K. Georg and P. Jacek, *Phys. Rev. B*, vol. **80**, no. 155124, 2009.
- [83] Janotti. A. and Van de Walle. C. G., *J. Cryst. Growth*, vol. **58**, no. 81, 2006.
- [84] Diana Mihaela Iusan, Knut R., Sanyal. B., Kharis. O., Eriksson. O., Coleman. V. A., Westin. G., Wikberg. J. M. and Syedlindh. P., *Phys. Rev. B*, vol. **78**, no. 085319, 2008.
- [85] S. Peter, K. Peter and P. Johannes, *Phys. Rev. B*, vol. **47**, pp. 6971-6980, 1993.
- [86] Sanyal. B., Granas. O., Knut. R., Coleman. V. A., Thunstorm. P., D. M. Iusan, O. Eriksson and G. Westin, *J. Appl. Phys.*, vol. **103**, no. 07D130, 2008.
- [87] W. Gopel, J. Pollman, I. Ivanov and B. Rihl, *Phys. Rev. B*, vol. **26**, no. 3144, 1982.
- [88] Vlasenko and Watkins, *Phys. Rev. B*, vol. **71**, no. 125210, 2005.
- [89] P. Anderson, *Phys. Rev.*, vol. **83**, no. 1260, 1951.
- [90] P. Fazekas, in *Lecture notes on electron correlation and magnetism*, World Scientific Publishing Co.Pte.Ltd., 2003, p. 356.
- [91] R. Eliseo, J. Cirera and S. Alvarez, *Coord. Chem. Rev.*, vol. **249**, pp. 2649-2660, 2005.
- [92] A. Debernardi and M. Fanciulli, *Physica B*, no. 451-453, pp. 401-402, 2007.

[93] H. Raebiger, S. Lany and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, vol. **77**, no. 241201(R), 2008.

[94] B. K. Roberts, A. B. Pakhomov and K. M. Krishnan, *J. Appl. Phys.*, vol. **103**, no. 07D133, 2008.



## LAMPIRAN

**Bentuk eksplisit GGA-PBE:**

$$E_c^{GGA-PBE} [n^\uparrow, n^\downarrow] = \int d^3r n [\varepsilon_c^{\text{hom}}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)]$$

$r_s$  = Local value of the density parameter

Spin polarization =  $\zeta = (n^\uparrow - n^\downarrow)/n$

Dimensionless gradient =  $t = |\nabla n|/(2\phi k_{TF} n)$

$k_{TF}$  = Screening wavevector

$$H = \frac{e^2}{a_0} \gamma \phi^3 \log \left( 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right)$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[ \exp \left( \frac{-\varepsilon_c^{\text{hom}}}{\frac{e^2}{a_0} \gamma \phi^3} \right) - 1 \right]^{-1}, \quad \phi = \frac{\left( (1+\zeta)^{2/3} + (1-\zeta)^{2/3} \right)}{2}.$$