



Rekayasa Nilai Celah Pita *Boron Nitride Nanotube* melalui Enkapsulasi Logam Ni dan Co

Yuniar Firgin Nakiyatul Khotto[✉] dan Kasmui

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang
Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229

Info Artikel

Diterima Juni 2018

Disetujui Juli 2018

Dipublikasikan Agustus
2018

Keywords:

nilai celah pita

BNNT

logam Ni dan Co

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh enkapsulasi logam Ni maupun logam Co terhadap celah pita dan kestabilan struktur BNNT. Penelitian ini dilakukan dengan metode DFT menggunakan *software Gaussian 09W* dan *Gaussview 5.0.8* dan hasilnya dianalisis menggunakan *software Gausssum 3.0*. Penelitian ini dilakukan menggunakan BNNT_{4,4} dan BNNT_{5,0} dengan *basis set 631G*. Perhitungan menunjukkan celah pita dari BNNT_{4,4}, BNNT_{4,4}-Co dan BNNT_{4,4}-Ni serta BNNT_{5,0}, BNNT_{5,0}-Ni dan BNNT_{5,0}-Co mengalami penurunan nilai celah pita dengan nilai 5,31; 1,445 dan 1,74 eV serta 3,39; 1,70 dan 1,475 eV. Hal ini dikarenakan resistivitas listrik dari logam Co lebih kecil daripada logam Ni, semakin kecil resistivitas listrik dari logam yang dienkapsulasi maka semakin besar pula penurunan nilai celah pita yang didapatkan. Nilai resistivitas listrik dari logam Co dan Ni adalah 62,4 nΩm dan 69,3 nΩm. Dari Penelitian ini dapat disimpulkan bahwa enkapsulasi Co dan Ni pada BNNT_{4,4} dan BNNT_{5,0} dapat menurunkan nilai celah pita dari BNNT_{4,4} murni.

Abstract

This study aims to determine the effect of Ni and Co metal encapsulation upon the Bandgap and structure stability of BNNT. This research was conducted by using DFT method with *Gaussian 09W* and *Gaussview 5.0.8* software. The result was then analyzed using *Gausssum 3.0* software. This study was conducted using BNNT_{4,4} and BNNT_{5,0} with *basis set of 631G*. The calculation shows that the band gaps of BNNT_{4,4}, BNNT_(4,4)-Co and BNNT_{4,4}-Ni and also BNNT_{5,0}, BNNT_(5,0)-Ni and BNNT_{5,0}-Co have decreased the value by value 5.31, 1.445 and 1.74 eV also 3.39, 1.70 and 1.475 eV. This is because the electrical resistivity of the Co metal is less than that Ni. The smaller the electrical resistivity of the encapsulated metal, the greater the decrease in the bandgap value obtained. The electrical resistivity values of Co and Ni metals are 62.4 nΩm and 69.3 nΩm. From this research, it can be concluded that Co and Ni encapsulation on BNNT_{4,4} and BNNT_{5,0} can decrease the band gap value from pure BNNT_{4,4}.

© 2018 Universitas Negeri Semarang

✉ Alamat korespondensi:

Gedung D6 Lantai 2 Kampus Sekaran, Gunungpati, Semarang 50229

E-mail: khottoyuniar@gmail.com

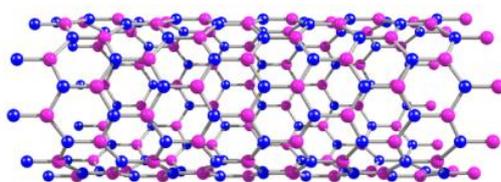
p-ISSN 2252-6951

e-ISSN 2502-6844

Pendahuluan

Kemajuan teknologi terutama pada bidang komputasi yang semakin pesat dibutuhkan processor yang lebih cepat, tahan panas, lebih hemat energi dan lebih portabel. Salah satu upaya dan inovasi untuk mencapai hal tersebut adalah rekayasa nilai celah pita pada nanotube untuk digunakan pada bahan semikonduktor. Semikonduktor merupakan teknologi yang menjanjikan untuk menggantikan fungsi konduktor. Oleh karena itu, semikonduktor dapat mengatasi keterbatasan bahan konduktor. Semikonduktor telah sangat berkembang, bahkan menggunakan nanomaterial yaitu dengan proses rekayasa nilai celah pita berbahan dasar nanotube dengan penyisipan logam.

Nanomaterial yang telah banyak diteliti adalah *Carbon Nanotube* (CNT). CNT merupakan salah satu bahan yang akan dapat digunakan dalam berbagai bidang. CNT dapat bersifat metalik atau semikonduktor tergantung pada penggulungannya (Dresselhaus *et al.*, 2010). Karena CNT bersifat demikian hasil yang didapat pada semikonduktor akan tercampur antara semikonduktor dan metal, ini akan tidak baik untuk aplikasi selanjutnya. Disisi lain, ada material lain yang dapat digunakan sebagai pengganti CNT yaitu *Boron Nitride Nanotube* (BNNT). Pada Gambar 1. merupakan struktur *Boron Nitride Nanotube*.



Gambar 1. Struktur *Boron Nitride Nanotube*

Boron Nitride Nanotube adalah material yang sangat penting pada aplikasi perangkat nano karena sifatnya. Dibandingkan dengan CNT, BNNT memiliki sifat tersendiri selain kekuatan mekanik dan konduktivitas termal yang sangat baik. BNNT memiliki struktur elektronik terlepas dari diameternya, kirakitas dan jumlah dinding tabung. BNNT juga menunjukkan kestabilan sampai dengan sekitar 700°C di udara, sementara CNT hanya dibawah 400°C. Semua sifat ini membuat BNNT menarik sebagai bahan dari perangkat *nano-electric* (He *et al.*, 2008).

Variasi geometri pada BNNT tidak berpengaruh terhadap sifat eletronik (celah pita) BNNT tidak seperti yang terjadi pada CNT dimana sifat elektroniknya dipengaruhi oleh bentuk geometri. Selain keseragaman celah pita BNNT juga memiliki kestabilan termal yang tinggi pada temperatur yang ekstrim dalam lingkungan yang dapat memiliki kemampuan untuk memindahkan elektron (Cohen & Alex, 2010). Metode yang digunakan yaitu metode *Density Functional Theory* (DFT) dengan *basis set* 631G.

Metode

Peralatan yang digunakan dalam penelitian rekayasa nilai celah pita meliputi perangkat keras *Processor Intel® Core™2 Quad CPU Q8400 @2.60 GHz*, *Random Access Memory (RAM) DDR2 4GB*, *hard disk 500GB*. Perangkat lunak *Material studio Accelerlys*, *Gaussview 5.0.8*, *Gaussian 09W* dan *Gausssum 3.0*. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi BNNT_(4,4), BNNT_(5,0), logam Ni dan logam Co yang dibuat secara komputasi. Metode perhitungan menggunakan metode *Density Functional Theory* (DFT) dengan *basis set* 631G.

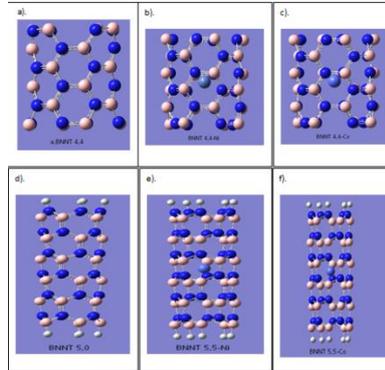
Prosedur yang akan dilakukan dalam penelitian ini adalah dengan membuat pemodelan struktur BNNT_(4,4) dan BNNT_(5,0) menggunakan *Accelerlys Material Studio 4.4* kemudian disimpan dalam bentuk *file MDL molfile (*.mol)* agar dapat dibuka dalam perangkat *GaussView 5.0.8* untuk dilakukan optimasi pra-metode menggunakan mekanika molekuler (MM+) lalu file disimpan dengan format *gaussian input file (*.gjf)*.

Pengkapsulasian logam Co dan logam Ni kedalam rongga BNNT_(4,4) dan BNNT_(5,0) menggunakan program *GaussView 5.0.8* serta disimpan dengan format BNNT_{4,4}-Co.gjf; BNNT_(4,4)-Ni, BNNT_(5,0)-Co dan BNNT_(5,0)-Ni. Kemudian dilakukan optimasi geometri pada masing-masing sampel dengan cara klik *calculate* pada menu *GaussView 5.0.8* lalu klik *Gaussian Calculating setup* pada *box* tersebut pilih sesuai yang diperlukan lalu klik *submit* dan simpan dengan format **gjf*, optimasi geometri ini dilakukan menggunakan *Gaussian 09W*.

Perhitungan nilai celah pita dengan membuka data *output* dari *Gaussian 09W* dianalisis menggunakan *GaussSum 3.0* dan diperoleh grafik *Density of State (DOS)* yang merupakan selisih antara pita konduksi dan pita valensi (celah pita). Perhitungan energi total dapat diukur menggunakan berkas *output* program *Gaussian 09W* dengan melihat selisih energi sistem setelah enkapsulasi dengan sistem energi sebelum enkapsulasi.

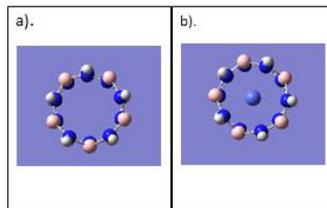
Hasil dan Pembahasan

Pemodelan awal struktur bukan bentuk paling stabil, maka dibutuhkan optimasi geometri dengan tujuan membentuk pemodelan paling stabil yang mempunyai kestabilan mirip dengan struktur asli. Struktur dari sampel sebelum optimasi geometri dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Struktur tiga dimensi dari sampel penelitian

Gambar 2. merupakan sampel gambaran struktur dalam tiga dimensi penelitian, a), b), dan c) adalah BNNT_(4,4), BNNT_(4,4)-Ni dan BNNT_(4,4)-Co, serta d), e), dan f) adalah BNNT_(5,0), BNNT_(5,0)-Ni dan BNNT_(5,0)-Co. Pada gambar tersebut boron digambarkan dengan bulatan biru dan nitrogen digambarkan dengan bulatan merah muda, kemudian nikel dan kobalt digambarkan dengan bulatan warna biru yang berada di tengah-tengah *nanotube*. Optimasi Geometri pada struktur BNNT_(4,4) dan BNNT_(5,0) bertujuan untuk mencari energi total yang lebih rendah, yang menandakan bahwa struktur yang tersedia stabil.



Gambar 3. Struktur BNNT tampak depan a) BNNT tampak depan sebelum dienkapsulasi b) BNNT tampak depan setelah dienkapsulasi

Gambar 3. terlihat pada atom logam yang dienkapsulasi menggunakan logam Ni ataupun Co tetap berada pada tengah rongga nanotube setelah dilakukannya optimasi, ini karena jari-jari logam yang disisipkan sesuai dengan besarnya ukuran rongga BNNT tersebut dan didapatkan BNNT yang bisa menstabilkan logam tersebut.

Tabel 1. Energi total senyawa BNNT sebelum dan sesudah penambahan logam

No	Sampel	Energi total (dalam satuan <i>Hartee</i>)
1.	BNNT _(4,4) (sebelum enkapsulasi)	-2559.56053721
2.	BNNT _(4,4) -Ni	-3419.79649368
3.	BNNT _(4,4) -Co	-3942.09576315
4.	BNNT _(5,0) (sebelum enkapsulasi)	-2396.26560229
5.	BNNT _(5,0) -Ni	-4047.42357489
6.	BNNT _(5,0) -Co	-3778.77176411

Penelitian ini bertujuan untuk menemukan konfigurasi energi minimal pada molekul dengan cara membandingkan energi yang terhitung dengan energi sebelumnya untuk mendapatkan kestabilan dari molekul BNNT_{4,4} dan BNNT_{5,0} yang disisipi logam Ni maupun logam Co. Semua komponen yang memberikan kontribusi pada energi dihitung selama proses optimasi. Setiap perubahan geometri akan diikuti dengan perhitungan energi (Devia, 2013). Proses optimasi ini diulangi terus sampai perubahan dalam energi antara satu iterasi (pengulangan) dan gerakan selanjutnya berada dibawah harga energi sebelumnya (konvergensi) (Pranowo, 2011).

Hal ini disebabkan pengenkapsulasian pada nanotube mengalami tarik menarik dengan logam yang memiliki banyak atom terluar. Dari logam yang digunakan dapat dilihat konfigurasi elektron dari

${}_{28}\text{Ni}=[\text{Ar}]3d^84s^2$ dan ${}_{27}\text{Co}=[\text{Ar}]3d^74s^2$. Kestabilan ini diperoleh dari adanya interaksi antara atom logam dengan atom BN dari BNNT, dimana terbentuk gaya yang lemah antar atom yang disebut Gaya *Van der Waals* (Cohen & Alex, 2010). Gaya *Van der Waals* ini merupakan gaya antarmolekul untuk molekul nonpolar, yang disebabkan oleh distribusi muatan yang sesaat tidak seragam (dipol sesaat) yang disebabkan fluktuasi awan elektron disekitar inti (Devia, 2013). Dalam kondisi yang sama, semakin banyak jumlah elektron dalam molekul maka akan semakin mudah pula molekul tersebut dipolarisasikan, dan dua awan elektron akan mendekat satu sama lain yang mengakibatkan dipol akan terinduksi ketika awan elektron mempolarisasikan sehingga menstabilkan struktur (Devia, 2013). Kestabilan struktur diperkuat dari data-data BNNT yang disisipi logam Co maupun Ni dimana memiliki energi lebih rendah daripada energi sebelum dienkapsulasi.

Bila proses enkapsulasi mengalami kenaikan energi total struktur menjadi tidak stabil dan mengalami ikatan pada struktur serta melepasnya atom pada struktur. Hal ini dikarenakan proses enkapsulasi tidak mengalami perubahan struktur baik itu terjadi ikatan maupun terlepasnya atom pada struktur dan ini menjadikan struktur menjadi stabil. Walaupun tidak mengubah bentuk struktur yang sudah ada proses enkapsulasi ini mengakibatkan BNNT_{4,4} dan BNNT_{5,0} yang disisipi logam Ni maupun Co mengalami perubahan sifat elektronik yaitu penurunan nilai celah pita (Andriana, 2013).

Tabel 2. Nilai celah pita *Boron Nitride Nanotube*

No	Sampel	Nilai celah pita (satuan eV)
1	BNNT _(4,4) (sebelum enkapsulasi)	5,31
2	BNNT _(4,4) -Ni	1,74
3	BNNT _(4,4) -Co	2,135
4	BNNT _(5,0) (sebelum enkapsulasi)	3,39
5	BNNT _(5,0) -Ni	1,70
6	BNNT _(5,0) -Co	2,185

Pengukuran nilai celah pita ini bertujuan untuk memperoleh nilai celah pita semikonduktor sebesar 1 sampai 2,2 eV. Hasil pengukuran nilai celah pita diperoleh dari data *Density of State* (DOS) dari perangkat lunak GaussSum 3.0. Analisis tersebut diperoleh nilai celah pita dari BNNT_{4,4} dan BNNT_{5,0} murni adalah 5,31 eV dan 3,39 eV dengan basis set 631G, dimana nilai ini lebih kecil dari percobaan laboratorium yang sebesar ~5,5 eV (Cohen & Alex, 2010). Hal ini disebabkan kecenderungan metode DFT yang dapat menurunkan nilai celah pita (Cohen & Alex, 2010).

Tabel 2 diatas dapat diketahui pada BNNT_{4,4} dan BNNT_(5,0) mampu berinteraksi dengan atom BN pada BNNT dengan logam Ni maupun logam Co dari basis set STO3G, 321G dan 631G. Kedua logam ini dapat menurunkan nilai celah pita dari sampel dan sampel dapat dijadikan semikonduktor. Hasil nilai celah pita enkapsulasi logam Ni dan logam Co dengan ketiga basis set mengalami penurunan nilai celah pita dengan hasil yang tidak memiliki perbedaan yang signifikan. Meskipun ketiga basis set ini memberikan hasil yang hampir sama, tetapi masih memiliki perbedaan antar basis set, dapat dilihat bahwa basis set 631G memiliki nilai celah pita lebih kecil daripada basis set 321G dan STO3G. Hal ini dikarenakan nilai keakuratan basis set 631G lebih tinggi daripada kedua basis set yang lain, sehingga dihasilkan elektron yang lebih rapat.

Walaupun pada BNNT sebelum disisipi logam terdapat perbedaan yang cukup banyak tetapi pada BNNT yang sudah disisipi logam dan menggunakan BNNT dengan penggulangan yang berbeda didapatkan hasil yang tidak mempengaruhi celah pita karena terlihat dari Tabel 2. pengaruh enkapsulasi terdapat pada logam yang dienkapsulasi karena nilai celah pita yang diperoleh BNNT_{4,4}-Co dan BNNT_{5,0}-Co lebih kecil daripada BNNT_{4,4}-Ni dan BNNT_{5,0}-Ni. Hal ini dikarenakan logam Co merupakan salah satu logam dengan konduktivitas baik.

Besarnya penurunan nilai celah pita yang diakibatkan enkapsulasi bergantung pada logam yang digunakan yaitu logam transisi yang mempunyai resitivitas listrik kecil dan konduktivitas yang baik (Wang, 2012). Pada grafik *Density of State* yang berisi *occupied orbital* dan *virtual orbital* tetapi pada logam Co memiliki grafik *Density of State* yang berisi *alpha occupied orbital* dan *alpha virtual orbital* serta *beta occupied orbital* dan *beta virtual orbital*, hal ini karena logam Co mempunyai elektron bebas lebih banyak daripada logam Ni (Logam ${}_{28}\text{Ni}$ dan ${}_{27}\text{Co}$ memiliki konfigurasi elektron $[\text{Ar}] 3d^84s^2$ dan $[\text{Ar}] 3d^74s^2$). Elektron bebas ini membentuk spin multiplisitas, untuk logam Co memiliki elektron bebas 3 sehingga memiliki spin multiplisitas 2 (doblet, $3/2 = 1,5 = \sim 2$) dan untuk logam Ni memiliki elektron bebas 2 sehingga spin multiplisitas yang dimiliki 1 (singlet, $2/2 = 1$). Interaksi spin multiplisitas ini digunakan sebagai penentu bahwa hitungan dalam metode DFT akan dilakukan secara sistem tertutup atau sistem terbuka. Artinya jika pada sistem tertutup (singlet) akan digunakan perhitungan SCF dengan fungsi

Restricted B3LYP (dibatasi) dan jika pada sistem terbuka (doblet, triplet, kuartet dsb) akan digunakan perhitungan metode SCF dengan fungsi *Unrestricted* B3LYP (tidak dibatasi) (Kasmui, 2015). Pada BNNT yang disisipi logam Co optimasi geometri tidak dibatasi sehingga memiliki hasil yang lebih akurat daripada BNNT yang disisipi logam Ni dengan pengoptimasian geometri dibatasi.

Selain pengaruh logam transisi dengan konduktivitas listrik yang baik, besarnya penurunan nilai celah pita yang diakibatkan enkapsulasi tersebut bergantung pada besarnya resistivitas listrik dari logam yang dienkapsulasi, karena semakin kecil resistivitas listrik dari logam yang dienkapsulasi maka semakin besar pula penurunan nilai celah pita yang dihasilkan sehingga nilai celah pita yang didapatkan semakin kecil (Andriana, 2013). Hal ini dibuktikan dengan enkapsulasi logam Co yang memberikan penurunan nilai celah pita lebih besar daripada dengan menggunakan logam Ni. Nilai resistivitas listrik dari logam Co dan Ni adalah 62,4 nΩm dan 69,3 nΩm.

Simpulan

Boron Nitride Nanotube 4,4 dan *Boron Nitride Nanotube* 5,0 murni memiliki nilai celah pita yaitu 5,31 dan 3,39 eV. Hasil ini lebih kecil dari data eksperimen yaitu ~5,5 eV. Hasil dari BNNT_{4,4}-Ni dan BNNT_{5,0}-Ni dapat menurunkan nilai celah pita menjadi 1,74 dan 1,70 eV serta BNNT_{4,4}-Co dan BNNT_{5,0}-Co dapat menurunkan nilai celah pita sebesar 2,135 dan 2,185 eV. Energi total setelah di optimasi geometri yang didapat lebih kecil dari pada sebelum dioptimasi geometri ini menunjukkan bahwa struktur yang didapat lebih stabil dari sebelumnya.

Daftar Pustaka

- Andriana, A.T. Prasetya, Harjito. 2013. Pengaruh Enkapsulasi Logam Ga dan As terhadap Celah Pita Boron Nitride Nanotube_(4,4). *Indonesian Journal of Chemical Science*, (2)1: 18-23
- Cohen, M.L. & Alex, Z. 2010. The Physics of Boron Nitride Nanotubes. *Physics Today*, (63) (November):11
- Dresselhaus, M.S. D. Gene & A. Phaedon. 2001. *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Application*
- Devia, N.I., Kasmui, A.T. Prasetya. 2013. Pengaruh Enkapsulasi Logam terhadap Nilai Celah Pita Boron Nitride Nanotube_(4,4). *Indonesian Journal of Chemical Science*, (2)1: 78-83
- Erwin, B.P., A.T. Prasetya, M. Alauhdin. 2013. Pengaruh Enkapsulasi Logam Fe dan Cu pada BNNT terhadap Parameter NMR Menggunakan Metode DFT. *Indonesian Journal of Chemical Science*, (2)1: 24-28
- He, W., Z. Li, J. Yang He, W., Z. Li, J. Yang, & J. G. Hou. 2008. A First Principles Study on Organic Molecules Encapsulated BN Nanotubes. *J. Chem Phys.*, 128
- Kasmui. 2015. *Kimia Komputasi (Teori dan Aplikasi) Menggunakan Software Hyperchem dan Gaussian*. Semarang: Laboratorium Kimia Komputasi Jurusan Kimia FMIPA UNNES
- Kurniawan, I., A.T. Prasetya, Harjito. 2013. Pengaruh Enkapsulasi Logam Cu dan Fe terhadap *Band Gap Silikon Nanotube*_(10,0). *Indonesian Journal of Chemical Science*, (2)1: 35-39
- Pranowo, H.D. 2011. *Pengantar Kimia Komputasi*. Bandung: CV. Lubuk Agung
- Wang, Q., Liu, Y J., Zhao J.X. 2013. *Theoretical Study on the Encapsulation Pd3-Based Transition Metal Clusters inside Boron Nitride Nanotubes*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg