

DOI: doi.org/10.21009/03.1101.FA20

# PERUBAHAN STRUKTUR ELEKTRONIK MATERIAL $\text{COCl}_2$ MONOLAYER TERHADAP MEDAN LISTRIK: KAJIAN KOMPUTASIONAL BERBASIS *DENSITY FUNCTIONAL THEORY*

Alma Nurlita Widyani<sup>a)</sup>, Riser Fahdiran<sup>a)</sup>, Teguh Prayitno<sup>b)</sup>

*Program Studi Fisika, FMIPA Universitas Negeri Jakarta, Jl. Rawamangun Muka No. 01, Rawamangun  
13220, Indonesia*

Email: <sup>a)</sup>alma.nurlita28@gmail.com, <sup>b)</sup>Teguh-budi@unj.ac.id

## Abstrak

Simulasi komputasi telah banyak digunakan untuk penelitian sifat fisis dan properti dari material dengan memodelkan sistem fisisnya ke dalam algoritma komputasi. Seperti yang dikerjakan pada penelitian ini, dalam mengkaji pengaruh Spin-Orbit Interactions (SOI) dan medan listrik eksternal terhadap struktur elektronik  $\text{CoCl}_2$  monolayer, dilakukan perhitungan berbasis Density Functional Theory (DFT) dengan fungsi energi pertukaran elektron *Generalized Gradient Approximation* (GGA) pada openMx. Hasilnya menunjukkan pada keadaan energi dasar,  $\text{CoCl}_2$  monolayer bersifat semikonduktor dengan celah pita langsung. Celah pita energi berkurang dalam pengaruh Spin-Orbit Interaction (SOI) di titik K. Selain itu, penambahan medan listrik eksternal menyebabkan terjadinya transisi sifat elektronik dari semikonduktor celah pita langsung ke celah pita tidak langsung dan kemudian menjadi logam. Penggabungan antara Spin-Orbit Interaction dengan medan listrik menyebabkan semakin cepatnya transisi sifat elektronik yang dialami  $\text{CoCl}_2$  monolayer.

**Kata-kata kunci:**  $\text{CoCl}_2$  monolayer, struktur elektronik, spin-orbit interaction, Density Functional Theory

## Abstract

Computational simulation has been widely used for research on physical properties and properties of materials by modeling the physical system into a computational algorithm. As done in this research, in studying the effect of Spin-Orbit Interactions and external electric field on the electronic structure of  $\text{CoCl}_2$  monolayer, Density Functional Theory based calculations were carried out with the Generalized Gradient Approximation (GGA) electron exchange energy function on openMx. The results show that in the ground energy state  $\text{CoCl}_2$  monolayer is a semiconductor with a direct band gap. The band gap energy is reduced under the influence of Spin-Orbit Interaction at K point. Furthermore, the addition of an external electric field causes the transition of electronic properties from direct band gap semiconductor to indirect band gap and then to metal. And by combining the Spin-Orbit Interaction with an external electric field, it can make the transition of electronic properties in  $\text{CoCl}_2$  monolayer become faster.

**Keywords:**  $\text{CoCl}_2$  monolayer, electronic structure, spin-orbit interaction, Density Functional Theory

## PENDAHULUAN

Perkembangan teknologi yang semakin pesat telah melahirkan perangkat elektronik generasi terbaru, yaitu spintronik. Spintronik adalah perangkat elektronik yang kinerjanya tidak lagi bergantung pada muatan elektron melainkan memanfaatkan salah satu sifat dasar kuantum mekanik materialnya, yaitu spin. Dalam perancangan perangkat spintronik itu sendiri erat kaitannya dengan manipulasi spin. Saat ini, *Spin-Orbit Interaction* (SOI), yakni interaksi relativistik yang muncul dari interaksi antara spin elektron dan gerakan orbital di sekitar inti atom, telah memainkan peran penting untuk mendorong fenomena baru di bidang fisika zat padat [1]. Saat ini, perangkat spintronik dirancang oleh material semikonduktor. Salah satu karakteristik utama material semikonduktor yang potensial sebagai spintronik adalah memiliki celah pita yang dapat dikontrol sampai ke suatu nilai tertentu [10].

Ditinjau dari segi dimensi, material 2D sangat potensial untuk aplikasi spintronik. Material 2D tersebut termasuk ke dalam kategori material magnetik *van der Waals* yang memiliki fleksibilitas dalam mengontrol anisotropi magnetiknya sehingga memungkinkan terjadinya *long-range magnetic order* pada material berdimensi di bawah 3 [4]. Material ini juga mampu memperoleh keadaan dasar magnetik bahkan pada lapisan tunggal. Selain itu, sifat multiferroik sangat penting untuk aplikasi spintronik [6]. Salah satu material yang memiliki interaksi *van der Waals* dan memiliki sifat multiferroik yaitu material dari kelompok logam transisi dihalida, yakni Kobalt diklorida.

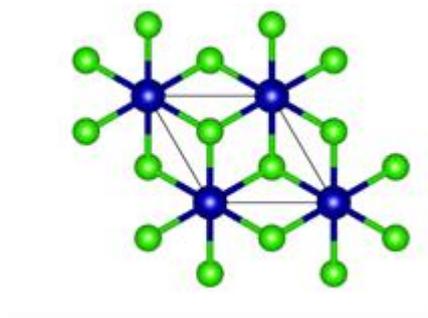
Kobalt diklorida atau  $\text{CoCl}_2$  adalah material berlapis yang distabilkan oleh interaksi interlayer *van der Waals* (vdW) dimana setiap  $\text{CoCl}_2$  *monolayer* terdiri dari *sub-layer* atom kobalt yang diapit oleh dua *sub-layer* atom klorin.  $\text{CoCl}_2$  *monolayer* memiliki celah pita energi sebesar 1.7 eV [8] dengan momen magnet sebesar 3  $\mu\text{B}$  [5]. Pada keadaan dasar,  $\text{CoCl}_2$  *monolayer* memiliki tingkat feromagnetik yang lebih kuat dan menjadikan struktur ini sangat menjanjikan untuk terciptanya platform feromagnetik yang stabil dan kokoh.

Para peneliti terus mengeksplor teknik manipulasi spin yang dapat diterapkan untuk mengontrol nilai celah pita energi material, [2] salah satunya dengan cara mengamati karakteristik celah pita energi pada struktur elektronik dikalkogenida  $\text{WX}_2$  ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) *monolayer* yang diberikan medan listrik eksternal berbasis *Density Functional Theory* (DFT). Secara struktural, golongan ini memiliki kemiripan dengan logam transisi dihalida *monolayer*. Sehingga, teknik manipulasi tersebut juga dapat diterapkan pada  $\text{CoCl}_2$  *monolayer*. Perhitungan dioperasikan dengan perangkat lunak OpenMx dan metode yang digunakan yaitu DFT dengan pendekatan LDA+U tanpa melibatkan *Spin-Orbit Interaction* (SOI). Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin meningkatnya nilai U maka pita struktur  $\text{CoCl}_2$  *monolayer* juga mengalami peningkatan [10].

Melanjutkan penelitian sebelumnya, jurnal ini mengkaji tentang struktur  $\text{CoCl}_2$  *monolayer* berbasis DFT dengan fungsi energi *Exchange-Correlation Generalized Gradient Approximation* (GGA) yang dioperasikan dengan perangkat lunak OpenMX. Akan ditinjau pula pengaruh penggunaan efek SOI dan penambahan medan listrik eksternal terhadap struktur pita  $\text{CoCl}_2$  *monolayer*.

## METODOLOGI

Pemodelan struktur kristal dilakukan sebagai tahap awal dalam menghitung struktur elektronik  $\text{CoCl}_2$ . Struktur kristal yang digunakan adalah struktur T *monolayer* pada keadaan dasar. Struktur kristal tersebut terdiri dari kisi, dalam hal ini panjang kisi-kisi struktur  $\text{CoCl}_2$  *monolayer* yang digunakan pada penelitian, yaitu 3.54Å. Struktur kristal yang telah dimodelkan tersebut selanjutnya akan dioptimasi struktur geometrinya untuk mendapatkan struktur dengan energi total minimum sehingga kestabilannya bisa tercapai.

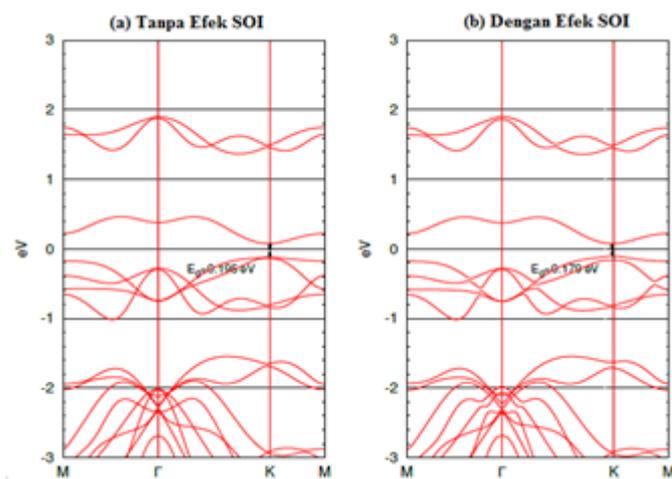


**GAMBAR 1.** Struktur kristal  $\text{CoCl}_2$  monolayer tampak atas (Kobalt: biru ; Klorin:Hijau)

Penelitian ini menggunakan metode eksperimen komputasi dimana proses perhitungan dilakukan secara komputasi menggunakan perangkat lunak OpenMx dengan  $16 \times 16 \times 1$  k-point. Perhitungan menggunakan metode *Density Functional Theory* dengan fungsi pertukaran elektron *Generalized Gradient Approximation*. Struktur elektronik yang dihitung meliputi kurva pita energi dan total momen magnet. Dalam menghitung momen magnet perlu mengetahui orbital yang digunakan sebagai data masukan dalam perhitungan. Dalam hal ini orbital yang digunakan adalah  $\text{Co}6.0\text{S-s}3\text{p}3\text{d}2\text{f}1$  dan  $\text{Cl}7.0\text{-s}3\text{p}3\text{d}2$ , yang berarti untuk atom Co jari-jari cutoff adalah 6,0 bohr, S untuk soft pseudopotensial, dan  $\text{s}3\text{p}3\text{d}2\text{f}1$  menunjukkan orbital konfigurasi elektronnya. Begitupula untuk atom Cl jari-jari cutoff senilai 7.0 bohr dengan orbital konfigurasi  $\text{s}3\text{p}3\text{d}2$ . Energi cut off yang digunakan adalah 300 Ryd. Dengan variasi penggunaan dan tanpa penggunaan efek SOI, penelitian ini juga menambahkan medan listrik eksternal dengan rentang 0-30 GV/m di arah sumbu z positif pada setiap varian untuk mengkaji karakteristik perubahan pita energi dan momen magnetik  $\text{CoCl}_2$  monolayer.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

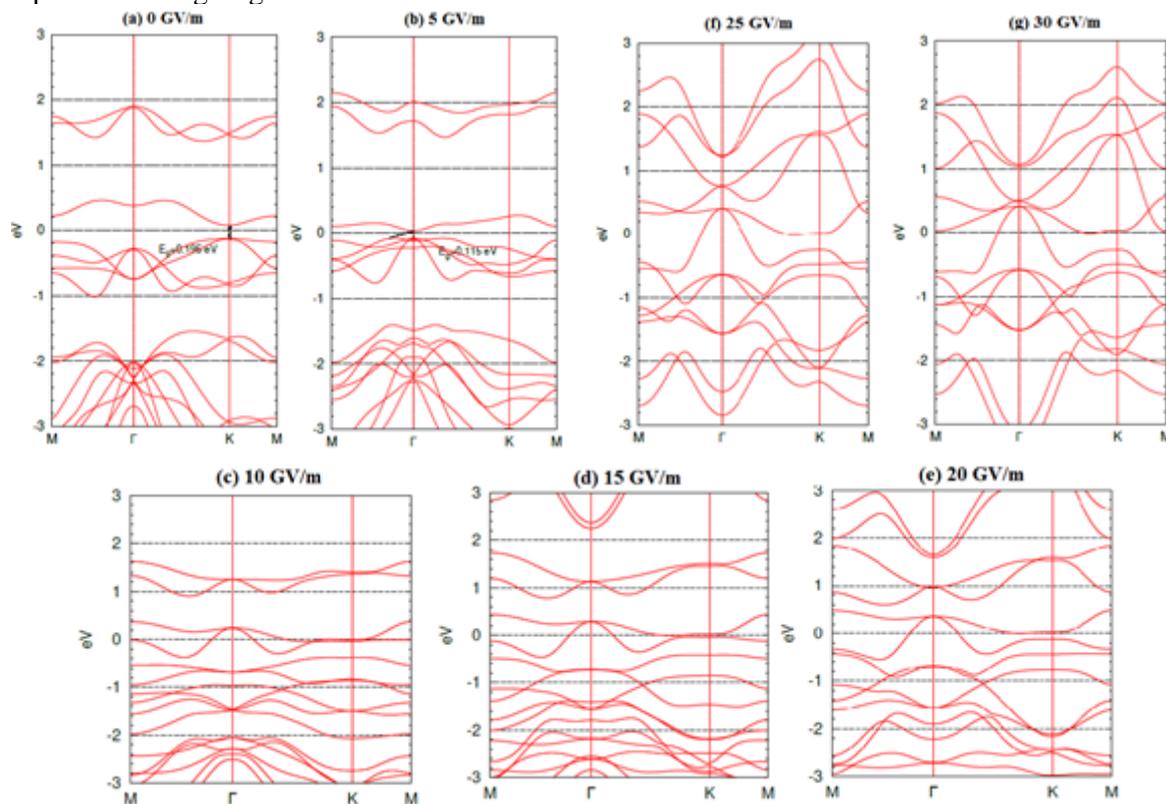
GAMBAR 2 menjelaskan pita struktur elektronik  $\text{CoCl}_2$  monolayer dengan dan tanpa efek *Spin-Orbit Interaction* (SOI) pada tingkat energi dasar. Dapat kita katakan bahwa lebar celah yang terbentuk antar pita valensi dan pita konduksi relatif kecil dengan nilai minimum pita konduktor (CBM) dan nilai maksimal pita valensi (VBM) berada pada momentum kristal yang sama, yaitu di titik K pada zona *brillouin*. Hal ini menunjukkan bahwa  $\text{CoCl}_2$  monolayer memiliki sifat semikonduktor dengan celah pita energi langsung. Efek SOI dapat mengurangi nilai celah pita energi pada  $\text{CoCl}_2$  monolayer terlihat dari nilai celah pita energi yang semula sebesar 0.195 eV berkurang menjadi 0.179 eV setelah dikenai efek SOI. Selain itu, nilai momen magnetik unit sel Co pada  $\text{CoCl}_2$  sebesar  $2.52 \mu_B$  yang mana nilai ini sangat dekat dengan  $\text{CoCl}_2[3]$  dan  $\text{CoCl}_2[10]$ .



**GAMBAR 2.** Struktur Pita Energi  $\text{CoCl}_2$  Monolayer pada keadaan dasar (a) tanpa efek SOI (b) dengan efek SOI

GAMBAR 3 menjelaskan pita struktur elektronik  $\text{CoCl}_2$  *monolayer* dalam pengaruh medan listrik eksternal. Terjadi pergeseran tingkat pita energi  $\text{CoCl}_2$  *monolayer* di sepanjang pita konduksi minimum dan pita valensi, sehingga menyebabkan perubahan baik dalam hal nilai maupun jenis celah pita energinya. Pada keadaan energi dasar tanpa adanya medan listrik eksternal, nilai celah pita energinya adalah 0.195 eV dengan jenis celah pita energi langsung di titik K. Setelah pemberian medan listrik sebesar 5 GV/m, pita konduksi mengalami penurunan posisi semakin mendekati pita valensi sehingga nilai energi celah pitanya berkurang menjadi sebesar 0.115 eV.

Selain itu, celah pita energi juga mengalami pergeseran posisi dalam ruang momentum kristalnya. Pergeseran celah pita energi dari yang semula berada di titik K menjadi berada di titik antara  $\Gamma - M$ . Dikarenakan VBM dan CBM tidak berada di titik yang sama pada zona *brillouin*, maka celah pita energinya adalah celah pita tidak langsung. Pada celah pita tidak langsung, elektron harus melewati *intermediate state* dan mentransfer momentum ke kisi kristal terlebih dulu, sehingga elektron tidak dapat secara langsung memancarkan foton.

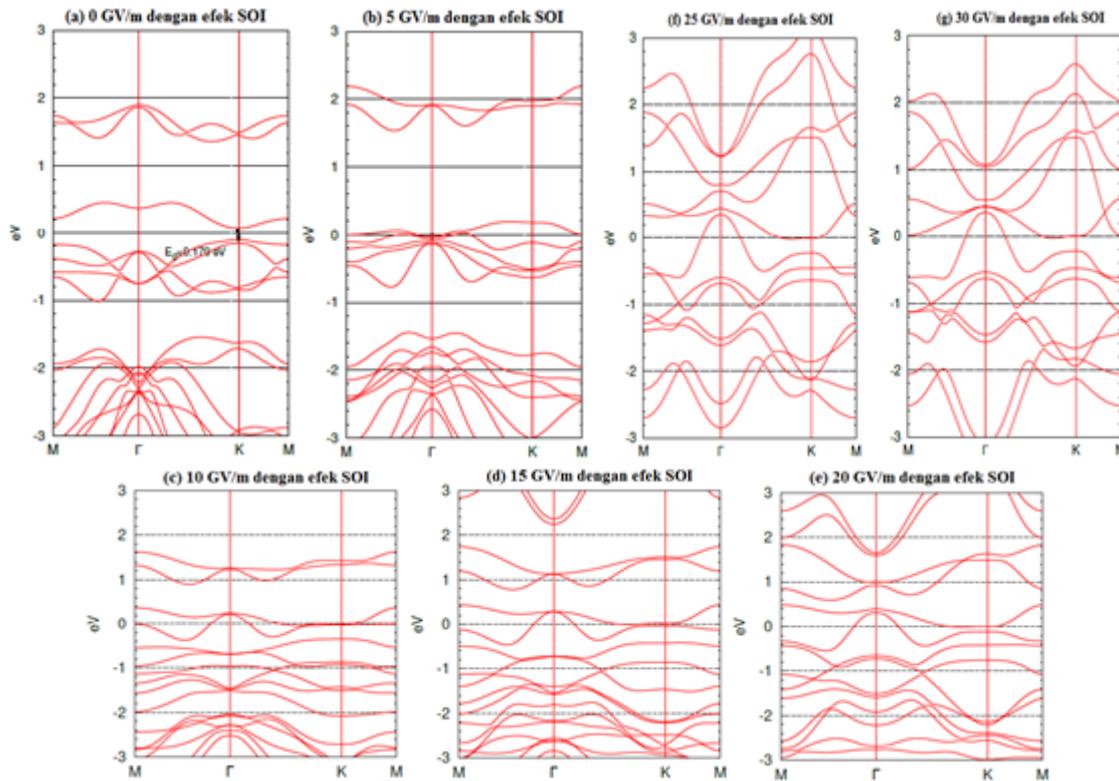


GAMBAR 3. Struktur Pita Energi  $\text{CoCl}_2$  *monolayer* dengan medan listrik eksternal: 0-30 GV/m

Dalam pengaruh medan listrik eksternal 10 GV/m, dapat dilihat pada gambar 3(c), pita maksimum valensi telah melewati batas energi fermi sehingga tidak terbentuknya celah pita energi melainkan terjadinya tumpang tindih antara pita konduksi dan pita valensi. Hal tersebut menyebabkan terjadinya transisi sifat elektronik material yang semula semikonduktor menjadi konduktor. Begitu pula pada pemberian medan listrik eksternal sebesar 15 GV/m sampai 30 GV/m, material telah bertransformasi menjadi konduktor, dengan struktur pita energi yang semakin melebar seiring bertambahnya medan listrik eksternal.

Selanjutnya, GAMBAR 4(a)-(g) menjelaskan perubahan struktur elektronik  $\text{CoCl}_2$  *monolayer* dalam pengaruh gabungan antara efek SOI dan medan listrik eksternal dengan rentang nilai dari 0-30 GV/m. Sama halnya seperti pengaruh penambahan medan listrik eksternal pada struktur elektronik  $\text{CoCl}_2$  *monolayer* yang memiliki hubungan berbanding terbalik, penggabungan antara SOI dan medan listrik eksternal juga memiliki hubungan kausalitas yang serupa. Perbedaannya adalah jika sebelumnya perubahan sifat dari semikonduktor menjadi logam terjadi ketika medan listrik 10 GV/m diterapkan, pada sistem ini transisi semikonduktor menjadi logam terjadi ketika medan listrik sebesar 5 GV/m

diterapkan. Sehingga, dapat dikatakan bahwa penambahan efek SOI dan medan listrik eksternal akan berdampak pada semakin cepatnya transisi sifat elektronik  $\text{CoCl}_2$  *monolayer* dari semikonduktor celah pita langsung menjadi logam. Berbeda dari penggunaan medan listrik eksternal saja, pada gabungan pemberian keduanya menyebabkan tidak terjadinya sifat semikonduktor celah pita tidak langsung.



**GAMBAR 4.** Struktur Pita Energi  $\text{CoCl}_2$  *monolayer* dalam pengaruh efek SOI dan medan listrik eksternal: 0 – 30 GV/m

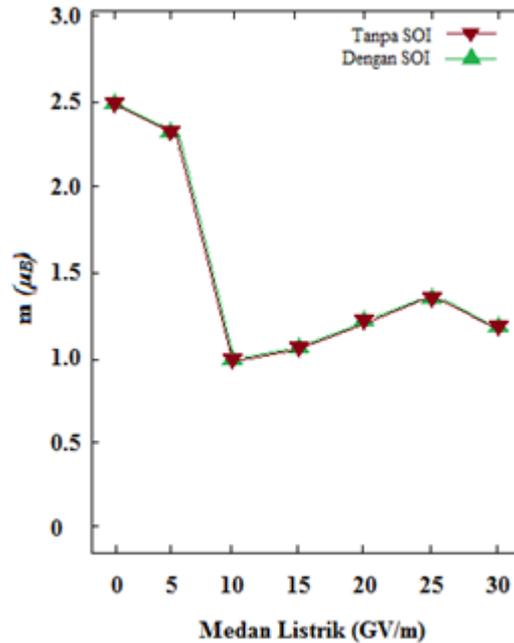
Selanjutnya, kita akan membahas hubungan antara penambahan medan listrik eksternal pada material  $\text{CoCl}_2$  *monolayer* dengan atau tanpa efek *Spin-Orbit Interaction* (SOI). Data hasil perhitungan disajikan oleh TABEL 1.

**TABEL 1.** Hubungan antara medan listrik dengan nilai momen magnetik dalam pengaruh dan tanpa pengaruh efek SOI.

E (GV/m)	Dengan E (GV/m), medan listrik eksternal						
	0	5	10	15	20	25	30
Tanpa SOI	2.52	2.48	1.06	1.199	1.34	1.4	1.31
Dengan SOI	2.51	2.45	1.06	1.198	1.34	1.4	1.3

Berdasarkan TABEL 1, penggunaan efek SOI tidak menunjukkan pengaruh yang signifikan terhadap nilai momen magnet atom Co. Pada setiap penambahan nilai medan listrik, nilai momen magnetik antara  $\text{CoCl}_2$  *monolayer* dengan efek SOI dan tanpa efek SOI, menunjukkan nilai yang sedikit lebih besar pada *sample* tanpa SOI dibandingkan dengan yang menggunakan efek SOI. Hal ini selaras dengan penelitian sebelumnya [10].

Untuk lebih memudahkan dalam melihat pola hubungan antara penambahan medan listrik eksternal terhadap momen magnetik dalam pengaruh ataupun tanpa pengaruh efek SOI, kami menginterpretasikan data hasil perhitungan di atas ke dalam bentuk grafik, pada GAMBAR 5.



GAMBAR 5. Grafik momen magnetik total atom Co terhadap pemberian medan listrik eksternal

Berdasarkan grafik di atas, penambahan medan listrik eksternal berpengaruh pada nilai momen magnetik yang terbentuk pada atom Co. Hubungan antara keduanya menunjukkan pola yang fluktuatif, dimana nilai maksimal momen magnetik tercapai ketika medan listrik eksternal tidak diterapkan lalu menurun nilainya seiring bertambahnya medan listrik sampai ke nilai 10 GV/m. Pada penggunaan medan listrik 10 GV/m, nilai momen magnetik mencapai nilai minimum. Ketika medan listrik bertambah sampai ke nilai 25 GV/m, nilai momen magnetik bertambah secara linear sebelum kembali menurun ketika medan listrik yang diterapkan sebesar 30 gv/m.

Dengan demikian, pada penelitian ini medan listrik 10 GV/m merupakan titik balik maksimum momen magnetik total atom Co dan medan listrik 25 GV/m merupakan titik balik minimumnya. Nilai-nilai ini tentunya bisa dijadikan acuan untuk mengontrol momen magnetik atom Co yang disesuaikan dengan kebutuhan pengaplikasiannya

## SIMPULAN

Pada keadaan energi dasar,  $\text{CoCl}_2$  *monolayer* bersifat semikonduktor dengan celah pita energi langsung sebesar 0.195 eV serta memiliki momen magnetik atom Co sebesar  $2.52 \mu_B$ . Hasil penelitian menunjukkan bahwa celah pita energi dapat dikontrol dengan efek SOI dan medan listrik eksternal. Efek SOI dapat mengurangi nilai celah pita energi dan menyebabkan terjadinya transisi sifat elektronik semikonduktor celah pita langsung menjadi logam. Namun, efek SOI tidak memberi pengaruh yang signifikan terhadap nilai momen magnetik. Sementara itu, pemberian medan listrik eksternal dari 0-30 GV/m tidak hanya memberi pengaruh terdapat struktur elektronik, itu juga dapat mengontrol momen magnetik yang terjadi pada  $\text{CoCl}_2$ . Transisi sifat elektronik  $\text{CoCl}_2$  *monolayer* dari semikonduktor celah pita langsung – celah pita tidak langsung – logam terjadi ketika material dikenai medan listrik eksternal dengan rentang nilai 0 sampai 10 GV/m. Nilai momen magnetik juga dapat dikontrol dengan medan listrik, hubungan yang didapat antar keduanya yakni hubungan yang fluktuatif. Kemudian penggabungan antar efek SOI dan medan listrik eksternal menyebabkan transisi sifat elektronik pada  $\text{CoCl}_2$  *monolayer* terjadi lebih mudah, yakni pada medan listrik eksternal 5 GV/m. Karakteristik  $\text{CoCl}_2$  *monolayer* yang dapat dikontrol sampai ke nilai tertentu inilah menjadikannya sebagai material yang menjanjikan untuk aplikasi spintronik.

## UCAPAN TERIMAKASIH

Terimakasih kepada pihak pemberi dana penelitian dan semua pihak yang membantu naik dalam penelitian maupun dalam hal diskusi.

## REFERENSI

- [1] Y. Affandi, M. A. Absor, "Electric field-induced anisotropic Rashba splitting in two dimensional tungsten dichalcogenides WX<sub>2</sub> (X: S, Se, Te): A first-principles study," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 114, pp. 1-6, 2019.
- [2] Y. Affandi, M. Abshor, K. Abraha, "Effect of external electric field on spin-orbit splitting of the two-dimensional tungsten dichalcogenides WX<sub>2</sub> (X = S, Se)," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1011, no. 01, p. 012070, 2018.
- [3] J. Barrera-Argueso, F. Aguado, I. Hernández, J. González, A. Otero-de-la-Roza, V. Luaña, "Pressure-induced spin transition and site-selective metallization in CoCl<sub>2</sub>," *Scientific Reports*, vol. 9, no. 1, p. 5448, 2019.
- [4] A. S. Botana, M. R. Norman, "Electronic structure and magnetism of transition metal dihalides: bulk to monolayer," *Physical Review Materials*, vol. 3, no. 4, pp. 1-7, 2019.
- [5] V. V. Kulish, W. Huang, "Single-layer metal halides MX<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I): stability and tunable magnetism from first principles and Monte Carlo simulations," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 5, no. 34, pp. 8734-8741, 2017.
- [6] T. S. Kurumaji, "Magnetoelectric responses induced by domain rearrangement and spin structural change in triangular-lattice helimagnets NiI<sub>2</sub> and CoI<sub>2</sub>," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 87, no. 1, pp. 1-9, 2013.
- [7] X. Li, J. Yang, "First-Principles Design of Spintronics Material," *National Science Review*, vol. 3, no. 3, pp. 365-381, 2016.
- [8] H. W. Liu, "Atomic-scale Manipulation of Single-Polaron in a Two-Dimensional Semiconductor," 2022.
- [9] M. A. McGuire, "Crystal and Magnetic Structures in Layered, Transition Metal Dihalides and Trihalides," *mdpi journal crystals*, vol. 7, no. 5, p. 121, 2017.
- [10] T. B. Prayitno, "Controlling phase transition in monolayer metal diiodides XI<sub>2</sub> (X: Fe, Co, and Ni) by carrier doping," *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 3, no. 33, p. 335803, 2021.

