



PENGARUH ENKAPSULASI Cu DAN Fe TERHADAP BAND GAP SILIKON NANOTUBE_(10,0) MENGGUNAKAN DFT

Iwan Kurniawan*), Agung Tri Prasetya dan Harjito

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang

Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229

Info Artikel

Sejarah Artikel:
Diterima Januari 2013
Disetujui Februari 2013
Dipublikasikan Mei 2013

Kata kunci:
silikon nanotube
enkapsulasi
band gap
DFT

Abstrak

Silikon Nanotube_(10,0) (SiNT) yang bersifat semikonduktor mendekati metalik dengan *band gap* 0,1 eV diharapkan menjadi alternatif bagi perkembangan industri semikonduktor jika *band gap* bisa dinaikkan kedalam *range* semikonduktor, yaitu sekitar 1 sampai 4 eV. Dalam Penelitian ini, optimasi geometri dilakukan dengan menggunakan *software* Gaussian® 03W dan hasilnya dianalisis dengan menggunakan *software* GaussSum. Pemodelan SiNT_(10,0) terdiri dari 2 repetisi cincin Si dengan total atom Si sebanyak 80 atom. Energi total dan *band gap* diukur menggunakan metode DFT B₃LYP dengan *basis set* 3-21G. Energi total dari optimasi geometri SiNT_(10,0), SiNT_(10,0)-Cu, dan SiNT_(10,0)-Fe berturut-turut adalah -23050,1933899 Hartree, -24682,6747646 Hartree dan -24307,6639011 Hartree. Dari hasil optimasi geometri, pengenkapsulasian logam mempengaruhi kestabilan struktur dengan ditandainya energi makin rendah. *Band gap* SiNT_(10,0), SiNT_(10,0)-Cu, dan SiNT_(10,0)-Fe berturut-turut adalah 0,25; 1,22 dan 0,25 eV. Fe memiliki sifat feromagnetik dimana sifat kemagnetannya lebih kuat dari Cu yang memiliki sifat diamagnetik. Akibatnya *fermi level* pada SiNT_(10,0)-Fe menurun dari struktur SiNT_(10,0), Cu mempunyai jari-jari kovalen lebih besar dari Fe, sehingga interaksi elektron antara Cu dengan atom-atom Si lebih kuat mengakibatkan diameter SiNT lebih kecil, sehingga *band gap* makin besar. Dari penelitian ini dapat disimpulkan bahwa SiNT_(10,0)-Cu dapat lebih menstabilkan struktur dan menaikkan *band gap* dari SiNT_(10,0) daripada SiNT_(10,0)-Fe.

Abstract

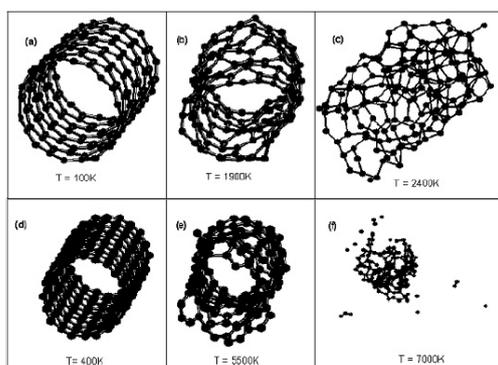
Silicon Nanotube(10.0) (SiNT), a semiconductor with band gap approaching metallic at 0.1 eV is expected to be an alternative for the development of the semiconductor industry if the band gap can be raised into the semiconductors range, which is about 1-4 eV. In this study, geometric optimization been used Gaussian® 03W software and the results were analyzed using GaussSum software. Modeling SiNT (10.0) consists of 2 reps ring with a total Si atom by 80 atoms. The total energy and the band gap is measured using DFT B₃LYP method with 3-21G basis set. The total energy of the geometry optimization SiNT(10.0), SiNT(10.0)-Cu, and SiNT(10.0)-Fe respectively -23050.1933899 Hartree, -24307.6639011 Hartree and -24682.6747646 Hartree. From the results of geometry optimization, metal encapsulation tagged affect the stability of the structure with the lower energy. Band gap SiNT(10.0), SiNT(10.0)-Cu, and SiNT(10.0)-Fe respectively is 0.25 eV, 1.22 eV and 0.25 eV. Fe has ferromagnetic properties where the properties are stronger than Cu magnetic properties have diamagnetic. Consequently fermi level on SiNT(10.0)-Fe decreased from SiNT(10.0) structure, Cu has covalent radii larger than Fe, so the interaction of electrons between Cu with Si atoms is stronger result smaller SiNT diameter, so that the band gap bigger. From this research it can be concluded that the SiNT(10.0)-Cu may further stabilize the structure and increase the band gap of

© 2013 Universitas Negeri Semarang

Pendahuluan

Silikon Nanotube (SiNT) adalah nanopartikel yang membentuk seperti struktur tabung dari atom silikon. Struktur dari SiNT masih membuka pertanyaan dasar fisika dan kimianya, yang jelas memerlukan upaya untuk dibuktikan meskipun silikon dan karbon adalah isovalen, perilaku mereka pada pembentukan ikatan kimia sangat berbeda, antara lain hibridisasi sp^2 lebih stabil pada karbon, sedangkan hibridisasi sp^3 lebih stabil pada silikon (Verma *et al*, 2008), ini menandakan bahwa silikon pada saat berhibridisasi sp^2 ikatannya kurang stabil dibandingkan dengan karbon.

Kajian tentang SiNT mulai berkembang, seperti: Fagan *et al*, sebagaimana dikutip oleh Pradhan & Ray (2005) mempelajari sifat elektronik, struktural, dan termal dari tiga *infinite* SiNT, yaitu struktur *armchair* (6,6), *zigzag* (6,0), dan *chiral* (8,2) dengan metode LDA DFT komparatif (*local density approximation to density functional theory*) yang dinyatakan bahwa silikon *nanotube* mirip dengan karbon *nanotube*, silikon *nanotube* mungkin bersifat metalik (*armchair*) atau semikonduktor (*zigzag* dan *chiral*), bergantung kepada kiralitas struktur (Fagan *et al*, 2001). Zhang *et al*, yang dikutip oleh Pradhan & Ray (2005), mempelajari tiga struktur dari *finite* SiNT pada B3LYP / 6 - 31G (d). Mereka meramalkan bahwa struktur silikon *armchair* lebih stabil dibandingkan struktur *zigzag*.



Gambar 1. Proses disintegrasi pada (a)-(c) silikon (10,0); dan (d)-(f) karbon (10,0) *nanotube*.

Menurut Fagan *et al*, (2001), SiNT (10,0) kurang stabil dibandingkan CNT (10,0) dan menemukan (6,6) dan (6,0) SiNT bersifat metalik, tapi mereka memprediksi *zigzag* (10,0) dan (12,0) *nanotube* adalah semikonduktor dengan *band gap* kecil yaitu 0,1 eV. Fagan *et al*, juga meneliti struktur dari SiNT(10,0). Pada saat T sekitar 1700-2200 K mirip dengan struktur CNT (10,0) pada T sekitar 5500-6000

K. Silikon lebih reaktif dan cenderung bentuk strukturnya sp^3 . *Band gap nanotube* juga dipengaruhi lebarnya diameter *nanotube*. Jika diameter *nanotube* makin kecil, maka nilai *band gap* dari struktur *nanotube* makin besar (Abdullah, 2009).

Enkapsulasi logam sangat penting untuk digunakan dalam pengontrolan struktur SiNT, agar strukturnya lebih stabil. Pada struktur *zigzag* SiNT (10,0) bersifat kurang stabil. Agar *zigzag* SiNT (10,0) lebih stabil, maka perlu disisipkan suatu logam didalamnya (Singh *et al*, 2003). Menon *et al* (2002), juga meneliti kestabilan struktur SiNT dengan mengenkapsulasi logam Ni, mereka mendapatkan struktur SiNT yang lebih stabil.

Dalam penelitian ini, SiNT yang bersifat semikonduktor yaitu SiNT (10,0) akan mengenkapsulasi logam Cu maupun logam Fe yang akan diteliti pengaruhnya terhadap energi *band gap* dengan metode DFT B3LYP dengan *basis set* 3-21G. Logam Fe dan logam Cu dipilih karena kedua unsur tersebut merupakan unsur transisi yang memiliki perbedaan sifat kemagnetan, jari-jari kovalen dan elektron valensinya. Pengukuran *band gap* pada pengenkapsulasian logam terhadap SiNT dimaksudkan agar diketahuinya sifat SiNT, apakah masih semikonduktor atau tidak, sehingga dapat diaplikasikan pada perangkat elektronik.

Metode Penelitian

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Kimia Komputasi FMIPA UNNES. Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah komputer dengan spesifikasi sebagai berikut : Prosesor tipe Intel(R) Core(TM)2 Quad CPU Q400 @ 2.66 GHz dan *Random Acces Memory* (RAM) 2 GB. Sampel yang digunakan dalam penelitian ini adalah SiNT(10,0) yang pemodelan strukturnya di buat secara komputasi.

Metode yang dipakai dalam penelitian ini adalah metode *Density Functional Theory* (DFT) karena metode ini mempunyai nilai keakuratan yang tinggi dan cocok dengan molekul Silikon *Nanotube* (SiNT) yang mempunyai jarak antar atom yang rapat daripada metode mekanika molekul yang lebih cocok untuk molekul dengan jarak antar atom yang jauh (larutan encer) sehingga cocok untuk meneliti Silikon *Nanotube* (SiNT). *Basis set* yang dipakai adalah *basis set* 3-21G dengan fungsi hybrid B3LYP.

Prosedur yang akan dilakukan dalam

penelitian ini adalah dengan membuat pemodelan struktur SiNT (10,0) menggunakan Accelrys Material Studio® 4.4. Setelah struktur molekul selesai dibuat, struktur SiNT (10,0) dioptimasi pra metode dengan menggunakan mekanika molekular (MM+) kemudian optimasi geometri dengan menggunakan metode DFT dengan *exchange-correlation* B3LYP dan *basis setnya* 3-21G. Kemudian struktur tersebut di gandakan menjadi tiga, struktur yang pertama tanpa enkapsulasi logam, struktur kedua disisipi logam Cu sehingga terbentuk enkapsulasi logam, demikian juga logam Fe untuk struktur ketiga. Setelah mengenkapsulasi logam, kemudian dioptimasi lagi. Langkah terakhir, struktur-struktur tersebut dihitung energi *band gap* menggunakan metode DFT dengan program GaussSum.

Pemodelan molekul SiNT (10,0) dilakukan dengan menggunakan perangkat lunak Accelrys Material Studio 4.4 dengan repetisi 2 yang kemudian disimpan dalam bentuk file MDL *molfile* (*.mol). File yang sudah disimpan dikonversi menggunakan perangkat lunak GaussView 03W menjadi *gaussian input file* (*.gjf).

Pengkapsulasian Logam Cu dilakukan dengan membuka file SiNT.mol menggunakan program GaussView kemudian dimasukkan logam Cu kedalam rongga SiNT(10,0) dan disimpan dalam format *gaussian input file* (*.gjf).

Pengkapsulasian Logam Fe dilakukan dengan membuka file SiNT.mol menggunakan program GaussView kemudian dimasukkan logam Fe kedalam rongga SiNT(10,0) dan disimpan dalam format *gaussian input file* (*.gjf).

Optimasi Struktur SiNT dilakukan menggunakan program Gaussian®03W dengan metode DFT B3LYP/3-21G yang output-nya disimpan dalam format *Gaussian Output File* (*.out). Berkas-berkas *output* tersebut dianalisis menggunakan GaussSum.

Optimasi Struktur SiNT-Cu dilakukan menggunakan program Gaussian®03W dengan metode DFT B3LYP/3-21G yang output-nya disimpan dalam format *Gaussian Output File* (*.out). Berkas-berkas *output* tersebut dianalisis menggunakan GaussSum.

Optimasi Struktur SiNT-Fe dilakukan dengan menggunakan program Gaussian®03W menggunakan metode DFT B3LYP/3-21G yang *output-nya* disimpan dalam format *Gaussian Output File* (*.out). Berkas-berkas *output* tersebut dianalisis menggunakan GaussSum.

Perhitungan *Band Gap* dilakukan dengan membuka SiNT.out, SiNT-Cu.out dan SiNT-Fe.out masing-masing menggunakan program GaussSum, kemudian dilakukan analisis pada orbitalnya. Besarnya *band gap* dapat kita peroleh dari data grafik DOS (*density of state*) yang dihasilkan GaussSum. Data mengenai besarnya energi juga dapat kita peroleh menggunakan GaussSum atau kita juga dapat membaca berkas secara langsung menggunakan notepad atau program penampil teks lainnya karena pada dasarnya berkas berekstensi .out tersebut merupakan berkas teks biasa.

Hasil dan Pembahasan

Pembahasan dalam penelitian ini dibagi dalam beberapa hal yaitu energi *band gap* SiNT (10,0) sebelum mengenkapsulasi logam, sesudah mengenkapsulasi logam Cu, dan sesudah mengenkapsulasi logam Fe. Selain itu, juga membahas stabilitas struktur SiNT (10,0) sebelum mengenkapsulasi logam, sesudah mengenkapsulasi logam Cu dan sesudah mengenkapsulasi logam Fe.

Optimasi geometri struktur SiNT(10,0) dilakukan untuk mencari energi total yang paling rendah, yang menandakan bahwa struktur SiNT(10,0) stabil. Struktur stabil ini ditandai dengan harga energi potensial lebih rendah dan gaya-gaya atomik terkecil. Hasil dari optimasi geometri adalah sebagai berikut :

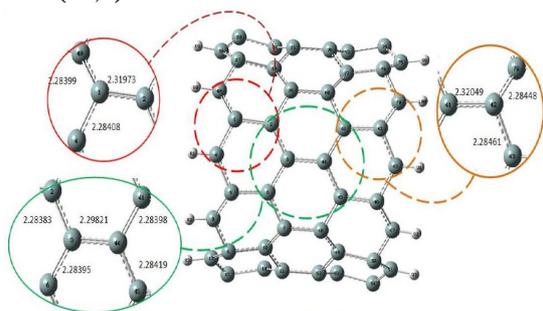
Tabel 1. Data hasil perhitungan energi total

Nama Senyawa	E total B3lyp/3-21G (Hartree)
SiNT _{10,0}	-23050,1933899
SiNT _{10,0} -Cu	-24682,6747646
SiNT _{10,0} -Fe	-24307,6639011

Struktur SiNT(10,0) yang sudah teroptimasi ini kemudian dihitung energi *band gap*, energi total struktur optimasi dari enkapsulasi logam Cu maupun logam Fe serta energi *band gap* dari enkapsulasi logam tersebut. Data hasil perhitungan energi optimasi dapat dilihat pada Tabel 1.

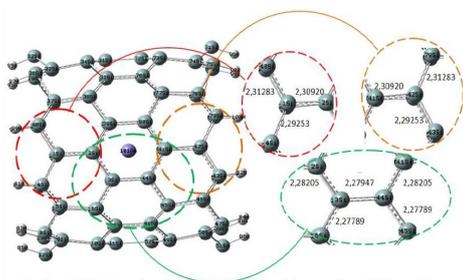
Pada optimasi geometri, harga dari momen dipol SiNT(10,0), SiNT(10,0)-Fe, dan SiNT(10,0)-Cu masing-masing sebesar 0,0009 D, 0,0052 D, dan 0,0266 D. Berkurangnya momen dipol mengakibatkan gaya london semakin meningkat, ini berarti bahwa enkapsulasi logam Fe dalam SiNT(10,0) memiliki gaya london lebih besar dari enkapsulasi logam Cu dalam SiNT(10,0). Di

dalam buku yang dibuat Effendy (2008), Semakin tinggi gaya london maka mobilitasnya justru semakin rendah, yang berarti bahwa interaksi logam Fe dengan atom-atom Si semakin lemah berbeda dengan interaksi logam Cu dengan atom-atom Si yang semakin besar mengakibatkan kuatnya ikatan antar atom Si pada struktur SiNT(10,0) membuat struktur SiNT(10,0)-Cu lebih stabil dari pada SiNT(10,0)-Fe.



Gambar 2. Struktur SiNT(10,0) setelah dioptimasi dengan metode DFT B3LYP/3-21G

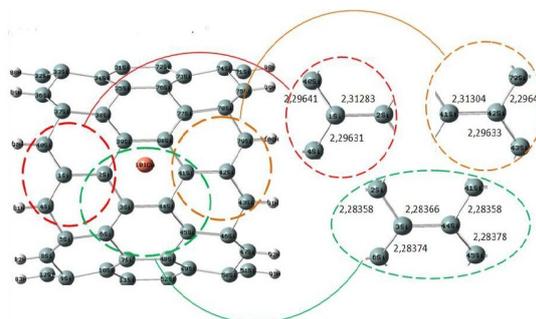
Panjang ikatan antar atom silikon pada SiNT yang sudah dioptimasi dengan menggunakan metode DFT B3LYP/3-21G juga mengalami kenaikan jarak ikatan antar atom Si, kenaikan jarak antar atom Si ini terlihat sekali pada atom yang mewakili sebelah kiri atau kanan struktur *nanotube*. Terlihat bahwa panjang antara atom Si nomor 1 dan 2 (lingkaran merah) adalah panjang yang mewakili sebelah kiri (secara horisontal) dengan jarak yang terpanjang sebesar 2,31973 Å. Begitu pula panjang atom nomor 41-42 yang mewakili struktur *nanotube* sebelah kanan. Diameter keduanya mulai melebar menandakan bahwa struktur ini mulai tidak stabil. Energi total dari optimasi struktur SiNT(10,0) dengan metode DFT B3LYP/3-21 ini adalah -23050,1933899 Hartree.



Gambar 3. Struktur SiNT(10,0)-Fe setelah dioptimasi dengan metode DFT B3LYP/3-21G

Pada struktur SiNT(10,0)-Fe yang sudah dioptimasi dengan metode DFT B3LYP/3-21G terlihat ikatan antar atom Si pada Gambar 3. yang ditunjukkan pada lingkaran hijau panjang ikatannya lebih kecil dibandingkan dengan struktur SiNT (10,0) yang tanpa enkapsulasi.

Penurunan panjang ikatan ini dikarenakan pengaruh dari pengenkapsulasian logam Fe. Energi total hasil optimasinya adalah sebesar -24682,6747646 Hartree.



Gambar 4. Struktur SiNT(10,0) setelah dioptimasi dengan metode DFT B3LYP/3-21G

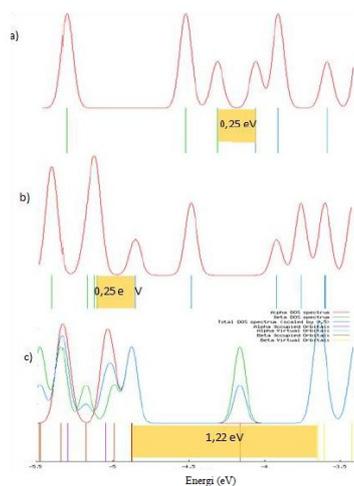
Seperti optimasi pada struktur SiNT(10,0)-Fe, optimasi pada struktur SiNT(10,0)-Cu juga mengalami penurunan panjang ikatan disekitar logam Cu. Ini dikarenakan gaya tarik Cu menguatkan ikatan antar atom Si pada struktur SiNT(10,0). Hasil perhitungan dari optimasi geometri struktur SiNT10,0, SiNT10,0 -Cu dan SiNT10,0 -Fe dengan menggunakan metode DFT B3LYP/3-21G sebesar -24307,6639011 hartree, hasil ini membuktikan bahwa energi total dari hasil optimasi geometri SiNT10,0 yang mengenkapsulasi logam lebih rendah dibandingkan dengan hasil optimasi SiNT10,0. Dengan adanya enkapsulasi logam, SiNT10,0 menambah gaya ikat yang membentuk konformasi senyawa yang lebih kuat dan stabil. Sedangkan dari hasil optimasi geometri pada struktur SiNT10,0 yang mengenkapsulasi logam, total energi struktur SiNT10,0 yang mengenkapsulasi logam Cu memiliki energi yang lebih rendah dibandingkan dengan struktur SiNT10,0 yang mengenkapsulasi logam Fe.

Perhitungan energi band gap dalam penelitian ini dilakukan dengan menggunakan perangkat lunak GaussSum. Program GaussSum ini digunakan untuk menganalisis file hasil optimasi geometri dari SiNT(10,0), SiNT(10,0) -Cu, dan SiNT(10,0) -Fe dengan mencari selisih antara energi HOMO dan energi LUMO. Selisih energi orbital HOMO-LUMO akan menggambarkan kemudahan suatu sistem molekul untuk mengalami eksitasi ke keadaan elektronik yang lebih tinggi. Hasil Perhitungan energi *band gap* yang telah didapat dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Data hasil Perhitungan energi *band gap*

Nama Senyawa	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E band gap (eV)
SiNT _{10,0}	-4.32	-4.07	0.25
SiNT _{10,0} -Cu	-4.87	-3.65	1.22
SiNT _{10,0} -Fe	-5.1	-4.85	0.25

Dari hasil pengukuran energi *band gap* pada optimasi geometri struktur SiNT(10,0) dengan pengukuran DOS (*Density of state*) menggunakan perangkat lunak GaussSum didapatkan hasil bahwa enkapsulasi logam Cu pada struktur SiNT(10,0) ternyata memberikan kenaikan terhadap energi *band gap* pada SiNT(10,0), yang bernilai 1,22 eV. Akan tetapi pada enkapsulasi logam Fe dalam struktur SiNT(10,0), energi *band gap*-nya bernilai sama yaitu 0,25 eV, namun strukturnya lebih stabil dari pada SiNT(10,0).



Gambar 5. Grafik DOS *band gap* hasil optimasi menggunakan metode DFT B3LYP/3-21G (a) SiNT(10,0) ; (b) SiNT(10,0) -Fe; (c) SiNT(10,0) -Cu

Gambar 5.(b) adalah grafik DOS dari hasil optimasi. Terlihat bahwa pengaruh enkapsulasi logam Fe dalam SiNT(10,0) menggeser titik *band gap* ke sebelah kiri atau menggeser titik pita valensi tetapi nilai *band gap*-nya tetap sama, ini dikarenakan logam Fe merupakan logam yang memiliki sifat magnet yang kuat. Semakin kuat medan magnet maka semakin rendah energi fermi, sehingga pada enkapsulasi logam Fe menurunkan energi fermi dari optimasi SiNT(10,0). Sedangkan pada Gambar 5.(c), enkapsulasi logam Cu dalam SiNT(10,0) tidak menggeser energi fermi tetapi ikut memperbesar nilai *band gap*. Kenaikan nilai *band gap* pada struktur SiNT(10,0) yang telah mengenkapsulasi logam Cu tersebut dikarenakan logam Cu yang memiliki sifat diamagnetik atau memiliki sifat magnet yang lemah. Disamping itu karena logam Cu memiliki jari-jari kovalen yang lebih besar dari logam Fe, maka logam Cu lebih kuat berinteraksi dengan atom-atom Si disekitarnya yang menghasilkan diameter SiNT(10,0) menjadi lebih kecil. Dimana diameter *nanotube* yang lebih kecil memberikan nilai *band gap* yang lebih besar.

Simpulan

Pengkapsulasian logam pada struktur SiNT(10,0) dengan menggunakan metode DFT B3LYP/3-21G dapat menurunkan energi struktur. Energi total optimasi geometri pada enkapsulasian logam Cu dalam struktur SiNT(10,0) lebih rendah dari logam Fe menandakan bahwa logam Cu lebih dapat menstabilkan struktur dibandingkan logam Fe. Kestabilan struktur SiNT juga dipengaruhi momen dipol, semakin tinggi momen dipol pada molekul maka semakin kecil gaya london yang mengakibatkan semakin stabil struktur. Perbedaan sifat kemagnetan dan jari-jari kovalen pada logam Cu dan logam Fe mempengaruhi besarnya *band gap* pada SiNT (10,0). Logam Cu memiliki sifat kemagnetannya yang lemah dari logam Fe. Jika semakin kuat medan magnet menyebabkan semakin rendah energi ferminya. Kemudian jika diameter struktur *nanotube* makin kecil, mengakibatkan energi *band gap* struktur *nanotube* semakin besar. Maka, pada proses enkapsulasi Cu dalam struktur SiNT(10,0), logam Cu dapat memperbesar nilai *band gap*. Sedangkan logam Fe hanya menggeser nilai energi Fermi menjadi lebih kecil.

Daftar Pustaka

- Abdullah, M. 2009. Pengantar Nanosains. Bandung: ITB
- Effendy. 2008. Teori VSEPR, Kepolaran dan Gaya Antarmolekul. Malang: Banyu media
- Fagan, S.B., Mota, R., Baierle, R.J., Paiva, G., da Silva, A.J.R & Fazzio, A. 2001. Stability Investigation and Thermal Behavior of a Hypothetical Silicon Nanotube. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 539: 101-106.
- Menon, M., Andriotis, A.N. & Froudakis, G. 2002. Structure and Stability of Ni-Encapsulated Si Nanotube. *NANO LETTERS*, Vol. 2, No.4: 301-304.
- Pradhan, P. & Ray, A.K. 2005. A Hybrid Density Functional Study of Armchair Si and Ge Nanotubes. arXiv:physics, 0507205: 1-23
- Singh, A.K., Tina, M.B., Kumar, V. & Kawazoe, Y. 2003. Magnetism in Transition - Metal - Doped Silicon Nanotubes. *The American Physical Society*, 146802: 1-4
- Verma, V., Dharamvir, K. & Jindal, V.K. 2008. Structure and Elastic Moduli Of Silicon Nanotubes. *Journal of Nano Research*, Vol. 2 pp: 85-90