

Pemodelan ZnO-Quantum Dot (ZnO-QD) menggunakan Metode *Extended Hückel*

Setianto^{1*}, Liu K.M.¹, Aswad H.S.¹

¹Program Studi Fisika, Universitas Padjadjaran Bandung
Jl. Raya Jatinangor KM 21, Sumedang 45363
E-mail : setianto@phys.unpad.ac.id

Abstrak – Zinc Oxide (ZnO) merupakan bahan semikonduktor yang berupa senyawa inorganik. ZnO memiliki potensi aplikasi sebagai sensor cahaya, laser dioda, transistor film tipis transparan, dan LED (Light Emitting Diode). Celah energi pada ZnO dapat ditingkatkan dengan memperkecil ukuran partikel dan dikenal sebagai ZnO Quantum Dot (ZnO-QD). Perhitungan celah energi ZnO-QD dengan variasi ukuran kluster ZnO dilakukan dengan menggunakan metode *extended Hückel*. Hasilnya menunjukkan bahwa semakin kecil ukuran kluster ZnO maka celah energi yang dihasilkan semakin besar.

Kata kunci: kluster ZnO, Quantum dot, metode *extended Hückel*.

1. Pendahuluan

ZnO merupakan bahan semikonduktor, dengan struktur *hexagonal wurtzite* memiliki celah energi langsung (*direct band gap*) sebesar 3,37 eV. ZnO memiliki energi ikat eksiton sebesar 60 meV sehingga memungkinkan untuk emisi eksitonik yang efisien pada suhu kamar dan transparan terhadap cahaya tampak. ZnO memiliki potensi aplikasi untuk perangkat elektronik dan fotonik diantaranya sensor cahaya (*photodetector*), laser dioda, transistor film tipis transparan, dan LED (*light emitting diodes*) [1-2].

Dalam perkembangan nanoteknologi dapat dihasilkan nanopartikel dengan ukuran lebih kecil dari 100 nm sampai 1 nm. Nanokristal adalah nanomaterial yang memiliki kristal tunggal dengan ukuran diameter 1-100 nm jika merupakan bahan semikonduktor disebut *quantum dot* [3]. *Quantum dot* (QD) memiliki dimensi antara molekul dengan material ukuran besar dan pada teori orbital molekul QD berada diantara molekul memiliki energi orbital yang diskrit terdapat HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) – LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) dengan material ukuran besar memiliki pita energi terdapat pita valensi dengan pita konduksi [4].

Quantum dot merupakan material yang menyerap dan memancarkan cahaya secara efisien dan spesifik bergantung pada ukurannya. Pada QD terdapat pasangan elektron dan hole yang disebut eksiton. Jarak antara elektron dan hole pada bahan semikonduktor disebut dengan jarak eksiton Bohr. Pada QD mengalami efek pengurungan kuantum, tingkat pengurungan kuantum ditentukan oleh rasio antara jari-jari QD (R) terhadap jarak eksiton Bohr (r_B) [4]. *Quantum dot* ZnO yang mengalami efek pengurungan kuantum, memiliki diameter kurang dari 8 nm [5]. Pengurungan kuantum mengakibatkan meningkatnya celah energi seiring dengan penurunan ukuran QD ZnO [6-7]. Berdasarkan hasil sintesis QD ZnO dengan bentuk bulat memiliki diameter 1 – 2,7 nm dan celah energi yang besarnya ditentukan oleh ukuran partikel yaitu antara 3,9 - 4,5 eV. Semakin kecil ukuran QD ZnO maka celah energi yang dihasilkan akan semakin besar [7]. Terdapat 2 pendekatan teoritis untuk prediksi sifat eksiton atau QD yaitu *effective mass approximation* (EMA) dan *Linear Combination of Atomic Orbitals* (LCAO) [4].

Seiring dengan kemajuan penerapan mekanika kuantum dalam mempelajari struktur elektronik molekul, untuk molekul yang cukup besar dapat dihitung menggunakan komputer dengan metode matematika dan analisis numerik. Perhitungan dengan komputer dapat dilakukan sesuai parameter yang tepat menggunakan persamaan Schrödinger yang tidak bergantung waktu (*time-independent Schrödinger equation*), solusinya merupakan fungsi gelombang dan fungsi keadaan suatu sistem kuantum [8,9].

Klaster adalah kumpulan dari partikel (atom/molekul) yang dapat dihitung. Klaster merupakan jembatan antara molekul kecil, nanopartikel dengan material ukuran besar. Dibandingkan dengan material ukuran besar, klaster menampilkan banyak sifat unik karena geometri khusus dan efek pengurungan kuantum [10]. Pada penelitian ini memodelkan QD ZnO menggunakan klaster ZnO yang berbentuk bulat.

Dalam penelitian ini melakukan pendekatan teoritis yaitu *Linear Combination of Atomic Orbitals* (LCAO) pada QD ZnO menggunakan metode *extended Hückel* untuk menghitung celah energi HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) – LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Menggunakan metode *extended Hückel* dikarenakan pada metode ini memperhitungkan semua elektron valensi dan tidak mengabaikan interaksi orbital (*integral overlap*) antara orbital atom [11].

2. Metode Extended Hückel

Orbital molekul ZnO dipandang sebagai *Linear Combination of Atomic Orbitals* (LCAO), dirumuskan :

$$\psi = \sum_i c_i \varphi_i \quad (1)$$

ψ adalah orbital molekul, φ_i adalah orbital atom dan c_i adalah koefisien orbital atom [13]. Untuk perhitungan menggunakan metode *extended Hückel* digunakan matriks untuk menentukan nilai eigen yaitu energi orbital molekul dan koefisien dari orbital molekul. Metode ini menggunakan representasi matriks persamaan Schrödinger dengan Persamaan 2.

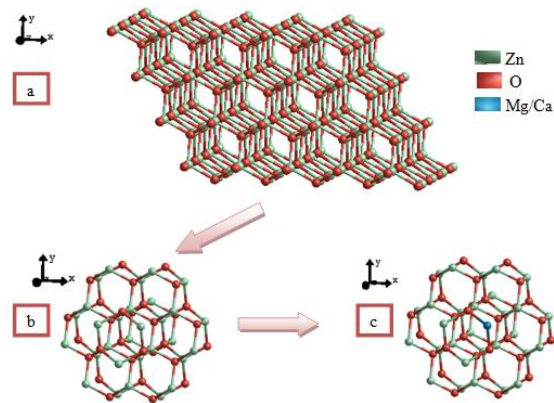
$$\sum_{i=1}^n (H_{ij} - E S_{ij}) c_{ij} = 0 \quad i, j = 1, 2, \dots, n. \quad (2)$$

Dengan operator Hamiltonian pada matriks dihitung menggunakan perumusan dibawah ini :

$$H_{ij} = 0,5 K (H_{ii} + H_{jj}) S_{ij} \quad (3)$$

Dimana H_{ii} dan H_{jj} merupakan *valence state ionization energy* (VSIE) untuk elektron di orbital atom ke-i dan orbital atom ke-j, sedangkan H_{ij} merupakan VSIE untuk elektron di orbital atom ke-i terhadap orbital atom ke-j. VSIE adalah energi yang diperlukan untuk membebaskan sebuah elektron dari atom yang sesuai dengan keadaan valensi. S_{ij} merupakan *integral overlap* yang akan dijelaskan pada bab selanjutnya, harga parameter $K = 1,75$ yang disarankan oleh Hoffmann. Persamaan 2 diselesaikan untuk memperoleh energi orbital molekul (E) dan koefisien-koefisien dari orbital molekul (c_{ij}) [14,15].

Pada penelitian ini menggunakan kristal ZnO *hexagonal wurtzite* dengan space group $P63mc$; dengan nilai parameter kisi $a = b = 3,24 \times 10^{-10}$ m, $c = 5,20 \times 10^{-10}$ m; $\alpha = \beta = 90^\circ$ dan $\gamma = 120^\circ$; dengan 2 atom Zn dan 2 atom O setiap *primitive cell* [parameter kisi]. Untuk membuat suatu molekul dengan jumlah ion yang lebih banyak maka dapat dilakukan duplikasi dengan teknik translasi untuk menghasilkan sel satuan yang identik dengan operasi dengan persamaan $T = n_1 a + n_2 b + n_3 c$ dimana n_1, n_2 dan n_3 adalah bilangan bulat, a, b dan c adalah vektor satuan dalam arah 3 dimensi. lalu di *supercell* agar menghasilkan kristal *hexagonal wurtzite* dengan jumlah ion yang lebih banyak. Sehingga didapatkan model klaster ZnO.

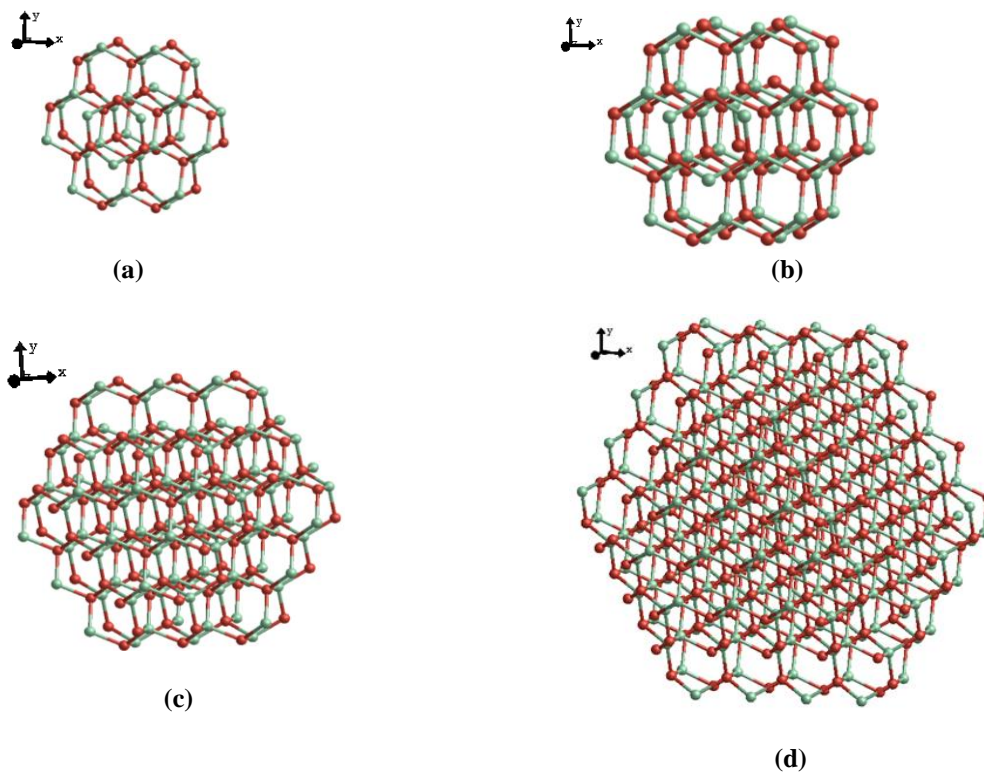


Gambar 1. Langkah pembuatan model kluster ZnO murni dan terdoping

Pada Gambar 1.a adalah model kluster ZnO dalam bentuk kotak, untuk mendapatkan model kluster ZnO murni pada Gambar 1.b dibuat dengan menghapus satu persatu atom pada Gambar 3.2.a sehingga terbentuk model kluster ZnO dengan bentuk bulat. Pada model kluster ZnO murni, Gambar 1.b akan divariasikan ukurannya. Perhitungan numerik menggunakan ArguLab dengan metode extended Huckel [16-20].

3. Hasil dan Analisa

Pada penelitian ini dibuat model kluster ZnO murni dengan bentuk bulat yang ukurannya akan divariasikan antara 0,9 nm sampai 2,6 nm.

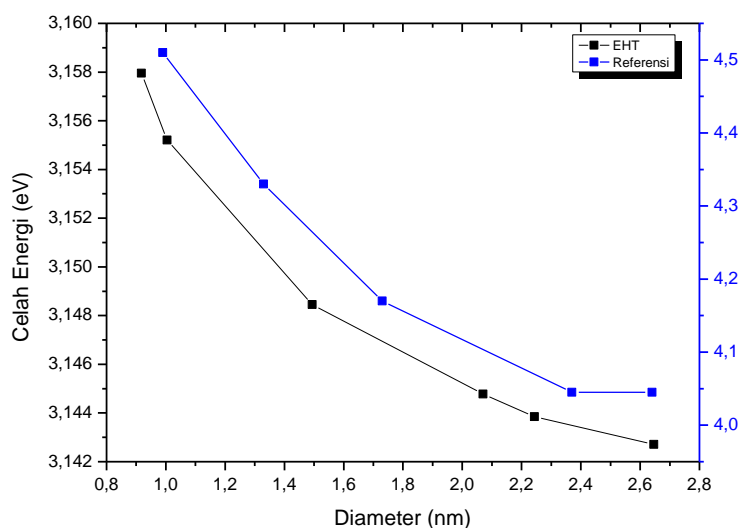


Gambar 2. Model kluster ZnO : (a) $(ZnO)_{30}$; (b) $(ZnO)_{42}$; (c) $(ZnO)_{102}$; (d) $(ZnO)_{234}$

Variasi diameter model kluster ZnO murni pada penelitian ini berukuran dari 0,9174 nm sampai 2,6467 nm. Hasil perhitungan berdasarkan variasi ukuran model kluster ZnO murni disajikan pada Tabel 1 berikut ini :

Tabel 1. Hasil celah energi model kluster ZnO murni

Kluster	Diameter (nm)	$E_{HOMO}(eV)$	$E_{LUMO}(eV)$	$\Delta E_{HL}(eV)$
(ZnO) ₃₀	0,9174	-14,763636	-11,605682	3,157954
(ZnO) ₄₂	1,0041	-14,760863	-11,605656	3,155207
(ZnO) ₁₀₂	1,4937	-14,606205	-11,606205	3,148452
(ZnO) ₂₃₄	2,0704	-14,752846	-11,608073	3,144773
(ZnO) ₂₉₇	2,2435	-14,752734	-11,608749	3,143850
(ZnO) ₃₅₀	2,6467	-14,751103	-11,608398	3,142705



Gambar 3. Grafik pengaruh diameter partikel ZnO terhadap celah energi [5]

Tabel 1 diatas menunjukkan bahwa nilai celah energi HOMO-LUMO dari energi orbital molekul ditentukan oleh besarnya diameter model kluster ZnO. Semakin kecil diameter kluster ZnO maka semakin besar celah energi yang dihasilkan. Pada Gambar 3 merupakan grafik celah energi terhadap diameter partikel ZnO dari hasil perhitungan EHT dan hasil eksperimen. Kotak warna biru pada Gambar 3 adalah data dari referensi hasil sintesis QD ZnO dan kotak warna hitam adalah hasil dari perhitungan EHT.

Hasil perhitungan EHT nilainya tidak sama dengan hasil eksperimen, akan tetapi trend data menunjukkan hasil yang sama. Hal ini disebabkan oleh karena nilai konstanta (K) yang digunakan pada perhitungan EHT sebesar 1,75 sesuai yang dianjurkan oleh Hoffmann [20]. Nilai 1,75 yang dianjurkan oleh Hoffmann tersebut merupakan hasil evaluasi pada etana (C₂H₆). Nilai K yang seharusnya digunakan pada perhitungan EHT tersebut harus cocok dengan energi total yang berkaitan dengan gaya tarik inti dan elektron ZnO. Akan tetapi belum ada penelitian menentukan konstanta (K) pada perhitungan EHT untuk ZnO.

4. Simpulan

Perhitungan celah energi pada model kluster ZnO murni dan kluster ZnO terdoping menggunakan metode *extended Hückel* telah dilakukan. Untuk model kluster ZnO murni dengan ukuran partikel 0,9 nm sampai 2,6 nm berbentuk bulat didapatkan hasil celah energi kluster ZnO yang dipengaruhi oleh ukuran kluster yaitu semakin kecil ukuran kluster ZnO maka celah energi

yang dihasilkan akan semakin besar. Pada penelitian ini terdapat parameter perhitungan yang kurang tepat yaitu konstanta K sebesar 1,75 tidak cocok untuk ZnO

Rekayasa celah energi pada ZnO dapat dilakukan dengan memperkecil ukuran *quantum dot* (QD) ZnO sehingga celah energi yang didapatkan meningkat diiringi dengan penurunan ukuran QD ZnO

Daftar Pustaka

- [1] A. Janotti, C. G. Van de Walle, *Fundamental of zinc oxide as a semiconductor*, Rep. Prog. Phys. 72 (2009) 126501 (29pp).
- [2] L.W. Zhong, *Zinc oxide nanostructures: growth, properties and Applications*, Journal of Physics : condensed matter 16 (2004) R829–R858.
- [3] H.Haberland (ed.), *Cluster of Atoms and Molecules*, Springer-Verlag, Berlin. 1995.
- [4] R. Moreno, B. Ferrari, *Nanoparticles Dispersion and the Effect of Related Parameters in the EPD Kinetics*. Electrophoretic Deposition of Nanomaterials Nanostructure Science and Technology 2012, Springer, pp 73-128.
- [5] A. Wood, M. Giersig, M. Hilgendorff, A. Vilas-Campos, L. M. Liz-Marzan, and P. Mulvaney. *Size Effects in ZnO: The Cluster to Quantum Dot Transition*. *Australian Journal of Chemistry* 56(10) 1051-1057.
- [6] B.Debasis, Q.Lei, Teng-Kuan, Paul.H. *Quantum Dots and Their Multimodal Applications :A Rreview*. Materials, vol. 3, issue 4, pp. 2260-2345. 2010
- [7] J.Daudien, *Sintesis Partikel ZnO Terdoping dengan Metode Spray Pyrolysis*, Skripsi Program Studi Fisika Material-Jurusan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Bandung. 2012
- [8] G.G.Hall, *Application of Quantum Mechanics in Theoretical Chemistry*, Reports on Progress in Physics vol 22 (1959).
- [9] I. N. Levine , *Quantum Chemistry 5th Edition*, Prentice Hall, 2000.
- [10] H. Haberland (ed.), *Cluster of Atoms and Molecules*, Springer-Verlag, Berlin, 1995.
- [11] R.E. Siregar, *Diktat Kuliah : Mekanika Kuantum Molekul*, Fisika Unpad.
- [12] J. Daudien, *Sintesis Partikel ZnO Terdoping dengan Metode Spray Pyrolysis*, Skripsi Program Studi Fisika Material-Jurusan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Bandung, 2012.
- [13] R.E. Siregar, *Diktat Kuliah : Mekanika Kuantum Molekul*, Fisika Unpad, 2004.
- [14] John P. Lowe, Kirk A. Peterson. *Quantum Chemistry, Third Edition*. Elsevier Academic Press. London, 2005.
- [15] R. Hoffmann, *An extended Hückel theory. I. hydrocarbons*. J. Chem. Phys. 39 (6) : 1397-1412, 1963.
- [16] Thompson, M. A., Software ArgusLab, Tersedia online : <http://www.arguslab.com/arguslab.com/ArgusLab.html> (diakses pada tanggal 7 Agustus 2012)
- [17] M. A. Thompson, M. C. Zerner, *Teoritical examination of the electronic structure and spectroscopy of the photosynthetic reaction center from Rhodopseudomonas viridis*. J. Am. Chem. Soc., 113, 8210-8215, 1991.
- [18] Mark A. Thompson, Eric D. Glendenning, David Feller. *The nature of K⁺/Crown Ether interactions : A hybrid quantum mechanical-molecular mechanical study*. J.Phys. Chem., 98, 10465–10476, 1994.
- [19] M. A. Thompson, Gregory K. Schenter. *Excited states of the bacteriochlorophyll b dimer of Rhodopseudomonas viridis: A QM/MM study of the photosynthetic reaction center that includes MM polarization*. J. Phys. Chem., 99 (17), 6374–6386, 1995.
- [20] M. A. Thompson. *QM/MMpol : A consistent model for solute/solvent polarization. application to the aqueous solvation and spectroscopy formaldehyde, acetaldehyde, and acetone*. J. Phys. Chem., 100, 14492 – 14507, 1996.
- [21] K.Y. Manoj, G. Manoranjan, *Band-gap variation in Mg- and Cd-doped ZnO nanostructures and molecular cluster*. Physical Review B 76, 195450, 2007.

- [22] D. K. Hwang, M. C. Jeong, J. M. Myoung, *Effect of deposition temperature on the properties of $Zn_{1-x}Mg_xO$ thin films*. Applied Surface Science, 225, 217-222, 2004.