

DOI: doi.org/10.21009/03.1301.FA16

# INVESTIGASI SIFAT TERMOELEKTRIK PADA MATERIAL ZNO WURTZITE: PENDEKATAN BERBASIS DENSITY FUNCTIONAL THEORY

Vivi Fitriyani <sup>1, a)</sup>, Iwan Sugihartono <sup>1, b)</sup>, Teguh Budi Prayitno <sup>1, c)</sup>

<sup>1</sup>Program Studi Fisika, FMIPA Universitas Negeri Jakarta, Jl. Rawamangun Muka No. 01, Rawamangun 13220, Indonesia

Email: [a\)vivifitriyani36@gmail.com](mailto:a)vivifitriyani36@gmail.com), [b\)iwan-sugihartono@unj.ac.id](mailto:b)iwan-sugihartono@unj.ac.id), [c\)teguh-budi@unj.ac.id](mailto:c)teguh-budi@unj.ac.id)

## Abstrak

Investigasi sifat Termoelektrik telah dilakukan melalui simulasi komputasi pada material ZnO berstruktur wurtzite. Kegiatan simulasi diawali dengan optimasi geometri untuk mendapatkan material dengan kondisi yang stabil melalui perhitungan berbasis Density Functional Theory (DFT) dengan fungsional energi pertukaran elektron Generalized Gradient Approximation (GGA). Berdasarkan hasil optimasi geometri diperoleh nilai parameter kisi  $a = b = 3.286 \text{ \AA}$  dan  $c = 5.301 \text{ \AA}$ . Analisis nilai termoelektrik dilakukan menggunakan metode semi-klasik Boltzmann. Dalam simulasi, untuk memperoleh nilai koefisien Seebeck, konduktivitas listrik, dan konduktivitas termal elektron suhu yang digunakan adalah 300 K. Selanjutnya, parameter – parameter tersebut digunakan untuk menghitung efisiensi Termoelektrik berdasarkan figure of merit (standar efisiensi termoelektrik). Hasil perhitungan diperoleh nilai figure of merit adalah 0.66. Nilai tersebut menunjukkan bahwa sifat termoelektrik material ZnO berstruktur wurtzite mendekati optimal (~1).

**Kata-kata kunci:** ZnO, wurtzite, Density Functional Theory, Termoelektrik, figure of merit.

## Abstract

The investigation of the thermoelectric properties has been conducted through computational simulations on ZnO material with a wurtzite structure. The simulation process began with geometry optimization to obtain a stable material condition using Density Functional Theory (DFT) calculations with Generalized Gradient Approximation (GGA) exchange energy functional. Based on the geometry optimization results, lattice parameters were found to be  $a = b = 3.286 \text{ \AA}$  and  $c = 5.301 \text{ \AA}$ . Analysis of the thermoelectric values was performed using the semi-classical Boltzmann method. In the simulation, to obtain the Seebeck coefficient, electrical conductivity, and electronic thermal conductivity values, the temperature used was 300 K. Subsequently, these parameters were used to calculate the Thermoelectric efficiency based on the figure of merit (standard thermoelectric efficiency). The calculated figure of merit value was 0.66. This value indicates that the thermoelectric properties of ZnO material with a wurtzite structure are approaching optimal (~1).

**Keywords:** ZnO wurtzite, Density Functional Theory, Thermoelectric, figure of merit.

## PENDAHULUAN

ZnO (Seng Oksida) adalah material metal oksida yang masuk kedalam semikonduktor. Material ini memiliki tiga bentuk struktur kristal utama yaitu Wurtzite, Cubic Zinc Blende dan Rock Salt. Struktur wurtzite memiliki celah energi pita langsung (direct band gap) sebesar 3,37 eV dan energi ikat eksiton sebesar 60 meV [1]. Struktur ini merupakan struktur paling stabil pada kondisi sekitar, sehingga sering diaplikasikan pada perangkat elektronik dan optoelektrik [2]. Dalam pemanfaatannya material ini dapat digunakan sebagai bahan termoelektrik karena mengandung koefisien Seebeck dan konduktivitas listrik yang tinggi, serta rendahnya konduktivitas termal didalamnya. Selain itu, dapat juga diaplikasikan pada perangkat elektronik dan optoelektrik seperti transistor film tipis transparan, laser dioda, LED (Light Emitting Diode) dan sensor cahaya [3].

Seng oksida telah diteliti secara eksperimen dan simulasi komputasi. Penelitian secara komputasi pada material dapat dilakukan untuk mengetahui struktur dan sifat - sifat yang terdapat didalamnya. Dalam melakukan penelitian terhadap sifat elektronik material, salah satu metode yang digunakan adalah metode Density Functional Theory (DFT). Metode ini dikembangkan oleh Hohenberg (1964), Kohn, dan Sham (1965) dari teori pendahulu yaitu Thomas – fermi (1927) [4] dengan keuntungan mampu menghitung suatu material kompleks secara sederhana dan cepat [5]. Karena Metode DFT mengandalkan densitas elektron sebagai besaran dasarnya sehingga persamaan Scrodinger dapat diselesaikan dengan lebih sederhana [6].

Selain mengkaji sifat elektronik pada material ZnO, Sifat termoelektrik juga perlu dilakukan untuk mengembangkan material termoelektrik baru dengan efisiensi konversi tinggi[7]. Efisiensi dan efektivitas Termoelektrik dioptimalkan dengan figure of merit  $ZT = S^2 \sigma T / (\kappa_e + \kappa_l)$  dengan S adalah koefisien Seebeck,  $\sigma$  adalah konduktivitas elektrik, T adalah tempratur,  $\kappa_e$  adalah konduktivitas termal elektron dan  $\kappa_l$  adalah konduktivitas termal kisi.

## METODE PENELITIAN

Dalam penelitian digunakan ZnO wurtzite diawali dengan melakukan optimasi geometri dengan menggunakan GGA – PBE. kemudian setelah kondisi dianggap optimal yaitu ketika gaya antar atom mencapai iterasi sebesar  $10^{-4}$  Hartree per Bohr maka akan didapatkan kondisi optimal dari material ZnO. Kemudian Simulasi dilanjutkan dengan melakukan penelusuran terhadap nilai band gap yang terkandung dalam material dengan memanfaatkan Program Open MX untuk melakukan perhitungan *self-consisten*. Dalam simulasi menggunakan spin orbit coupling, dengan energi cut off sebesar 300 dan pendekatan GGA (Generalized Gradient Approximation) – PBE untuk menghasilkan nilai energi bandgap.

Selain itu, dilakukan penelusuran terhadap nilai sifat – sifat termoelektrik pada material dengan menggunakan metode semi-klasik Boltzmann pada suhu 300K. Adapun nilai yang didapatkan dari proses simulasi berupa energi fermi, koduktivitas listrik, konduktivitas thermal dan koefisien seebeck. Nilai – nilai tersebut nantinya akan dihitung untuk mengetahui performa material ketika diaplikasikan pada termoelektrik dengan menggunakan standar efesiensi termoelektrik yaitu *figure of merit* (zT) dengan rumus  $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ .

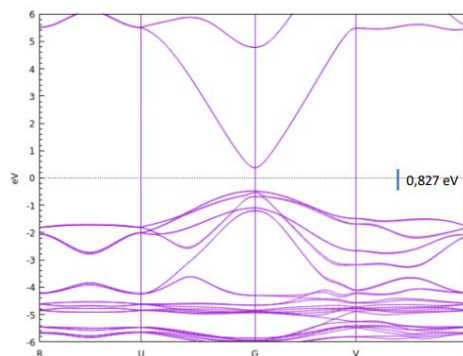
## HASIL DAN PEMBAHASAN

Berdasarkan optimasi geometri dengan menggunakan GGA – PBE yang telah dilakukan didapatkan rasio c/a sebesar 1.613 dengan a = b = 3.286 Å dan c = 5.301 Å hasil yang didapatkan hampir sama dengan peneliti terdahulu (**Tabel 1**).

**Tabel 1** Hasil Optimasi Geometri

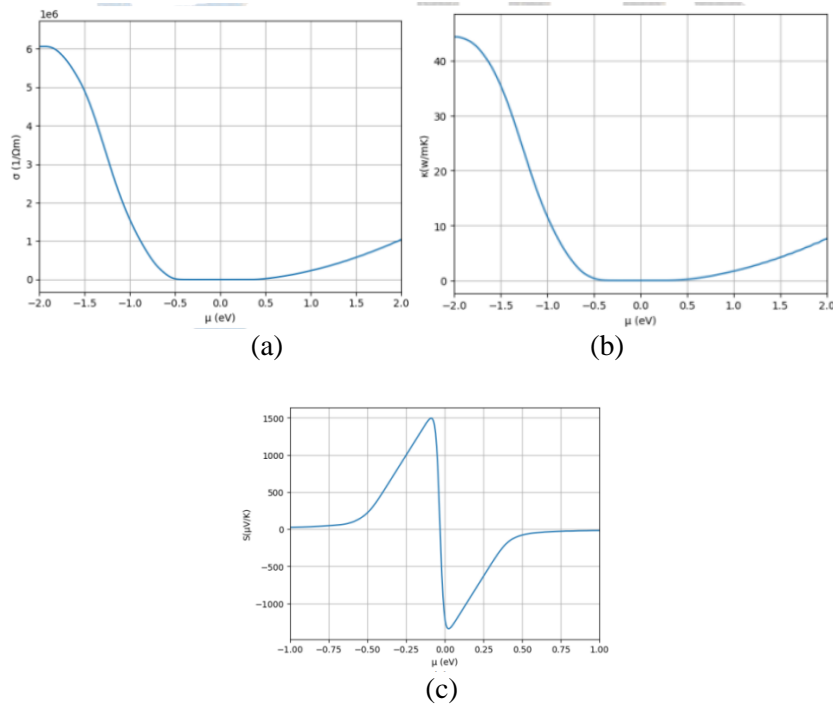
Penelitian	Hasil	
	a = b (Å)	c (Å)
(Javarova et al., 2021)	3.312	5.322
(Hamzah et al., 2022)	3.288	5.306
(Singh, J. dan Jain, V., 2023).	3.289	5.307
Hasil Penelitian	3.286	5.301

Setelah dilakukan optimasi geometri terhadap material ZnO Wurtzite simulasi dilanjutkan dengan menghitung struktur elektronik atau celah pita energi dengan menggunakan GGA-PBE. Berdasarkan nilai pada pusat Zona Brillouin pada titik gamma ( $\Gamma$ ) didapatkan nilai bandgap pada material ZnO sebesar 0.827 eV. Nilai bandgap yang dihasilkan cukup jauh dari hasil nilai eksperimen yaitu sebesar 3,37 eV. Hal tersebut dapat terjadi karena pada density functional theory dengan menggunakan GGA – PBE belum mampu menentukan energi ikat pada elektron dalam keadaan 3d, sehingga mengakibatkan estimasi berlebihan dari hibridisasi dengan keadaan 2p anion. Akibatnya, terjadi kopling p-d yang kuat dan menyebabkan pengurangan celah pita[8].

**GAMBAR 1.** Nilai Bandgap Energi pada material ZnO.

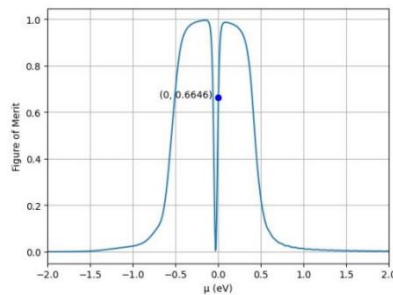
Dari **GAMBAR 2** dapat dilihat bahwa nilai bandgap pada material ZnO termasuk kedalam celah pita langsung. Hal tersebut didasarkan pada nilai pusat Zona Brillouin pada titik gamma ( $\Gamma$ ) yang terdapat pada *conduction band minimum* (CBM) dan *valence band maximum* (VBM) titik-*k* yang sama.

Setelah dilakukan penelusuran terhadap nilai bandgap pada material ZnO, Penelitian dilanjutkan dengan simulasi untuk mengetahui nilai termoelektrik menggunakan metode semi-klasik Boltzmann untuk suhu 300K. Berdasarkan hasil simulasi didapatkan nilai konduktivitas listrik dan konduktivitas termal dalam perhitungan perkiraan waktu relaksasi konstan ( $\tau$ ) Sehingga untuk mengetahui nilai konduktivitas listrik dan konduktivitas termal maka hasil simulasi dikalikan dengan  $10^{-14}$  yang didapatkan dari CRTA (*constant relaxation-time approximation*) sehingga didapatkan nilai konduktivitas listrik ( $\sigma$ ) sebesar  $1,53 \times 10^{-3} \text{ 1}/\Omega\text{m}$  dan konduktivitas termal ( $\kappa$ ) sebesar  $1,03 \times 10^{-6} \text{ w/mK}$ .



**GAMBAR 2.** (a) Nilai konduktivitas listrik (b) nilai konduktivitas termal (c) nilai koefisien seebeck pada material ZnO.

Kemudian untuk nilai koefisien seebeck yang dihasilkan sebesar  $-1.22 \times 10^3 \mu\text{V/K}$  merupakan nilai ketika  $\mu = 0 \text{ meV}$ . Nilai negative pada koefisien seebeck menandakan bahwa material ZnO termasuk kedalam material tipe  $-n$  karena kaya akan muatan elektron. Kemudian nilai termoelektrik yang didapatkan kemudian dilakukan perhitungan untuk mengetahui tingkat efisiensi dari material pada termoelektrik dengan menggunakan figure of merit.



**GAMBAR 3.** Figure of Merit

Hasil perhitungan diperoleh nilai figure of merit dari simulasi yang dilakukan sebesar 0.66. Nilai ini merupakan nilai optimal yang dapat diperoleh dari material ZnO. Karena nilai tersebut mendekati 1, maka kami meyakini bahwa material ZnO dapat diaplikasikan sebagai material termoelektrik.

**KESIMPULAN**

Simulasi Density Functional Theory dan semi – klasik Boltzman telah berhasil dilakukan sehingga dihasilkan optimasi geometri pada material ZnO diperoleh nilai parameter kisi  $a = b = 3.286 \text{ \AA}$  dan  $c = 5.301 \text{ \AA}$ . Kemudian penelitian dilanjutkan dengan melakukan simulasi density functional theory dengan GGA – PBE untuk mendapatkan nilai band gap pada material ZnO dan

didapatkan sebesar 0.87 eV. Nilai band gap yang dihasilkan berbeda dengan hasil eksperimen karena GGA – PBE karena belum mampu menentukan energi ikat pada elektron dalam keadaan 3d, sehingga mengakibatkan estimasi berlebihan dari hibridisasi dengan keadaan 2p anion. Kemudian selanjutnya analisis termoelektrik dilakukan dengan menggunakan metode semi klasik Boltzmann dan didapatkan nilai  $\sigma = 1,53 \times 10^{-3} \text{ 1}/\Omega\text{m}$ ,  $\kappa = 1,03 \times 10^{-6} \text{ w/mK}$ , dan  $S = -1.22 \times 10^3 \mu\text{V/K}$ . Dari nilai tersebut didapatkan besaran figure of merit adalah 0.66. Nilai tersebut menunjukkan bahwa sifat termoelektrik material ZnO berstruktur wurtzite mendekati optimal (~1).

### TERIMAKASIH

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Program Studi Fisika dan Pengurus Laboratorium Fisika UNJ yang telah bersedia memberikan fasilitas berupa Laboratorium Komputasi Fisika dan ruang diskusi untuk mendukung kelancaran penelitian ini.

### REFERENSI

- [1] Sugihartono, I., Isnaeni, I., Mohar, R. S., & Widiasih, W. (2022). The effects of growth time on surface morphology and optical band gap Energy ZNO thin films. *Journal of Physics. Conference Series*, 2377(1), 012011. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2377/1/012011>
- [2] Rai, H., Prashant, & Kondal, N. (2022). A review on defect related emissions in undoped ZnO nanostructures. *Materials Today: Proceedings*, 48, 1320–1324. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.08.343>
- [3] Setianto, S., KM, L., & HS, A. (2017). Karakteristik dan Struktur Elektronik Bahan Semikonduktor ZnO-Quantum Dot (ZnO-QD). *Telka : Jurnal Telekomunikasi, Elektronika, Komputasi Dan Kontrol*, 3(2), 125–130. <https://doi.org/10.15575/telka.v3i2.59>
- [4] Kurniawan, Y., Pratama, S. N., Muhammadiyah, S., & Darma, Y. (2017). Studi Struktur Pita Energi dan Rapat Keadaan Elektron pada ZnO dan ZnO1- $\delta$  ( $\delta = 12.5\%$ ) Wurtzite dengan Teknik Ab-Initio. *Prosiding SNIPS*. 243 - 246
- [5] Barhoumi, M. (2022). The Density Functional Theory and Beyond: Example and Applications. In *IntechOpen eBooks*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.100618>
- [6] Kadir, L. A. (2020). Struktur dan Vibrasi Carbamida: Eksperimen dan Kajian Teoritik Density Functional Theory (DFT). *Saintifik*, 6(2), 116–120. <https://doi.org/10.31605/saintifik.v6i2.266>
- [7] Haq, B. U., AlFaify, S., Alshahrani, T., Ahmed, R., Mahmood, Q., Yaseen, Z. M., & Tahir, S. (2021). Investigations of thermoelectric properties of ZnO monolayers from the first-principles approach. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 126, 114444. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.114444>
- [8] Jafarova, V., & Orudzhev, G. (2021b). Structural and electronic properties of ZnO: A first-principles density-functional theory study within LDA(GGA) and LDA(GGA)+U methods. *Solid State Communications*, 325, 114166. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2020.114166>
- [9] Hamzah, N., Samat, M., Johari, N., Ahmad Faizal, A., Hassan, O., Marwan Ali, A., Zakaria, R., Hussin, N., Yahya, M., & Mohamad Taib, M. (2022). FIRST-PRINCIPLE LDA+U AND GGA+U CALCULATIONS ON STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF WURTZITE ZnO. *Solid State Science And Technology*, 30(1&2), 20-36