

SKRIPSI

**PENGARUH DOPING Na-CI TERHADAP SIFAT MAGNETIK ZnO
DENGAN PENDEKATAN TEORI FUNGSI KERAPATAN**

Oleh:

SETIAWAN ADE PUTRA

155090307111007

PROGRAM STUDI : S1 FISIKA



**JURUSAN FISIKA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG**

2020



LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

Pengaruh Doping Na-Cl terhadap Sifat Magnetik ZnO dengan Pendekatan Teori Fungsi Kerapatan

Oleh:

Setiawan Ade Putra
155090307111007

PROGRAM STUDI : S1 Fisika

Malang, 16 JULI 2020

Pembimbing I

Pembimbing II

(Mauludi Ariesto Pamungkas,
S.Si.,M.Si.,Ph.D)
NIP.197304122000031013

(Dr. Heru Harsono, M.Si)
NIP.196007161985031005

Mengetahui,

**Ketua Jurusan Fisika
Fakultas MIPA Universitas Brawijaya**

**Prof. Dr. rer. nat. Muhammad Nurhuda
NIP. 19600421 1988 02 1001**



LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini :

Nama : **Setiawan Ade Putra**

NIM : **155090307111007**

Jurusan : **Fisika**

Penulis skripsi berjudul :

PENGARUH DOPING Na-Cl TERHADAP SIFAT MAGNETIK ZnO DENGAN PENDEKATAN TEORI FUNGSI KERAPATAN

Dengan ini menyatakan bahwa :

1. Isi dari skripsi yang saya buat adalah benar-benar karya sendiri dan tidak menjiplak karya orang lain, selain nama-nama yang termaktub diisi dan tertulis di daftar pustaka dalam Skripsi ini.
2. Apabila dikemudian hari ternyata Skripsi yang saya tulis terbukti hasil jiplakan, maka saya akan bersedia menanggung segala resiko yang akan saya terima.

Demikian pernyataan ini dibuat dengan segala kesadaran.

Malang, Juli 2020

Yang Menyatakan

(Setiawan Ade Putra)

NIM.155090307111007



PENGARUH DOPING Na-CI TERHADAP SIFAT MAGNETIK ZnO DENGAN PENDEKATAN TEORI FUNGSI KERAPATAN

ABSTRAK

Pengaruh atom Natrium dan Klor terhadap Sifat magnetik material ZnO, telah diteliti dengan perhitungan Teori Fungsi Kerapatan. Hasilnya mengindikasikan bahwa ZnO didoping dengan atom Natrium dan Klor pada kondisi Antiferromagnetik memiliki energi lebih rendah yang menunjukkan bahwa keadaan magnetiknya yang paling stabil adalah Antiferromagnetik. Hasil perhitungan total magnetisasi ZnO yang didoping atom Natrium dan Klor menunjukkan adanya peningkatan magnetisasi dibandingkan ZnO murni. Pengaruh doping atom sodium terhadap kenaikan sifat magnetik ZnO lebih tinggi dibandingkan pengaruh atom Klor.

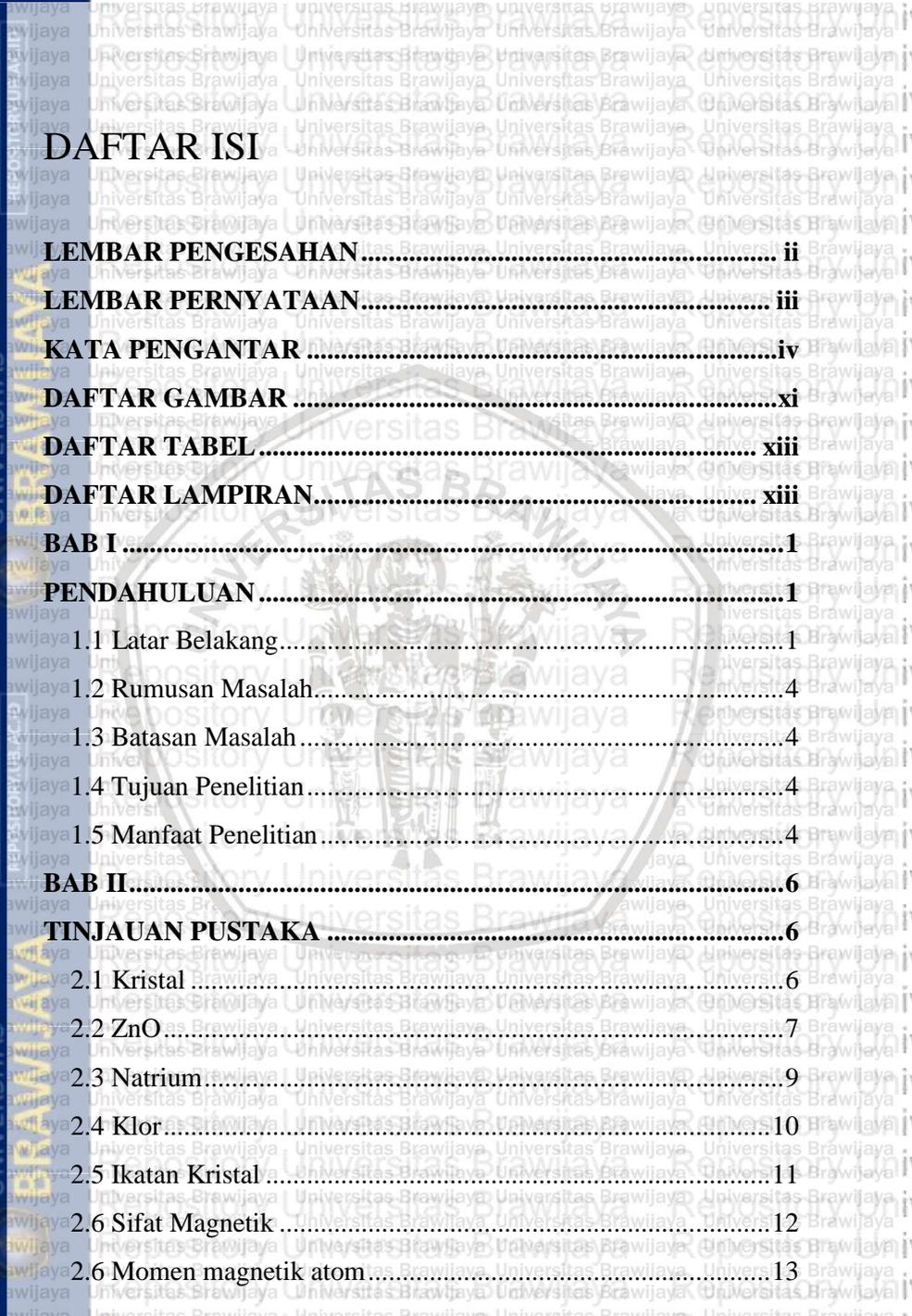
Kata Kunci : ZnO, Total Magnetisasi, Antiferromagnetik



The Effects of Na-Cl Doping on Magnetic Properties of ZnO with Density Functional Theory (DFT) calculations

ABSTRACT

The influence of Sodium and Chlorine atoms on the ZnO magnetic properties has been investigated using the density functional theory calculations. ZnO doped with Sodium and Chlorine at antiferromagnetic conditions has lower energy which means that the most stable magnetic state is Antiferromagnetic. The results of the calculation of total magnetization of ZnO doped with sodium and chlorine atoms showed an increase in magnetization compared to pure ZnO. The effect of sodium doping on increasing magnetic properties of ZnO is higher than the effect of doping chlorine atoms.



DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN..... ii

LEMBAR PERNYATAAN..... iii

KATA PENGANTARiv

DAFTAR GAMBARxi

DAFTAR TABEL xiii

DAFTAR LAMPIRAN..... xiii

BAB I1

PENDAHULUAN1

1.1 Latar Belakang..... 1

1.2 Rumusan Masalah..... 4

1.3 Batasan Masalah..... 4

1.4 Tujuan Penelitian..... 4

1.5 Manfaat Penelitian..... 4

BAB II.....6

TINJAUAN PUSTAKA6

2.1 Kristal..... 6

2.2 ZnO..... 7

2.3 Natrium..... 9

2.4 Klor..... 10

2.5 Ikatan Kristal..... 11

2.6 Sifat Magnetik..... 12

2.6 Momen magnetik atom..... 13



2.7 Density Of State (DOS)	14
2.8 Teori Fungsi Kerapatan	14
2.8.1 Schrodinger	15
2.8.2 Hohenberg-Kohn	16
2.8.3 Kohn-Sham	17
2.9 Relaksasi Atom	18
BAB III	19
METODE PENELITIAN	19
3.1 Waktu dan Tempat Pelaksanaan	19
3.2 Metode Perhitungan	19
3.3 Model Struktur Kristal Sistem ZnO	21
3.4 Diagram Alur Penelitian	24
BAB IV	26
HASIL DAN PEMBAHASAN	26
4.1 Tes Konvergensi	26
4.1.1 Energi <i>Cut-off</i> (e-cut)	26
4.1.2 Jumlah Perhitungan atau iterasi (<i>n-step</i>)	28
4.2 Relaksasi Atom	29
4.3 Sifat Magnetik	31
4.3.1 ZnO Murni	33
4.3.2 ZnO Doping Natrium	36
4.4.3 ZnO Doping Klorin	43
4.4.4 ZnO Doping Na-Cl	50
4.4.5 Magnetisasi	52
BAB V	54

PENUTUP	54
5.1 Kesimpulan	54
5.2 Saran	54
DAFTAR PUSTAKA	55
LAMPIRAN	57



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Vektor a dan b adalah vektor basis dari kisi. Vektor a dan b' adalah bentuk lain vektor basis.....7
Gambar 2.2	Representasi struktur kritis ZnO..... 8
Gambar 2.3.	Supercell atom ZnO dilihat dari sudut pandang 3 dimensi.....8
Gambar 3.1.	Proses iterasi persamaan Kohn-Sham.....20
Gambar 3.2	ZnO Murni..... 22
Gambar 3.3	ZnO doping Na.....22
Gambar 3.4	ZnO doping Cl..... 23
Gambar 3.5	ZnO doping NaCl.....23
Gambar 3.6	Diagram Alir Penelitian.....25
Gambar 4.1	Hasil Tes Konvergensi energi cut-off ZnO murni.....27
Gambar 4.2	Hasil Tes Konvergensi jumlah iterasi pada ZnO murni.....28
Gambar 4.3	Rapat keadaan elektron ZnO murni..... 34
Gambar 4.4	Pita energi (kiri) dan Rapat keadaan elektron ZnO murni (kanan).....35
Gambar 4.5	Rapat keadaan elektron ZnO doping satu Atom Natrium.....36
Gambar 4.6	Pita energi (kiri) dan Rapat keadaan elektron ZnO doping satu atom Natrium (kanan).....37

Gambar 4.7	Rapat keadaan elektron ZnO doping dua Atom Natrium.....	38
Gambar 4.8	Pita energi (kiri) dan Rapat keadaan elektron ZnO doping dua atom Natrium (kanan).....	40
Gambar 4.9	Rapat keadaan elektron ZnO doping tiga Atom Natrium.....	41
Gambar 4.10	Pita energi (kiri) dan Rapat keadaan elektron ZnO doping tiga atom Natrium (kanan).....	42
Gambar 4.11	Rapat keadaan elektron ZnO doping satu Atom Klorin.....	43
Gambar 4.12	Pita energi (kiri) dan Rapat keadaan elektron ZnO doping satu atom Klorin (kanan).....	45
Gambar 4.13	Rapat keadaan elektron ZnO doping dua Atom Klorin.....	46
Gambar 4.14	Pita energi (kiri) dan Rapat keadaan elektron ZnO doping dua atom Klorin (kanan).....	47
Gambar 4.15	Rapat keadaan elektron ZnO doping tiga Atom Klorin.....	48
Gambar 4.16	Pita energi (kiri) dan Rapat keadaan elektron ZnO doping tiga atom Klorin (kanan).....	49
Gambar 4.17	Rapat keadaan elektron ZnO doping Atom Na-Cl.....	50
Gambar 4.18	Pita energi (kiri) dan Rapat keadaan elektron (kanan) ZnO doping Na-Cl.....	51



DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Sifat ZnO	8
Tabel 2.2	Sifat Atom Natrium dan Klor.....	10
Tabel 4.1	Hasil Relaksasi ZnO murni.....	30
Tabel 4.2	Hasil perhitungan Sifat magnetik.....	33
Tabel 4.3	Hasil perhiutngan Magnetisasi.....	52

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1	Input file perhitungan relaksasi pertama.....	57
Lampiran 2	Input file perhitungan relaksasi kedua.....	59
Lampiran 3	Input file perhitungan sistem magnetik dan non-magnetik.....	61
Lampiran 4	Input file perhitungan sistem antiferromagnetik.....	63
Lampiran 5	Hasil relaksasi semua perhitungan.....	65

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Semikonduktor dan bahan magnetik adalah dasar dari sebagian besar perangkat teknologi saat ini. Bahan magnetik digunakan untuk penyimpanan informasi karena kemampuan mereka untuk mempertahankan magnetisasi dalam arah yang tetap tanpa catu daya, sementara semikonduktor digunakan untuk mengembangkan mikroprosesor yang mampu memproses informasi dengan kecepatan tinggi. Materi yang menggabungkan kedua fitur ini menjadi satu harus menghindari transfer informasi secara terus menerus antara semikonduktor (mikroprosesor) dan bahan magnetik (memori), yang mengarah ke perangkat yang lebih cepat dan lebih murah (Garcia, Merino, and Ferna 2007).

Berdasarkan penelitian Ohno, (2010) tentang semikonduktor magnetik difokuskan pada *diluted magnetic semiconductors* (DMS): semikonduktor yang mengandung sejumlah kecil pengotor magnetik. Doping Oksida seperti seng oksida (ZnO) adalah salah satu kandidat terbaik untuk industri DMS karena multifungsi ZnO dalam aplikasi *opticomagnetic*. Secara khusus, DMS berbasis ZnO dengan properti seperti transparansi visual dan piezoelektrik telah menghasilkan minat besar di antara komunitas ilmiah sebagai

kandidat kuat untuk pembuatan transistor spin dan dioda pemancar cahaya terpolarisasi spin (Ogale 2010)

Pada suhu kamar, feromagnetisme yang ditunjukkan dalam semikonduktor ZnO dalam kondisi tertentu telah menimbulkan argumen bahwa cacat mungkin merupakan asal dari feromagnetisme (Hong and Brizé 2006). Pada penelitian Kittilstved and Gamelin, (2005) menunjukkan bahwa nanopartikel Mn: ZnO dan *thin film* hanya menunjukkan kondisi feromagnetisme RT (*room temperature*) ketika ditutup dengan molekul cacat tipe-p, dan sebaliknya untuk film Co:ZnO, cacat tipe-n mendukung kondisi feromagnetisme RT. Hal ini yang menyebabkan banyaknya penelitian dalam identifikasi sifat magnetik dari ZnO dengan berbagai doping tipe-n maupun tipe-p.

Doping tipe-n relatif dibangun dengan baik melalui substitusi elemen-elemen grup III (Al, Ga, In) menghasilkan ZnO tipe-n yang sangat konduktif. Namun, semua upaya untuk mendapatkan doping tipe-p yang dapat diandalkan di ZnO sejauh ini sebagian besar tidak berhasil. Beberapa bahan yang pita valensinya relatif dekat ke tingkat vakum, memiliki konduktivitas tipe-p yang baik. Sebaliknya, bahan dengan pita valensi yang relatif jauh dari posisi energik tingkat vakum, misalnya ZnO memiliki konduktivitas tipe-n yang baik. Secara umum, elemen seperti Al, Ga, dan In akan mendonor ke atom Zn dan Cl dan I ke atom O. Elemen seperti Li, Na, K,

Cu, dan Ag aseptor pada atom Zn dan N, P, Sb, dan As pada atom O (Morkoc and Ozgur 2007).

Pada penelitian Piao *et al.*, (2016) menunjukkan bahwa eksperimen Na doped ZnO pada tipe-p berhasil dilakukan. Hasilnya menunjukkan bahwa sifat magnetik ZnO mengalami peningkatan magnetisasi sebesar 0.5%. Dalam metode DFT (*Density Functional Theory*) doping tipe-p Na dengan ZnO belum dilakukan. Karena itu, penelitian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh sifat magnet terhadap doping Na-ZnO menggunakan DFT. Na juga dipilih dikarenakan Na merupakan material melimpah no. 4 di bumi dan merupakan material logam alkali yang dapat membawa sifat feromagnetik akibat hole yang diciptakan.

Selain itu pada penelitian Wang *et al.*, (2012), ZnO yang didoping dengan elemen nonmagnetik X (X= Li, Mg, dan Al) dikaitkan dengan adanya vakansi atom Zn. Atom X mengurangi formasi energi dari vakansi Zn dan menstabilkannya sampai batas tertentu. Hal ini dengan adanya doping-n X akan berpengaruh terhadap sifat magnetik ZnO. Karena itu, pemilihan doping-n digunakan elemen nonmagnetik lain yang belum dilakukan yaitu Cl. Unsur Cl juga merupakan atom hidrogen melimpah no.2 di Bumi.

1.2 Rumusan Masalah

Dari latar belakang diatas, dapat dirumuskan permasalahan bagaimana pengaruh doping Na-Cl terhadap sifat magnetik dari ZnO dengan menggunakan DFT (*Density Functional Theory*)?

1.3 Batasan Masalah

Sesuai dengan latar belakang dan rumusan masalah yang ingin dipecahkan, maka penelitian ini dibatasi pada:

1. Struktur kristal ZnO yang dihitung *supercell*.
2. Jumlah atom yang digunakan maksimal hanya 32 atom.
3. Struktur magnetik dianalisa dengan DOS, selisih *antiferromagnetic-ferromagnetic* dan total *magnetization*
4. Perhitungan dilakukan dalam keadaan ground state.

1.4 Tujuan Penelitian

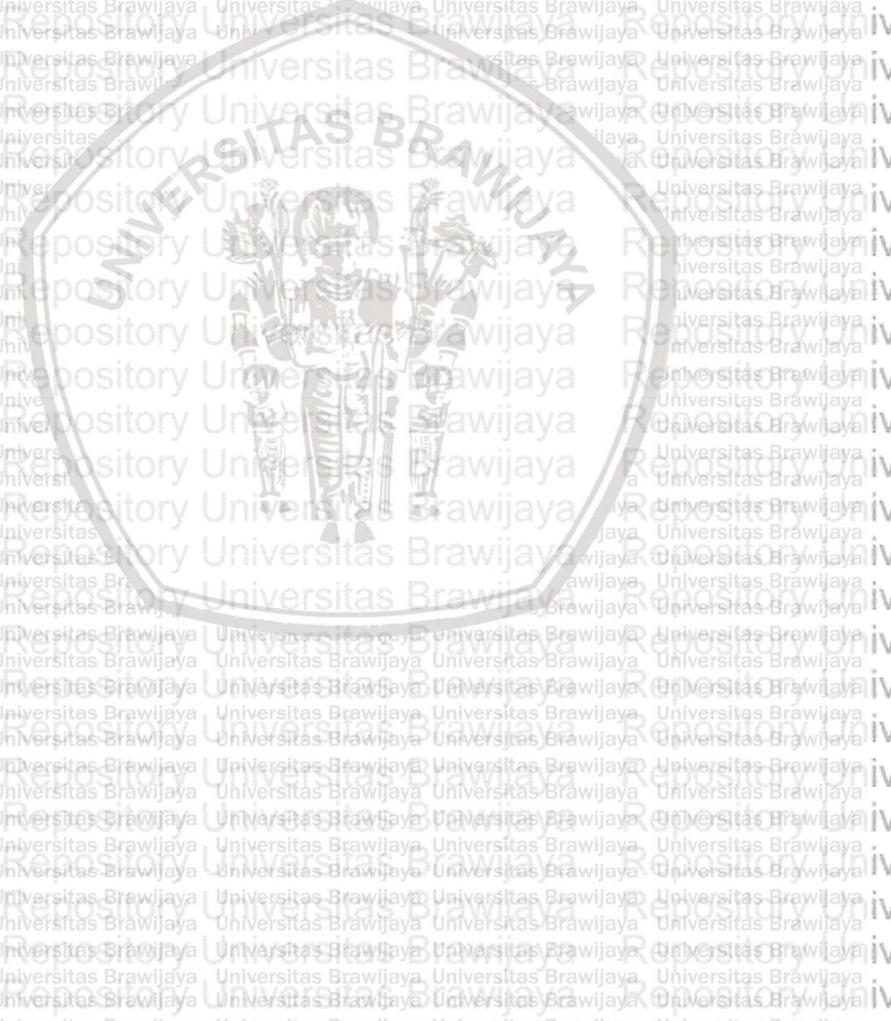
Tujuan dari dilaksanakannya penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh doping atom Na-Cl terhadap sifat magnetic ZnO dengan pendekatan Teori Fungsi Kerapatan.

1.5 Manfaat Penelitian

Prediksi hasil studi teoritik pengaruh doping atom Na-Cl terhadap sifat magnetic ZnO dengan pendekatan Teori



Fungsi Kerapatan diharapkan dapat mendorong para eksperimentalis untuk memverifikasi di laboratorium.



BAB II TINJAUAN PUSTAKA

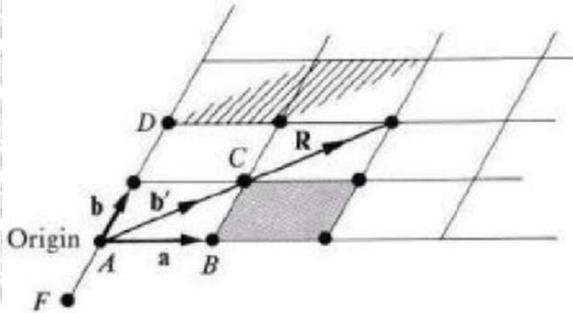
2.1 Kristal

Kristal merupakan atom-atom zat padat yang tersusun secara periodik pada volume tertentu sehingga membentuk pola periodik. Menurut Kittel (2005) kristal ideal tersusun oleh kelompok atom identik yang diulang secara tak hingga. Kelompok tersebut dinamakan basis. Kumpulan titik matematis dimana basis diletakkan dinamakan lattice (kisi). Jika kisi terdiri dari dua susunan atom yang berdekatan terlihat sama dengan pilihan yang sesuai secara integer disebut kisi primitif. Kemudian basis dapat diidentifikasi setelah sumbu kristal telah ditentukan

Vektor posisi kisi poin dapat ditulis :

$$Rn = n_1a + n_2b \quad (2.1)$$

dimana a , b adalah dua vektor dan (n_1, n_2) adalah pasangan nilai interger untuk kisi poin. Dua vektor a , b membentuk vektor basis suatu kisi.

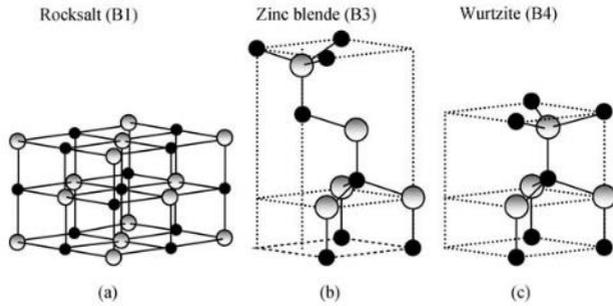


Gambar 2. 1. Vektor a dan b adalah vektor basis dari kisi.

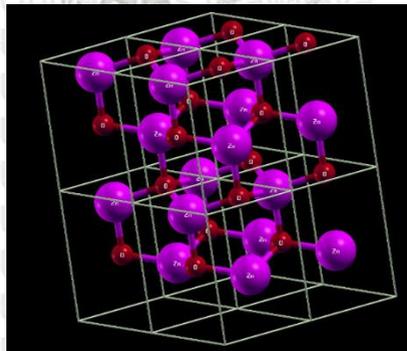
Vektor a dan b' adalah bentuk lain vektor basis (Omar, 1993).

2.2 ZnO

Zn atau seng merupakan logam yang berwarna putih kebiruan, berkilau, dan bersifat diamagnetik. Seng sedikit kurang padat dari pada besi dan berstruktur kristal heksagonal. Seng mudah bereaksi apabila dipanaskan dalam O_2 dan akan menghasilkan oksida (Chang, 2005). ZnO merupakan senyawa anorganik dengan formula ZnO. ZnO merupakan bahan semikonduktor tipe-n dengan lebar pita energi 3,2 eV – 3,3 eV pada suhu kamar. ZnO adalah semikonduktor senyawa II-VI yang ionisasinya berada di batas antara semikonduktor kovalen dan ionik. Struktur kristal yang digunakan bersama oleh ZnO adalah *rocksalt* (B1), *wurtzite* (B4), dan *zinc blende* (B3) secara skematis ditunjukkan pada Gambar 2.2. Fase yang paling stabil secara termodinamik adalah fase struktur wurtzite (Morkoc and Ozgur 2007).



Gambar 2.2. Representasi struktur kritis ZnO a) *cubic rocksalt*, b) *cubic zinc blende*, c) *hexagonal wurzite*. Atom abu abu & hitam direpresentasikan atom Zn & O.



Gambar 2.3. Supercell atom ZnO dilihat dari sudut pandang 3 dimensi

Tabel 2. 1. Sifat ZnO

Sifat	Stannum
Bandgap	3,2 – 3,3 eV
Suseptibilitas magnetic (X)	$-46.10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
Entropi molar standar	$43.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Jari-jari atom	3,2496 Å
Struktur kristal	wurzite
Titik didih	1975°C (2248 K)

2.3 Natrium

Natrium adalah unsur keempat terbanyak yang dapat ditemukan di bumi. Natrium adalah logam alkali, berada pada golongan 1 tabel periodik, karena memiliki satu elektron di kulit terluarnya yang mudah disumbang, menciptakan atom bermuatan positif—kation Na^+ . Natrium pada suhu dan tekanan standar adalah logam lunak keperakan yang jika bereaksi dengan oksigen di udara dan membentuk natrium oksida berwarna putih keabu-abuan kecuali direndam dalam minyak atau gas inert, yang merupakan kondisi penyimpanan umumnya. Logam natrium dapat dengan mudah dipotong menggunakan pisau dan merupakan konduktor listrik dan panas yang baik, karena hanya

memiliki satu elektron pada kelopak valensinya, sehingga menghasilkan ikatan logam dan elektron bebas yang lemah, yang membawa energi. Akibat massa atomnya yang rendah dan jari-jari atomnya yang panjang, natrium adalah unsur logam dengan densitas paling rendah ke-3 di antara seluruh logam (N.N. Greenwood and Earnshaw, 1997).

2.4 Klor

Klor atau klorin adalah unsur kimia dengan nomor atom 7 dan simbol Cl. Senyawa ini adalah halogen kedua paling ringan. Klorin berwujud gas berwarna kuning-hijau pada suhu kamar. Unsur ini merupakan elemen sangat reaktif dan oksidator kuat: klorin mempunyai afinitas elektron tertinggi dan elektronegativitas ketiga tertinggi di belakang oksigen dan fluor. Klorin bersifat intermediet dalam hal reaktivitas diantara fluor dan bromin, dan merupakan salah satu elemen paling reaktif. Klorin merupakan oksidator yang lebih lemah dari fluor namun lebih kuat dari bromin atau yodium. Hal ini dapat dilihat dari potensial elektroda standar pasangan X_2/X^- (F, +2.866 V; Cl, +1.395 V; Br, +1.087 V; I, +0.615 V; pada +0.3 V) (N.N. Greenwood and Earnshaw, 1997).

Tabel 2. 2. Sifat atom Klor dan Natrium

Sifat	Klor	Natrium
Energi Ionisasi	Pertama: 1251,2 kJ/mol	Pertama: 495,8 kJ/mol
Elektronegativitas	3,16 skala Pauling	0,93 skala Pauling
Jari-jari atom	79 pm	186 pm
Jari-jari kovalen	99 pm	166±9 pm
Jari-jari Van Der Waals	175 pm	227 pm

2.5 Ikatan Kristal

Ikatan kristal pada umumnya dibagi menjadi 2 yaitu ikatan yang disebabkan oleh interaksi lokal seperti ikatan kovalen dan hidrogen, serta ikatan yang disebabkan oleh interaksi non-lokal seperti ikatan logam dan ikatan van der Walls.

Ikatan ion yang terdiri dari positif dan negative dihasilkan dari interaksi elektrostatik ion muatan secara berlawanan. Kontribusi utama terhadap energi ikat kristal ion menggunakan energi Madelung (Kittel 2005).

Ikatan logam terbentuk ketika elektron dibagi oleh semua atom dalam zat padat (Kaxiras 2003). Fungsi

gelombang elektron valensi yang tersebar keseluruh padatan, menurunkan energi kinetik elektron dibandingkan dengan elektron pada orbital s. Pada amplitudo yang hamper sama, orbital atomik dalam logam akan bergabung membentuk fungsi gelombang yang tersebar diseluruh padatan.

Ikatan kovalen merupakan ikatan kimia yang berasal dari gaya tarik menarik nucleus yang bermuatan positif terhadap elektron yang bermuatan negatif (Wiendartun, 2008). Ikatan kovalen termasuk ikatan kuat dengan energi kohesi 3-10 eV. Ikatan kovalen dicirikan dengan elektron yang terlokalisasi di daerah antara dua atom yang berdekatan. Oleh sebab itu ikatan kovalen memiliki sifat mengarah.

2.6 Sifat Magnetik

Sifat-sifat magnetik suatu bahan umumnya ditentukan oleh besar kecilnya permeabilitas relatif μ_r dari bahan tersebut. Menurut sifat magnetiknya dibagi menjadi 3 jenis bahan yaitu:ferromagnetik ($\mu_r \gg 1$), paramagnetik ($\mu_r = 1$), dan diamagnetik ($\mu_r < 1$). Harga permeabilitas absolut suatu bahan, dinyatakan di dalam satuan henri per meter (H/m) menentukan besar kecilnya harga kuat medan magnetik H dan magnetisasi M apabila dipengaruhi induksi magnetik B. Fluks magnetik (ϕ_m) dalam sistem satuan standar Internasional skala besar dinyatakan dalam satuan Weber (Wb) dan dalam skala kecil dinyatakan dalam satuan Maxwell (Mx) yaitu banyaknya garis-garis induksi yang



melalui permukaan tegak lurus seluas A . Hukum Gauss untuk medan magnetik adalah

$$\oint_m \mathbf{B} \cdot d\mathbf{A} = 0 \quad (2.2)$$

Dimana B adalah vektor rapat fluks magnetik dengan satuan Wb/m^2 atau Tesla dan dA adalah elemen luas (m^2 atau cm^2) (Efendi et al, 2007)

2.6 Momen magnetik atom

Elektron adalah partikel bermuatan $-1e$, di mana e merupakan satuan muatan elementer. Momentum sudutnya berasal dari dua jenis rotasi: spin dan gerakan orbital. Elektrodinamika klasik menjelaskan bahwa suatu benda bermuatan listrik yang berotasi menciptakan dipol magnetik dengan kutub magnet yang besarnya sama tetapi berlawanan polaritas. Akibatnya, suatu medan magnet eksternal menghasilkan torsi pada momen magnetik elektron bergantung pada orientasinya terhadap medan magnet tersebut.

Jika elektron digambarkan sebagai suatu partikel bermuatan klasik yang berputar pada sumbunya dengan momentum sudut L , momen dipol magnetiknya μ . Maka dapat dirumuskan :

$$\mu = \frac{-e}{2m_e} L \quad (2.3)$$

Dimana m_e adalah massa diam elektron dan L momentum sudut (Hestenes and Weingartshofer, 2012).

Momen magnetik dinyatakan dalam konstanta Planck tereduksi \hbar serta magneton Bohr μ_B

$$\mu = -g\mu_B \frac{L}{\hbar} \quad (2,4)$$

2.7 Density Of State (DOS)

Density of States (DOS) menggambarkan jumlah keadaan pada tiap interval energi suatu sistem. Keadaan sistem ini, sangat dipengaruhi oleh distribusi kepadatan sistem yang tentu saja sangat bergantung pada rata-rata ruang dan waktu. Pada suatu keadaan jika tidak ada system yang berkeja maka DOS sama dengan nol, sedangkan untuk DOS yang tinggi, memiliki berbagai sistem yang bekerja pada keadaan tersebut (Ahmad and Mukherjee, 2014).

2.8 Teori Fungsi Kerapatan

Density Functional Theory (DFT) merupakan salah satu teori yang sangat populer dan sukses dalam pendekatan Mekanika Kuantum. Landasan teoritis dari DFT untuk banyak partikel merupakan persamaan Schroodinger, yang mana dalam perkembangannya teori ini dapat dikembangkan atau bahkan disempurnakan oleh teori-teori selanjutnya. Dari rumusan DFT dapat digunakan sebagai media (tool) untuk mengamati keadaan dasar dari banyak partikel (Capelle, 2006).

DFT merupakan salah satu perhitungan yang banyak digunakan untuk menghitung struktur, interaksi, permukaan

baik dalam kristal, molekul ataupun dalam atom. Teori ini mengalami perubahan dari masa ke masa.

2.8.1 Schrodinger

Dalam perhitungan struktur elektronik banyak tubuh (*many body problem*), inti dari molekul (pendekatan Born-Oppenheimer), menghasilkan potensial eksternal statis V di mana elektron bergerak. Keadaan elektronik stasioner kemudian dijelaskan oleh fungsi gelombang $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ yang memenuhi persamaan Schrödinger.

$$\hat{H}\psi = [\hat{T} + \hat{V} + \hat{O}]\psi = \left[\sum_i^N \left(-\frac{\hbar}{2m_i} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^N V(\vec{r}_i) + \sum_{i < j}^N U(\vec{r}_i + \vec{r}_j) \right] \psi = E\psi \quad (2.5)$$

di mana, untuk sistem N-elektron, \hat{H} adalah Hamiltonian, \hat{T} adalah energi kinetik, E adalah energi total, \hat{U} adalah energi interaksi elektron-elektron, dan \hat{V} adalah energi potensial dari medan eksternal karena nukleus yang bermuatan positif. Operator \hat{T} dan \hat{U} disebut operator universal karena mereka sama untuk setiap sistem N-elektron, sedangkan \hat{V} bergantung pada sistem. Persamaan banyak-partikel yang rumit ini tidak dapat dipisahkan

menjadi persamaan partikel-tunggal yang lebih sederhana karena adanya interaksi \hat{U} (Rasolt 1987).

2.8.2 Hohenberg-Kohn

Pada teori ini, ditemukan dua cara yang dianggap lebih mudah dalam penghitungan DFT, yaitu dengan cara untuk memetakan antara potensi eksternal dan kepadatan elektron secara terpisah, lalu ditemukan juga bahwa kerapatan dalam keadaan dasar dapat ditemukan dengan prinsip yang bervariasi.

Untuk cara yang pertama, dimana dengan memetakan antara kepadatan elektron dan potensi eksternal secara terpisah mampu didapatkan energi yang berperan sebagai fungsi kerapatan

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T[\rho] + T_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \\ &= \int \rho(r)v(r)dr + F_{HK}[\rho] \end{aligned} \quad (2.6)$$

Dimana

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.7)$$

Perlu diketahui bahwa F_{HK} adalah fungsi yang bergantung pada fungsi ρ dan tak tergantung pada beda potensial.

Sedangkan untuk cara kedua, dimana kerapatan dalam keadaan dasar mampu ditemukan dengan menggunakan fungsi variasi, yang mana mampu digambarkan dengan fungsi

$$E_0[\rho_0] \leq E_v[\rho] \quad (2.8)$$

Dari persamaan diatas, jika ada fungsi gelombang lain yang bekerja, maka fungsi diatas akan berubah menjadi

$$E_0[\rho_0] \geq E_v[\rho] \quad (2.9)$$

Jadi dapat disimpulkan bahwa dalam keadaan dasar, elektron akan mencapai energi minimum (Dahne et al, 2009).

2.8.3 Kohn-Sham

Teori Kohn-Sham ini bermula dari kegagalan Thomas-Fermi menjelaskan bagaimana energi kinetik dari suatu elektron, maka dari itu, Kohn-Sham memilik gagasan untuk memperbaiki teori tersebut, yaitu dengan memperkenalkan kembali sistem energi kinetik dari satu orbital elektron, dimana persamaan tersebut

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r)\right) \phi_i = \epsilon \phi_i \quad (2.10)$$

Dimana ϕ adalah orbital Kohn-Sham, yang memiliki hubungan dengan kerapatan elektron

$$\rho(r) = \sum_i^N |\phi_i|^2 \quad (2.11)$$

Dalam persamaan (2.11), sisi kiri merupakan suku yang mewakili elektron yang tidak berinteraksi, potensial Hartree, potensial korelasi pertukaran, serta energi potensial eksternal.

Total energi yang didapat dari kedua persamaan diatas adalah

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(r)\rho(r)dr \quad (2.12)$$

Persamaan diatas telah mencakup tentang persamaan Hartree-Fock dalam persamaan satu partikel, persamaan potensial dari korelasi pertukaran, dan persamaan densitas (2.12) (Dahne et al, 2009).

2.9 Relaksasi Atom

Relaksasi atom adalah suatu keadaan dimana atom-atom penyusun suatu unsur berada dalam keadaan paling stabil atau paling nyaman sesuai dengan keadaan yang diinginkan oleh atom tersebut. Relaksasi bisa saja mengubah struktur dari unsur tersebut menjadi *buckled*, menyempit, merenggang dan lain sebagainya karena itu relaksasi dari suatu atom berbeda-beda tergantung dari keadaan masing-masing atom (Baimova et al. 2015).

Perbedaan energi setiap atomnya akan mengalami perbedaan satu sama lain sehingga saat relaksasi berlangsung akan mengubah jarak antar atom sehingga posisi suatu atom dalam suatu molekul akan mengalami *reposition* (penempatan ulang) sehingga akan merubah struktur dari molekul tersebut (Babaji and Abdu 2011)

BAB III METODE PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat Pelaksanaan

Penelitian ini dilaksanakan pada Maret 2019 sampai Mei 2019 di laboratorium komputasi dan pemodelan Jurusan Fisika Fakultas MIPA Universitas Brawijaya.

3.2 Metode Perhitungan

Pada penelitian ini metode yang digunakan adalah Teori Fungsi Kerapatan (DFT) yang diimplementasikan dalam software ABINIT. DFT merupakan metode pemodelan berbasis kuantum yang menyederhanakan interaksi banyak elektron (diklasifikasikan *many body problem*) menjadi interaksi satu elektron dengan potensial yang disebabkan oleh elektron-elektron lainnya (*one body problem*). Sehingga persamaan Schrodinger banyak partikel diganti dengan persamaan Kohn-Sham.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$$

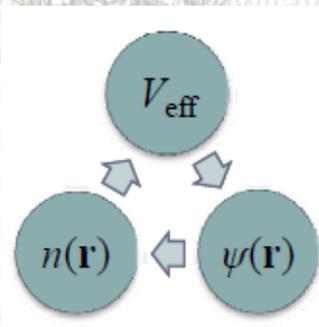
$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$

$$V_{\text{H}}(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \quad (3.1)$$

Penyelesaian persamaan Kohn-Sham harus melalui proses iterasi , karena :

- Untuk menyelesaikan persamaan Kohn-sham, perlu mendefinisikan potensial efektif.
- Untuk menentukan potensial efektif, kita perlu mengetahui kerapatan elektron
- Untuk mengetahui kerapatan elektron, kita butuh mengetahui fungsi gelombang satu elektron
- Untuk mengetahui fungsi gelombang satu elektron, kita harus menyelesaikan persamaan Kohn-sham

Jika digambarkan menjadi seperti:



Gambar 3.1. Proses iterasi persamaan Kohn-Sham

Proses iterasi berhenti pada suatu langkah ketika harga yang didapat pada langkah tersebut sama atau hampir sama dengan harga langkah sebelumnya, dengan kata lain ketika harganya tidak berubah lagi maka disebut proses iterasi itu sudah konvergen. Konvergensi dari parameter-parameter energi

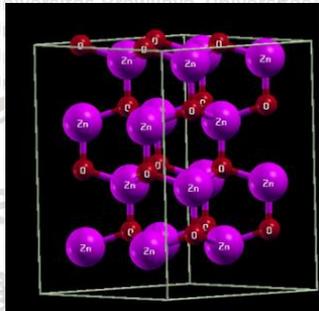
cut-off, *k-point* dan banyaknya iterasi menjadi penting untuk mendapatkan hasil yang realible dan juga untuk efisiensi waktu.

3.3 Model Struktur Kristal Sistem ZnO

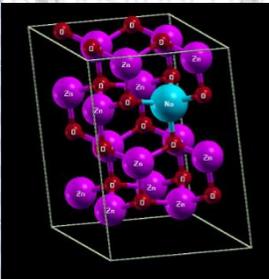
Doping merupakan pemberian atom pengotor pada suatu struktur Kristal ZnO. ZnO dengan struktur *wurtzite* pada keadaan naturalnya merupakan semikonduktor tipe-n karena adanya cacat intrinsik seperti vakansi atom O dan *Interstitials* atom Zn. Pencapaian upaya doping tipe-n lebih mudah dibandingkan doping tipe-p karena dopan tipe-p terkompensasi karena cacat yang memiliki energi rendah yang cenderung akan kembali menjadi tipe-n (Morkoc & Ozgur, 2007). Tetapi kontroversi tentang atom ZnO masih terus berlanjut dengan adanya penelitian Piao *et al.*, (2016) yang berhasil mendoping atom Na sebagai doping tipe-p dengan ZnO *Nanorod* dan mengalami peningkatan sifat magnetik ZnO. Hal inilah yang mendasari banyak penelitian terkait dari sifat ZnO tersebut.

Pada penelitian ini atom doping yang digunakan adalah natrium dan klorin. Adapun teknik doping yang digunakan pada doping ini adalah substitusi yaitu dengan mensubstitusi atom Zn dengan atom natrium sebagai doping tipe-p dan atom O dengan atom klorin sebagai doping tipe-n. Adapun batasan masalah pada penelitian ini yaitu ZnO murni,

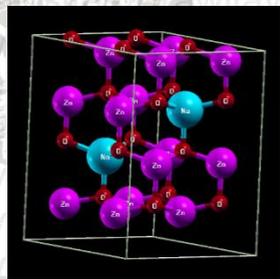
ZnO doping Natrium dengan konsentrasi 3%, 6% dan 9%, ZnO doping Klorin dengan konsentrasi 3%, 6% dan 9% dan ZnO doping NaCl. Hasil output setiap perhitungan diubah menjadi bentuk gambar menggunakan program CUT3D kemudian divisualisasi dengan aplikasi XCRYSDEN.



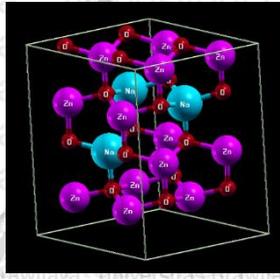
Gambar 3.2 ZnO Murni



a.

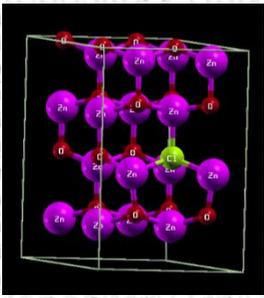


b.

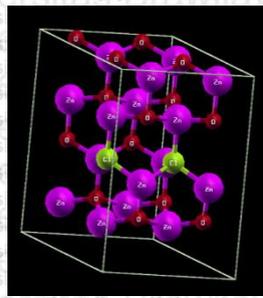


c.

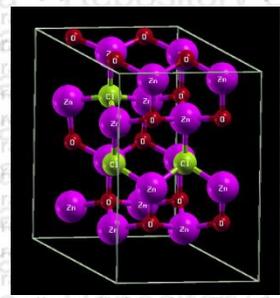
Gambar 3.3 a) ZnO doping 3% Na b) ZnO doping 6% Na c) ZnO doping 9% Na



a.

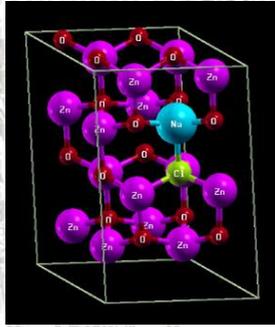


b.



c.

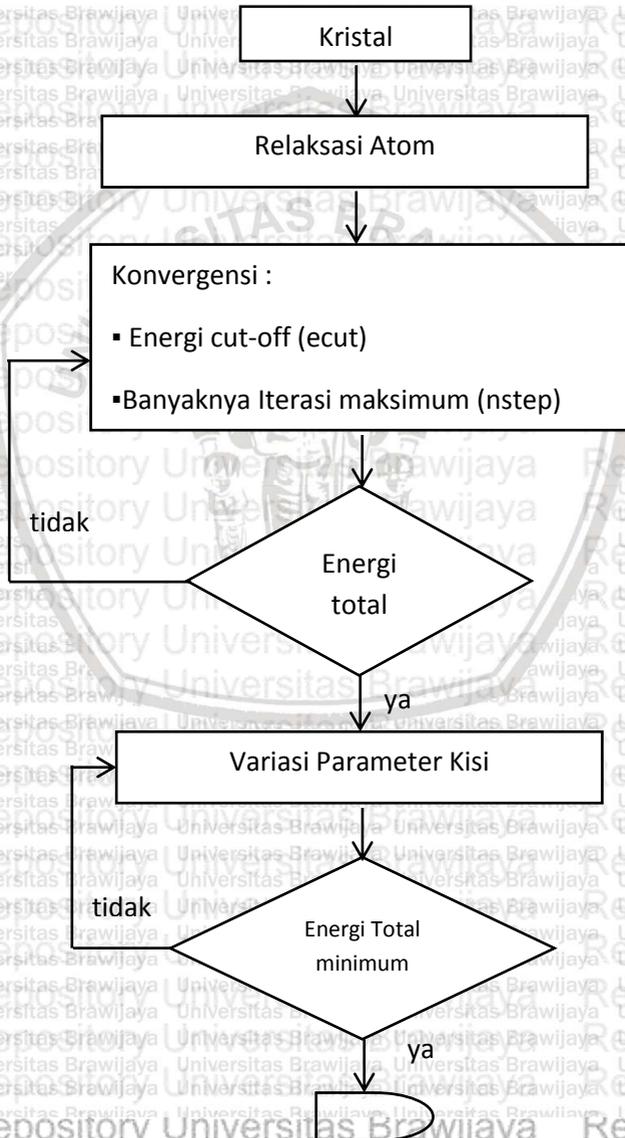
Gambar 3.4 a) ZnO doping 3% Cl b) ZnO doping 6% Cl c) ZnO doping 9% Cl

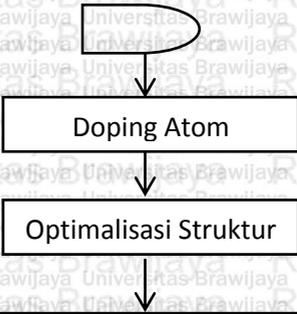
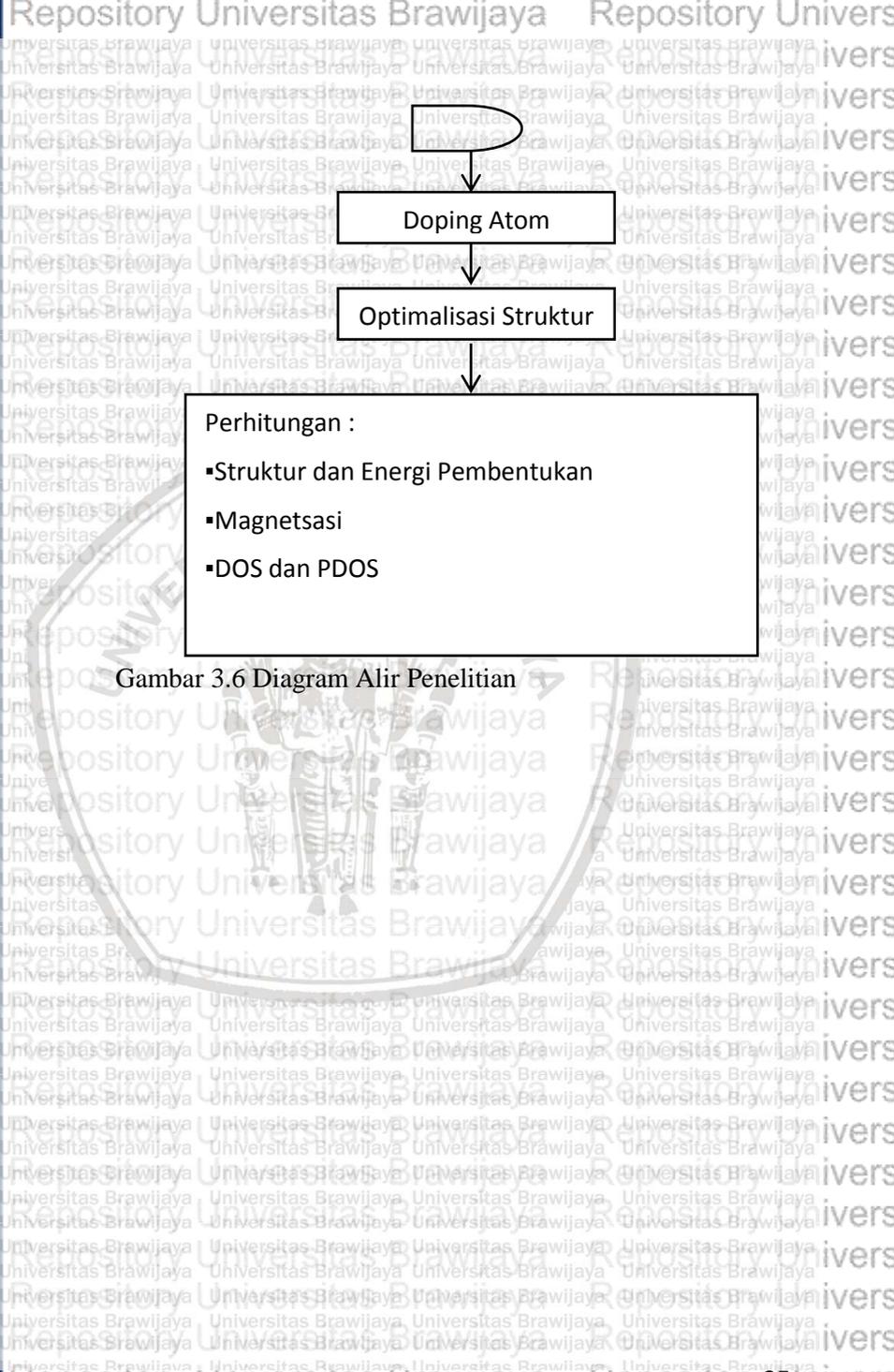
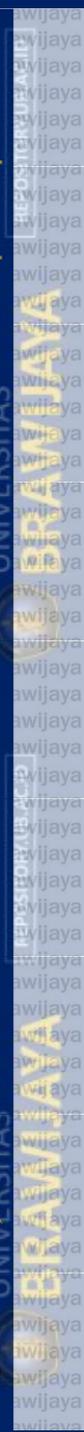


Gambar 3.5 ZnO doping NaCl

3.4 Diagram Alur Penelitian

Adapun diagram alur penelitian ini ialah sebagai berikut :





- Perhitungan :
- Struktur dan Energi Pembentukan
 - Magnetsasi
 - DOS dan PDOS

Gambar 3.6 Diagram Alir Penelitian

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Tes Konvergensi

Tes Konvergensi adalah metode awal dari penelitian yang bertujuan untuk menentukan situasi dari suatu Kristal yang stabil. Situasi yang stabil dikenali dengan energi yang sangat minimal. Selain itu tes konvergensi ini dilaksanakan supaya hasil yang didapat konvergen, serta efektif untuk penghitungan setelahnya. Dalam penghitungan ada pengulangan dimana hasil yang didapatkan telah optimal serta tidak ada perkembangan atau perkembangannya benar-benar kecil mendekati nilai 0. Jumlah pengulangan yang tidak ada perkembangan itu bisa dikatakan dengan konvergen.

Tahap tahap pada tes konvergensi yaitu :

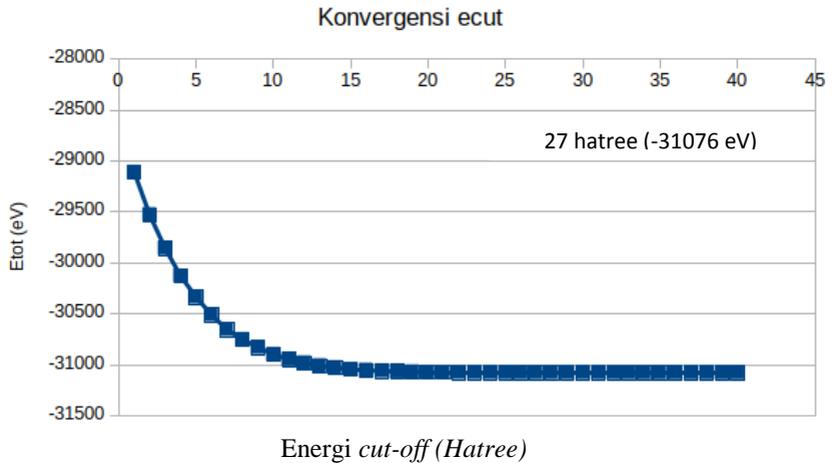
4.1.1 Energi *Cut-off* (*e-cut*)

Energi kinetik maksimal yang dipakai untuk menentukan panjang gelombang bidang pada suatu sistem, adalah bersifat tidak terbatas, karena itu perhitungan konvergensi *e-cut* untuk mencari energi kinetik minimal yang konvergen sehingga dapat digunakan untuk penghitungan sistem selanjutnya.

Energi *cut-off* didapat dari pemotongan energi kinetik pada selisih penghitungan yang kecil, hingga selisih tersebut bisa diabaikan. Nilai dari *cut-off*



mempengaruhi hasil yang didapat serta lamanya penghitungan, makin besar nilai cut-off yang dipakai, maka hasilnya akan semakin akurat tetapi lama penghitungan dapat sangat lama. Nilai energi cut-off yang digunakan dalam riset ini adalah nilai yang telah mencapai batas konvergen (linier)



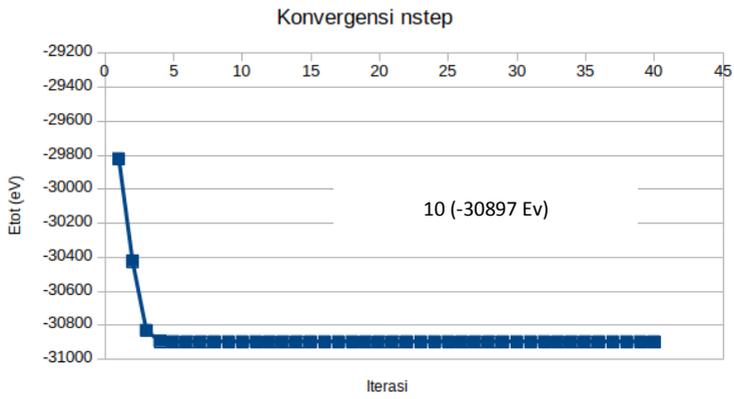
Gambar 4.1 Hasil Tes Konvergensi energi cut-off ZnO murni

Berdasarkan hasil tes konvergensi energi cut-off diatas didapatkan nilai cut-off ZnO murni 2 x 2 x 2 yang digunakan dalam penelitian yaitu sebesar 31076.0258 eV atau 27 Hartree, pada energi tersebut, grafik sudah konvergen (linier) karena dengan nilai selanjutnya selisihnya sebesar 10^{-2} eV, Sehingga pada

perhitungan selanjutnya digunakan nilai cut-off sebesar 27 Hartree.

4.1.2 Jumlah Perhitungan atau iterasi (*n-step*)

Iterasi (*n-step*) adalah banyaknya penghitungan yang berjalan agar mendapatkan nilai output yang akurat serta efektif. Seperti menentukan nilai *cut-off*, nilai *n-step* juga ditentukan dari kekonvergenan dari suatu hasil grafik. Semakin banyak iterasi yang digunakan, maka hasilnya semakin lebih akurat, tetapi dalam melakukan penghitungan, akan memerlukan waktu yang sangat lama. Iterasi yang dipakai dalam penelitian ini yakni nilai dengan energi keseluruhan yang telah konvergen (linier).



Gambar 4.2 Hasil Tes Konvergensi jumlah iterasi pada ZnO murni

Berdasarkan gambar 4.2, iterasi yang telah konvergen terletak pada n -step 10 yaitu dengan energi total sebesar 30897.05 eV. Kenaikan energi total selanjutnya pada iterasi berikutnya nilainya tidak berubah atau tetap sehingga pada nstep 10 nilai sudah konvergen, sehingga jumlah iterasi yang digunakan pada penelitian ini yaitu 10 kali.

4.2 Relaksasi Atom

Relaksasi atom adalah proses untuk mendapatkan suatu keadaan dimana atom-atom penyusun suatu unsur berada dalam keadaan paling stabil atau paling nyaman sesuai dengan keadaan yang diinginkan oleh atom tersebut. Dalam hal ini setiap perhitungan struktur baru akan dilakukan relaksasi atom. Dalam proses relaksasi atom akan dilakukan dua kali perhitungan yaitu pada perhitungan pertama menggunakan koordinat awal dari literatur maupun dari perhitungan penelitian yang lain, kemudian hasil dari relaksasi pertama akan mendapatkan nilai koordinat atom yang baru. Kemudian nilai koordinat baru tersebut dimasukkan pada input relaksasi atom sehingga pada relaksasi atom kedua akan mendapatkan nilai relaksasi paling nyaman dengan mengubah nilai koordinat atom, konstanta kisi (*acell*), serta nilai vektor primitif kristal (*rprim*). Pada hasil relaksasi kedua tersebutlah suatu unsur atau atom berada pada keadaan paling stabilnya.

Tabel 4.1 Hasil Relaksasi ZnO murni

Keterangan	Relaksasi Pertama			Relaksasi Kedua (Supersel)		Relaksasi Kedua (Satu Sel)
	Konstanta Kisi	6.4982 Å			6.4988 Å	
	6.4982 Å			6.4988 Å		3.2494 Å
	10.3993 Å			9.4802 Å		4.7404 Å
Vektor Primitif Kristal	1	0	0	0.995	0.090	1.9e-7
	-0.5	0.866	0	-0.41	0.907	1.9e-7
	6.12e-17	1e-16	1	2.08e-7	3.61e-7	1

Pada Tabel 4.1 diatas terdapat hasil nilai dari relaksasi pertama dan relaksasi kedua ZnO murni. Sebelum relaksasi tidak dicantumkan pada tabel karena pada relaksasi pertama yang berubah hanya koordinat atom saja sedangkan konstanta kisi (pada program ABINIT digunakan parameter *acell*) dan vector primitif kristal (pada program ABINIT digunakan parameter *rprim*) tidak mengalami perubahan. Pada nilai *acell* pada saat relaksasi kedua mengalami peningkatan serta penyusutan. Hal ini terjadi karena setiap atom bergerak menyesuaikan keadaan mereka sendiri pada kondisi paling

stabil atau nyaman. Begitu juga dengan *rprim* mengalami penyesuaian pada relaksasi kedua. Nilai relaksasi kedua inilah yang akan digunakan sebagai inputan pada perhitungan selanjutnya, salah satunya sebagai input mencari sifat magnetik.

Pada Tabel 4.1 menunjukkan nilai konstanta kisi hasil relaksasi kedua untuk supersel sebesar 6.4988 \AA . Nilai ini merupakan dua kali dari nilai konstanta kisi satu sel karena pada struktur yang digunakan menggunakan struktur supersel $2 \times 2 \times 2$ sehingga nilai konstanta kisi satu sel adalah setengah dari nilai konstanta kisi supersel. Nilai konstanta kisi satu sel ZnO murni pada perhitungan ini adalah 3.2494 \AA dan sudah sesuai dengan beberapa eksperimen yaitu dengan nilai 3.2496 \AA oleh eksperimen yang dilakukan Karzel et al. (1996), 3.2498 \AA oleh eksperimen yang dilakukan desgreniers (1998) dan 3.2497 \AA oleh eksperimen yang dilakukan oleh Reeber (1970). Sementara untuk perhitungan komputasional menggunakan metode *ab initio* periode LCAO oleh penelitian Catti, Noel dan Dovesi (2003) menghasilkan konstanta kisi sebesar 3.286 \AA .

4.3 Sifat Magnetik

Kemampuan suatu material untuk menarik benda disekitarnya disebut dengan sifat magnetik. Hal ini disebabkan oleh spin elektron yang bergerak, sehingga memunculkan arus serta arus tersebut mengakibatkan

kemagnetan. Pada penelitian ini, sifat magnetik dapat dianalisa dengan DOS (*Density of State*) atau kerapatan keadaan yang terpolarisasi serta energi terendah setiap perhitungan. Pada kerapatan keadaan terdapat grafik untuk spin up dan spin down. Jika kedua grafik tersebut terbentuk simetris maka struktur dimensi yang kita teliti bersifat non-magnetik sedangkan jika terbentuk asimetris maka struktur dimensinya bersifat magnetik.

Pada penelitian ini dilakukan dua kali perhitungan yaitu perhitungan Ferromagnetik dan Anti-ferromagnetik. Pada perhitungan ferromagnetik terdapat dua energi yaitu energi nonmagnetik dan energi magnetik. Jika nilai energi nonmagnetik lebih kecil dari energi magnetik maka dilakukan perhitungan kedua yaitu perhitungan antiferromagnetik untuk memastikan bahwa sifat nonmagnetik tersebut dikarenakan adanya interaksi spin up dan spin down yang saling meniadakan atau karena adanya anti-ferromagnetik. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa ZnO murni bersifat nonmagnetik karena pada perhitungan pertama hasil kedua perhitungan nonmagnetik dan magnetik memiliki nilai yang sama seperti yang ditunjukkan pada tabel 4.2. Kemudian untuk ZnO yang didoping oleh atom lain memiliki sifat Anti-ferromagnetik karena nilai energi AFM memiliki nilai paling rendah. Nilai energi paling rendah pada suatu sistem menunjukkan sistem tersebut paling stabil.

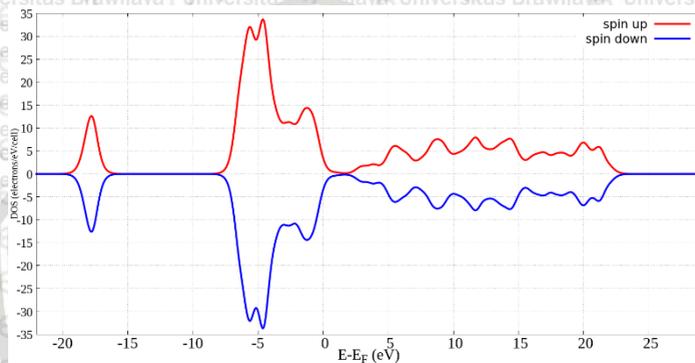
Tabel 4.2 Hasil perhitungan Sifat magnetik

Atom	Energi Non-magnetik (eV)	Energi Magnetik (eV)	Energi AFM (eV)	Magnetisasi (μ_B)
Murni	-30894.2942	-30894.2942	-30894.2942	0
ZnO 1 Na	-29418.2472	-29418.2445	-29418.2894	0.011360
ZnO 2 Na	-27935.2586	-27935.2422	-27935.4651	0.100931
ZnO 3 Na	-26446.4456	-26446.4195	-26450.6578	0.115452
ZnO Cl	-30868.1794	-30868.1767	-30868.1857	0.001411
ZnO 2 Cl	-30846.535	-30846.532	-30846.551	0.006397
ZnO 3 Cl	-30817.639	-30817.623	-30817.664	0.00680
ZnO NaCl	-29393.0549	-29393.0522	-29393.0794	0.006080

4.3.1 ZnO Murni

Ada beberapa parameter untuk menentukan material bersifat nonmagnetik atau magnetik. Pertama yaitu dilihat dari kesimetrian suatu grafik DOS, material dikatakan non-magnetik jika grafik DOS terbentuk simetris antara spin up dan spin down. Begitu juga sebaliknya, material dikatakan magnetik jika grafik DOS terbentuk asimetris antara spin up

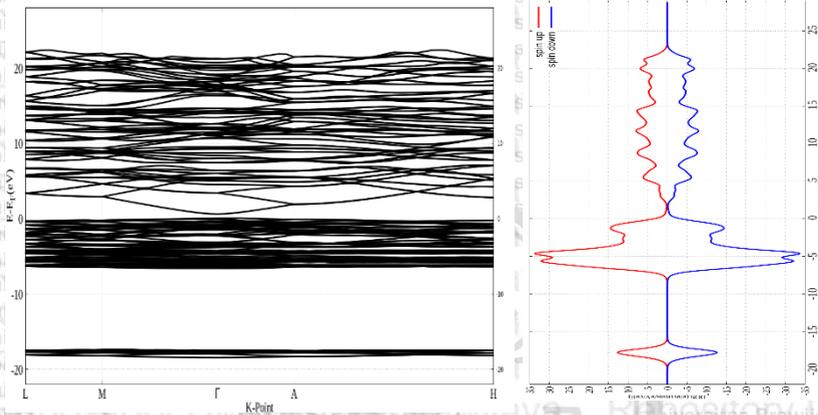
dan spin down. Terlihat dari gambar 4.3 bahwa grafik spin up dan spin down ZnO murni terbentuk simetris. Hal ini mengakibatkan spin saling meniadakan sehingga bersifat non-magnetik. Hal ini dapat ditarik kesimpulan bahwa elektron yang berorientasi berpasangan sehingga efek spinnya akan saling meniadakan dan menetralkan.



Gambar 4.3 Rapat keadaan elektron ZnO murni

Parameter lain untuk memastikan bahwa material bersifat nonmagnetik adalah nilai magnetisasi. Pada tabel 4.2 menunjukkan bahwa nilai magnetisasi ZnO murni bernilai nol yang artinya tidak ada magnetisasi di kondisi tersebut. Hal ini diperjelas dengan parameter lain yaitu nilai dari total spin up dan spin down yang sama sehingga magnetisasinya bernilai nol. Pada struktur ZnO murni nilai total spin up 144.00 dan nilai total spin down 144.00. Parameter total nilai masing-masing spin ini juga yang akan memperkuat suatu material

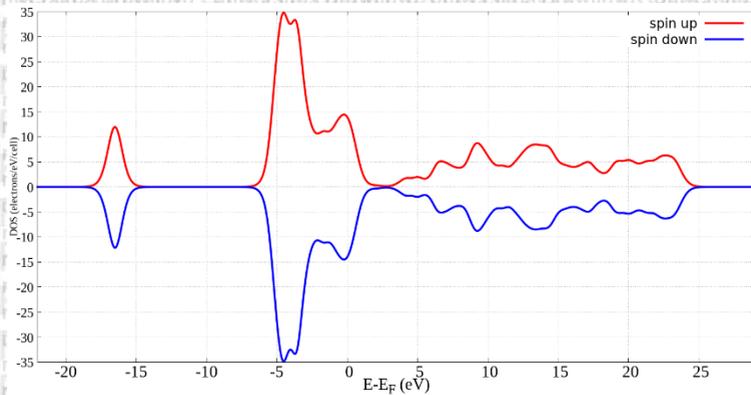
dikatakan non-magnetik atau anti-ferromagnetik. Jika kedua spin tersebut memiliki nilai yang berbeda walaupun kecil maka dapat dikatakan bahwa material tersebut bersifat anti-ferromagnetik.



Gambar 4.4 Pita energi (kiri) dan Rapat keadaan elektron ZnO murni (kanan)

Dalam penelitian ini hasil perhitungan rapat keadaan elektron juga terlihat sama dibandingkan dengan pola struktur pita pada sistem ZnO murni. Pada Gambar 4.4 yang ditampilkan merupakan pita energi spin-up dan spin-down karena memiliki keadaan yang sama. Pada grafik DOS menunjukkan bahwa terdapat penurunan kerapatan elektron pada rentang 0.046 eV – 0.610 eV, pada struktur pita juga menunjukkan bahwa pada rentang tersebut terdapat penurunan pita energi.

4.3.2 ZnO Doping Natrium

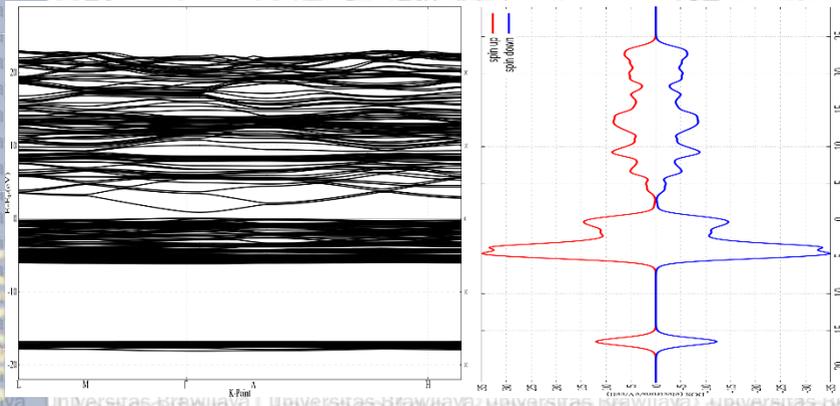


Gambar 4.5 Rapat keadaan elektron ZnO doping 1 Atom Natrium

Grafik DOS ZnO didoping satu atom Natrium menunjukkan bahwa grafik kerapatan antara spin-up dan spin-down simetri. Hal ini menunjukkan bahwa struktur memiliki sifat non-magnetik. Hal ini juga ditunjukkan dengan hasil perhitungan sifat magnetik pertama bahwa nilai energi dari non-magnetik memiliki energi lebih rendah daripada energi magnetik seperti ditunjukkan pada Tabel 4.2. Untuk membuktikan lebih lanjut terkait hal tersebut perlu dilakukan perhitungan kedua yaitu perhitungan AFM. Hasil yang ditunjukkan perhitungan AFM menunjukkan bahwa energi AFM ZnO didoping satu Atom Natrium memiliki nilai -29418.2894 eV lebih rendah daripada energi non-magnetik yaitu -29418.2472 eV. Hasil perhitungan inilah yang menunjukkan bahwa ZnO didoping satu atom Natrium lebih

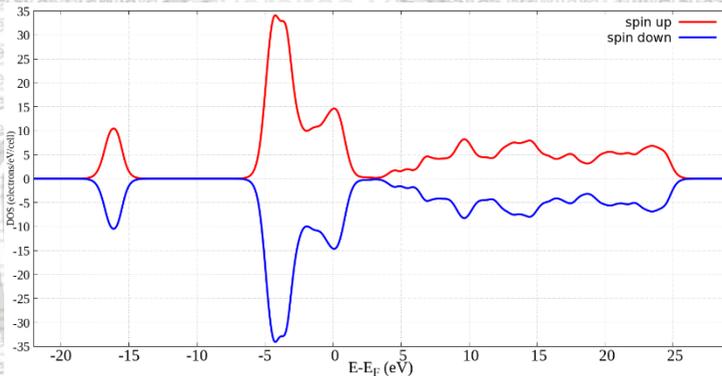
stabil pada keadaan AFM daripada non-magnetik. Pada hasil total nilai spin up dan spin down struktur tersebut memiliki nilai yang berbeda yaitu total nilai spin up sebesar 132.996 dan total nilai spin down sebesar 133.003.

Selain itu struktur ini memiliki peningkatan magnetisasi menjadi $0.011360 \mu_B$. Hal ini terjadi karena adanya substitusi atom Na dengan Zn yang mengubah formasi energi dari keadaan strukturnya. Atom Na dengan konfigurasi elektron $[Ne] 3s^1$ memiliki satu elektron yang tidak berpasangan pada orbitas s, hal inilah yang mengakibatkan adanya perubahan sifat magnetik struktur ZnO dan mengalami peningkatan magnetisasi pada struktur ZnO didoping satu atom Natrium.



Gambar 4.6 Pita energi (kiri) dan Rapat keadaan elektron ZnO doping 1 atom Natrium (kanan)

Gambar 4.6 menunjukkan bahwa pita energi terlihat sama dengan kerapatan keadaan elektron atau DOS (*Density of State*) ZnO doping satu atom Natrium. Pada grafik DOS terlihat penurunan kerapatan elektron pada rentang 0.023 eV – 0.837, lebih lebar dibanding ZnO murni karena mengalami kenaikan bandgap pada pita energinya. Pada rentang tersebut terlihat adanya penurunan pita energi.

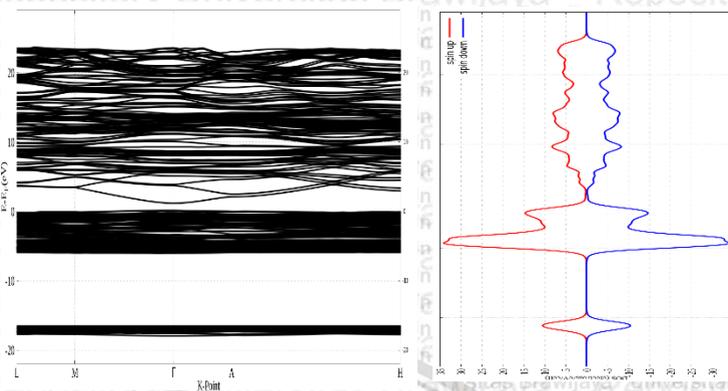


Gambar 4.7 Rapat keadaan elektron ZnO doping 2 Atom Natrium

Grafik DOS ZnO didoping dua atom Natrium juga menunjukkan bahwa grafik kerapatan antara spin-up dan spin-down simetri. Ini menunjukkan bahwa struktur memiliki sifat non-magnetik. Hasil perhitungan sifat magnetik pertama pada keadaan non-magnetik memiliki energi lebih rendah daripada energi magnetik seperti ditunjukkan pada Tabel 4.2. Untuk membuktikan lebih lanjut terkait hal tersebut perlu dilakukan perhitungan selanjutnya yaitu perhitungan AFM. Hasil yang ditunjukkan perhitungan AFM menunjukkan bahwa energi

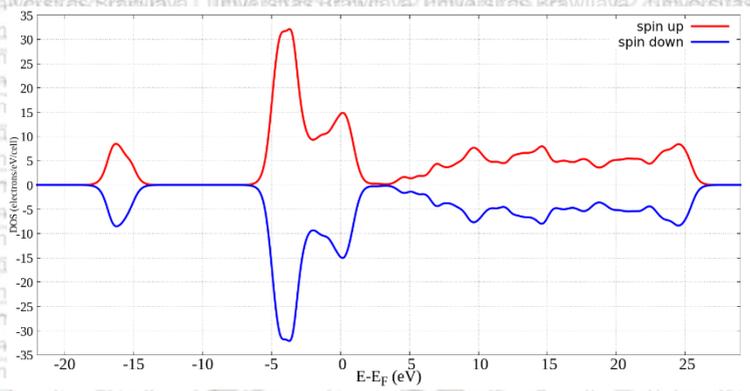
AFM ZnO didoping dua Atom Natrium memiliki nilai -27935.4651 eV lebih rendah daripada energi non-magnetik yaitu -27935.2586 eV. Hasil perhitungan inilah yang menunjukkan bahwa ZnO didoping dua atom Natrium lebih stabil pada keadaan AFM daripada non-magnetik. Pada hasil total nilai spin-up dan spin-down struktur tersebut memiliki nilai yang berbeda yaitu total nilai spin-up sebesar 132.996 dan total nilai spin-down sebesar 133.003.

Selain itu struktur ini memiliki peningkatan magnetisasi menjadi $0.1 \mu_B$. Hal ini terjadi karena adanya substitusi atom Na dengan Zn yang mengubah formasi energi dari keadaan strukturnya. Atom Na dengan konfigurasi elektron $[\text{Ne}] 3s^1$ memiliki satu elektron yang tidak berpasangan pada orbitas s, hal inilah yang mengakibatkan adanya peningkatan magnetisasi ZnO dengan dua atom Na dibanding ZnO murni. Nilai magnetisasi tersebut lebih besar jika dibandingkan magnetisasi doping satu atom Natrium karena dengan adanya dua atom Na maka elektron yang tidak berpasangan menjadi lebih banyak pada kondisi tersebut sehingga meningkatkan nilai magnetisasi ZnO.



Gambar 4.8 Pita energi (kiri) dan Rapat keadaan elektron ZnO doping 2 atom Natrium (kanan)

Gambar 4.8 menunjukkan bahwa pita energi terlihat sama dengan kerapatan keadaan elektron atau DOS (*Density of State*) ZnO doping dua atom Natrium. Pita energi pada spin-up dan spin-down terlihat sama karena pada DOS grafiknya simetri. Pada grafik DOS menunjukkan penurunan kerapatan elektron pada range 0.128 eV – 1.184 eV, lebih lebar dibanding ZnO doping satu atom Na karena pada keadaan ZnO yang didoping dua atom Na mengalami kenaikan bandgap pada pita energinya. Pada range tersebut menunjukkan adanya penurunan pita energi.



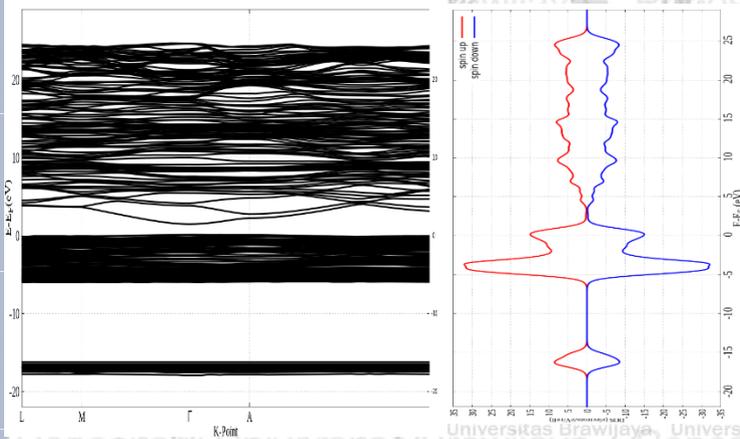
Gambar 4.9 Rapat keadaan elektron ZnO doping 3 Atom Natrium

Pada keadaan ZnO didoping tiga atom Natrium, terlihat bahwa grafik spin-up dan spin-down masih simetri. Hal ini menunjukkan bahwa ZnO didoping tiga atom Natrium masih bersifat non-magnetik. Terbukti dari perhitungan AFM, nilai energi AFM lebih rendah daripada energi non-magnetik. Energi AFM struktur tersebut sebesar -26450.65 eV sedangkan energi non-magnetik sebesar -26446.44 eV . Dari hasil tersebut terlihat bahwa keadaan paling stabil berada pada kondisi AFM sehingga ZnO didoping tiga atom Natrium memiliki sifat Anti-ferromagnetik.

Nilai total spin-up dan total spin-down yang berbeda memperkuat bahwa ZnO didoping tiga atom Natrium memiliki sifat AFM. Nilai total spin-upnya sebesar 127.442 dan total spin-down sebesar 127.557. Pada keadaan ini, ZnO didoping tiga atom Natrium memiliki magnetisasi yang cukup tinggi dibanding ZnO didoping satu dan dua atom Natrium

yaitu $0.1154529 \mu_B$. Akibat banyaknya elektron bebas atom Natrium menyebabkan peningkatan dari nilai magnetisasinya.

Grafik masih terlihat simetri disebabkan oleh kecilnya nilai momen spin pada atom natrium saat perhitungan. Dengan nilai elektron bebas atom Natrium sebesar satu, maka pada perhitungan nilai momen spin juga bernilai satu. Nilai yang kecil ini tidak cukup untuk mengubah grafik kerapatan menjadi asimetri. Struktur *supercell* juga berpengaruh dalam perhitungan karena dengan sel yang cukup besar akan membutuhkan energi yang besar juga untuk mengubah kerapatan elektronnya.



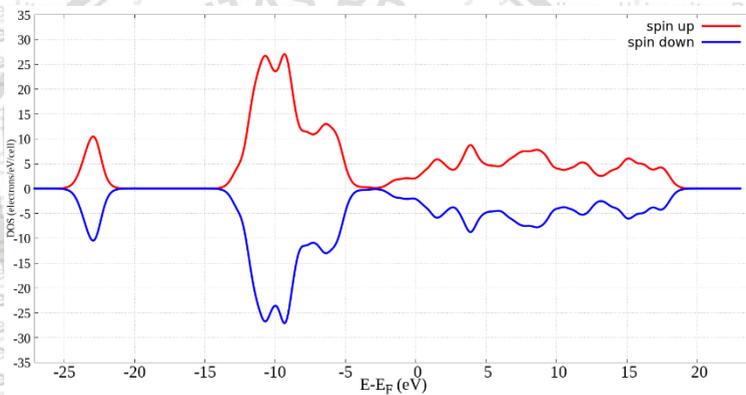
Gambar 4.10 Pita energi (kiri) dan Rapat keadaan elektron

ZnO doping 3 atom Natrium (kanan)

Pita energi terlihat sama dengan kerapatan keadaan elektron atau DOS (*Density of State*) ZnO doping tiga atom Natrium seperti yang terlihat pada gambar 4.10. Pita energi

pada spin-up dan spin-down terlihat sama karena pada DOS grafiknya simetri. Grafik DOS menunjukkan penurunan kerapatan elektron pada rentang 0.0898 eV – 1.440 eV, lebih lebar dibanding ZnO doping satu dan dua atom Na karena pada keadaan ZnO yang didoping tiga atom Na mengalami kenaikan bandgap pada pita energinya. Pada rentang tersebut terlihat adanya penurunan pita energi.

4.4.3 ZnO Doping Klorin



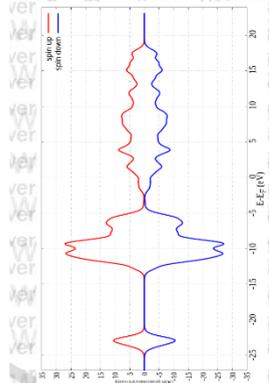
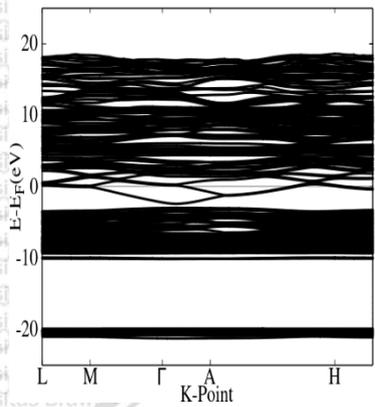
Gambar 4.11 Rapat keadaan elektron ZnO doping 1 Atom Klorin

Pada keadaan ZnO didoping 1 atom Klorin grafiknya masih terlihat simetri seperti pada gambar 4.11. Hal ini menunjukkan bahwa perlu adanya perhitungan lebih lanjut seperti pada penelitian sebelumnya dikarenakan jika nilai energi AFM lebih kecil dari non-magnetik maka grafik tersebut dapat dikatakan mempunyai sifat AFM bukan non-magnetik. Hasil penelitian menunjukkan nilai AFM lebih

kecil daripada non-magnetik seperti pada tabel 4.2. Energi AFM ZnO didoping satu atom Klorin sebesar -30868.18 eV sedangkan energi non-magnetiknya sebesar -30868.17 eV .

Untuk memperkuat pembuktian sifat tersebut, perlu dilihat nilai total spin-up dan spin-downnya. Nilai total spin-up struktur ini sebesar 144.499 dan total spin-down sebesar 144.500. Karena memiliki nilai total spin yang berbeda maka ZnO didoping satu atom klorin memiliki sifat Anti-ferromagnetik.

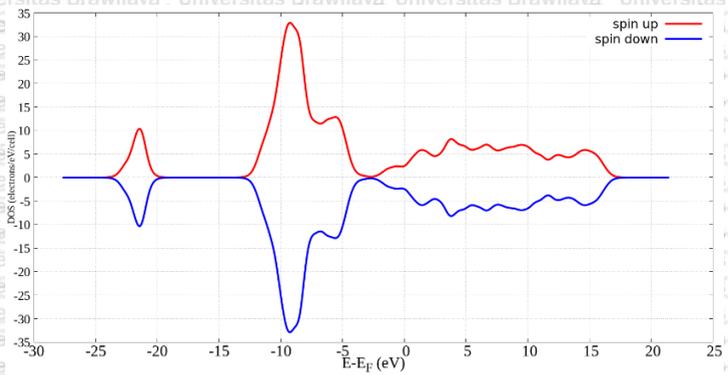
Pada kondisi ini nilai magnetisasinya meningkat menjadi $0.00141 \mu_B$, lebih tinggi jika dibandingkan ZnO murni walau tidak sebesar didoping atom Na. Struktur mengalami kenaikan magnetisasi karena adanya doping atom klorin yang memiliki konfigurasi elektron $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$ sehingga kekurangan satu elektron. Elektron yang tidak berpasangan inilah yang akan meningkatkan sifat magnetik dari ZnO.



Gambar 4.12 Pita energi (kiri) dan Rapat keadaan elektron (kanan)

ZnO doping 1 atom klorin

Pita energi terlihat sama dengan kerapatan keadaan elektron atau DOS (*Density of State*) ZnO doping satu atom klorin seperti yang terlihat pada gambar 4.12. Pita energi pada spin-up dan spin-down terlihat sama karena pada DOS grafiknya simetri. Pada grafik DOS terlihat adanya penurunan kerapatan elektron pada rentang (-4) eV – (-5) eV. Pada range tersebut menunjukkan adanya penurunan pita energi yang diakibatkan adanya doping klorin yang menyebabkan semakin banyak kekurangan elektron..

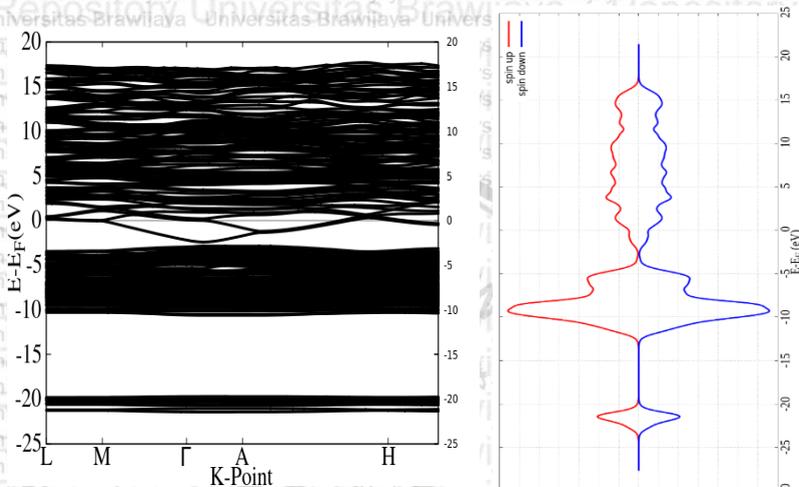


Gambar 4.13 Rapat keadaan elektron ZnO doping 2 Atom Klorin

Pada keadaan ZnO didoping dua atom klorin seperti penelitian sebelumnya bahwa grafik yang terbentuk masih terlihat simetris sehingga dilakukan perhitungan AFM dan didapat energi AFMnya lebih rendah daripada energi non-magnetiknya seperti terlihat pada tabel 4.2. Energi AFM yang dihasilkan sebesar -1133.589 eV dan energi non-magnetik sebesar -1133.588 eV. Kemudian dilakukan perhitungan nilai total spin-up dan spin-downnya didapatkan nilai total spin-up sebesar 144.996 dan nilai total spin-down sebesar 145.003. Dari beberapa hasil tersebut dapat dipastikan bahwa struktur dalam keadaan stabil pada kondisi AFM.

Dalam penelitian struktur ZnO doping dua atom Cl didapat nilai magnetisasi yang meningkat menjadi 0.00639 μ_B , lebih besar jika dibandingkan dengan ZnO doping satu

atom klorin dikarenakan elektron yang tidak berpasangan menjadi lebih banyak jika dibandingkan saat doping satu atom klorin. Hal tersebut yang menyebabkan nilai magnetisasi ZnO lebih tinggi.



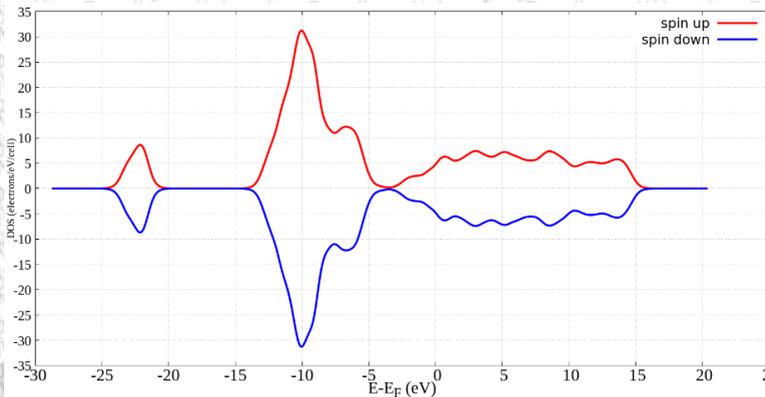
Gambar 4.14 Pita energi (kiri) dan Rapat keadaan elektron (kanan)

ZnO doping 2 atom klorin

Pada gambar 4.14 menunjukkan bahwa pita energi terlihat sama dengan kerapatan keadaan elektron atau DOS (*Density of State*) ZnO doping dua atom klorin. Pita energi pada spin-up dan spin-down terlihat sama karena pada DOS grafiknya simetri. Grafik DOS menunjukkan penurunan kerapatan elektron yang berbeda seperti saat didoping natrium yaitu pada rentang (-4) eV – (-5) eV. Penurunan pada rentang tersebut karena ZnO merupakan semikonduktor tipe-n. Ketika ZnO didoping atom tipe-n yaitu Cl maka ZnO akan mengalami lebih banyak kekurangan pasangan elektron. Hal

inilah yang menyebabkan penurunan pada rentang tersebut.

Pada rentang tersebut menunjukkan adanya penurunan pita energi.

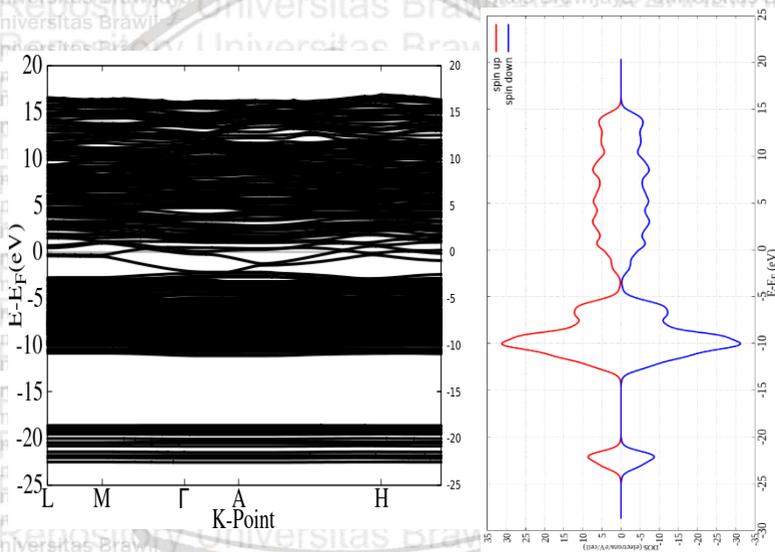


Gambar 4.15 Rapat keadaan elektron ZnO doping 3 Atom

Klorin

Pada keadaan ZnO didoping tiga atom Klorin, grafik yang terlihat masih simetri maupun konsentrasi Cl cukup besar. Dengan melaukan perhitungan AFM didapatkan nilai energi AFM lebih rendah daripada energi non-magnetik seperti pada Tabel 4.2 . Energi AFMnya sebesar -1132.52770 eV serta energi non-magnetiknya sebesar -1132.52687 eV yang menunjukkan bahwa ZnO didoping 3 atom klorin memiliki sifat AFM. Hal ini juga diperkuat dengan perbedaan nilai total spin-up dan spin-downnya. Nilai total spin-up struktur tersebut sebesar 145.013 dan nilai total spin-downnya sebesar 145.498.

Pada penelitian ZnO didoping 3 atom klorin mendapatkan nilai magnetisasi yang meningkat dibandingkan dengan nilai magnetisasi ZnO murni yaitu sebesar $0.00680 \mu_B$. Nilai ini lebih tinggi dibandingkan doping satu dan dua atom klorin karena semakin banyak elektron tidak berpasangan pada formasi atom ZnO yang mengakibatkan meningkatnya nilai magnetisasi ZnO.



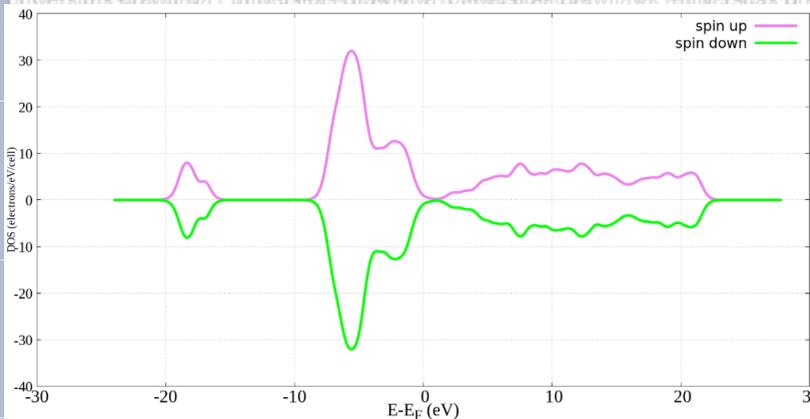
Gambar 4.16 Pita energi (kiri) dan Rapat keadaan elektron (kanan)

ZnO doping 3 atom klorin

Pada gambar 4.16 menunjukkan bahwa pita energi terlihat sama dengan kerapatan keadaan elektron atau DOS (*Density of State*) ZnO doping 3 atom klorin. Pita energi pada spin-up dan spin-down terlihat sama karena pada DOS grafiknya simetri. Pada range tersebut menunjukkan adanya

penurunan pita energi. Rangnya lebih rendah jika dibandingkan ZnO didoping natrium akibat ZnO yang bertipe-n dan didoping atom tipe-n sehingga semakin banyak orbital p yang kekurangan elektron.

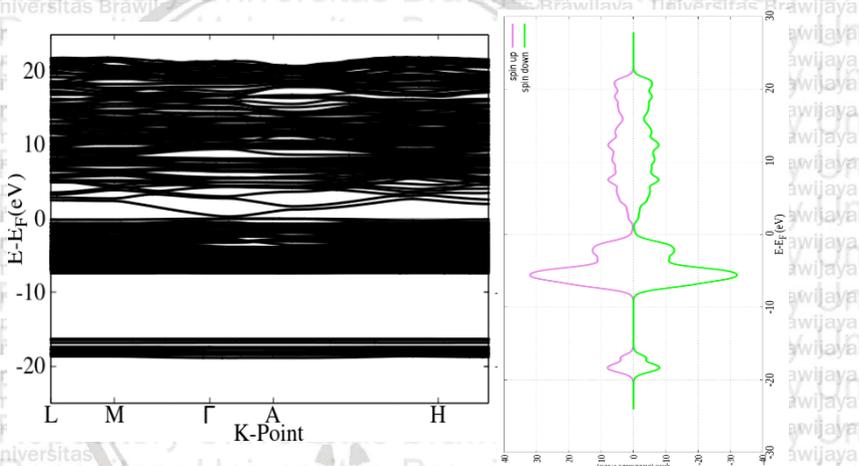
4.4.4 ZnO Doping Na-Cl



Gambar 4.17 Rapat keadaan elektron ZnO doping Atom Na-Cl

Pada keadaan ZnO didoping atom Na-Cl, grafik kerapatan keadaan elektronnya masih terlihat simetri seperti pada gambar 4.17. Untuk membuktikan struktur tersebut AFM atau non-magnetik maka dilakukan perhitungan AFM. Hasilnya menunjukkan bahwa energi AFM lebih rendah dibandingkan energi non-magnetik. Energi AFM yang didapat nilai sebesar -29393.07 eV sedangkan energi non-magnetik nilainya sebesar -29393.05 eV.

Pada perhitungan ZnO didoping atom Na-Cl didapat nilai magnetisasi sebesar $0.00608 \mu_B$. Nilai ini lebih kecil jika dibandingkan dengan doping satu atom natrium dan lebih besar jika dibandingkan doping satu atom klorin. Hal ini terjadi karena posisi doping Na-Cl saling berdekatan dan atom Na memiliki kelebihan satu elektron sedangkan atom Cl kekurangan satu elektron sehingga terjadi pasangan elektron dari kedua atom tersebut.

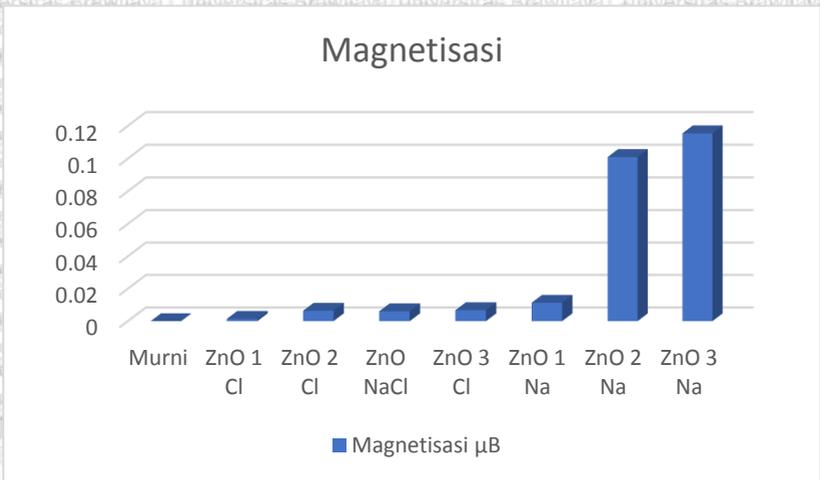


Gambar 4.18 Pita energi (kiri) dan Rapat keadaan elektron (kanan) ZnO doping Na-Cl

Gambar 4.18 menunjukkan bahwa pita energi terlihat sama dengan kerapatan keadaan elektron atau DOS (*Density of State*) ZnO doping atom Na-Cl. Pita energi pada spin-up dan spin-down terlihat sama karena pada DOS grafiknya simetri. Pada grafik DOS menunjukkan penurunan kerapatan elektron pada range $0 \text{ eV} - 1 \text{ eV}$. Pada range tersebut menunjukkan adanya penurunan pita energi.

4.4.5 Magnetisasi

Tabel 4.3 Hasil perhitungan Magnetisasi



Tabel 4.3 menunjukkan bahwa magnetisasi meningkat karena pengaruh doping oleh atom Natrium maupun klorin. Magnetisasi pada ZnO doping klorin meningkat dari ZnO doping satu, dua dan tiga atom klorin dengan nilai berturut-turut $0.0014 \mu_B$, $0.0063 \mu_B$ dan $0.0068 \mu_B$. Begitu juga pada ZnO doping natrium mengalami peningkatan dari ZnO doping satu, dua dan tiga atom natrium memiliki nilai berturut-turut $0.01 \mu_B$, $0.10 \mu_B$ dan $0.11 \mu_B$. Hal ini dapat ditarik kesimpulan bahwa semakin besar konsentrasi dari atom pendamping baik natrium maupun klorin akan meningkatkan nilai magnetisasinya. ZnO doping NaCl juga mengalami kenaikan magnetisasi walaupun nilainya tidak cukup besar seperti saat didoping satu atom natrium. Hal

tersebut terjadi karena elektron bebas pada atom natrium dan klorin saling berpasangan.

Pada Tabel 4.3 menunjukkan bahwa nilai magnetisasi dari ZnO doping 2 Natrium memiliki nilai yang jauh lebih tinggi dibandingkan dengan doping 1 Natrium. Hal ini terjadi karena selain semakin banyaknya elektron tidak berpasangan pada ZnO doping 2 Natrium tetapi juga karena adanya beberapa cacat pada struktur ZnO. Hal ini sesuai seperti yang dikatakan oleh Hernando dan Crespo (2006) pada kasus ZnO doping Au bahwa adanya peningkatan sifat magnet ZnO karena kontribusi dari perubahan konfigurasi elektron yang bisa terjadi karena adanya elektron/hole yang terjebak pada kecacatan struktur. Pada penelitian Gao dan Xia (2012) pada kasus ZnO doping Li yang merupakan satu golongan dengan Na juga menunjukkan adanya peningkatan total magnetisasi yang signifikan pada ZnO doping dua atom Li secara substitusi dan interstitial. Hal ini terjadi karena adanya beberapa cacat pada struktur ZnO yang menyebabkan adanya transfer ion antara cacat tersebut sehingga meningkatkan total magnetisasi lebih tinggi dibandingkan saat didoping dengan satu atom.

BAB V PENUTUP

5.1 Kesimpulan

Perhitungan *Density Functional Theory* sifat magnetik ZnO dengan doping satu, dua dan tiga atom natrium (Na), doping satu, dua, dan tiga atom klorin (Cl) serta doping Na-Cl menunjukkan adanya perubahan sifat non-magnetik ZnO murni menjadi Anti-ferromagnetik, dengan nilai total magnetisasi secara berturut-turut yaitu sebesar $0.01136 \mu_B$, $0.100931 \mu_B$, $0.1154529 \mu_B$, $0.0014116 \mu_B$, $0.0063973 \mu_B$, $0.00680 \mu_B$, dan $0.0060802 \mu_B$. Sifat magnetik pada ZnO yang didoping atom Na dan Cl berbanding lurus dengan jumlah atom yang didoping karena meningkatnya elektron tidak berpasangan pada struktur ZnO. ZnO doping dua dan tiga atom natrium memiliki nilai total magnetisasi jauh lebih tinggi dibandingkan ZnO doping satu atom Natrium dikarenakan semakin banyaknya cacat yang terjadi pada struktur ZnO yang didoping dua dan tiga atom Natrium.

5.2 Saran

Untuk penelitian selanjutnya disarankan untuk melakukan perhitungan konvergen setiap kali sebelum melakukan doping dengan pendekatan Teori Fungsi Kerapatan.

DAFTAR PUSTAKA

Ahmad, Sohail and Sugata Mukherjee, (2014) ‘A Comparative Study of Electronic Properties of Bulk MoS₂ and It’s Monolayer Using DFT Technique: Application of Mechanical Strain on MoS₂ Monolayer’

Babaji, G. and S. G. Abdu. 2011. “ATOMIC AND ELECTRONIC STRUCTURE OF SOLID ATOMIC COMPOSITION OF SURFACES AND INTERFACES.” 6:24–29.

Baimova, Julia A., Qin Fan, Liangcai Zeng, Zhigang Wang, Sergey V Dmitriev, Xiqiao Feng, and Kun Zhou. 2015. “Atomic Structure and Energy Distribution of Collapsed Carbon Nanotubes of Different Chiralities.” 2015.

Catti, M., Y. Noel, and R. Dovesi. 2003. “Full Piezoelectric Tensors of Wurtzite and Zinc Blende ZnO and ZnS by First-Principles Calculations.” 64:2183–90.

Desgreniers, Serge. 1998. “High-Density Phases of ZnO: Structural and Compressive Parameters.” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 58(21):14102–5.

Gao, Hui Xia and Jian Bai Xia. 2012. “Effect of Li-Doping on the Magnetic Properties of ZnO with Zn Vacancies.” *Journal of Applied Physics* 111(9).

Garcia, M. A., J. M. Merino, and E. Ferna. 2007. “Magnetic Properties of ZnO Nanoparticles.” *Nano Letters* Vol. 7(No. 6):1489–94.

Hernando, A. and P. Crespo. 2006. “Origin of Orbital Ferromagnetism and Giant Magnetic Anisotropy at the Nanoscale.” 057206(February):10–13.

Hong, Nguyen Hoa and Virginie Brizé. 2006. “Room-Temperature Ferromagnetism Observed in Undoped Semiconducting and Insulating Oxide.” 3–6.

Karzel, H., W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. Kalvius, D. Mitchell, and T. Das. 1996. "Lattice Dynamics and Hyperfine Interactions in ZnO and ZnSe at High External Pressures." *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 53(17):11425–38.

Kaxiras, Efthimios. 2003. "Atomic and Electronic Structure of Solids."

Kittel, Charles. 2005. *Solid State Physics* -. eight. United States of America: John Wiley & Sons, Inc.

Kittilstved, Kevin R. and Daniel R. Gamelin. 2005. "Activation of High-T." 5292–93.

Morkoc, Hadis. and Umit Ozgur. 2007. *Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology*.

Ogale, By Satishchandra B. 2010. *Dilute Doping , Defects , and Ferromagnetism in Metal Oxide Systems*.

Ohno, H. 2010. "Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic." 951(1998).

Piao, Jingyuan, Li-ting Tseng, Kiyonori Suzuki, and Jiabao Yi. 2016. "Fabrication , Characterization and Magnetic Properties of Na-Doped ZnO Nanorods." 9(3):3–7.

Rasolt, Mark. 1987. "Density-Functional Theory in Strong Magnetic Fields." *Physcial Review Letters* 59(20):2360–63.

Reeber, Robert R. 1970. "Lattice Parameters of ZnO from 4 . 2 ° to 296 ° K." 5063.

Wang, Q. J., J. B. Wang, X. L. Zhong, Q. H. Tan, Z. Hu, Q. J. Wang, J. B. Wang, X. L. Zhong, Q. H. Tan, Z. Hu, and Y. C. Zhou. 2012. "Magnetism Mechanism in ZnO and ZnO Doped with Nonmagnetic Elements X (X = Li , Mg , and Al) : A First-Principles Study Magnetism Mechanism in ZnO and ZnO Doped with Nonmagnetic Elements X (X 5 Li , Mg , and Al) : A First-Principles Study." 132407.



LAMPIRAN

Lampiran 1

Input file perhitungan relaksasi pertama

```
ndtset 1
#Definition of the unit cell
acell 12.28 12.28 19.652

rprim
1.0000000000E+00 0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
-5.0000000000E-01 8.6692540378E-01 0.0000000000E+00
6.1232339957E-17 1.0605752387E-16 1.0000000000E+00
# that is, the default.

chkprim 0
#Definition of the atom types
ntypat 2 # There is only one type of atom
znucl 08 30 # The keyword "znucl" refers to the atomic number of the
# possible type(s) of atom. The pseudopotential(s)
# mentioned in the "files" file must correspond
# to the type(s) of atom. Here, the only type is Silicon.

#Definition of the atoms
natom 32 # There are two atoms
typat 2 2 2 2 1 1 1 1 2 2 2 1 1 1 1 2 2 2 2 1 1 1 1 2 2 2 2 1 1 1 1
xred # This keyword indicate that the location of the atoms

0.666667 0.333333 0.192395
0.666667 0.833334 0.192395
0.166667 0.333333 0.192395
0.166667 0.833334 0.192395
0.833334 0.166667 0.240351
0.333333 0.166667 0.240351
0.833334 0.666667 0.240351
0.333333 0.666667 0.240351
0.833334 0.166667 0.442395
0.333333 0.166667 0.442395
0.833334 0.666667 0.442395
0.333333 0.666667 0.442395
0.666667 0.333333 0.490351
0.666667 0.833334 0.490351
0.166667 0.333333 0.490351
0.166667 0.833334 0.490351
0.666667 0.333333 0.692395
0.666667 0.833334 0.692395
0.166667 0.333333 0.692395
0.166667 0.833334 0.692395
0.833334 0.166667 0.740351
0.333333 0.166667 0.740351
0.833334 0.666667 0.740351
0.333333 0.666667 0.740351
0.833334 0.166667 0.942395
0.333333 0.166667 0.942395
0.833334 0.666667 0.942395
0.333333 0.666667 0.942395
0.666667 0.333333 0.990351
0.666667 0.833334 0.990351
0.166667 0.333333 0.990351
0.166667 0.833334 0.990351
```

```

0.166667 0.333333 0.692395
0.166667 0.833334 0.692395
0.833334 0.166667 0.740351
0.333333 0.166667 0.740351
0.833334 0.666667 0.740351
0.333333 0.666667 0.740351
0.833334 0.166667 0.942395
0.333333 0.166667 0.942395
0.833334 0.666667 0.942395
0.333333 0.666667 0.942395
0.666667 0.333333 0.990351
0.666667 0.833334 0.990351
0.166667 0.333333 0.990351
0.166667 0.833334 0.990351
    
```

```

# will follow, one triplet of
# Note the use of fractions
# interpreter capabilities of
    
```

```

ionmov 2
optcell 0
dilatmx 1.1
ntime 3
tolnxf 5.0e-5
    
```

```

#Definition of the planewave basis set
ecut 27 # Maximal kinetic energy cut-off
    
```

```

#Definition of the k-point grid
kptopt 0 # Option for the automatic g
# into account the symmetry
    
```

```

nkpt 2
kpt 0 0 0
1/2 1/2 1/2 # This is a 2x2x2 grid b
nshftk 1 # of the reciprocal space (t
# repeated four times, with
shftk 0.0 0.0 0.5
# In cartesian coordinates,
# actually corresponds to th
# so-called 4x4x4 Monkhorst-
    
```

```

#Definition of the SCF procedure
nstep 10 # Maximal number of SCF cycl
toldfe 1.0d-6 # Will stop when, twice in a
# between two consecutive ev
# differ by less than toldfe
# This value is way too larg
diemac 12.0 # Although this is not manda
# precondition the SCF cycle
# function used as the stand
# is described in the "diel
# Here, we follow the prescr
    
```





Lampiran kedua

Input file perhitungan relaksasi kedua

```

ndtset 1
#Definition of the unit cell
acell 12.28 12.28 19.652

rprim
1.0000000000E+00 0.0000000000E+00 0.0000000000E+00
-5.0000000000E-01 8.6602540378E-01 0.0000000000E+00
6.1232339957E-17 1.0605752387E-16 1.0000000000E+00
# that is, the default.

chkprmt 0
#Definition of the atom types
ntypat 2 # There is only one type of atom
znucl 08 30 # The keyword "znucl" refers to the atomic number of
# possible type(s) of atom. The pseudopotential(s)
# mentioned in the "files" file must correspond
# to the type(s) of atom. Here, the only type is Silicon

#Definition of the atoms
natom 32 # There are two atoms
typat 2 2 2 2 1 1 1 1 2 2 2 1 1 1 1 2 2 2 1 1 1 1 2 2 2 1 1 1 1
xred # This keyword indicate that the location of the atoms

0.667928 0.332089 0.185041
0.667936 0.832097 0.185036
0.167899 0.332072 0.185035
0.167899 0.832082 0.185031
0.832691 0.167328 0.247708
0.332686 0.167326 0.247713
0.832680 0.667309 0.247707
0.332677 0.667306 0.247713
0.832082 0.167899 0.435031
0.332072 0.167899 0.435035
0.832097 0.667936 0.435036
0.332089 0.667928 0.435041
0.667306 0.332677 0.497713
0.667309 0.832680 0.497707
0.167326 0.332686 0.497713
0.167328 0.832691 0.497708
0.667928 0.332089 0.685041
0.667936 0.832097 0.685036
0.167899 0.332072 0.685035
0.167899 0.832082 0.685031
0.832691 0.167328 0.747708
0.332686 0.167326 0.747713
0.832680 0.667309 0.747707
0.332677 0.667306 0.747713
0.832082 0.167899 0.935031
0.332072 0.167899 0.935035
0.832097 0.667936 0.935036
0.332089 0.667928 0.935041
0.667306 0.332677 0.997713
0.667309 0.832680 0.997707
0.167326 0.332686 0.997713
0.167328 0.832691 0.997708

```



```

0.332686 0.167326 0.747713
0.832680 0.667309 0.747707
0.332677 0.667306 0.747713
0.832082 0.167899 0.935031
0.332072 0.167899 0.935035
0.832097 0.667936 0.935036
0.332089 0.667928 0.935041
0.667306 0.332677 0.997713
0.667309 0.832680 0.997707
0.167326 0.332686 0.997713
0.167328 0.832691 0.997708

```

```

# will follow, one triplet of
# Note the use of fractional
# interpreter capabilities

```

```

lonmov 2
optcell 2
ntime 3
strfact 100
ecutsn 0.5
tolmxf 5.0e-5
dilatmx 1.05

```

```

#Definition of the planewave basis set
ecut 27 # Maximal kinetic energy cut-off

```

```

#Definition of the k-point grid
kptopt 0 # Option for the automatic
# into account the symmetry

```

```

nkpt 2
kpt 0 0 0
1/2 1/2 1/2 # This is a 2x2x2 grid
nshftk 1 # of the reciprocal space
# repeated four times, with
shftk 0.0 0.0 0.5
# In cartesian coordinates
# actually corresponds to
# so-called 4x4x4 Monkhorst-Pack

```

```

#Definition of the SCF procedure
nstep 10 # Maximal number of SCF cycles
toldfe 1.0d-6 # Will stop when, twice in
# between two consecutive
# differ by less than toldfe
# This value is way too large
diemac 12.0 # Although this is not mandatory
# precondition the SCF cycles
# function used as the starting
# is described in the "diagonalization"
# Here, we follow the procedure

```





```

xred # This keywo
0.667413 0.332708 0.187789
0.667950 0.833233 0.186843
0.166802 0.332182 0.186845
0.167031 0.832968 0.187104
0.833834 0.166408 0.245366
0.332351 0.166109 0.245432
0.834164 0.667877 0.245443
0.333260 0.666942 0.246108
0.830470 0.169274 0.438829
0.337829 0.169812 0.438885
0.830169 0.662176 0.438754
0.332906 0.667127 0.437620
0.665900 0.333668 0.483745
0.666460 0.832761 0.494635
0.166934 0.333307 0.494654
0.166590 0.833138 0.494701
0.666656 0.333704 0.688371
0.671898 0.835955 0.689110
0.163774 0.328052 0.689214
0.163630 0.835955 0.688051
0.846032 0.154252 0.749187
0.310201 0.154249 0.749182
0.846147 0.690213 0.749198
0.334288 0.665913 0.744324
0.832677 0.167246 0.932879
0.332773 0.167522 0.934186
0.832464 0.667184 0.934041
0.333001 0.667086 0.936290
0.666091 0.333714 0.996803
0.665583 0.831952 0.996860
0.167878 0.334265 0.996830
0.166853 0.833057 0.996656
    
```

```

znucl 08 11 30
# add to conserve old < 6.7.2
optforces 1
autoparal 1
npfft 1
    
```



Lampiran keempat

Input file perhitungan sistem antiferromagnetic

```
ngkpt 2 2 2 0.0 0.0 0.8
prtdos 1 0.0 0.0 0.8
#Common data 0.0 0.0 0.8
prtden 1 0.0 0.0 0.8
tolwfr 1.0d-7 nsppol 2
acell 12.569 12.519 18 nspsden 2
ecut 27 #Antiferromagnet
natom 32 nstep 10
nband 240 ntypat 3
nshftk 1 ncoopt 3
#Antiferromagnet order
rprin 9.9972747801E-01 2.3317722661E-02 -1.1196103223E-03
spinat -4.8159270828E-01 8.7639514133E-01 1.3994638824E-04
0.0 0.0 0.8 -1.2072140525E-03 -5.2344075821E-04 9.9999913432E-01
0.0 0.0 0.8
0.0 0.0 0.8
chkprin 0
0.0 0.0 0.8 shiftk 0.0 0.0 0.5
0.0 0.0 -0.8 tsmear 0.01
0.0 0.0 -0.8 typat 3 3 3 3 1 1 1 1 3 3 3 3 1 1 1 1 2 3 3 3 1 1 1 1 3 3 3 3 1 1 1 1
0.0 0.0 -0.8
0.0 0.0 -0.8
xred
0.0 0.0 -0.8 0.667413 0.332708 0.187789
0.0 0.0 -0.8 0.667950 0.833233 0.186843
0.0 0.0 -0.8 0.166802 0.332182 0.186845
0.0 0.0 0.8 0.167031 0.832968 0.187104
0.0 0.0 0.8 0.833834 0.166408 0.245366
0.0 0.0 0.8 0.332351 0.166109 0.245432
0.0 0.0 0.8 0.834164 0.667877 0.245443
0.0 0.0 0.8 0.333260 0.666942 0.246108
0.0 0.0 0.8 0.830470 0.169274 0.438829
0.0 0.0 0.8 0.337829 0.169812 0.438885
0.0 0.0 -0.8 0.830169 0.662176 0.438754
0.0 0.0 -0.8 0.332906 0.667127 0.437620
0.0 0.0 -0.8 0.665900 0.333668 0.483745
0.0 0.0 -0.8 0.666460 0.832761 0.494635
0.0 0.0 -0.8 0.166934 0.333307 0.494654
0.0 0.0 -0.8 0.166590 0.833138 0.494701
0.0 0.0 -0.8 0.666656 0.333704 0.688371
0.0 0.0 0.8 0.671898 0.835955 0.689110
0.0 0.0 0.8 0.163774 0.328052 0.689214
0.0 0.0 0.8 0.163630 0.835955 0.688051
0.0 0.0 0.8 0.846032 0.154252 0.749187
```



```

0.333260 0.666942 0.246108
0.830470 0.169274 0.438829
0.337829 0.169812 0.438885
0.830169 0.662176 0.438754
0.332906 0.667127 0.437620
0.665900 0.333668 0.483745
0.666460 0.832761 0.494635
0.166934 0.333307 0.494654
0.166590 0.833138 0.494701
0.666656 0.333704 0.688371
0.671898 0.835955 0.689110
0.163774 0.328052 0.689214
0.163630 0.835955 0.688051
0.846032 0.154252 0.749187
0.310201 0.154249 0.749182
0.846147 0.690213 0.749198
0.334288 0.665913 0.744324
0.832677 0.167246 0.932879
0.332773 0.167522 0.934186
0.832464 0.667184 0.934041
0.333001 0.667086 0.936290
0.666091 0.333714 0.996803
0.665583 0.831952 0.996860
0.167878 0.334265 0.996830
0.166853 0.833057 0.996656
znucl 08 11 30
autoparal 1
npfft 1
    
```



Lampiran kelima

Hasil relaksasi semua perhitungan

ZnO Murni						
Keterangan	Relaksasi pertama			Relaksasi kedua		
Acell	6.4982961 Å			6.49882533 Å		
	6.4982961 Å			6.49882533 Å		
	10.3993905 Å			9.48020973 Å		
Rprim	1	0	0	0.995	9.01E-02	1.90E-07
	-0.5	0.866	0	-0.41	0.9	1.90E-07
	6.12E-17	1.06E-16	1	2.08E-07	3.61E-07	1
ZnO Doping 1 Atom Na						



Keterangan	Relaksasi pertama			Relaksasi kedua		
Acell	6.4982961 Å			6.65122836 Å		
	6.4982961 Å			6.6247695 Å		
	10.3993905 Å			9.87180087 Å		
Rprim	1	0	0	0.999	2.31E-02	-
	-0.5	0.866	0	-0.48	0.876	1.11E-02
	6.12E-17	1.06E-16	1	-	-	0.999
ZnO Doping 1 Atom Cl						
Keterangan	Relaksasi pertama			Relaksasi kedua		
Acell	6.4982961 Å			6.67874558 Å		

	6.4982961 Å			6.62942626 Å		
	10.3993905 Å			10.20100201 Å		
Rprim	1	0	0	0.999	03	9.12E-05
	-0.5	0.866	0	-0.501	0.864	1.93E-04
	6.12E-17	1.06E-16	1	-	1.77E-04	0.99
ZnO Doping 2 Atom Na						
Keterangan	Relaksasi pertama			Relaksasi kedua		
Acell	6.4982961 Å			6.66472125 Å		
	6.4982961 Å			6.62998722 Å		
	10.3993905 Å			9.91268108 Å		



Rprim	1	0	0	0.997	2.03E-02	2.81E-03
	-0.5	0.866	0	-0.48	0.87	-7.84E-04
	6.12E-17	1.06E-16	1	3.03E-03	7.80E-04	0.99

ZnO Doping 2 Atom Cl

Keterangan	Relaksasi pertama		Relaksasi kedua			
Acell	6.4982961 Å		6.58031862 Å			
	6.4982961 Å		6.81686083 Å			
	10.3993905 Å		10.4332579 Å			
Rprim	1	0	0	0.999	1.45E-02	8.97E-05

	-0.5	0.866	0	-0.49	0.868	3.21E-03
	6.12E-17	1.06E-16	1	9.05E-05	3.93E-03	0.999

ZnO Doping 3 Atom Na

Keterangan	Relaksasi pertama			Relaksasi kedua		
Acell	6.4982961 Å			6.62293854 Å		
	6.4982961 Å			6.66752596 Å		
	10.3993905 Å			10.07833873 Å		
Rprim	1	0	0	0.999	1.61E-03	5.43E-04
	-0.5	0.866	0	-0.49	0.86	4.91E-04

	6.12E-17	1.06E-16	1	5.71E-04	-	9.30E-04	0.99
--	----------	----------	---	----------	---	----------	------

ZnO Doping 3 Atom Cl

Keterangan	Relaksasi pertama			Relaksasi kedua			
Acell	6.4982961 Å			6.67451216 Å			
	6.4982961 Å			6.84490722 Å			
	10.3993905 Å			10.5438559 Å			
Rprim	1	0	0	0.999	-	2.29E-03	
	-0.5	0.866	0	-0.507	0.86	-	3.97E-03
	6.12E-17	1.06E-16	1	2.32E-03	-	3.43E-03	0.99

ZnO Doping Atom Na-Cl							

Keterangan	Relaksasi pertama			Relaksasi kedua			
Acell	6.14 Å			6.66445779 Å			
	6.4982961 Å			6.6295321 Å			
	10.3993905 Å			9.91254751 Å			
Rprim	1	0	0	0.999	8.91E-03	4.91E-04	
	-0.5	0.866	0	-0.48	0.873	8.05E-04	
	6.12E-17	1.06E-16	1	4.98E-04	6.66E-04	0.99	