



## PENGARUH ENKAPSULASI LOGAM TERHADAP NILAI CELAH PITA *BORON NITRIDE NANOTUBES*<sub>(4,4)</sub>

Ika Devia Nursetiana\*), Kasmui dan Agung Tri Prasetya

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang

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

### Info Artikel

Sejarah Artikel:  
Diterima April 2013  
Disetujui April 2013  
Dipublikasikan Mei 2013

Kata kunci:  
BNNTs  
celah pita  
enkapsulasi

### Abstrak

*Boron Nitride Nanotubes* (BNNTs) merupakan material nano yang memiliki nilai celah pita lebar sekitar  $\sim 5,5$  eV. Nilai celah pita BNNTs perlu diturunkan kisaran 2 eV sampai 3 eV agar material ini dapat digunakan sebagai bahan semikonduktor. Salah satu cara untuk menurunkan nilai celah pita BNNTs yaitu dengan mengenkapsulasi material, bisa senyawa organik ataupun logam. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui perubahan nilai celah pita BNNTs ketika mengenkapsulasi logam Fe maupun logam Cu. Perhitungan nilai celah pita menggunakan metode *Density Functional Theory* (DFT) dengan basis set *Double Zetta Polarized* (DZP). Hasil analisis menunjukkan adanya kombinasi struktur pita pada BNNTs yang menghasilkan nilai celah pita BNNTs yang semakin menyempit. Untuk perhitungan nilai celah pita BNNTs murni menggunakan metode DFT didapatkan sebesar 4,31 eV, sedangkan BNNTs yang telah mengenkapsulasi logam Fe didapatkan celah pita 2,82 eV, dan untuk BNNTs yang mengenkapsulasi logam Cu didapatkan celah pita sebesar 2,16 eV. Dari data tersebut diketahui bahwa dengan mengenkapsulasi logam Fe atau Cu, nilai celah pita BNNTs dapat diubah menjadi material semikonduktor.

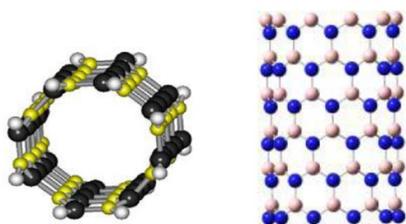
### Abstract

Boron Nitride Nanotubes (BNNTs) is a nanoscale material that has a wide bandgap values around  $\sim 5.5$  eV. Band gap value of BNNTs have reduced the range of 2 eV to 3 eV so that the material can be used as a semiconductor material. One way to lower the value of the band gap of BNNTs is to encapsulate the material, can be organic compounds or metals. The purpose of this study was to determine the change in the value of the band gap of BNNTs when encapsulating Fe or Cu metals. Calculate the band gap value using Density Functional Theory (DFT) method with the basis set Double Zetta Polarized (DZP). The analysis showed the combination of band structure on BNNTs that produces a value of band gap narrowing BNNTs. Band gap value calculation of pure BNNTs obtained using DFT methods at 4.31 eV, while BNNTs have encapsulates Fe metal obtained band gap values 2.82 eV, and for the band gap value of BNNTs that encapsulates Cu metal obtained band gap 2.16 eV. From these data it was found that by encapsulating the Fe or Cu metal, the value of the band gap of BNNTs can be converted into a semiconductor material.

## Pendahuluan

Perangkat elektronik dan optoelektronik banyak digunakan oleh masyarakat, dari peralatan rumah tangga sederhana dan sistem multimedia untuk komunikasi, komputasi, dan instrumen medis. Mengingat permintaan semakin meningkat, menumbuhkan minat dalam pengembangan perangkat nano yang bisa memungkinkan fungsi baru dan atau meningkatkan kinerja. Kawat nano semi konduktor muncul sebagai bahan yang menarik, melalui pengendalian pertumbuhan dan pembentukan, membuka peluang besar untuk perangkat fotonik dan elektronik skala nano. Contoh prototipikal dari perangkat dengan potensi yang luas untuk aplikasi adalah kawat nano *Field Effect Transistor* (FET) (Li *et al.*, 2006).

Material nano yang cocok untuk kebutuhan semikonduktor bidang elektronik yaitu *Carbon Nanotube* (CNT). CNT memiliki sifat konduktor ataupun semikonduktor, tergantung penggulangannya. Tetapi CNT memiliki kelemahan pada stabilitas termalnya, karena CNT hanya mampu bertahan pada temperatur 500°C. Disisi lain, ada material non-organik yang dapat digunakan sebagai pengganti CNT yaitu *Boron Nitride Nanotubes* (BNNTs).



**Gambar 1.** Struktural model dari BN nanotube

BNNTs merupakan material yang akan dapat digunakan dalam berbagai bidang. BNNTs dapat dipintal menjadi benang putih dan tekstil yang dapat diwarnai. Celah pita yang dapat diubah telah diteliti sebelumnya untuk perangkat optik dan elektronik. Bahan yang memiliki luas permukaan dan kemampuan untuk mengikat hidrogen dan molekul lain sehingga dapat dipergunakan dalam penyimpanan bahan bakar yang bersih dan efisien. Kekakuan dan kekuatan tarik, dapat digunakan dalam struktur komposit dan alat pelindung penyerap energi (Cohen *et al.*, 2010).

Sebagai analog struktur dari CNT, BNNTs memiliki sifat yang istimewa yaitu semikonduktor celah pita lebar. BNNTs juga tahan terhadap oksidasi, stabil hingga 700°C di

udara. Sifat-sifat yang dimiliki ini menjadikan BNNTs kandidat menarik untuk nanoelektronik sebagai pengganti CNT. Akan tetapi BNNTs ini memiliki kelemahan pada nilai celah pitanya, yaitu terlalu lebar untuk material semikonduktor. Untuk aplikasi bidang elektronik, sangatlah perlu mengubah struktur pita BNNTs untuk memperoleh sifat semikonduktor.

Penelitian Chen *et al.* (2008) yang menggunakan emas nano (Au) untuk menghiasi permukaan BNNTs dalam upaya untuk memodifikasi properti listrik dan terkait fitur bidang emisi. BNNTs yang bersifat isolator menjadi logam setelah pelapisan. Pelapisan Au memodifikasi fungsi kerja dari BNNTs dan sebagai akibatnya, bidang emisi rapat arus Au-BNNTs secara signifikan ditingkatkan. Hasil percobaan menunjukkan bahwa seperti Au-BNNT fitur menjanjikan *electron field emitter*.

Berberapa cara dapat dilakukan untuk mengubah nilai celah pita BNNTs, salah satu cara yaitu dengan enkapsulasi, menyisipkan suatu materi ke dalam rongga BNNTs. Enkapsulasi dapat menggunakan logam atau senyawa organik (He *et al.*, 2008). Penelitian yang sama juga pernah dilakukan oleh Guo *et al.*, (2011) dan Li *et al.*, (2009). Logam yang memiliki potensi bagus sebagai materi enkapsulasi yaitu logam yang memiliki konduktivitas listrik yang tinggi yaitu logam Cu, suatu logam yang melimpahan di alam dan memiliki konduktivitas listrik terbaik kedua setelah perak. Selain logam Cu, logam Fe juga dapat digunakan mengingat logam ini juga memiliki konduktivitas listrik yang bagus. Metode yang digunakan yaitu *Density Functional Theory* (DFT) dengan *basis set Double Zeta Polarization* (DZP).

## 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 Q8400 @2,66 GHz dan *Random Acces Memory* (RAM) 2 GB. Perangkat lunak yang digunakan dalam penelitian ini pemodelan struktur menggunakan Virtual Nano Lab, optimasi geometri struktur BNNTs menggunakan Atomistix Tool Kit (ATK) 2008.10, pengukuran nilai celah pita menggunakan Atomistix Tool Kit (ATK) 2008.10, sistem operasi yang digunakan adalah Windows Vista™ Business. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini

adalah *Boron Nitride Nanotubes (4,4)*, logam Fe dan logam Cu yang dibuat secara komputasi. Metode perhitungan menggunakan metode *Density Functional Theory (DFT)* dengan *basis set Double Zeta Polarization (DZP)*.

Pembuatan pemodelan molekul dengan membuka program Virtual Nano Lab, pilih dan klik dua kali '*nanotube grower*', pada dialog '*tube parameter*', masukkan nilai  $n=4$ ,  $m=4$  lalu klik '*show*'. Drag ikon '*drag-and-drop*' di pojok kanan bawah, ke menu '*bulk builder*'. Tandai atom karbon yang ingin diubah menjadi atom Boron atau Nitrogen. Klik '*repetition*', masukkan angka 3 pada *dialog box*  $n(C) = 3$ , klik OK. Save pemodelan awal dengan nama BNNTs.vnl.

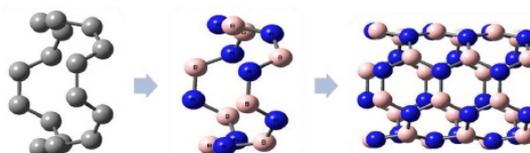
Optimasi geometri BNNTs dengan cara drag ikon '*drag-and-drop*' pada model BNNTs yang telah jadi dalam '*Bulk Builder*' ke menu '*nanolanguage scripiter*'. Pada dialog '*configuration*' pada box '*geometric optimation*' pilih '*steepest descent*'. Pada dialog '*analysis*' save data output dengan nama 'BNNTs-Op.vnl' dan pada box '*available quantities*' pilih '*total energy*'. Drag ikon '*drag-and-drop*' ke menu '*job manager*', maka pekerjaan akan *running*.

Optimasi Geometri BNNTs-Fe/Cu dengan membuka model molekul BNNTs-Op.vnl setelah optimasi awal ke menu '*bulk builder*', pilih *Insert atom*, memasukkan atom Fe/Cu lengkap dengan posisi koordinatnya. Drag ikon '*drag-and-drop*' pada model BNNTs-Fe/Cu yang telah jadi dalam '*bulk builder*' ke menu '*nanolanguage scripiter*'. Pada dialog '*configuration*' pada box '*geometric optimation*' pilih '*steepest descent*'. Pada dialog '*analysis*' save data dengan nama 'BNNTs-Fe/Cu.vnl' dan pada box '*available quantities*' pilih '*total energy*'. Drag ikon '*drag-and-drop*' ke menu '*job manager*', pekerjaan akan *running*.

Perhitungan nilai celah pita dengan membuka data BNNTs-Op.vnl pada cara kerja pertama. Drag ikon '*drag-and-drop*' pada model BNNTs-Op yang telah teroptimasi dalam '*Bulk Builder*' ke menu '*nanolanguage scripiter*'. Pada dialog '*configuration*' pada box '*geometric optimation*' pilih '*no optimation*'. Pada dialog '*analysis*' save data dengan nama 'bandgap.vnl' dan pada box '*available quantities*' pilih '*energy bands*'. Drag ikon '*drag-and-drop*' ke menu '*job manager*', maka pekerjaan akan *running*. Melakukan hal yang sama pada data BNNTs-Fe/Cu, dengan *save data* menggunakan nama 'bandgap-Fe/Cu.vnl'.

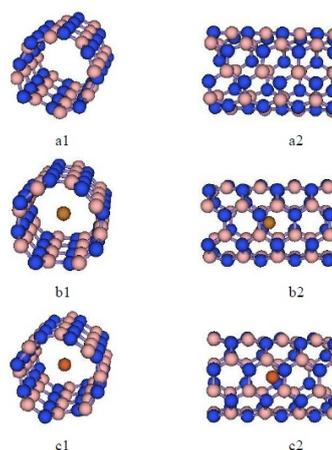
## Hasil dan Pembahasan

Pemodelan molekular merupakan suatu cara untuk menggambarkan atau menampilkan perilaku molekul atau sistem molekul semirip dengan aslinya. Pemodelan molekular menggunakan metoda-metoda mekanika kuantum, mekanika molekular, animasi, simulasi, analisis konformasi serta beberapa metode kimia komputasi lain yang memprediksi perilaku molekul.



**Gambar 2.** Proses pembuatan pemodelan molekul BNNTs

Pemodelan awal yang terbentuk bukan merupakan konformasi yang paling stabil, maka diperlukan optimasi geometri yang bertujuan untuk membentuk pemodelan yang kestabilannya mendekati senyawa asli. Selama proses optimasi, semua komponen yang memberikan kontribusi pada energi dihitung. Setiap perubahan geometri akan diikuti dengan perhitungan energi. Proses ini terus diulang sampai perubahan dalam energi antara satu iterasi dan gerakan selanjutnya berada dibawah harga *standart parameter*. Gambar pemodelan struktur dari BNNTs serta BNNTs mengenkapsulasi Fe/Cu dapat dilihat pada Gambar 3.



**Gambar 3.** Struktur teroptimasi untuk: (a1) BNNTs tampak depan, (a2) tampak samping, (b1) BNNTs enkapsulasi Fe tampak depan, (b2) tampak samping, (c1) BNNTs enkapsulasi Cu tampak depan, (c2) tampak samping

Gambar 3 terlihat bahwa pada atom logam yang dienkapsulasikan yaitu logam Fe ataupun logam Cu tetap berada di tengah rongga setelah optimasi, sehingga dapat dikatakan bahwa

senyawa BNNTs bisa menstabilkan atom logam agar tetap berada di tengah. BNNTs akan stabil menahan keberadaan logam jika jari-jari logam yang disisipkan sesuai dengan besarnya ukuran rongga BNNTs tersebut.

**Tabel 1.** Energi total senyawa BNNTs sebelum dan sesudah penambahan logam

No.	senyawa	Eoptimasi
1.	BNNTs	-11.333,929220 eV
2.	BNNTs-Fe	-12.010,470888 eV
3.	BNNTs-Cu	-12.673,626279 eV

Pada hasil perhitungan optimasi geometri, didapatkan data energi total yang disajikan pada Tabel 1. Pada tabel tersebut dapat dilihat bahwa energi total BNNTs mengenkapsulasi logam lebih kecil dibandingkan dengan BNNTs, dengan adanya enkapsulasi logam akan menambah ikatan sehingga membentuk konformasi senyawa yang lebih stabil. Sedangkan untuk enkapsulasi logam, enkapsulasi dengan logam Cu memiliki energi yang lebih rendah dibandingkan dengan enkapsulasi dengan logam Fe. Kestabilan dari sistem BNNTs mengenkapsulasi Fe/Cu berasal dari adanya interaksi antara atom BN dengan atom logam, dimana terbentuknya ikatan lemah antar molekul yang disebut ikatan *Van Der Waals*. Gaya *Van Der Waals* merupakan gaya antar molekul khas untuk molekul nonpolar. Disebabkan karena distribusi muatan yang sesaat tidak seragam (dipol sesaat) yang disebabkan fluktuasi awan elektron di sekitar inti. Dalam kondisi yang sama, semakin banyak jumlah elektron dalam molekul semakin mudah molekul tersebut akan dipolarisasi sebab elektron-elektronnya akan tersebar luas. Bila dua awan elektron mendekati satu sama lain, dipol akan terinduksi ketika awan elektron mempolarisasi sedemikian sehingga menstabilkan yang bermuatan berlawanan. Seperti halnya pada penelitian He *et al.*, (2008) yang meneliti tentang prinsip awal BNNTs mengenkapsulasi molekul organik, menyatakan bahwa adanya interaksi lemah antara BNNTs dan molekul yang dienkapsulasi.

Kestabilan struktur BNNTs enkapsulasi Cu juga diperkuat dengan data dari proses optimasi geometri, yaitu dari '*Geometry Optimization Step*'. Dimana pada BNNTs enkapsulasi Cu hanya membutuhkan 10 kali pengulangan step untuk mendapatkan struktur stabil. Sedangkan untuk BNNTs enkapsulasi Fe memerlukan step yang lebih banyak yaitu 24 kali pengulangan. Dalam optimasi geometri

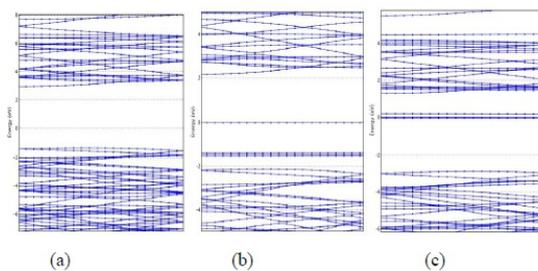
dengan adanya logam Cu di dalam rongga BNNTs, membuat struktur BNNTs lebih stabil dengan banyaknya elektron valensi yang dimiliki logam Cu.

BNNTs merupakan senyawa mirip CNT. Perbedaan kedua senyawa ini terletak pada nilai celah pita, dimana CNT dapat berupa metalik atau semikonduktor sedangkan BNNTs merupakan senyawa semikonduktor mendekati isolator. Maka perlu adanya perubahan nilai celah pita pada BNNTs supaya senyawa mirip CNT ini dapat diaplikasikan sebagai material semikonduktor. Salah satu cara untuk mengubah nilai celah pita BNNTs yaitu dengan enkapsulasi, yaitu menyisipkan suatu senyawa atau logam ke dalam rongga BNNTs.

**Tabel 2.** Nilai celah pita BNNTs murni dan yang telah mengenkapsulasi

No.	Senyawa	Celah pita
1.	BNNTs	4,31 eV
2.	BNNTs-Fe	2,82 eV
3.	BNNTs-Cu	2,16 eV

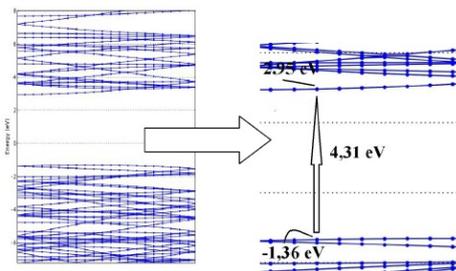
Hasil penelitian yang telah dilakukan, didapatkan nilai celah pita murni dari BNNTs dan yang telah mengenkapsulasi logam dapat dilihat pada Tabel 2. Nilai celah pita dari BNNTs murni yaitu 4,31 eV, dimana nilai ini lebih kecil dibandingkan nilai dari percobaan laboratorium karena kecenderungan metode DFT yang dapat menurunkan nilai celah pita, dimana hasil *eksperimen* menyatakan bahwa nilai celah pita dari BNNTs murni berkisar ~5,5 eV. Struktur pita BNNTs yang telah mengenkapsulasi dapat dianggap sebagai kombinasi sederhana dari struktur pita BNNTs dan atom logam didalamnya, karena interaksi lemah di antara keduanya.



**Gambar 3.** Struktur pita dari: (a) BNNTs murni, (b) BNNTs mengenkapsulasi Cu, dan (c) BNNTs mengenkapsulasi Fe

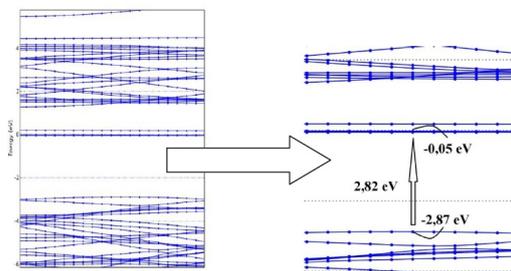
Gambar 3 dapat diketahui bagaimana struktur pita dari senyawa BNNTs murni ataupun BNNTs yang mengenkapsulasi Fe/Cu. Untuk Gambar 3 (a), merupakan struktur pita

dari BNNTs murni dimana pita valensi/*Highest occupied molecular orbital* (HOMO) berada pada energi  $-1,36$  eV dan pita konduksi/*Lowest unoccupied molecular orbital* (LUMO) berada pada energi  $2,95$  eV. BNNTs yang telah mengenkapsulasi Fe/Cu memiliki struktur pita gabungan, yaitu naik dan turunnya energi HOMO dan LUMO struktur pita BNNTs. Logam Fe merupakan atom golongan transisi yang memiliki bilangan oksidasi stabil +2 atau +3, sehingga terdapat 3 buah energi orbital tambahan pada struktur pita gabungan pada Gambar 3 (c). Sedangkan logam Cu merupakan atom golongan transisi yang memiliki bilangan oksidasi stabil +1 atau +2, sehingga hanya terdapat 1 energi orbital tambahan pada struktur pita gabungan seperti pada Gambar 3 (b).



**Gambar 4.** Perhitungan nilai celah pita BNNTs murni

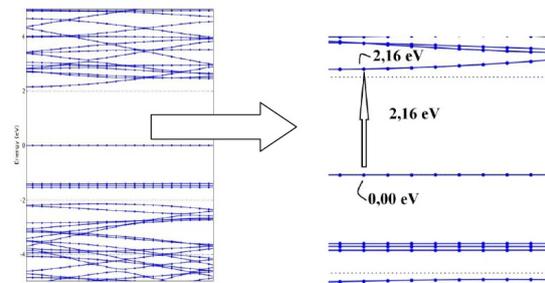
Logam Fe, pita konduksi (LUMO) berasal dari pita energi dari logam Fe sendiri sedangkan pita valensi (HOMO) berasal pita energi BNNTs. Nilai celah pita baru yaitu sebesar  $2,82$  eV. Sehingga enkapsulasi menggunakan logam Fe menjadikan BNNTs sebagai semikonduktor. Sedangkan untuk logam Cu, pita valensi berasal dari pita energi logam Cu dan pita konduksi berasal dari pita energi BNNTs. Nilai celah pita dari Cu yang dienkapsulasikan BNNTs sebesar  $2,16$  eV. Enkapsulasi logam Cu juga dapat menjadikan BNNTs bersifat semikonduktor.



**Gambar 5.** Perhitungan nilai celah pita BNNTs enkapsulasi Fe

Hal ini menunjukkan perbedaan antara enkapsulasi menggunakan logam Fe atau Cu, dari perpaduan struktur energi pita hingga nilai celah pita, dimana kedua logam ini memiliki konduktivitas listrik yang tinggi. Tetapi kedua

logam dapat mengubah nilai celah pita BNNTs yang semula semikonduktor celah pita lebar (mendekati isolator) menjadi semikonduktor. Dengan demikian ada harapan untuk menjadikan BNNTs sebagai bahan yang dapat diaplikasikan sebagai material semikonduktor dimana nilai celah pita dapat di set bervariasi tergantung logam yang dienkapsulasikan.



**Gambar 6.** Perhitungan nilai celah pita BNNTs enkapsulasi Fe

### Simpulan

*Boron nitride nanotubes* (BNNTs) murni memiliki nilai celah pita lebar yaitu  $4,31$  eV; nilai ini lebih kecil dari eksperimen ( $\sim 5,5$  eV) karena penggunaan metode DFT yang cenderung melemahkan nilai celah pita. Logam besi (Fe) yang dienkapsulasikan pada BNNTs dapat menurunkan nilai celah pita menjadi  $2,82$  eV. Logam Cu yang dienkapsulasikan pada BNNTs dapat menurunkan nilai celah pita menjadi  $2,16$  eV. Dengan mengenkapsulasi logam Fe didapatkan penurunan energi LUMO pada struktur pita BNNTs dan menurunkan celah pita sebesar  $1,49$  eV, sedangkan dengan mengenkapsulasi logam Cu didapatkan kenaikan energi HOMO pada struktur pita BNNTs dan menurunkan celah pita sebesar  $2,15$  eV, maka logam yang cocok untuk dienkapsulasikan pada BNNTs yaitu logam Cu.

### Daftar Pustaka

- Chen, H., H. Zhang, L. Fu, Y. Chen, J. S. Williams, C. Yu, & D. Yu. 2008. Nano Au-decorated Boron Nitride Nanotubes: Conductance modification and field-emission enhancement. *Applied Physics Letters*. 92, 243105
- Cohen, M. L. & A. Zettl. 2010. The Physics Of Boron Nitride Nanotubes. *Physics Today*. November. Volume 63, Issue 11
- Guo, L., X. H. Zheng & Z. Zeng. 2011. Transition Metal Encapsulated Hydrogenated Silicon Nanotubes: Silicon-based Half-metal. *Physics Letters A* 375 (2011) 4209-4213
- He, W., Z. Li, J. Yang, & J. G. Hou. 2008. A first principles study on organic molecules encapsulated BN nanotubes. *J chem phys*, 128

Li, Y., F. Qian, J. Xiang, & C. M. Lieber. 2006. Nanowire electronic and optoelectronic devices. *Materials Today* 9 (10), 18 (2006)

Li, Y., & H. Li. 2009. Structures and Electronic,

Optical Properties of Hydrogen Nanowires Encapsulated in Single-Walled Boron Nitride Nanotubes. *J. Mater Sci. Technol.*, 2010, 26(6), 542-546