

TUGAS AKHIR

ANALISIS SIFAT ELEKTRONIK DAN MAGNETIK DARI STRUKTUR BORON NITRIDE HEKSAGONAL AKIBAT PERLAKUAN TERMAL MELALUI STUDI TEORI DENSITAS KERAPATAN DAN DINAMIKA MOLEKUL

HANANDARU MAHAPUTRA PURWANTO
NRP. 5001211007

Dosen Pembimbing

Prof. Dr. Darminto, M.Sc.
NIP 196003031987011002
Retno Asih, M.Si., Ph.D.
NIP 199101132020122006

Departemen Fisika
Fakultas Sains dan Analitika Data
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya
2025



TUGAS AKHIR

ANALISIS SIFAT ELEKTRONIK DAN MAGNETIK DARI STRUKTUR BORON NITRIDE HEKSAGONAL AKIBAT PERLAKUAN TERMAL MELALUI STUDI TEORI DENSITAS KERAPATAN DAN DINAMIKA MOLEKUL

HANANDARU MAHAPUTRA PURWANTO
NRP. 5001211007

Dosen Pembimbing

Prof. Dr. Darminto, M.Sc.

196003031987011002

Retno Asih, M.Si., Ph.D.

199006162024062001

**Departemen Fisika
Fakultas Sains dan Analitika Data
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya
2025**



FINAL REPORT

ANALYSIS OF ELECTRONIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF HEXAGONAL BORON NITRIDE STRUCTURE DUE TO THERMAL TREATMENT THROUGH DENSITY FUNCTIONAL THEORY AND MOLECULAR DYNAMICS

HANANDARU MAHAPUTRA PURWANTO
NRP. 5001211007

Supervisior

Prof. Dr. Darminto, M.Sc.

196003031987011002

Retno Asih, M.Si., Ph.D.

199006162024062001

**Department of Physics
Faculty of Science and Data Analytics
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya
2025**

LEMBAR PENGESAHAN

TUGAS AKHIR

TUGAS AKHIR

Diajukan untuk memenuhi salah satu syarat
memperoleh gelar Sarjana Teknik pada
Program Studi S-1 Fisika
Departemen Fisika
Fakultas Sains dan Analitika Data
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh: **Hanandaru Mahaputra Purwanto**

NRP. 5001211007

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir:

Prof. Dr. Darminto, M.Sc.

(Pembimbing I)

NIP: 196003031987011002

.....
.....

Retno Asih, M.Si., Ph.D.

(Pembimbing II)

NIP: 199006162024062001

.....
.....

nama penguji.

(Penguji I)

NIP: nip penguji

.....
.....

nama penguji.

(Penguji II)

NIP: nip penguji

.....
.....

Mengetahui,

Kepala Departemen Departemen Fisika Fakultas Sains dan Analitika Data- ITS

Dr. Lila Yuwana, M.Si..
NIP. 197509082000031001

SURABAYA JUNI, 2025

PERNYATAAN ORISINALITAS

Yang bertanda tangan dibawah ini:

Nama Mahasiswa / NRP : Hanandaru Mahaputra Purwanto/ 5001211007

Departemen : Fisika

Dosen Pembimbing / NIP : Prof. Dr. Darminto, M.Sc./ 196003031987011002

Dengan ini menyatakan bahwa Tugas Akhir dengan judul "Analisis Sifat Elektronik dan Magnetik dari Struktur Boron Nitride heksagonal Akibat Perlakuan Termal Melalui Studi Teori Densitas Kerapatan dan Dinamika Molekul " adalah hasil karya sendiri, berfsifat orisinal, dan ditulis dengan mengikuti kaidah penulisan ilmiah.

Bilamana di kemudian hari ditemukan ketidaksesuaian dengan pernyataan ini, maka saya bersedia menerima sanksi sesuai dengan ketentuan yang berlaku di Institut Teknologi Sepuluh Nopember.

Surabaya, Juni 2025

Mengetahui

Dosen Pembimbing

Mahasiswa

Prof. Dr. Darminto, M.Sc.

NIP. 196003031987011002

Hanandaru Mahaputra Purwanto

NRP. 5001211007

**ANALISIS SIFAT ELEKTRONIK DAN MAGNETIK DARI STRUKTUR BORON
NITRIDE HEKSAGONAL AKIBAT PERLAKUAN TERMAL MELALUI STUDI
TEORI DENSITAS KERAPATAN DAN DINAMIKA MOLEKUL**

Nama : Hanandaru Mahaputra Purwanto

NRP : 5001211007

Departemen : Departemen Fisika

Pembimbing : 1. Prof. Dr. Darminto, M.Sc.

2. Retno Asih, M.Si., Ph.D.

Abstrak

Penelitian komputasi ini menginvestigasi pengaruh gabungan dari eksitasi termal dan cacat antisite (N_B , B_N) terhadap sifat elektronik dan magnetik dari monolayer boron nitrida heksagonal (hBN). Melalui pendekatan multi-skala, simulasi dinamika molekuler (MD) digunakan untuk menghasilkan struktur yang setimbang secara termal pada 800 K, 1100 K, dan 1225 K. Struktur ini kemudian dianalisis dengan Teori Fungsional Kerapatan (DFT) untuk menentukan struktur pita dan keadaan magnetiknya. Hasil penelitian menunjukkan perilaku yang khas dan bergantung pada jenis cacat. hBN murni mengalami pergeseran merah (redshift) celah pita yang konvensional seiring kenaikan temperatur, sedangkan cacat N_B menginduksi pergeseran biru (blueshift) yang anomali. Temuan paling signifikan adalah bahwa cacat B_N memicu magnetisme d^0 yang teraktivasi oleh temperatur, di mana momen magnetiknya menguat pada temperatur lebih tinggi dimana kenaikan temperatur mempengaruhi kestabilan struktur dan pembentukan cacat pada hBN. Hal ini mengindikasikan adanya mekanisme kopling yang kuat antara vibrasi kisi dan spin, yang menyoroti jalur untuk merekayasa sifat hBN melalui perlakuan termal dan rekayasa cacat.

Kata kunci: Boron nitrida heksagonal; dinamika molekuler; teori fungsional kerapatan; efek termal; cacat titik

ANALYSIS OF ELECTRONIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF HEXAGONAL BORON NITRIDE STRUCTURE DUE TO THERMAL TREATMENT THROUGH DENSITY FUNCTIONAL THEORY AND MOLECULAR DYNAMICS

Name : Hanandaru Mahaputra Purwanto

NRP : 5001211007

Department : Department of Physics

Supervisors : 1. Prof. Dr. Darminto, M.Sc.

2. Retno Asih, M.Si., Ph.D.

Abstract

This computational study investigates the combined effect of thermal agitation and antisite defects (N_B , B_N) on the electronic and magnetic properties of monolayer hexagonal boron nitride (hBN). Using a multi-scale approach, molecular dynamics (MD) simulations were employed to generate thermally equilibrated structures at 800 K, 1100 K, and 1225 K. These structures were subsequently analyzed using Density Functional Theory (DFT) to determine their band structure and magnetic states. The results reveal distinct, defect-specific behaviors. While pure hBN exhibits a conventional band gap redshift with temperature, the N_B defect induces an anomalous blueshift. Most significantly, the B_N defect is found to trigger temperature-activated d^0 magnetism, where the magnetic moment strengthens at higher temperatures because temperature rise affect structure stability dan defect formation on hBN. This suggests a strong coupling mechanism between lattice vibrations and spin, highlighting a pathway for tuning hBN properties via thermal and defect engineering.

Keywords: hexagonal boron nitride; molecular dynamics; density functional theory; thermal effects; point defects.

KATA PENGANTAR

Puji syukur kepada Allah SWT yang telah memberikan rahmat dan hidayah-Nya sehingga laporan Tugas Akhir dapat diselesaikan dengan baik. Laporan kerja praktik yang berjudul “Analisis Sifat Elektronik dan Magnetik dari Struktur Boron Nitride heksagonal Akibat Perlakuan Termal Melalui Studi Teori Densitas Kerapatan dan Dinamika Molekul ” disusun berdasarkan hasil komputasi menggunakan metode DFT dan MD. Dalam menyusun laporan Tugas Akhir ini, terima kasih diucapkan kepada semua pihak yang turut membantu dan membimbing selama kegiatan berlangsung, diantaranya kepada:

1. Prof. Dr. Darminto, M.Sc. selaku Dosen Pembimbing Pertama yang telah memberikan dukungan dan bimbingan sehingga penulis dapat menyelesaikan Tugas Akhir dengan baik.
2. Retno Asih, M.Si., Ph.D. selaku Dosen Pembimbing Pertama yang telah memberikan dukungan dan bimbingan terutama pada teknis komputasi sehingga penulis dapat menyelesaikan Tugas Akhir dengan baik.
3. Lila Yuwana selaku Kepala Departemen Fisika, Institut Teknologi Sepuluh Nopember yang selalu membantu mahasiswanya dalam urusan akademik maupun non-akademik.
4. Rekan-rekan tim riset Grafena/hBN, Mas Ari June Tyas Nenohai, Mas Fathan Muyassar Santana yang telah memberikan dukungan dan saling membantu dalam menyiapkan Kerja Praktik ini
5. Teman-teman angkatan 2021 (Gluon) yang selalu memberi dukungan dalam
6. Semua pihak yang tidak dapat penulis sebutkan satu-persatu

Penyusunan laporan ini masih jauh dari kata sempurna, oleh karena itu kritik dan saran yang membangun sangat diharapkan demi kesempurnaan laporan ini. Semoga laporan ini bermanfaat bagi kita semua.

Surabaya, Juni 2025

Hanandaru Mahaputra Purwanto

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
ABSTRAK	v
ABSTRACT	vi
KATA PENGANTAR	vii
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL	xiv
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	2
1.3 Tujuan Penelitian	2
1.4 Batasan Masalah	3
1.5 Manfaat Penelitian	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	4
2.1 Material 2D.....	4
2.1.1 Deskripsi Material 2D	4
2.1.2 Sifat Struktural dan Mekanik	5
2.1.3 Sifat Elektronik dan Optik	5
2.1.4 Sifat Termal dan Transportasi	6
2.1.5 Aplikasi dan Prospek Riset Material 2D	6
2.2 hBN.....	7
2.2.1 Struktur Kristal hBN	7
2.2.2 Sifat Fisik, Elektronik, Magnetik, dan Termal hBN	9
2.2.3 Potensi Aplikasi hBN	10
2.3 Studi Terdahulu Terkait hBN	10
2.3.1 Tinjauan Eksperimental	10
2.3.2 Tinjauan Teoritis dan Komputasional	12
2.3.3 Studi tentang Cacat dan Impuritas pada hBN.....	13
2.3.4 Integrasi Studi Eksperimental dan Komputasional	15
2.4 Dinamika Molekuler.....	15

2.4.1	Persamaan Gerak dan Prinsip Dasar	15
2.4.2	Medan Gaya dan Potensial Interaksi	16
2.4.3	Ensemble dalam Simulasi MD	17
2.4.4	Algoritma Verlet dan Metode Integrasi Waktu	17
2.4.5	Pengaturan Temperatur: Thermostat dan Barostat	19
2.4.6	Implementasi Simulasi dengan LAMMPS.....	19
2.4.7	Pendekatan Lanjutan dan Implementasi Praktis MD	20
2.5	(DFT)	21
2.5.1	Persamaan Schrödinger	21
2.5.2	Model Thomas-Fermi	22
2.5.3	Metode Hartree-Fock	22
2.5.4	Teorema Hohenberg-Kohn dan Persamaan Kohn-Sham	23
2.5.5	Fungsional Pertukaran-Korelasi (XC)	24
2.5.6	Potensial Semu (Pseudopotentials).....	25
2.5.7	Metode PAW (Projector Augmented-Wave)	26
2.5.8	Quantum Espresso	26
2.6	Studi Lanjutan dan Pengembangan Metodologi.....	27
BAB III	METODOLOGI PENELITIAN	29
3.1	Perangkat Penelitian	29
3.1.1	Perangkat Keras	29
3.1.2	Perangkat Lunak	29
3.2	Prosedur Penelitian	30
3.2.1	Tahap 1: Generasi Struktur Termal dengan Dinamika Molekuler	30
3.2.2	Tahap 2: Kalkulasi Sifat Elektronik dengan Teori Fungsional Kerapatan	34
BAB IV	HASIL DAN PEMBAHASAN	36
4.1	Tinjauan Metodologi Komputasi dan Implikasinya pada Hasil	36
4.1.1	Generasi Struktur melalui Dinamika Molekuler: Potensial ReaxFF	36
4.1.2	Kalkulasi Sifat Elektronik: Fungsional PBESol dan Keterbatasannya	37
4.2	Analisis Stabilitas dan Struktur Termal dari Simulasi MD	38
4.2.1	Struktur Atomik Hasil Pemanasan	38
4.2.2	Analisis Tatanan Struktural dan Mobilitas Atomik: RDF dan MSD	42
4.3	Pengaruh Temperatur pada Sifat Elektronik Monolayer hBN Murni.....	46
4.3.1	Karakteristik Elektronik Dasar hBN Murni (Sistem Referensi)	46
4.3.2	Renormalisasi Cela Pita oleh Kopling Elektron-Fonon (EPC)	46
4.3.3	Analisis Visual Kerapatan Muatan dan Spin.....	49
4.4	Rekayasa Sifat Elektronik dan Magnetik Melalui Cacat Antisite	51
4.4.1	Cacat Nb: Pergeseran Biru Anomali dan Kopling Elektron-Fonon Terlokalisasi	51

4.4.2	Cacat B _N : Induksi Magnetisme d^0 dan Kopling Spin-Fonon.....	55
4.5	Sintesis: Keterkaitan antara Dinamika Struktur, Stabilitas Termal, dan Sifat Kuantum.....	59
4.5.1	Korelasi Struktur-Sifat: Dari RDF/MSD ke Elektronik.....	59
4.5.2	Ringkasan Mekanisme Fisik dan Implikasi	60
BAB V	PENUTUP	62
5.1	Kesimpulan.....	62
5.2	Saran.....	62
DAFTAR PUSTAKA	63	
LAMPIRAN A	Lampiran	70
A.1	Kode dan Keluaran Hasil Simulasi dan Komputasi MD dan DFT	70

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Ruang resiprokal dan zona Brillouin pertama untuk h-BN 2D. (a) Bravais lattice lapisan tunggal BN: T_1 dan T_2 adalah vektor gelombang primitif, sedangkan T_1^* dan T_2^* adalah vektor gelombang resiprokal. (b) Kisi resiprokal lapisan tunggal h-BN yang diproyeksikan ke atas kristal. Zona Brillouin pertama (diarsir hijau) untuk monolayer BN menunjukkan titik-titik simetri tinggi: Γ , K, M, K', dan M'. Pada kedua skema, bola kuning merepresentasikan atom Boron dan bola biru merepresentasikan atom Nitrogen. [Elias, 2020] ..	7
Gambar 2.2	Identifikasi substitusi atom pada monolayer h-BN menggunakan STEM yang dikoreksi aberasi. (a) Citra ADF STEM monolayer h-BN yang direkam, dan (b) citra ADF STEM hasil dekonvolusi. (c) Profil garis dari intensitas ADF yang direkam sepanjang garis X-X' dan Y-Y' pada panel (b). (d) Struktur atom h-BN hasil simulasi dengan atom pengotor substitusional (merah: B, kuning: C, hijau: N, dan biru: O) ditumpangkan pada citra ADF STEM hasil dekonvolusi. [Zhang et al., 2020].....	11
Gambar 2.3	Struktur atom dan pita energi h-BN. (a) Struktur atom bulk h-BN. (b) Struktur atom monolayer h-BN. (c) Struktur pita elektronik bulk h-BN dihitung dengan LDA (garis hitam) dan GW (garis ungu). (d) Struktur pita elektronik monolayer h-BN dihitung melalui pendekatan DFT. [Zhang et al., 2020]	12
Gambar 2.4	Pandangan skematis cacat antisite asli B_N , N_B , dan $B_N N_B$. [Li et al., 2025]	13
Gambar 2.5	(a) Level energi keadaan dasar dari cacat BN(0) dengan simetri C_{3v} pada h-BN. (b) Spektrum PL eksperimental (Ref. 31) dan simulasi. Inset menunjukkan mode getaran yang terkait dengan distorsi Jahn-Teller. (c,d) Energi formasi B_N dan N_B pada kondisi kaya N dan miskin N. [Li et al., 2025]	14
Gambar 2.6	Perbandingan visual tiga jenis ensemble dalam dinamika molekular: NVE, NVT, dan NPT.	18

Gambar 2.7	Tangga Jacob dari pendekatan fungsional kerapatan terhadap energi korelasi-pertukaran. [Perdew et al., 2005]	24
Gambar 2.8	Visualisasi cara kerja pseudopotential [Commons, 2025]	25
Gambar 3.1	Model hBN $4 \times 4 \times 1$ dengan berbagai konfigurasi cacat	31
Gambar 3.2	Alur Komputasi MD	32
Gambar 3.3	Alur Komputasi DFT	33
Gambar 4.1	Visualisasi struktur atomik hasil pemanasan MD. Setiap baris menampilkan tampak atas dan samping untuk sistem dan temperatur yang spesifik.	41
Gambar 4.2	Plot RDF dan MSD untuk setiap variasi	45
Gambar 4.3	Struktur pita elektronik dan Kerapatan Keadaan Terproyeksi (PDOS) untuk monolayer hBN murni (<i>pristine</i>). Energi Fermi ($E_F = -0.445$ eV) diset sebagai referensi energi nol pada plot PDOS.....	47
Gambar 4.4	Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN murni pada 800 K. Celah pita menyempit menjadi 4.415 eV.....	47
Gambar 4.5	Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN murni pada 1100 K. Celah pita menyempit lebih lanjut menjadi 4.328 eV.....	48
Gambar 4.6	Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN murni pada 1225 K. Celah pita menunjukkan penyempitan signifikan menjadi 4.069 eV.....	48
Gambar 4.7	Visualisasi 2D dari kerapatan muatan total (kiri) dan kerapatan spin (kanan) untuk monolayer hBN murni pada 800 K, 1100 K, dan 1225 K. Warna merah pada kerapatan muatan menunjukkan akumulasi elektron, sedangkan warna biru menunjukkan deplesi. Untuk kerapatan spin, warna biru menunjukkan spin down dan warna kuning menunjukkan spin up.....	50
Gambar 4.8	Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan cacat N_B pada 800 K. Terlihat tingkat cacat di dalam celah pita.....	51
Gambar 4.9	Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan cacat N_B pada 1100 K. Celah pita efektif melebar menjadi 1.089 eV.	52
Gambar 4.10	Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan cacat N_B pada 1225 K. Celah pita terus melebar menjadi 1.214 eV.	52

Gambar 4.11	Visualisasi 2D dari kerapatan muatan total (kiri) dan kerapatan spin (kanan) untuk monolayer hBN dengan cacat N_B pada 800 K, 1100 K, dan 1225 K. Kehadiran cacat menciptakan perturbasi lokal yang jelas pada kerapatan muatan. Warna merah pada kerapatan muatan menunjukkan akumulasi elektron, sedangkan warna biru menunjukkan deplesi. Untuk kerapatan spin, warna biru menunjukkan spin down dan warna kuning menunjukkan spin up.	54
Gambar 4.12	Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan cacat B_N pada 800 K. Sistem bersifat non-magnetik.	55
Gambar 4.13	Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan cacat B_N pada 1100 K. Terjadi pemisahan spin (kanal spin-atas dan spin-bawah berbeda), menandakan kemunculan magnetisme ($0.150\mu_B$).	56
Gambar 4.14	Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan cacat B_N pada 1225 K. Pemisahan spin menjadi sangat signifikan, dengan magnetisasi total meningkat tajam menjadi $1.850\mu_B$	56
Gambar 4.15	Visualisasi 2D dari kerapatan muatan (kiri) dan kerapatan spin (kanan) untuk monolayer hBN dengan cacat B_N . Warna merah pada kerapatan muatan menunjukkan akumulasi elektron, sedangkan warna biru menunjukkan deplesi. Untuk kerapatan spin, warna biru menunjukkan spin down dan warna kuning menunjukkan spin up.	58

DAFTAR TABEL

Tabel 4.1	Sifat Elektronik Monolayer hBN Murni sebagai Fungsi Temperatur.	47
Tabel 4.2	Sifat Elektronik Monolayer hBN dengan Cacat Antisite N _B sebagai Fungsi Temperatur.	51
Tabel 4.3	Sifat Elektronik dan Magnetik Monolayer hBN dengan Cacat Antisite B _N sebagai Fungsi Temperatur.	55
Tabel 4.4	Tinjauan Konsolidasi Celah Pita Energi dan Magnetisasi Total untuk Semua Sistem yang Dikaji.	61

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Penemuan grafena (*graphene*) pada tahun 2004 oleh Novoselov et al. [2004] dan Geim and Novoselov [2007] memicu revolusi dalam ilmu material, membuka era eksplorasi intensif terhadap material dua dimensi (2D). Material-material ini, yang memiliki ketebalan hanya satu atau beberapa lapis atom, menunjukkan sifat-sifat fisika yang unik dan seringkali berbeda secara fundamental dari material induknya dalam bentuk tiga dimensi (3D). Di antara berbagai material 2D, boron nitrida heksagonal (hBN) menonjol sebagai analog struktural dari grafena. Keduanya memiliki struktur kisi sarang lebah yang serupa, namun dengan sifat elektronik yang sangat kontras.

Secara intrinsik, hBN adalah sebuah isolator celah pita lebar, dengan celah pita energi eksperimental sekitar 6 eV. Sifat ini menjadikannya kandidat ideal untuk aplikasi sebagai substrat dielektrik ultra-tipis dan lapisan enkapsulasi dalam perangkat nanoelektronika, terutama untuk meningkatkan performa perangkat berbasis grafena dengan meminimalkan hamburan dari substrat [Dean et al., 2010].

Lebih dari sekadar komponen pasif, sifat-sifat intrinsik hBN dapat dimodifikasi secara dramatis. Dua mekanisme pengendalian yang paling berpengaruh adalah perlakuan termal dan rekayasa defek. Studi terdahulu telah menunjukkan bahwa pemrosesan pada temperatur tinggi dapat menginduksi pembentukan defek titik, rekonstruksi permukaan, dan redistribusi muatan, yang pada akhirnya mengubah sifat elektronik dan optik material [Zhang et al., 2020; Huang and Lee, 2012]. Kehadiran defek, baik yang diinduksi secara termal maupun yang sengaja dibuat, dapat menciptakan keadaan elektronik terlokalisasi di dalam celah pita, secara efektif mengubah hBN dari isolator menjadi semikonduktor atau bahkan material dengan sifat fungsional baru.

Untuk menyelidiki fenomena kompleks ini, pendekatan komputasi multi-skala yang menggabungkan Dinamika Molekuler (MD) dan Teori Fungsional Kerapatan (DFT) telah menjadi alat yang sangat ampuh. MD memungkinkan simulasi evolusi struktur atomik di bawah pengaruh termal, sementara DFT menyediakan perhitungan sifat elektronik dan magnetik dari prinsip pertama untuk struktur yang dihasilkan. Namun, kekuatan prediksi dari alur kerja komputasi ini sangat bergantung pada akurasi model fisika yang mendasarinya, yaitu

potensial interatomik yang digunakan dalam MD dan fungsional tukar-tambah-hubungan dalam DFT. Setiap keterbatasan dalam model-model ini dapat merambat dan berpotensi menghasilkan artefak komputasi.

Oleh karena itu, penelitian ini tidak hanya bertujuan untuk melaporkan hasil simulasi, tetapi juga untuk melakukan evaluasi kritis terhadap metodologi yang digunakan. Dengan mengeksplorasi pengaruh temperatur dan defek antisite (N_B dan B_N) pada monolayer hBN, penelitian ini berupaya untuk mengungkap fisika menarik yang muncul—seperti ketergantungan temperatur anomali pada celah pita dan induksi magnetisme—dengan secara sistematis mempertimbangkan sejauh mana temuan ini dapat dipercaya dalam batas-batas pendekatan komputasi yang dipilih.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang telah diuraikan, rumusan masalah dalam penelitian ini difokuskan untuk menjawab pertanyaan-pertanyaan fundamental berikut:

1. Bagaimana pengaruh temperatur (800 K, 1100 K, dan 1225 K) terhadap struktur elektronik, khususnya celah pita energi, dari monolayer hBN murni?
2. Sejauh mana defek antisite (N_B dan B_N) memodifikasi struktur elektronik dan bagaimana respons termal dari sistem ber-defek ini berbeda secara kualitatif dari sistem murni?
3. Apakah defek antisite B_N mampu menginduksi magnetisme pada monolayer hBN yang secara intrinsik non-magnetik, dan bagaimana distorsi struktural yang diinduksi oleh temperatur mempengaruhi kemunculan serta kekuatan momen magnetik tersebut?

1.3 Tujuan Penelitian

Secara umum, tujuan dari penelitian ini adalah untuk memperoleh pemahaman mendalam mengenai modulasi sifat elektronik dan magnetik monolayer hBN melalui efek termal dan rekayasa defek. Tujuan spesifiknya adalah sebagai berikut:

1. Menelaah pengaruh variasi temperatur (800 K, 1100 K, dan 1225 K) terhadap struktur elektronik monolayer hBN murni, khususnya dalam konteks perubahan celah pita energi sebagai akibat dari fluktuasi termal.
2. Menganalisis secara sistematis bagaimana keberadaan defek antisite (N_B dan B_N) memodifikasi struktur elektronik serta mengevaluasi respons termal sistem ber-defek dibandingkan dengan sistem murni, baik dari segi stabilitas struktural maupun perubahan sifat elektroniknya.
3. Menyelidiki potensi induksi magnetisme d^0 oleh defek antisite B_N pada monolayer hBN yang secara intrinsik bersifat non-magnetik, serta mengevaluasi pengaruh distorsi

struktural akibat temperatur terhadap kemunculan dan kekuatan momen magnetik yang dihasilkan.

4. Melakukan evaluasi kritis terhadap metodologi komputasi yang digunakan, termasuk keterbatasan potensial interatomik dalam MD dan fungsional pertukaran-korelasi dalam DFT, dalam merepresentasikan sistem dengan akurasi yang memadai.

1.4 Batasan Masalah

Untuk menjaga fokus dan kedalaman analisis, penelitian ini dibatasi oleh beberapa parameter berikut:

- Sistem yang dipelajari adalah monolayer hBN dalam supercell berukuran $4 \times 4 \times 1$ (terdiri dari 32 atom), dengan dan tanpa defek antisite tunggal (N_B atau B_N).
- Simulasi dinamika molekuler dilakukan menggunakan perangkat lunak LAMMPS dengan potensial interatomik ReaxFF. Analisis dinamika seperti RDF dan MSD tidak menjadi fokus utama; MD hanya digunakan untuk menghasilkan struktur atomik yang setimbang secara termal.
- Perhitungan sifat elektronik dilakukan menggunakan perangkat lunak Quantum ESPRESSO dengan pendekatan DFT. Fungsional yang digunakan adalah PBEsol (GGA) dengan pseudopotensial PAW.
- Analisis dilakukan pada tiga titik temperatur diskrit: 800 K, 1100 K, dan 1225 K, yang diwakili oleh potret struktur statis dari simulasi MD.
- Analisis sifat elektronik difokuskan pada struktur pita, Kerapatan Keadaan (DOS), Kerapatan Keadaan Terproyeksi (PDOS), serta distribusi kerapatan muatan dan spin. Efek yang lebih tinggi seperti kopling spin-orbit tidak dihitung secara eksplisit.

1.5 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan manfaat signifikan dari sisi ilmiah dan potensi aplikasi. Secara ilmiah, hasil penelitian ini akan memperkaya pemahaman fundamental tentang bagaimana interaksi antara getaran kisi (fonon), defek titik, dan keadaan elektron secara kolektif menentukan sifat material 2D pada temperatur tinggi. Analisis kritis terhadap metodologi juga memberikan kontribusi pada praktik terbaik dalam pemodelan material komputasi. Secara aplikatif, temuan mengenai kemampuan untuk menyetel celah pita dan menginduksi magnetisme melalui rekayasa defek dan perlakuan termal membuka perspektif baru untuk aplikasi hBN. Potensi ini mencakup pengembangan komponen optoelektronik yang dapat diatur (tunable optoelectronics), sensor termal, dan perangkat spintronik berbasis material 2D yang bebas dari unsur logam transisi.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Material 2D

Material berdimensi dua (2D) merupakan sistem kristal di mana atom-atom tersusun dalam lapisan tunggal atau beberapa lapisan yang sangat tipis, dengan ikatan kovalen yang kuat secara *dalam bidang* (*in-plane*, IP) dan interaksi van der Waals di antara lapisan. Material ini telah menjadi fokus riset intensif sejak isolasi grafena pada tahun 2004 karena sifat mekanik, elektronik, dan termalnya yang unik [Novoselov et al., 2004; Geim and Novoselov, 2007].

2.1.1 Deskripsi Material 2D

Material 2D memiliki karakteristik yang membedakannya dari material tiga dimensi (3D). Secara fisik, material 2D menunjukkan kestabilan yang tinggi meskipun hanya tersusun dari satu atau beberapa lapisan atom, di mana fenomena pengekangan kuantum (*quantum confinement*, PK) menjadi sangat dominan. Struktur ini memungkinkan pengamatan efek kuantum dalam skala makroskopik, sehingga mengubah properti elektronik seperti mobilitas pembawa muatan dan pita energi. Sebagai contoh, grafena memiliki struktur sarang lebah (*honeycomb*, SL) yang simetris yang menghasilkan pita konik (Dirac cones) pada titik K di Brillouin zone, sehingga elektron berperilaku seperti partikel dengan massa nol [Castro Neto et al., 2009]. Sejarah material 2D dimulai dari penemuan grafena dan berlanjut pada sintesis material seperti MoS₂, WS₂, dan hBN. Metode isolasi mekanik, Deposisi Uap Kimia (CVD) serta eksfoliasi kimia telah banyak digunakan untuk memperoleh lapisan atom tunggal dengan kualitas kristal yang tinggi. Studi awal berfokus pada grafena, namun perkembangan teknologi sintesis mendorong riset pada material lain dengan sifat semikonduktor atau isolator, seperti hBN yang memiliki pita energi lebar [Geim and Grigorieva, 2013]. Material 2D umumnya ditandai dengan:

- **Dimensi Terbatas:** Ketebalan material mendekati satu lapisan atom.
- **Anisotropi:** Sifat fisik seperti konduktivitas termal dan mekanik sangat bergantung pada arah dalam bidang (*in-plane*, IP) dan lintas bidang (*out-of-plane*, OP)).

- **Efek Kuantum:** Struktur elektron menunjukkan efek PK yang kuat, yang mengubah densitas keadaan elektron dan menghasilkan fenomena seperti efek Hall kuantum [Das et al., 2015].

2.1.2 Sifat Struktural dan Mekanik

Material 2D memiliki kekakuan IP yang sangat tinggi meskipun fleksibilitas lintas bidang (OP) relatif besar. Struktur kristal dua dimensi yang sempurna menghasilkan simetri spasial yang tinggi dan kestabilan termodinamik yang mendasar. Secara matematis, energi elastis U dapat dihitung melalui pendekatan teori elastisitas dua dimensi:

$$U = \frac{1}{2} \int \left(C_{11}\epsilon_{xx}^2 + 2C_{12}\epsilon_{xx}\epsilon_{yy} + C_{22}\epsilon_{yy}^2 + 2C_{66}\epsilon_{xy}^2 \right) dA, \quad (2.1)$$

di mana C_{ij} merupakan konstanta elastis dan ϵ_{ij} adalah tensor regangan [Lee et al., 2008]. Persamaan ini mendasari perhitungan sifat mekanik seperti modulus Young dan modulus geser. Dalam model elastisitas material 2D, analisis terhadap deformasi homogen dan non-homogen dapat dilakukan dengan pendekatan kontinuum. Dengan menyusun persamaan keseimbangan mekanik dalam koordinat kartesian, diperoleh persamaan diferensial parsial yang menggambarkan distribusi tegangan:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} &= 0, \\ \frac{\partial \sigma_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y} &= 0. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Hubungan antara tegangan σ_{ij} dan regangan ϵ_{ij} dihubungkan oleh hukum Hooke dalam bentuk tensor [Timoshenko and Goodier, 1970].

2.1.3 Sifat Elektronik dan Optik

Secara elektronik, material 2D memiliki densitas keadaan yang berbeda dengan material 3D karena adanya pembatasan dimensi. Model elektron bebas dua dimensi dapat dituliskan sebagai:

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \quad (2.3)$$

di mana \hbar adalah konstanta Planck tereduksi, k adalah bilangan gelombang, dan m^* adalah massa efektif elektron. Untuk grafena, model relativistik menghasilkan hubungan linier:

$$E(\mathbf{k}) = \hbar v_F |\mathbf{k}|, \quad (2.4)$$

dengan v_F adalah kecepatan Fermi, yang menghasilkan sifat konduktivitas tinggi serta mobilitas pembawa muatan yang ekstrem [Novoselov et al., 2004; Castro Neto et al., 2009]. Teori pita

energi untuk material 2D umumnya dikaji dengan menggunakan metode DFT atau model ikatan erat (*tight-binding*, TB). Model ikatan erat untuk grafena, misalnya, menghasilkan persamaan pita:

$$E(k) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_x a}{2}\right)}, \quad (2.5)$$

di mana t adalah parameter *hopping* dan a adalah parameter kisi. Persamaan ini menunjukkan titik Dirac dan konik di sekitar titik K yang memberikan kontribusi pada sifat semimetalik grafena [Castro Neto et al., 2009].

2.1.4 Sifat Termal dan Transportasi

Secara termal, material 2D menunjukkan konduktivitas termal yang tinggi di bidang IP karena adanya fonon dengan laju penyebaran tinggi. Konduktivitas termal κ dapat dihitung menggunakan persamaan Boltzmann:

$$\kappa = \frac{1}{A} \sum_{\lambda} C_{\lambda} v_{\lambda}^2 \tau_{\lambda}, \quad (2.6)$$

di mana C_{λ} adalah kapasitas panas per mode, v_{λ} adalah kecepatan grup fonon, dan τ_{λ} adalah waktu relaksasi [Das et al., 2015]. Model ini sangat relevan untuk mengkaji transportasi termal pada material 2D seperti grafena dan hBN. Karena pembatasan dimensi, banyak fenomena kuantum yang tidak terlihat pada material 3D dapat diobservasi. Misalnya, efek Hall kuantum dan osilasi Shubnikov-de Haas muncul pada material 2D pada medan magnet kuat, serta fenomena lokalitas Anderson pada sistem tak teratur. Efek kuantum ini dijelaskan melalui persamaan Schrödinger yang dimodifikasi untuk sistem dua dimensi dan melalui pendekatan *Green's function* [Ando et al., 2002].

2.1.5 Aplikasi dan Prospek Riset Material 2D

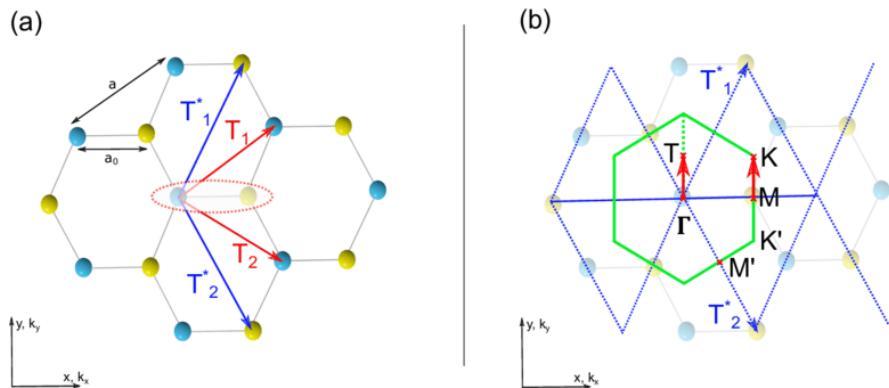
Material 2D telah diaplikasikan dalam berbagai bidang, mulai dari elektronik, sensor, hingga fotonik. Struktur atom tunggal memungkinkan miniaturisasi perangkat dengan performa tinggi. Sebagai contoh, grafena digunakan dalam transistor, sensor gas, dan material konduktif fleksibel, sedangkan hBN sering digunakan sebagai substrat atau isolator karena kestabilannya dan minimnya cacat yang signifikan [Geim and Grigorieva, 2013]. Integrasi material 2D dengan teknologi nanoelektronik membuka peluang untuk membuat perangkat dengan efisiensi tinggi dan konsumsi daya rendah. Studi terkini menunjukkan bahwa penggabungan grafena dengan hBN dapat menghasilkan heterostruktur yang memiliki mobilitas tinggi dan stabilitas termal yang baik [Wang et al., 2017]. Pendekatan teoretis dan simulasi komputasional (misalnya, DFT dan MD) memainkan peran penting dalam memahami sifat material 2D. Model simulasi memberikan pandangan mendalam mengenai interaksi antar

atom, dinamika elektron, dan respons terhadap medan eksternal. Oleh karena itu, pendekatan multidisipliner antara eksperimen, teori, dan simulasi sangat diperlukan untuk pengembangan material 2D di masa depan [Das et al., 2015].

2.2 hBN

Hexagonal boron nitride (hBN) merupakan salah satu material 2D yang sangat menarik karena kesamaan strukturalnya dengan grafena namun memiliki sifat isolator yang unik. hBN memiliki struktur kristal *hexagonal* yang stabil dan menunjukkan sifat fisik, elektronik, magnetik, dan termal yang khas.

2.2.1 Struktur Kristal hBN



Gambar 2.1. Ruang resiprokal dan zona Brillouin pertama untuk h-BN 2D. (a) Bravais lattice lapisan tunggal BN: T_1 dan T_2 adalah vektor gelombang primitif, sedangkan T_1^* dan T_2^* adalah vektor gelombang resiprokal. (b) Kisi resiprokal lapisan tunggal h-BN yang diproyeksikan ke atas kristal. Zona Brillouin pertama (diarsir hijau) untuk monolayer BN menunjukkan titik–titik simetri tinggi: Γ , K, M, K', dan M'. Pada kedua skema, bola kuning merepresentasikan atom Boron dan bola biru merepresentasikan atom Nitrogen. [Elias, 2020]

hBN tersusun dari lapisan atom boron (B) dan nitrogen (N) yang terikat secara kovalen dalam struktur SL. Setiap atom boron terikat dengan tiga atom nitrogen dan sebaliknya, menghasilkan susunan yang hampir identik dengan grafena, dengan perbedaan jenis atom. Parameter kisi hBN dapat dinyatakan sebagai:

$$a = b \approx 2.50 \text{ \AA}, \quad \gamma = 120^\circ. \quad (2.7)$$

Persamaan ini mendasari simetri ruang dan menentukan bentuk Zona Brillouin yang juga berbentuk *hexagonal*.

Struktur sarang lebah hBN, meskipun secara topologis identik dengan grafena, memiliki basis dua atom yang berbeda (satu B dan satu N) pada kisi Bravais segitiga. Vektor kisi

primitif di ruang nyata dapat didefinisikan sebagai $a_1 = a(1, 0)$ dan $a_2 = a(1/2, \sqrt{3}/2)$. Dengan menggunakan hubungan definisi, vektor kisi resiprokal dapat diturunkan menjadi $b_1 = \frac{2\pi}{a}(1, -1/\sqrt{3})$ dan $b_2 = \frac{2\pi}{a}(0, 2/\sqrt{3})$. Vektor-vektor ini membentuk kisi resiprokal yang juga heksagonal, namun terotasi 30° relatif terhadap kisi langsung. Zona Brillouin pertama yang dibentuk dari konstruksi Wigner-Seitz pada kisi resiprokal ini adalah heksagon yang ditunjukkan pada Gambar 2.1.

Perbedaan paling fundamental antara hBN dan grafena, yang menjadi sumber sifat isolatornya, berasal dari pelanggaran simetri inversi. Dalam grafena, kedua atom karbon dalam basis identik, sehingga terdapat pusat simetri inversi di tengah-tengah ikatan C-C. Simetri ini melindungi degenerasi pita energi di titik K dan K' di sudut BZ, yang menghasilkan kerucut Dirac dan sifat semimetalik. Sebaliknya, dalam hBN, atom Boron dan Nitrogen secara kimiawi tidak ekuivalen. Tidak ada operasi simetri yang dapat mengubah atom B menjadi N sambil mempertahankan struktur kristal. Akibatnya, simetri inversi terlanggar.

Pelanggaran simetri ini memiliki konsekuensi langsung pada struktur elektronik. Potensial *on-site* untuk elektron pada atom B berbeda secara signifikan dengan potensial pada atom N yang lebih elektronegatif ($V_B \neq V_N$). Perbedaan potensial ini bertindak sebagai perturbasi yang kuat yang "memecah" degenerasi pita yang ada pada grafena di titik K. Pemecahan ini membuka celah pita energi (*band gap*) yang sangat besar, berkisar antara 5 hingga 6 eV, seperti yang telah dikonfirmasi oleh perhitungan DFT dan eksperimen. Celah pita ini bersifat langsung (*direct gap*) di titik K, yang berarti minimum pita konduksi dan maksimum pita valensi terjadi pada vektor gelombang yang sama.

Sifat celah pita yang besar dan langsung ini secara langsung menjelaskan mengapa hBN adalah isolator listrik yang sangat baik dan transparan terhadap cahaya tampak. Hal ini menjadikannya substrat yang ideal untuk perangkat elektronik berbasis grafena, karena dapat meminimalkan hamburan muatan dan menjaga mobilitas elektron yang tinggi. Lebih jauh lagi, sifat optiknya yang unik di rentang ultraviolet dalam membuatnya menjadi kandidat material yang menjanjikan untuk aplikasi optoelektronik canggih, seperti dioda pemancar cahaya (LED) dan detektor di spektrum UV-dalam. Prediksi teoretis mengenai struktur pita ini, yang dihitung menggunakan metode seperti DFT, dapat diverifikasi secara langsung melalui teknik eksperimental seperti *Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy* (ARPES), yang mampu memetakan dispersi energi elektron sebagai fungsi dari momentumnya di dalam Zona Brillouin.

Struktur ini sangat stabil secara termodinamika dan menunjukkan anisotropi yang jelas antara arah IP dan OP. Secara matematis, fungsi gelombang atomik dalam hBN dapat dijelaskan dengan basis fungsi Bloch. Jika $\psi_k(r)$ merupakan fungsi Bloch, maka:

$$\psi_k(r) = e^{ik \cdot r} u_k(r), \quad (2.8)$$

di mana $u_k(r)$ adalah fungsi periodik sesuai dengan kisi kristal. Pendekatan ini digunakan dalam perhitungan pita energi dan densitas keadaan melalui metode DFT dan model *tight-binding* [Castro Neto et al., 2009]. Simetri kristal hBN berpengaruh pada distribusi densitas muatan dan vibrasi fonon. Analisis simetri menggunakan grup titik D_{6h} memungkinkan identifikasi mode vibrasi Raman dan infra merah yang khas. Persamaan karakteristik mode fonon dapat diuraikan dari model dinamika kisi:

$$\omega^2 = \frac{4K}{m} \sin^2 \left(\frac{qa}{2} \right), \quad (2.9)$$

dengan K sebagai konstanta gaya dan m adalah massa atom efektif. Model ini membantu menjelaskan perbedaan respon vibrasi antara hBN dan grafena, terutama dalam konteks aplikasi optoelektronik [Wang et al., 2017].

2.2.2 Sifat Fisik, Elektronik, Magnetik, dan Termal hBN

hBN memiliki sifat-sifat yang sangat berbeda dibandingkan dengan grafena. Sifat elektroniknya yang berupa pita energi lebar membuat hBN berperan sebagai isolator ideal dalam heterostruktur. Secara umum, gap energi hBN berkisar antara 5 hingga 6 eV, sehingga secara elektronik tidak menghantarkan muatan dalam kondisi normal [Zhang et al., 2020]. Model pita energi hBN dapat dihitung melalui metode DFT dengan menggunakan persamaan Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right) \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r), \quad (2.10)$$

di mana V_{ext} adalah potensial eksternal, V_H adalah potensial Hartree, dan V_{xc} merupakan fungsional pertukaran-korelasi. Perhitungan ini menunjukkan bahwa sifat semikonduktor dengan gap besar mendasari peran hBN sebagai lapisan isolasi dalam perangkat heterostruktur [Zhang et al., 2020]. Secara mekanik, hBN memiliki kekakuan *dalam bidang* (*IP*) yang tinggi namun menunjukkan koefisien ekspansi termal yang berbeda dibandingkan dengan grafena. Persamaan elastisitas linear dalam hBN dapat diekspresikan sebagai:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl}, \quad (2.11)$$

di mana C_{ijkl} merupakan tensor elastisitas dan ϵ_{kl} adalah tensor regangan. Sifat termal hBN yang tinggi secara konduktivitas IP mendukung aplikasinya sebagai pendingin pasif pada perangkat nanoelektronik [Zhang et al., 2020]. Meskipun hBN secara intrinsik tidak menunjukkan momen magnetik, keberadaan cacat titik atau doping dengan unsur logam dapat menginduksi sifat magnetik lokal. Model magnetik untuk cacat dapat dijelaskan melalui Hamiltonian Heisenberg:

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (2.12)$$

di mana J_{ij} adalah parameter interaksi pertukaran dan S_i merupakan vektor spin di situs i . Studi pertama-prinsip telah menunjukkan bahwa cacat seperti vacancy atau substitusi dalam hBN dapat memicu keadaan magnetik, yang berpotensi untuk aplikasi spintronik [Zhang et al., 2020].

2.2.3 Potensi Aplikasi hBN

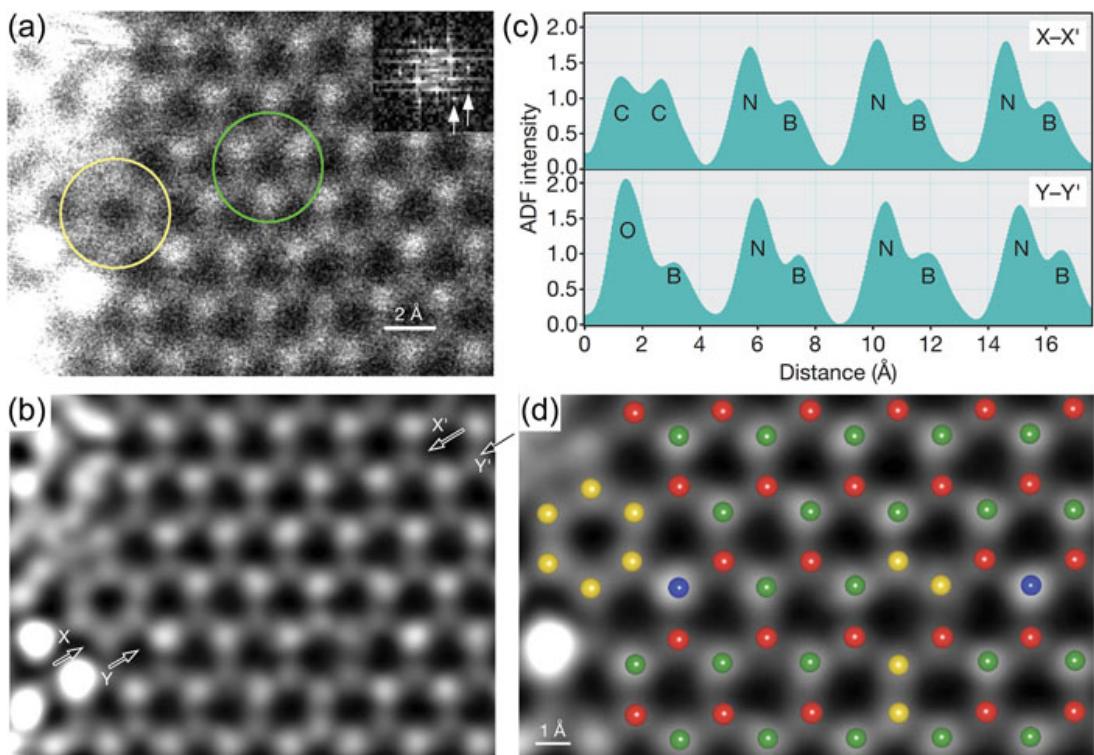
hBN telah menunjukkan potensi aplikasi yang luas, terutama dalam pengembangan heterostruktur 2D. Kegunaan hBN sebagai substrat atau lapisan isolasi pada perangkat grafena telah menekan fluktuasi permukaan dan meningkatkan mobilitas elektron. Selain itu, hBN juga dipertimbangkan untuk aplikasi dalam sensor, optoelektronik, dan penyimpanan energi [Wang et al., 2017]. Heterostruktur grafena/hBN menunjukkan peningkatan mobilitas pembawa muatan karena pengurangan hamburan permukaan. Desain perangkat berbasis heterostruktur tersebut dapat dianalisis dengan menggunakan model transfer matriks dan pendekatan *tight-binding* untuk menghitung pita terkuantisasi [Castro Neto et al., 2009]. Sifat optik hBN yang stabil pada rentang ultraviolet serta konduktivitas termal yang tinggi memungkinkan penerapannya dalam optoelektronik. Penggunaan hBN sebagai lapisan pelindung atau lapisan aktif dalam LED dan laser nano telah diusulkan, dengan perhitungan band structure yang mendukung desain perangkat optik tersebut [Zhang et al., 2020]. Selain sebagai komponen aktif, hBN juga berperan sebagai dielektrik yang ideal dalam struktur MOSFET dan sebagai substrat untuk material 2D lainnya. Keunggulan hBN terletak pada kestabilan kimia dan isolasi elektrik yang tinggi, yang memungkinkan integrasi dengan material semikonduktor lainnya tanpa mengganggu mobilitas pembawa muatan. Hasil simulasi dan eksperimen menunjukkan minimnya cacat antarmuka pada struktur hBN [Bhimanapati et al., 2016].

2.3 Studi Terdahulu Terkait hBN

Bagian ini memaparkan tinjauan literatur yang mendalam mengenai penelitian eksperimental dan komputasional terkait hBN. Studi-studi terdahulu mencakup pendekatan sintetis, karakterisasi struktur, perhitungan elektronik, serta simulasi dinamika molekuler dan DFT untuk memahami cacat, cacat, dan modifikasi sifat material hBN.

2.3.1 Tinjauan Eksperimental

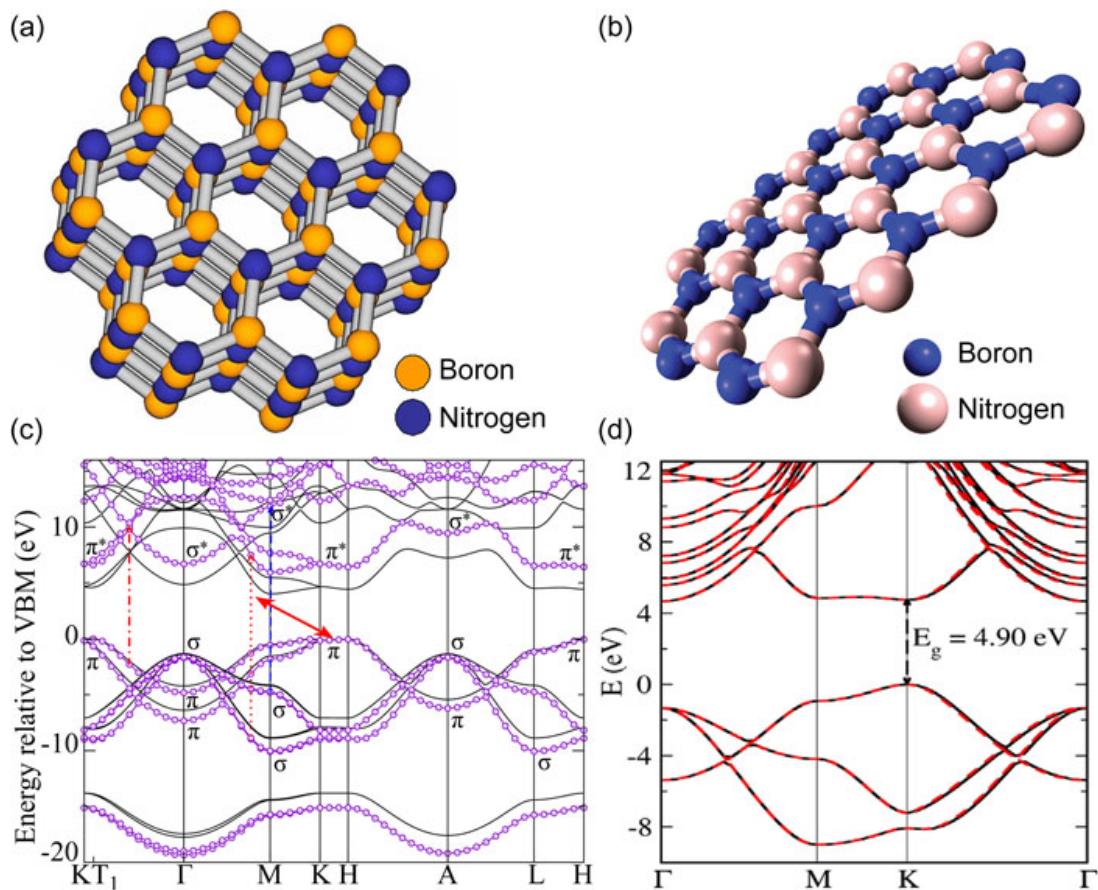
Penelitian eksperimental mengenai hBN telah melibatkan teknik sintesis seperti eksfoliasi mekanik, CVD, dan epitaksi uap kimia. Eksperimen karakterisasi menggunakan Raman spectroscopy, TEM, dan STM memberikan informasi mendetail mengenai struktur kristal, cacat titik, dan distribusi muatan elektron dalam hBN. Sebagai contoh, studi oleh [Bhimanapati et al., 2016] menunjukkan bahwa morfologi domain hBN pada substrat logam sangat bervariasi tergantung parameter sintesis, yang selanjutnya mempengaruhi sifat optik dan elektronik material. Metode Raman spectroscopy telah digunakan untuk mengidentifikasi mode vibrasi khas pada hBN, memberikan informasi mengenai kekristalan dan adanya cacat.



Gambar 2.2. Identifikasi substitusi atom pada monolayer h-BN menggunakan STEM yang dikoreksi aberasi. (a) Citra ADF STEM monolayer h-BN yang direkam, dan (b) citra ADF STEM hasil dekonvolusi. (c) Profil garis dari intensitas ADF yang direkam sepanjang garis X–X' dan Y–Y' pada panel (b). (d) Struktur atom h-BN hasil simulasi dengan atom pengotor substitusional (merah: B, kuning: C, hijau: N, dan biru: O) ditumpangkan pada citra ADF STEM hasil dekonvolusi. [Zhang et al., 2020]

Pengukuran intensitas puncak Raman serta pergeseran frekuensi mode E_{2g} menjadi indikator utama kualitas kristal [Wang et al., 2017]. Teknik TEM memungkinkan visualisasi struktur atomik hBN dengan resolusi sub-ångström. Pengukuran konduktivitas termal dan respon magnetik hBN juga telah dilakukan secara eksperimental. Teknik termal seperti time-domain thermoreflectance (TDTR) digunakan untuk mengukur konduktivitas termal IP, sedangkan studi magnetik dilakukan dengan magnetometri SQUID untuk mengidentifikasi pengaruh cacat terhadap sifat magnetik [Zhang et al., 2020].

2.3.2 Tinjauan Teoritis dan Komputasional

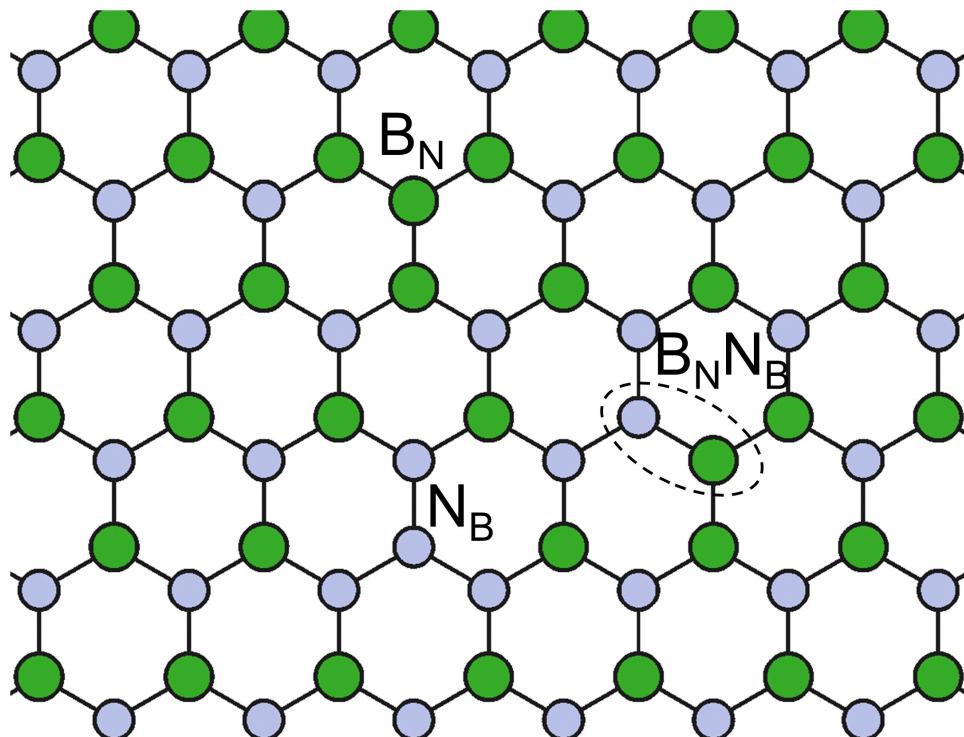


Gambar 2.3. Struktur atom dan pita energi h-BN. (a) Struktur atom bulk h-BN. (b) Struktur atom monolayer h-BN. (c) Struktur pita elektronik bulk h-BN dihitung dengan LDA (garis hitam) dan GW (garis ungu). (d) Struktur pita elektronik monolayer h-BN dihitung melalui pendekatan DFT. [Zhang et al., 2020]

Pendekatan teoretis pada hBN melibatkan perhitungan DFT dan simulasi MD untuk memodelkan struktur elektronik, interaksi antar atom, dan dinamika cacat. Studi oleh [Lele et al., 2022] menggunakan ReaxFF-based molecular dynamics simulations untuk memprediksi morfologi domain hBN pada substrat nikel. Metode ini melibatkan parameterisasi potensial reaktif yang memungkinkan simulasi reaksi kimia dan dinamika permukaan secara *real-time*. Dalam pendekatan DFT, persamaan Kohn-Sham digunakan untuk menghitung distribusi

elektron dan energi total sistem hBN. Metode ini diaplikasikan untuk mempelajari cacat titik, impuritas, dan efek doping. Sebagai contoh, perhitungan pertama-prinsip menunjukkan bahwa substitusi atom atau kekosongan dapat menghasilkan keadaan elektronik baru yang mempengaruhi gap energi dan sifat magnetik lokal [Zhang et al., 2020]. Sebuah database densitas muatan yang *representation-independent* telah dikembangkan untuk material kristalin, memfasilitasi perbandingan hasil perhitungan DFT dari berbagai metode dan potensial semu. Pendekatan ini memverifikasi konsistensi data elektronik antara eksperimen dan simulasi, sehingga menjadi alat yang berguna dalam riset material hBN [Shen et al., 2022].

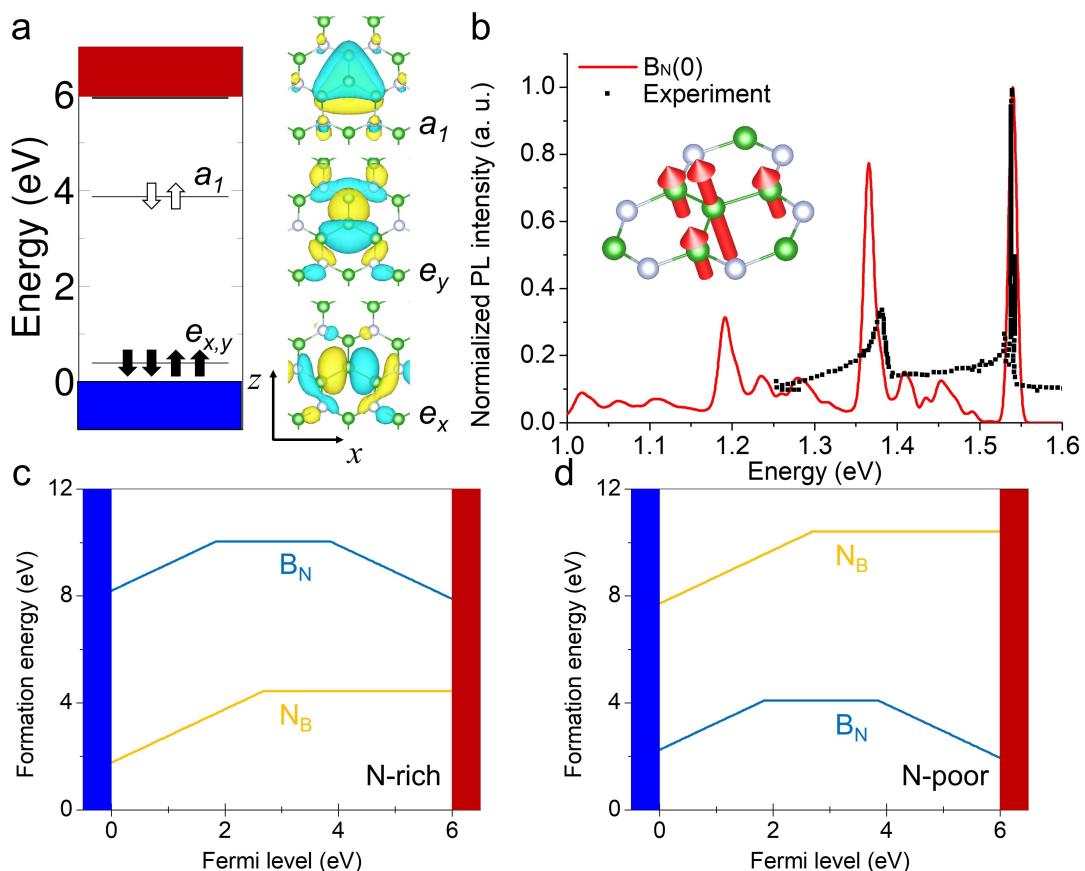
2.3.3 Studi tentang Cacat dan Impuritas pada hBN



Gambar 2.4. Pandangan skematis cacat antisite asli B_N , N_B , dan B_NN_B . [Li et al., 2025]

Penelitian mengenai cacat pada hBN sangat penting karena cacat dapat mengubah sifat elektronik dan magnetik material. Berbagai studi telah menginvestigasi cacat titik seperti vacancy, interstisial, dan substitusi menggunakan simulasi DFT dan MD. Hasil simulasi menunjukkan bahwa cacat dapat memicu keadaan lokal yang magnetik atau memodifikasi distribusi densitas elektron, sehingga berimplikasi pada aplikasi spintronik [Zhang et al., 2020]. Model cacat pada hBN dapat dijelaskan melalui pendekatan Hamiltonian modifikasi, dengan memasukkan tambahan potensial cacat $V_d(r)$ ke dalam persamaan Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) + V_d(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r). \quad (2.13)$$



Gambar 2.5. (a) Level energi keadaan dasar dari cacat BN(0) dengan simetri C_{3v} pada h-BN. (b) Spektrum PL eksperimental (Ref. 31) dan simulasi. Inset menunjukkan mode getaran yang terkait dengan distorsi Jahn–Teller. (c,d) Energi formasi B_N dan N_B pada kondisi kaya N dan miskin N. [Li et al., 2025]

Persamaan ini memungkinkan studi dampak cacat terhadap energi dan distribusi muatan elektron. Perbandingan dengan data eksperimen mengkonfirmasi bahwa cacat dapat berperan sebagai pusat penangkapan pembawa muatan atau sumber *scattering* [Zhang et al., 2020].

2.3.4 Integrasi Studi Eksperimental dan Komputasional

Pendekatan integratif antara eksperimen dan simulasi memberikan gambaran menyeluruh mengenai hBN. Data eksperimental mengenai morfologi dan sifat fisik hBN telah dikonfirmasi melalui simulasi MD yang memanfaatkan potensial ReaxFF serta perhitungan DFT mendetail. Studi komparatif ini tidak hanya meningkatkan pemahaman mekanisme pertumbuhan hBN, tetapi juga memandu pengembangan aplikasi praktis, misalnya dalam desain heterostruktur untuk perangkat nanoelektronik [Lele et al., 2022]. Simulasi dinamika molekuler menunjukkan bagaimana parameter suhu, tekanan, dan interaksi antar atom mempengaruhi morfologi domain hBN pada substrat logam. Algoritma MD yang akan dibahas pada seksi berikutnya memberikan wawasan mengenai dinamika pertumbuhan dan penyebaran cacat pada skala atomik, sehingga menghasilkan model pertumbuhan yang realistik [Lele et al., 2022]. Selain studi di atas, berbagai publikasi lain mendukung hasil-hasil tersebut. Misalnya, database densitas muatan elektronik yang *representation-independent* memberikan basis yang kuat untuk memverifikasi perhitungan DFT pada berbagai material kristalin, termasuk hBN [Shen et al., 2022].

2.4 Dinamika Molekuler

Dinamika Molekuler (MD) merupakan metode komputasional yang digunakan untuk mensimulasikan gerak dan interaksi antarpartikel (atom, molekul, atau sub-unit lainnya) secara temporal. Metode ini berakar pada mekanika klasik, di mana evolusi sistem ditentukan melalui integrasi persamaan gerak Newton. Pendekatan MD tidak hanya memberikan wawasan mengenai struktur statis tetapi juga memfasilitasi analisis sifat dinamis, transportasi, serta reaksi kimia pada berbagai skala, mulai dari sistem biomolekuler hingga material padat dan cair [Allen and Tildesley, 1989; Frenkel and Smit, 2001]. Penggunaan MD sebagai jembatan antara model mikroskopik dan observasi eksperimental telah memperkaya pemahaman kita mengenai fenomena termodinamika dan kinetika pada skala atomik. Selain itu, MD menjadi alat penting dalam verifikasi teori dan perancangan material baru, terutama ketika eksperimen langsung sulit dilakukan.

2.4.1 Persamaan Gerak dan Prinsip Dasar

Dasar dari simulasi MD adalah persamaan gerak Newton yang dituliskan untuk partikel ke-*i* sebagai:

$$m_i \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} = F_i(t), \quad (2.14)$$

di mana m_i adalah massa, $\mathbf{r}_i(t)$ adalah posisi vektor, dan $\mathbf{F}_i(t)$ adalah gaya total yang bekerja pada partikel tersebut. Gaya ini dihasilkan dari gradien negatif fungsi energi potensial total:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (2.15)$$

Pendekatan ini mengasumsikan bahwa interaksi antar partikel dapat direpresentasikan oleh fungsi potensial U , yang biasanya merupakan jumlah kontribusi dari interaksi dua sistem, tiga sistem, dan seterusnya. Secara konsep, hal ini juga menyiratkan bahwa hukum kekekalan energi berlaku selama integrasi persamaan gerak, sehingga penggunaan algoritma integrasi yang konservatif, seperti algoritma Verlet, sangat esensial [Allen and Tildesley, 1989].

2.4.2 Medan Gaya dan Potensial Interaksi

Pemilihan model potensial sangat berpengaruh terhadap keakuratan simulasi MD. Secara umum, potensial interaksi dapat dikategorikan ke dalam:

- **Potensial Non-Bonded:** Seperti potensial Lennard-Jones, Morse, dan Coulomb, yang digunakan untuk menggambarkan gaya tarik-menarik dan tolakan antar partikel yang tidak terikat secara kimia.
- **Potensial Bonded:** Termasuk energi ikatan, sudut, dan torsi yang mendeskripsikan interaksi antar atom dalam satu molekul.

Untuk sistem yang memerlukan penanganan reaksi kimia atau perubahan ikatan, pendekatan potensial reaktif seperti ReaxFF telah banyak diaplikasikan. ReaxFF mampu secara dinamis memodifikasi urutan ikatan dan parameter interaksi sesuai dengan lingkungan lokal atom, sehingga memungkinkan simulasi reaksi kimia yang kompleks [Lele et al., 2022]. Secara matematis, energi total dalam model ReaxFF dapat dituliskan sebagai:

$$U_{\text{total}} = U_{\text{bond}} + U_{\text{over}} + U_{\text{under}} + U_{\text{angle}} + U_{\text{torsion}} + U_{\text{non-bond}}, \quad (2.16)$$

di mana:

- U_{bond} merepresentasikan energi ikatan yang bergantung pada jarak antar atom.
- U_{over} dan U_{under} adalah koreksi untuk kondisi over- dan under-koordinasi.
- U_{angle} dan U_{torsion} menangkap kontribusi energi dari sudut ikatan dan rotasi di sekitar ikatan.
- $U_{\text{non-bond}}$ meliputi interaksi non-ikatan seperti van der Waals dan gaya Coulomb.

Model ini memungkinkan penyesuaian parameter secara lokal dan telah terbukti efektif untuk mensimulasikan sistem material reaktif seperti hBN, di mana pembentukan dan pemutusan ikatan harus ditangani secara eksplisit [Lele et al., 2022].

2.4.3 Ensemble dalam Simulasi MD

Agar hasil simulasi MD dapat merepresentasikan kondisi nyata, pemilihan ensemble (kumpulan kondisi termodinamika) sangat penting. Beberapa ensemble yang umum digunakan antara lain:

- **NVE (Microcanonical):** Energi, volume, dan jumlah partikel konstan.
- **NVT (Canonical):** Suhu konstan dengan penggunaan thermostat.
- **NPT (Isobaric-Isothermal):** Suhu dan tekanan konstan, yang penting dalam studi respons material terhadap perubahan eksternal.

Pemilihan ensemble menentukan distribusi probabilitas pada ruang fase. Sebagai contoh, untuk ensemble NVT, fungsi distribusi diberikan oleh:

$$P(r^N, p^N) = \frac{1}{Z_{NVT}} \exp \left[-\beta H(r^N, p^N) \right], \quad (2.17)$$

dengan $\beta = 1/(k_B T)$ dan H merupakan Hamiltonian total sistem. Distribusi ini menjamin bahwa rata-rata nilai termodinamika yang dihitung sesuai dengan prediksi teori statistik [Kardar, 2007].

2.4.4 Algoritma Verlet dan Metode Integrasi Waktu

Integrasi numerik persamaan gerak adalah aspek krusial dalam MD. Algoritma Verlet, khususnya versi *velocity Verlet*, banyak digunakan karena kestabilannya dan konservasi energi yang baik. Persamaan dasar algoritma ini dituliskan sebagai:

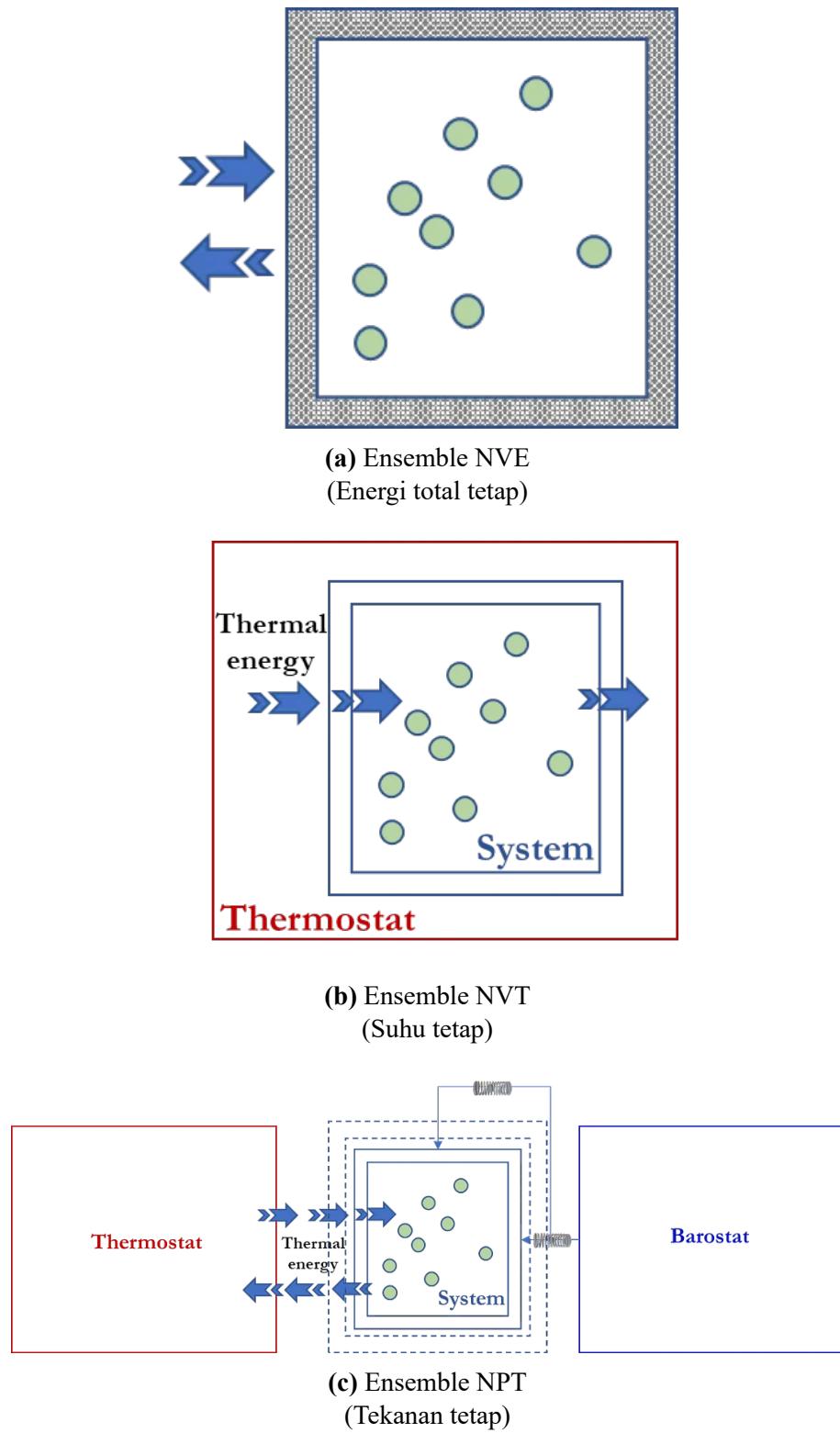
$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m} \Delta t^2, \quad (2.18)$$

dan versi *velocity Verlet* yang juga menghitung kecepatan secara eksplisit:

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{F}(t) + \mathbf{F}(t + \Delta t)}{2m} \Delta t, \quad (2.19)$$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t) \Delta t + \frac{\mathbf{F}(t)}{2m} \Delta t^2. \quad (2.20)$$

Algoritma ini didasarkan pada pemisahan operator Liouville yang menjaga sifat-simetri waktu (*time-reversibility*) dan simplektisitas, yang secara matematis memastikan bahwa volume ruang fase tetap terkonservasi. Meskipun solusi numerik hanya mendekati lintasan eksak, algoritma



Gambar 2.6. Perbandingan visual tiga jenis ensemble dalam dinamika molekular: NVE, NVT, dan NPT.

Verlet secara efektif mempertahankan "Hamiltonian bayangan" yang konstan, sehingga tidak terjadi drift energi selama simulasi [Allen and Tildesley, 1989].

2.4.5 Pengaturan Temperatur: Thermostat dan Barostat

Pengaturan temperatur dalam simulasi MD dilakukan melalui penerapan thermostat, yang membantu menjaga sistem tetap berada dalam ensemble yang diinginkan. Dua metode umum antara lain:

- **Berendsen Thermostat:** Mengatur temperatur dengan menskalakan kecepatan partikel secara periodik, meskipun metode ini tidak menghasilkan distribusi canonical yang tepat.
- **Nose-Hoover Thermostat:** Memperkenalkan variabel tambahan (ξ) yang mengontrol fluktuasi energi sehingga menghasilkan distribusi canonical yang benar. Persamaan geraknya adalah:

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = F_i - m_i \xi \frac{dr_i}{dt}, \quad (2.21)$$

dengan dinamika ξ yang diatur melalui persamaan diferensial terkait energi kinetik [Allen and Tildesley, 1989].

Selain thermostat, penggunaan barostat juga penting untuk mensimulasikan sistem pada tekanan tetap (NPT), terutama dalam studi fase dan respon mekanis material. Implementasi barostat biasanya melibatkan modifikasi pada volume sistem dan parameter interaksi, sehingga menjaga kestabilan tekanan selama simulasi.

2.4.6 Implementasi Simulasi dengan LAMMPS

LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) merupakan salah satu paket perangkat lunak MD yang paling populer. LAMMPS mendukung berbagai model potensial, termasuk potensial reaktif seperti ReaxFF, serta algoritma integrasi seperti Verlet dan Nose-Hoover. Keunggulan LAMMPS antara lain:

- Kemampuan untuk mensimulasikan sistem dengan jumlah partikel yang sangat besar.
- Fleksibilitas dalam mengatur kondisi batas, ensemble, dan parameter potensial.
- Dukungan untuk komputasi paralel yang efisien.

Dalam praktiknya, file input di LAMMPS harus mencakup definisi jenis interaksi (melalui potential file), parameter awal (koordinat, kecepatan, massa), serta pengaturan integrator dan thermostat/barostat. Konfigurasi ini memungkinkan simulasi yang akurat dan efisien dalam mempelajari fenomena dinamis serta struktur material pada skala atomik [Plimpton, 1995].

2.4.7 Pendekatan Lanjutan dan Implementasi Praktis MD

Seiring dengan perkembangan metode simulasi, berbagai teknik lanjutan telah diintegrasikan ke dalam MD untuk menangani sistem yang lebih kompleks dan meningkatkan efisiensi perhitungan. Beberapa pengembangan tersebut meliputi:

- **Algoritma Multi-Timestep:** Untuk sistem dengan skala waktu yang berbeda, misalnya interaksi cepat berubah dan lambat berubah, algoritma multi-timestep memungkinkan penggunaan langkah waktu yang berbeda. Metode ini memanfaatkan pemisahan gaya menjadi komponen cepat dan lambat, sehingga gaya cepat dihitung pada interval pendek, sedangkan gaya lambat dihitung lebih jarang [Frenkel and Smit, 2001].
- **Penanganan Kekangan (Constraints):** Dalam simulasi yang melibatkan ikatan dengan frekuensi tinggi, metode seperti SHAKE dan RATTLE digunakan untuk menjaga kekekangan pada panjang ikatan secara eksak, sehingga memungkinkan penggunaan langkah waktu yang lebih besar tanpa mengorbankan kestabilan numerik [Frenkel and Smit, 2001].
- **Pembagian Operator Liouville:** Pendekatan formal dengan memisahkan operator Liouville ke dalam komponen kinetik dan potensial memberikan dasar teoretis bagi algoritma integrasi seperti velocity Verlet. Teknik ini tidak hanya memastikan konservasi energi (melalui Hamiltonian bayangan) tetapi juga sifat reversibilitas waktu dan simplektisitas [Frenkel and Smit, 2001].
- **Rotasi Molekul Kaku:** Untuk sistem dengan molekul non-sferis, perhitungan torsi dan rotasi molekul kaku sangat penting. Pendekatan ini mengubah interaksi site-site menjadi gaya dan torsi pada pusat massa, sehingga mendukung simulasi dinamika rotasi [Frenkel and Smit, 2001].

Selain aspek algoritmik, penerapan praktis MD juga mencakup pembuatan sistem simulasi secara komprehensif. Dalam studi modern, prosedur simulasi melibatkan:

- Penentuan geometri awal dan pengaturan *simulation box* dengan kondisi batas periodik, yang esensial untuk meminimalkan efek tepi.
- Penetapan kondisi awal, termasuk distribusi kecepatan berdasarkan distribusi Maxwell-Boltzmann, untuk memastikan replikasi kondisi termodinamika yang realistik.
- Penggunaan *neighbour lists* untuk mengoptimalkan perhitungan gaya, terutama pada sistem dengan jumlah partikel yang besar.

Pendekatan praktis ini diilustrasikan dalam berbagai studi kasus, di mana MD tidak hanya digunakan untuk verifikasi teori tetapi juga untuk prediksi fenomena struktural dan dinamis pada sistem biologis, material padat, dan cair. Teknik-teknik ini telah terbukti efektif dalam berbagai aplikasi, mulai dari simulasi protein hingga studi material dua dimensi, sebagaimana ditunjukkan dalam presentasi dan literatur terbaru [Rapaport, 2004].

2.5 (DFT)

Teori Fungsional Kerapatan (*Density Functional Theory*, DFT) merupakan salah satu metode komputasi kuantum yang paling banyak digunakan dalam studi struktur elektronik material. Metode ini berfokus pada penggunaan densitas elektron $\rho(r)$ sebagai variabel fundamental, bukan fungsi gelombang banyak partikel yang bergantung pada koordinat individual setiap elektron. Dengan demikian, DFT menawarkan cara yang lebih efisien dalam menangani sistem dengan jumlah partikel yang besar, sekaligus memberikan akurasi yang memadai untuk banyak aplikasi dalam fisika material dan kimia komputasi [Kohn and Sham, 1965; Martin, 2004]. Pendekatan DFT telah merevolusi studi material karena mengurangi kompleksitas masalah banyak partikel melalui penggunaan prinsip-prinsip teorema Hohenberg-Kohn dan persamaan Kohn-Sham. Meski demikian, keberhasilan DFT sangat bergantung pada pemilihan fungsional pertukaran-korelasi (*exchange-correlation functional*) yang tepat. Oleh karena itu, pemahaman mendalam terhadap dasar-dasar teoritis dan persamaan-persamaan yang digunakan sangat penting bagi para peneliti.

2.5.1 Persamaan Schrödinger

Dasar perhitungan dalam mekanika kuantum untuk sistem banyak partikel adalah persamaan Schrödinger tak-relativistik:

$$\hat{H}\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N), \quad (2.22)$$

di mana Ψ merupakan fungsi gelombang yang mengandung informasi lengkap tentang keadaan sistem. Fungsi gelombang ini bergantung pada koordinat semua elektron dalam sistem, sehingga ruang konfigurasi yang harus dipertimbangkan menjadi sangat besar seiring dengan bertambahnya jumlah partikel. Hamiltonian \hat{H} untuk sistem elektron dalam medan potensial eksternal diberikan oleh

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} + \sum_{i,I} V_{ext}(r_i - R_I), \quad (2.23)$$

di mana suku pertama mewakili energi kinetik elektron, suku kedua menggambarkan interaksi Coulomb antar elektron, dan suku ketiga merupakan interaksi antara elektron dengan medan

eksternal yang dihasilkan oleh inti atau ion. Kompleksitas persamaan ini mendorong perlunya metode pendekatan seperti DFT untuk menyederhanakan perhitungan tanpa kehilangan esensi fisik dari interaksi yang terjadi [Kohn and Sham, 1965]. Dalam konteks DFT, alih-alih menentukan fungsi gelombang multidimensi, kita mencari densitas elektron $\rho(r)$ yang secara unik menentukan energi total sistem. Pendekatan ini tidak hanya mengurangi kompleksitas perhitungan tetapi juga memungkinkan penggambaran fenomena korelasi dan pertukaran secara lebih intuitif melalui fungsional yang sesuai.

2.5.2 Model Thomas-Fermi

Model Thomas-Fermi merupakan salah satu pendekatan awal dalam mengaplikasikan konsep densitas elektron ke dalam perhitungan energi total sistem. Model ini menyatakan bahwa energi total sistem dapat dituliskan sebagai fungsi eksklusif dari densitas elektron $\rho(r)$:

$$E[\rho] = T[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} drdr', \quad (2.24)$$

di mana $T[\rho]$ merupakan energi kinetik dalam aproksimasi lokal. Dalam model ini, energi kinetik dinyatakan secara semi-klasik melalui fungsi densitas lokal, yang memberikan gambaran kasar mengenai distribusi elektron di dalam sistem [Martin, 2004]. Pendekatan Thomas-Fermi menyederhanakan perhitungan dengan mengabaikan struktur gelombang elektron secara rinci dan hanya mempertimbangkan kontribusi lokal dari densitas elektron. Meskipun model ini memberikan estimasi awal yang berguna, keterbatasannya menjadi nyata pada sistem dengan gradien densitas yang tajam atau ketika efek korelasi elektron memegang peranan penting. Oleh karena itu, pengembangan lebih lanjut diperlukan untuk memasukkan koreksi terhadap pendekatan lokal ini, seperti pada pengembangan model-model yang lebih canggih dalam DFT modern. Secara konseptual, model Thomas-Fermi membuka jalan bagi pemikiran bahwa sifat sistem banyak partikel dapat diuraikan dari densitas lokal, suatu gagasan yang kemudian menjadi dasar teoretis bagi teorema Hohenberg-Kohn.

2.5.3 Metode Hartree-Fock

Metode Hartree-Fock (HF) merupakan pendekatan kuantum klasik untuk menyelesaikan persamaan Schrödinger sistem banyak partikel dengan memperhitungkan efek pertukaran secara eksak. Dalam pendekatan ini, fungsi gelombang sistem dinyatakan sebagai determinan Slater:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \cdots & \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \cdots & \psi_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \psi_2(r_N) & \cdots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix}. \quad (2.25)$$

Dengan bentuk determinan tersebut, prinsip anti-simetri fungsi gelombang terhadap pertukaran dua elektron secara otomatis terpenuhi, sehingga efek pertukaran (exchange) terakomodasi dengan tepat. Metode HF mengaplikasikan prinsip variational dengan mengoptimalkan fungsi gelombang determinan untuk mendapatkan energi total minimum. Namun, meskipun pertukaran diperlakukan secara eksak, korelasi dinamis antar elektron tidak tercover dengan baik dalam pendekatan HF. Kekurangan ini mendorong pengembangan metode-metode yang mengintegrasikan korelasi secara eksplisit, seperti dalam pendekatan DFT melalui fungsional pertukaran-korelasi [Martin, 2004]. Secara matematis, persamaan HF menghasilkan seperangkat persamaan integro-diferensial (Fock equations) yang harus diselesaikan secara iteratif. Meskipun metode ini telah memberikan kontribusi besar dalam kimia kuantum, keterbatasan dalam mengakomodasi efek korelasi mendorong adopsi DFT sebagai alternatif yang lebih efisien untuk sistem besar.

2.5.4 Teorema Hohenberg-Kohn dan Persamaan Kohn-Sham

Dasar teoretis DFT dirumuskan melalui dua teorema Hohenberg-Kohn. Teorema pertama menyatakan bahwa:

1. Energi total sistem adalah fungsi unik dari densitas elektron $\rho(r)$.

Hal ini berarti bahwa, untuk suatu sistem yang diberikan, tidak ada dua fungsi densitas yang berbeda yang dapat menghasilkan energi total yang sama. Teorema kedua menyatakan bahwa:

2. Densitas elektron yang meminimalkan energi total adalah densitas elektron sistem yang sebenarnya.

Berdasarkan kedua teorema tersebut, Kohn dan Sham mengembangkan persamaan Kohn-Sham yang mengubah masalah sistem interaksi banyak partikel menjadi masalah partikel non-interaksi yang bergerak dalam medan potensial efektif:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r), \quad (2.26)$$

di mana potensial efektif $V_{eff}(r)$ didefinisikan sebagai

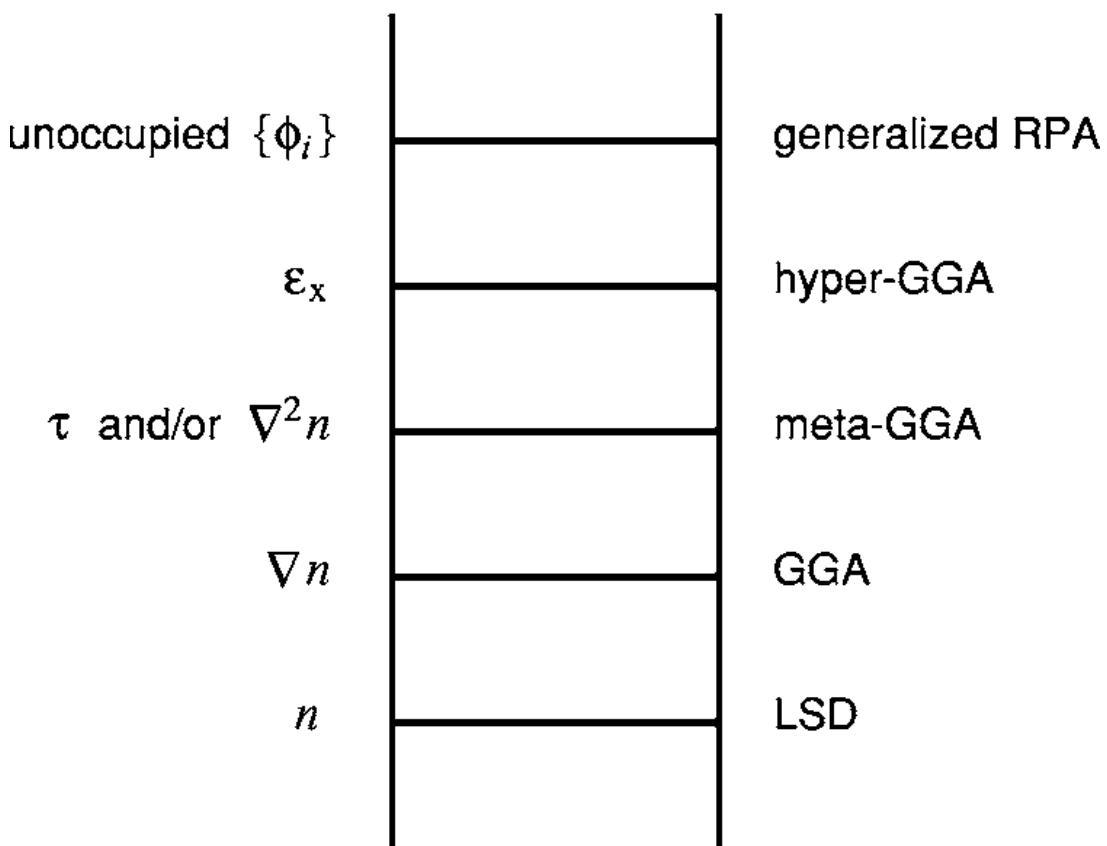
$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r). \quad (2.27)$$

Dalam persamaan tersebut, $V_H(r)$ merupakan potensial Hartree yang menggambarkan interaksi Coulomb klasik antar elektron, sedangkan $V_{xc}(r)$ mengakumulasi efek pertukaran dan korelasi yang tidak tercakup oleh potensial Hartree. Pendekatan Kohn-Sham memungkinkan pemisahan masalah kompleks menjadi bagian-bagian yang lebih mudah dipecahkan secara numerik, dengan tetap mempertahankan interaksi antar elektron melalui fungsional $E_{xc}[\rho]$

[Kohn and Sham, 1965; Perdew et al., 1996]. Pendekatan ini sangat revolusioner karena memungkinkan penerapan metode variational yang efisien dan penurunan biaya komputasi tanpa mengorbankan keakuratan hasil. Berbagai metode numerik, seperti skema iteratif untuk mencapai self-consistency, digunakan untuk menyelesaikan persamaan Kohn-Sham sehingga solusi densitas elektron yang optimal dapat diperoleh.

2.5.5 Fungsional Pertukaran-Korelasi (XC)

HEAVEN OF CHEMICAL ACCURACY



HARTREE WORLD

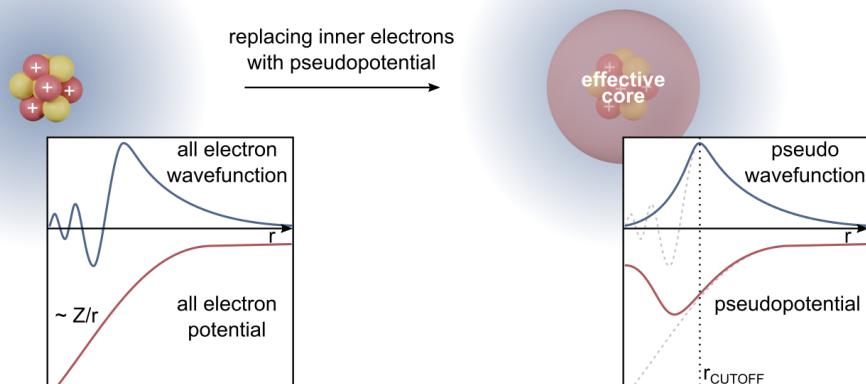
Gambar 2.7. Tangga Jacob dari pendekatan fungsional kerapatan terhadap energi korelasi-pertukaran. [Perdew et al., 2005]

Fungsional pertukaran-korelasi $E_{xc}[\rho]$ adalah komponen kunci dalam DFT karena mengkompensasi efek pertukaran dan korelasi yang tidak dapat diakomodasi secara eksplisit dalam persamaan Kohn-Sham. Secara umum, fungsional ini dapat dituliskan sebagai:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}\left(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}), \dots\right) d\mathbf{r}, \quad (2.28)$$

di mana ε_{xc} adalah energi pertukaran-korelasi per partikel yang biasanya diaproksimasi dengan metode Pendekatan Kerapatan Lokal (LDA) atau Pendekatan Gradien Umum (GGA) [Perdew et al., 1996]. Dalam pendekatan LDA, ε_{xc} diasumsikan hanya bergantung pada densitas lokal, sehingga sangat sesuai untuk sistem homogen atau dengan variasi densitas yang lambat. Sedangkan GGA memperkenalkan koreksi gradien dari densitas untuk menangani sistem dengan perubahan densitas yang lebih tajam. Selain itu, fungsional hibrida seperti B3LYP menggabungkan sebagian dari kontribusi eksak pertukaran dari metode Hartree-Fock dengan fungsional DFT, sehingga meningkatkan akurasi untuk berbagai sistem molekuler dan padat [Becke, 1993]. Penentuan fungsional $E_{xc}[\rho]$ yang tepat merupakan tantangan utama dalam DFT, karena ketidaklengkapan dalam pemodelan pertukaran dan korelasi dapat mengakibatkan kesalahan sistematik dalam perhitungan sifat elektronik dan energi ikatan. Oleh karena itu, penelitian berkelanjutan diarahkan pada pengembangan fungsional-fungsional baru yang dapat mengatasi keterbatasan LDA dan GGA, serta mengakomodasi efek korelasi yang lebih kompleks.

2.5.6 Potensial Semu (Pseudopotentials)



Gambar 2.8. Visualisasi cara kerja pseudopotential [Commons, 2025]

Dalam perhitungan DFT, salah satu tantangan utama adalah penanganan elektron inti yang memiliki variasi gelombang sangat cepat di sekitar nukleus. Untuk mengatasi masalah ini, pendekatan potensial semu atau pseudopotentials diperkenalkan. Ide dasarnya adalah menggantikan interaksi inti-elektron dengan suatu potensial efektif $V_{ps}(r)$ yang secara signifikan menyederhanakan struktur gelombang elektron di daerah inti tanpa mengorbankan akurasi untuk elektron valensi:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ps}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r). \quad (2.29)$$

Pseudopotentials memungkinkan penggunaan basis *planewave* yang homogen dan efisien dalam ruang reciprocal, sehingga mengurangi beban komputasi. Terdapat berbagai jenis pseudopotentials, seperti norm-conserving dan ultrasoft pseudopotentials, yang masing-masing memiliki keunggulan dan keterbatasan tersendiri. Pemilihan jenis pseudopotential sangat bergantung pada sifat sistem yang dikaji serta tingkat akurasi yang diinginkan [Payne et al., 1992]. Selain mengurangi jumlah fungsi gelombang yang harus dihitung, pendekatan ini juga membantu menghindari ketidakstabilan numerik yang mungkin muncul akibat fluktuasi besar dalam fungsi gelombang di dekat inti. Dengan demikian, pseudopotentials telah menjadi komponen penting dalam aplikasi DFT untuk material kompleks.

2.5.7 Metode PAW (Projector Augmented-Wave)

Metode PAW merupakan suatu pendekatan yang menggabungkan keunggulan metode pseudopotential dengan perhitungan *all-electron* yang lebih akurat. Metode PAW memperkenalkan fungsi proyektor dan fungsi tambahan (augmentation functions) untuk mengoreksi bentuk fungsi gelombang di daerah dekat inti, sehingga informasi mengenai nodal struktur asli dapat dipulihkan:

$$|\Psi_n\rangle = |\tilde{\Psi}_n\rangle + \sum_i \left(|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle \right) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi}_n \rangle. \quad (2.30)$$

Pendekatan ini memungkinkan perhitungan yang lebih akurat tanpa harus mengorbankan efisiensi komputasi secara signifikan. Dengan PAW, perhitungan sifat-sifat elektron, terutama di daerah inti yang kritis bagi interaksi kimia, dapat dilakukan dengan lebih tepat. Metode ini juga sangat berguna dalam menangani sistem dengan konfigurasi elektronik kompleks, misalnya pada material transisi atau sistem dengan cacat struktural [Blöchl, 1994]. Secara konseptual, PAW dapat dilihat sebagai transformasi linear dari basis pseudopotential ke basis *all-electron*, yang menjaga keuntungan komputasi dari pendekatan pseudopotential sambil memulihkan informasi penting yang hilang pada daerah inti.

2.5.8 Quantum Espresso

Quantum Espresso merupakan salah satu paket perangkat lunak open-source yang populer untuk perhitungan DFT. Perangkat lunak ini mengimplementasikan berbagai metode numerik, termasuk penggunaan basis *planewave*, pseudopotentials, dan metode PAW, untuk menghitung struktur elektronik, energi total, serta sifat dinamik atomik dalam material [Giannozzi et al., 2009]. Paket Quantum Espresso dilengkapi dengan berbagai modul yang memungkinkan pengguna untuk melakukan perhitungan optimasi struktur, simulasi dinamika molekuler, serta analisis pita energi. Selain itu, fleksibilitas dalam memilih fungsional pertukaran-korelasi, skema sampling ruang reciprocal, dan parameter kisi menjadikan perangkat lunak ini sangat berguna untuk penelitian material, terutama dalam studi material

2D dan sistem kompleks. Dokumentasi dan komunitas pengguna yang luas juga mendukung pengembangan dan penerapan metode DFT yang lebih canggih. Dalam praktiknya, input file Quantum Espresso memuat parameter-parameter penting seperti jenis fungsional XC, kriteria konvergensi, dan detail pseudopotentials yang digunakan, sehingga memungkinkan reproduksibilitas dan verifikasi hasil perhitungan di berbagai sistem studi.

2.6 Studi Lanjutan dan Pengembangan Metodologi

Sebagai kelanjutan dari tinjauan pustaka di atas, sejumlah penelitian terbaru telah mengeksplorasi aspek tambahan pada material 2D serta mengembangkan metodologi komputasi yang semakin canggih. Studi-studi ini tidak hanya memperkaya pemahaman kita terhadap sifat fundamental material 2D, tetapi juga memberikan kontribusi signifikan dalam peningkatan teknik simulasi dan perhitungan kuantum. Penelitian mengenai sifat termal material 2D, misalnya, telah diteliti secara mendalam oleh [Khan et al., 2017], yang menunjukkan konduktivitas termal yang sangat tinggi pada grafena. Temuan ini melengkapi studi sebelumnya dan membuka peluang untuk aplikasi pendinginan pasif dalam perangkat nanoelektronik. Di samping itu, teori transport kuantum yang dikembangkan oleh Ando et al. [2002] menyediakan kerangka teoretis untuk memahami mobilitas dan perilaku elektron dalam sistem dua dimensi, yang sangat krusial untuk pengembangan perangkat berbasis 2D. Analisis struktur dan cacat juga mengalami kemajuan melalui pendekatan eksperimental dan komputasional. Penelitian oleh Zhang [Zhang et al., 2020] dan [Slotman and Fasolino, 2013] menyoroti peran penting cacat titik dalam memodifikasi sifat elektronik dan optik material 2D. Selain itu, pendekatan representation-independent yang lebih baru, seperti yang diuraikan oleh [Shen et al., 2022], telah meningkatkan keakuratan perhitungan DFT untuk sistem dengan variasi densitas yang kompleks. Dalam aspek kelistrikan, penelitian oleh Wang [Wang et al., 2017] memberikan wawasan mengenai peningkatan performa elektronik melalui rekayasa heterostruktur, sedangkan studi oleh [Munro et al., 2020] dan [Huang and Lee, 2012] menyelidiki mekanisme pembentukan cacat dan pengaruhnya terhadap konduktivitas. Pembaruan ulasan tentang material 2D juga disajikan oleh [Bhimanapati et al., 2016], yang memberikan gambaran menyeluruh mengenai tren riset di bidang ini. Dari sisi manajemen termal, [Khan et al., 2017] menekankan pentingnya pengendalian panas dalam perangkat nanoelektronik berbasis material 2D. Sementara itu, metode komputasi juga terus berkembang dengan penerapan teknik *machine learning* untuk prediksi sifat material, seperti yang ditunjukkan oleh [Zheng et al., 2025]. Studi mengenai cacat asli (*native defects*) dalam material 2D juga mendapatkan perhatian melalui penelitian [Weston et al., 2018]. Dalam ranah simulasi komputer, karya klasik yang membahas algoritma dan metodologi MD tetap menjadi referensi penting. Misalnya, karya [Allen and Tildesley, 1989], [Rapaport, 2004], dan [Allen and Tildesley, 1989] terus dijadikan acuan dalam pengembangan metode simulasi dinamika

molekuler. Di sisi lain, peningkatan dalam perhitungan DFT melalui penggunaan fungsional hibrida telah didorong oleh penelitian [Becke, 1993], yang telah membuka jalan bagi pengembangan fungsional pertukaran-korelasi yang lebih akurat. Sebagai tambahan, ulasan terbaru yang menyatukan berbagai pendekatan teoretis dan eksperimental juga memberikan kerangka kerja yang lebih holistik untuk mempelajari sifat-sifat sistem banyak partikel, seperti yang diuraikan dalam studi [Lele et al., 2022]. Dengan demikian, integrasi dari berbagai metodologi ini membentuk dasar yang kuat untuk penelitian material 2D di masa depan, serta memberikan landasan untuk pengembangan teknologi nanoelektronik yang lebih inovatif.

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian ini menggunakan pendekatan komputasi multi-skala untuk menyelidiki pengaruh temperatur dan defek titik terhadap sifat elektronik dan magnetik monolayer hBN. Alur kerja penelitian dibagi menjadi dua tahap utama: (1) generasi struktur atomik yang setimbang secara termal menggunakan simulasi Dinamika Molekuler (MD) klasik, dan (2) perhitungan sifat elektronik dan magnetik dari prinsip pertama menggunakan Teori Fungsional Kerapatan (DFT) pada struktur yang dihasilkan.

3.1 Perangkat Penelitian

3.1.1 Perangkat Keras

Seluruh simulasi komputasi dilakukan pada klaster komputasi performa tinggi dengan spesifikasi sebagai berikut:

- 3 node komputasi, masing-masing dengan 1x CPU AMD EPYC 7702P (64 core/128 thread, 2.0 GHz).
- Memori RAM 240 GB per node.
- Interkoneksi antar node menggunakan Mellanox RoCE 100Gbps.

3.1.2 Perangkat Lunak

Perangkat lunak yang digunakan dalam penelitian ini meliputi:

- **LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*):** Digunakan untuk simulasi MD [Plimpton, 1995].
- **Quantum ESPRESSO:** Digunakan untuk perhitungan DFT dari prinsip pertama [Giannozzi et al., 2009, 2017].
- **Atomic Simulation Environment (ASE):** Digunakan untuk pembuatan model struktur dan konversi format file antar perangkat lunak.
- **VMD, OVITO, XCrySDen, VESTA:** Digunakan untuk visualisasi struktur atomik, kerapatan muatan, dan kerapatan spin.

- **Python (NumPy, Matplotlib):** Digunakan untuk analisis data dan pembuatan plot hasil komputasi.

3.2 Prosedur Penelitian

3.2.1 Tahap 1: Generasi Struktur Termal dengan Dinamika Molekuler

Tujuan dari tahap ini adalah untuk mendapatkan konfigurasi atomik yang realistik dari monolayer hBN pada temperatur tinggi, yang menangkap efek vibrasi termal dan relaksasi struktural lokal.

Model Sistem Komputasi

Tiga jenis sistem dimodelkan menggunakan supercell monolayer hBN berukuran $4 \times 4 \times 1$, yang terdiri dari 32 atom (16 atom B dan 16 atom N). Ruang vakum setebal 20 Å ditambahkan pada arah-z untuk mencegah interaksi antar citra periodik. Sistem-sistem tersebut adalah:

1. **hBN Murni (*Pristine*):** Supercell hBN ideal tanpa defek.
2. **hBN dengan Defek N_B :** Satu atom Boron digantikan oleh satu atom Nitrogen.
3. **hBN dengan Defek B_N :** Satu atom Nitrogen digantikan oleh satu atom Boron.

Visualisasi model-model ini dapat dilihat pada Gambar 3.1.

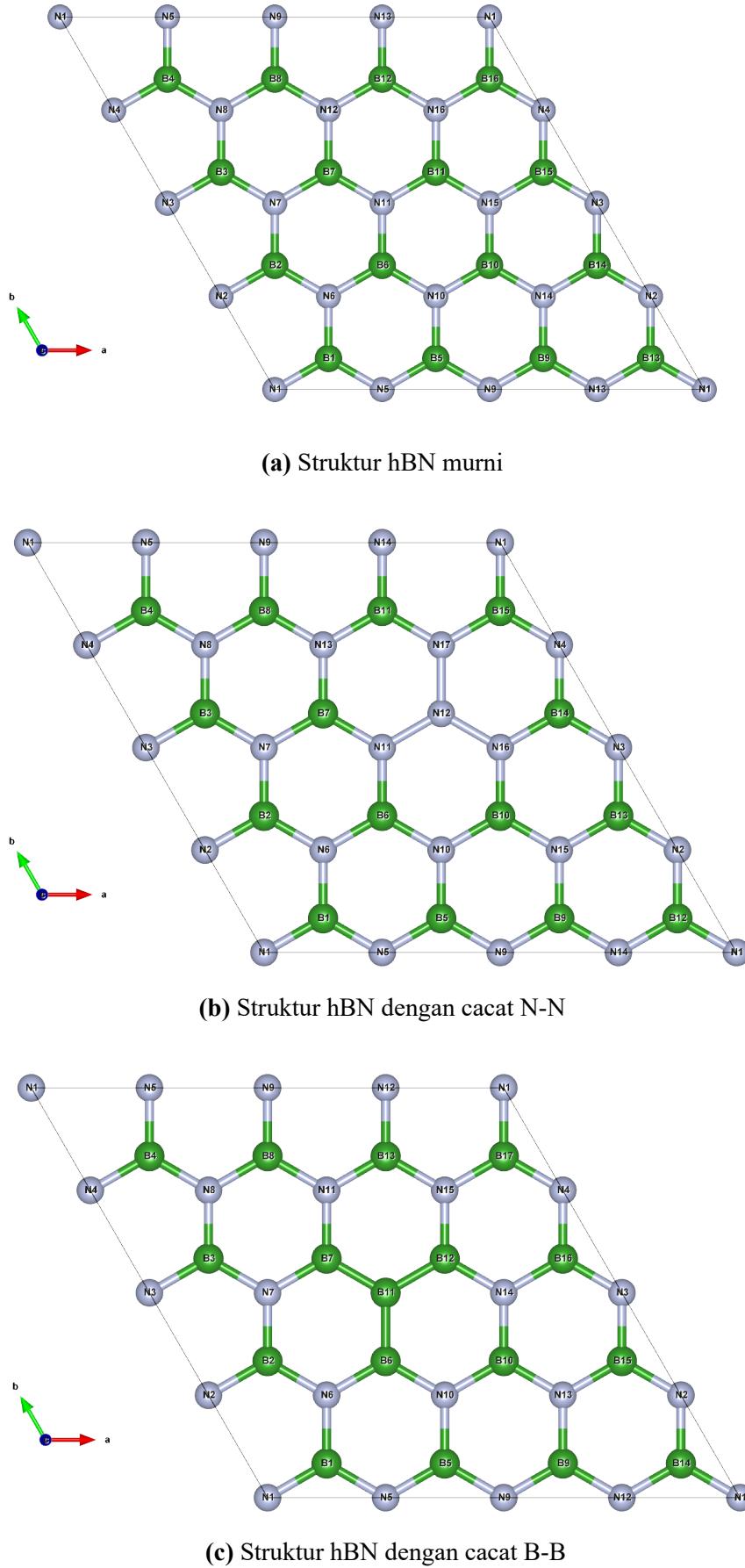
Detail Simulasi MD

Simulasi MD dilakukan menggunakan perangkat lunak LAMMPS.

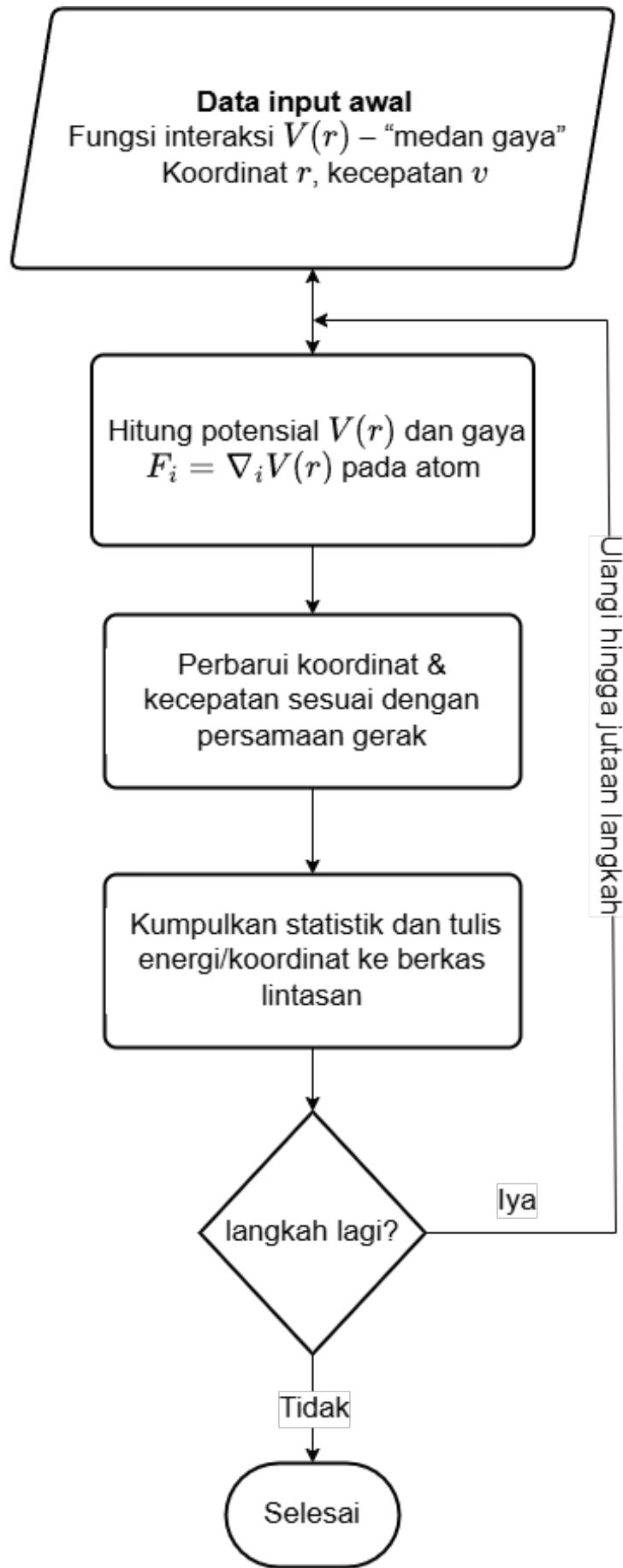
- **Potensial Interatomik:** Interaksi antar atom dimodelkan menggunakan potensial ReaxFF yang diparameterisasi oleh Lele et al. [Lele et al., 2022]. Perlu dicatat bahwa potensial ini secara spesifik dikembangkan untuk memodelkan sintesis fasa gas dan mekanisme reaksi. Penggunaannya untuk mensimulasikan dinamika termal fasa padat, seperti dalam penelitian ini, membawa asumsi bahwa potensial ini cukup akurat dalam mendeskripsikan vibrasi kisi dan relaksasi struktural. Validitas asumsi ini akan dievaluasi secara kritis pada Bab IV.

- **Prosedur Simulasi:**

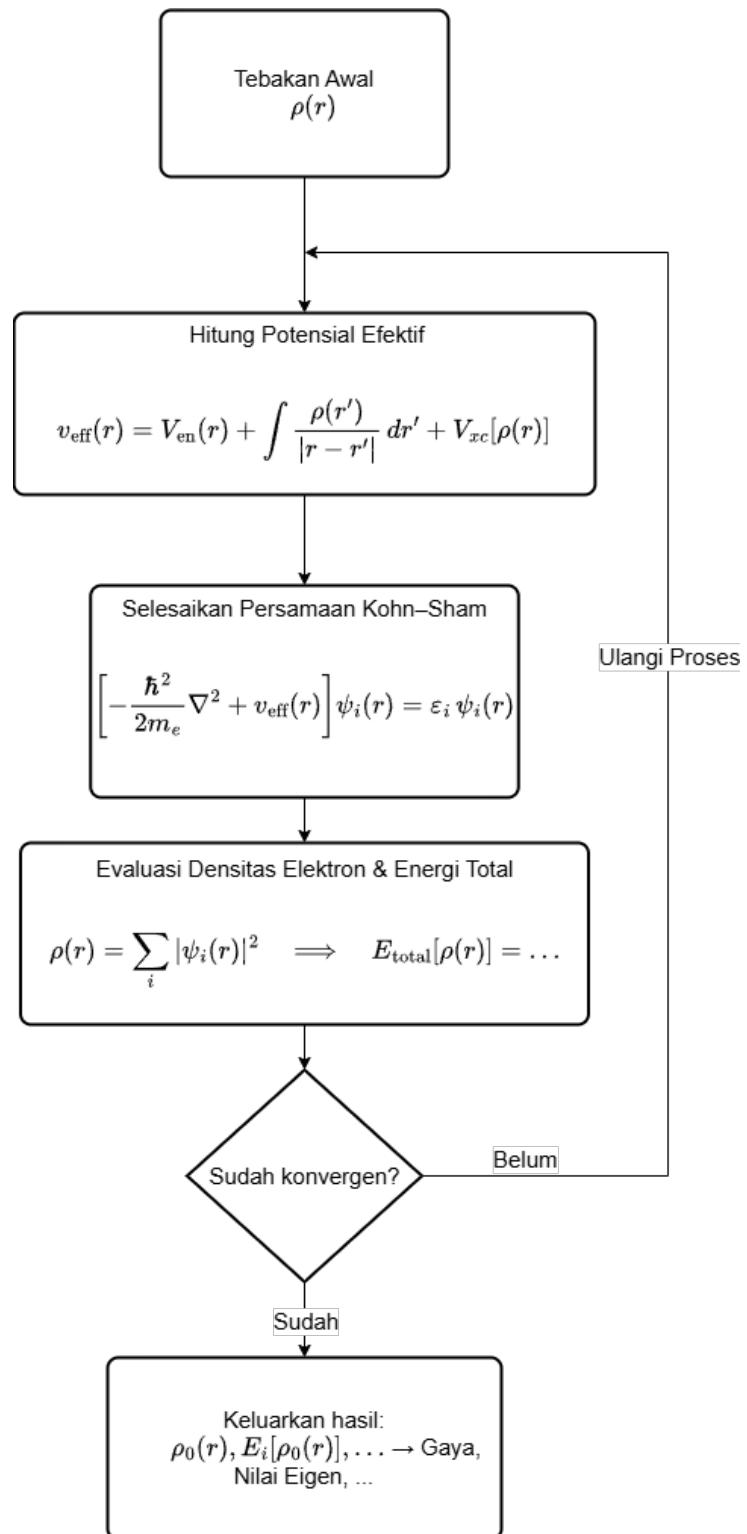
1. **Relaksasi Awal:** Setiap struktur awal direlaksasi energinya pada 0 K untuk meminimalkan gaya-gaya internal.
2. **Kesetimbangan Termal:** Sistem kemudian dipanaskan dan disetimbangkan pada tiga temperatur target—800K, 1100K, dan 1225K—menggunakan ensemble kanonik (NVT) dengan thermostat Nosé-Hoover. Langkah waktu integrasi yang digunakan adalah 0.25 fs.



Gambar 3.1. Model hBN 4×4×1 dengan berbagai konfigurasi cacat



Gambar 3.2. Alur Komputasi MD



Gambar 3.3. Alur Komputasi DFT

3. **Ekstraksi Struktur:** Setelah sistem mencapai kesetimbangan termal pada setiap temperatur target, satu potret (snapshot) konfigurasi atomik (koordinat) diekstraksi dari lintasan MD. Struktur statis inilah yang menjadi input untuk tahap perhitungan DFT selanjutnya.

Analisis Struktural dan Dinamis dari Trajektori MD

Meskipun tujuan utama dari tahap MD adalah untuk menghasilkan satu struktur representatif untuk perhitungan DFT, analisis terhadap keseluruhan trajektori MD juga dilakukan untuk memahami evolusi struktur dan dinamika atom selama proses pemanasan. Analisis ini memberikan konteks penting untuk interpretasi hasil DFT. Dua kuantitas utama yang dihitung adalah:

- **Radial Distribution Function (RDF), $g(r)$:** RDF dihitung untuk mengkarakterisasi tatanan jarak dekat dalam sistem pada setiap temperatur. Fungsi ini memberikan probabilitas untuk menemukan pasangan atom pada jarak r . Analisis RDF untuk pasangan atom B-N, B-B, dan N-N memungkinkan pemantauan perubahan panjang ikatan, koordinasi atom, dan indikasi awal pelelehan (melting) yang ditandai dengan melebarnya puncak-puncak RDF.
- **Mean Squared Displacement (MSD):** MSD dihitung untuk mengukur mobilitas atom dan mengidentifikasi transisi fasa. MSD didefinisikan sebagai perpindahan kuadrat rata-rata atom dari posisi awalnya seiring waktu. Pada fasa padat, atom-atom bergetar di sekitar posisi kesetimbangannya, sehingga MSD akan mencapai nilai jenuh (plateau). Sebaliknya, pada fasa cair, atom-atom dapat berdifusi, yang tercermin dari peningkatan MSD secara linear terhadap waktu. Analisis ini digunakan untuk memvalidasi keadaan termal (padat atau cair) dari struktur pada temperatur target.

3.2.2 Tahap 2: Kalkulasi Sifat Elektronik dengan Teori Fungsional Kerapatan

Tujuan dari tahap ini adalah untuk menghitung secara akurat sifat elektronik dan magnetik dari konfigurasi atomik yang diperoleh dari tahap MD.

Detail Perhitungan DFT

Perhitungan DFT dilakukan menggunakan paket perangkat lunak Quantum ESPRESSO.

- **Fungsional Tukar-Tambah-Hubungan:** Fungsional Perdew-Burke-Ernzerhof yang dioptimalkan untuk padatan (PBEsol) [Perdew et al., 2008] dalam kerangka Aproksimasi Gradien Umum (GGA) digunakan. Fungsional GGA seperti PBEsol dikenal secara sistematis meremehkan (*underestimate*) nilai celah pita energi. Oleh karena itu, analisis akan difokuskan pada tren kualitatif dan perubahan relatif, bukan pada nilai absolut celah pita.

- **Pseudopotensial:** Metode *Projector Augmented-Wave* (PAW) dari repositori JTH v1.1 digunakan untuk merepresentasikan interaksi antara elektron valensi dan inti atom [Blöchl, 1994; Kresse and Joubert, 1999].

- **Parameter Komputasi:**

- Energi potong (*cutoff energy*) untuk basis *plane-wave* ditetapkan sebesar 60 Ry.
- Zona Brillouin di-sampling menggunakan kisi Monkhorst-Pack $8 \times 8 \times 1$.
- Metode smearing Marzari-Vanderbilt (*cold smearing*) digunakan untuk membantu konvergensi numerik.
- Perhitungan bersifat spin-terpolarisasi (*spin-polarized*) untuk semua sistem guna memungkinkan kemunculan keadaan magnetik secara spontan.

Prosedur Perhitungan

Untuk setiap struktur yang diperoleh dari MD, serangkaian perhitungan DFT dilakukan sebagai berikut:

1. **Perhitungan SCF (*Self-Consistent Field*):** Dilakukan untuk mendapatkan kerapatan muatan dan energi total keadaan dasar dari sistem pada geometri atomik yang tetap (diperoleh dari MD).
2. **Perhitungan NSCF (*Non-Self-Consistent Field*):** Dilakukan menggunakan kerapatan muatan yang telah konvergen dari langkah SCF. Perhitungan ini menggunakan jejaring k-point yang lebih padat atau di sepanjang jalur simetri tinggi (misalnya, Γ -M-K- Γ) untuk menghitung nilai Eigen secara akurat.
3. **Pasca-pemrosesan:** Data dari perhitungan NSCF diproses lebih lanjut untuk menghasilkan:
 - Struktur Pita Elektronik (*Band Structure*)
 - Kerapatan Keadaan (*Density of States, DOS*)
 - Kerapatan Keadaan Terproyeksi (*Projected Density of States, PDOS*)
 - Visualisasi Kerapatan Muatan dan Kerapatan Spin.

Dengan mengikuti prosedur yang terstruktur ini, penelitian ini dapat secara sistematis menghubungkan perubahan struktural yang diinduksi oleh temperatur dengan modifikasi sifat elektronik dan magnetik yang dihasilkan.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Tinjauan Metodologi Komputasi dan Implikasinya pada Hasil

Keandalan prediksi dalam pemodelan material pada skala atomistik sangat bergantung pada pemilihan metodologi komputasi yang tepat dan pemahaman mendalam tentang batasan inherennya. Bagian ini menyajikan tinjauan metodologis terhadap dua pilar komputasi yang digunakan dalam penelitian ini: simulasi Dinamika Molekuler (MD) untuk generasi struktur termal dan Teori Fungsional Kerapatan (DFT) untuk kalkulasi sifat elektronik. Evaluasi ini krusial karena kualitas struktur atomik input dan pilihan parameter kuantum secara fundamental menentukan akurasi serta validitas interpretasi hasil akhir.

4.1.1 Generasi Struktur melalui Dinamika Molekuler: Potensial ReaxFF

Struktur atomik yang merepresentasikan monolayer hBN pada temperatur tinggi (800 K, 1100 K, dan 1225 K) dihasilkan melalui simulasi dinamika molekuler (MD) menggunakan perangkat lunak LAMMPS [Plimpton, 1995]. Interaksi antar-atom dimodelkan menggunakan potensial medan gaya reaktif (ReaxFF), dengan parameterisasi yang dikembangkan oleh Lele et al. [Lele et al., 2022]. Pemilihan potensial interatomik merupakan langkah kritis yang menentukan evolusi sistem dan konfigurasi kesetimbangan termalnya. Potensial ReaxFF, pada dasarnya, dirancang untuk memodelkan proses kimia yang kompleks, di mana pembentukan dan pemutusan ikatan menjadi fenomena sentral. Hal ini dicapai melalui konsep orde ikatan yang dinamis, yang memungkinkan deskripsi jalur reaksi secara akurat [Weismiller et al., 2010; van Duin et al., 2001; Senftle et al., 2016]. Parameterisasi spesifik yang digunakan dalam penelitian ini [Lele et al., 2022] dioptimalkan untuk mereplikasi kimia fasa gas yang relevan dengan sintesis nanostruktur hBN, seperti pada proses *Chemical Vapor Deposition* (CVD). Meskipun sangat kuat dalam domainnya, penting untuk mengenali bahwa potensial yang dioptimalkan untuk dinamika reaksi belum tentu ideal untuk mereproduksi sifat-sifat fasa padat yang lebih subtil, seperti spektrum fonon atau respons termomekanik yang halus [Fthenakis et al., 2022; Deringer et al., 2020]. Studi komparatif menunjukkan bahwa beberapa parameterisasi ReaxFF dapat menunjukkan keterbatasan dalam memprediksi modulus elastisitas atau spektrum fonon secara kuantitatif untuk material berbasis sp^2 [Fthenakis et al.,

2022; Deringer et al., 2020]. Implikasi paling signifikan untuk penelitian ini adalah potensi kegagalan ReaxFF dalam menangkap fisika anharmonik dari moda fonon lentur (*flexural phonons*). Pada material 2D seperti hBN dan grafena, eksitasi termal dari moda vibrasi keluar-bidang (dikenal sebagai moda ZA) dapat menyebabkan fenomena Ekspansi Termal Negatif (NTE), di mana kisi mengalami kontraksi saat dipanaskan [Sarikurt et al., 2022; Mann et al., 2017]. Mekanisme ini, yang dikenal sebagai efek membran [Yates et al., 1972], sangat bergantung pada deskripsi yang sangat presisi dari anharmonisitas potensial. Mengingat fokus parameterisasi ReaxFF yang digunakan adalah pada energi reaksi fasa gas [Lele et al., 2022], kemungkinan besar potensial ini tidak mereproduksi perilaku moda ZA secara akurat. Konsekuensinya, struktur yang dihasilkan MD mungkin tidak menunjukkan kontraksi kisi yang diharapkan, sebuah poin penting yang akan dibahas lebih lanjut saat menganalisis ketergantungan temperatur dari celah pita pada Bagian 4.3.2. Oleh karena itu, hasil yang diperoleh harus diinterpretasikan sebagai representasi sistem di bawah asumsi yang ditentukan oleh medan gaya yang dipilih, di mana efek termal didominasi oleh mekanisme selain NTE.

4.1.2 Kalkulasi Sifat Elektronik: Fungsional PBEsol dan Keterbatasannya

Setelah struktur atomik diperoleh, sifat elektronik dihitung menggunakan Teori Fungsional Kerapatan (DFT) [Hohenberg and Kohn, 1964; Kohn and Sham, 1965] dalam paket perangkat lunak Quantum ESPRESSO [Giannozzi et al., 2009, 2017]. Fungsional tukar-tambah-korelasi yang digunakan adalah Perdew-Burke-Ernzerhof yang dioptimalkan untuk padatan (PBEsol) [Perdew et al., 2008]. PBEsol, sebagai bagian dari kerangka Aproksimasi Gradien Umum (GGA), dirancang untuk memberikan deskripsi yang lebih baik tentang tumpang-tindih kerapatan elektron dalam padatan, yang seringkali menghasilkan parameter kisi yang lebih akurat dibandingkan PBE standar [Perdew et al., 2008]. Namun, seperti semua fungsional (semi-)lokal, PBEsol memiliki keterbatasan sistematis dalam memprediksi celah pita energi (E_g) semikonduktor dan isolator, di mana ia cenderung meremehkan (*underestimate*) nilai tersebut secara signifikan [Perdew et al., 2005]. Untuk hBN, nilai celah pita eksperimental dilaporkan berada di kisaran 5.9–6.1 eV [Watanabe et al., 2004; Elias et al., 2019], sementara kalkulasi PBE/PBEsol umumnya menghasilkan nilai 4.5–4.7 eV. Hasil yang diperoleh dalam penelitian ini untuk hBN murni, $E_g = 4.446$ eV, konsisten dengan tingkat penyusutan ini. Penyebab fundamental dari peremehan celah pita ini adalah Kesalahan Interaksi-Diri atau *Self-Interaction Error* (SIE) [Perdew and Zunger, 1981]. Dalam teori yang eksak, energi tukar harus secara sempurna membatalkan energi elektrostatik Hartree dari interaksi sebuah elektron dengan dirinya sendiri. Fungsional aproksimasi seperti GGA gagal mencapai pembatalan sempurna ini, menyebabkan setiap elektron secara artifisial “merasakan” tolakan dari sebagian densitas muatannya sendiri [Mori-Sánchez et al., 2008]. Konsekuensi utama dari SIE adalah kecenderungan fungsional untuk secara tidak fisik

menyukai keadaan elektronik yang terdelokalisasi, karena ini menyebarkan kerapatan muatan dan mengurangi energi interaksi-diri palsu. Pada hBN, di mana puncak pita valensi (VBM) didominasi oleh orbital N $2p$ yang relatif terlokalisasi, SIE menyebabkan orbital-orbital ini menjadi terlalu terdelokalisasi, yang secara artifisial menaikkan energinya. Kombinasi dari VBM yang dinaikkan dan pita konduksi (CBM) yang diturunkan secara langsung menghasilkan nilai E_g yang lebih kecil dari nilai sebenarnya. Meskipun terdapat keterbatasan kuantitatif ini, PBESol tetap merupakan alat yang valid dan andal untuk menganalisis *tren kualitatif* dan *perubahan relatif* pada sifat elektronik. Selama interpretasi difokuskan pada perbandingan antar sistem (misalnya, murni vs. cacat) atau perubahan sebagai fungsi temperatur, kesimpulan yang ditarik tetap bermakna secara fisik. Kalkulasi DFT dilakukan pada supercell monolayer hBN berukuran $4 \times 4 \times 1$ (32 atom). Ukuran ini memadai untuk material murni, namun untuk studi cacat titik, ia dapat menimbulkan efek ukuran terbatas (*finite-size effects*) akibat interaksi artifisial antara cacat dan citra periodiknya. Interaksi non-fisik ini dapat mempengaruhi akurasi energi pembentukan, posisi tingkat energi cacat, dan terutama sifat magnetik yang mungkin diinduksi [Freysoldt et al., 2014]. Secara khusus, ketika sistem menunjukkan kecenderungan menuju tatanan magnetik, seperti pada kasus cacat B_N, interaksi pertukaran antar citra periodik dapat secara keliru menstabilkan keadaan magnetik. Oleh karena itu, sifat-sifat cacat yang diperoleh, khususnya yang berkaitan dengan magnetisme, harus diinterpretasikan dengan mempertimbangkan potensi pengaruh dari ukuran supercell yang digunakan.

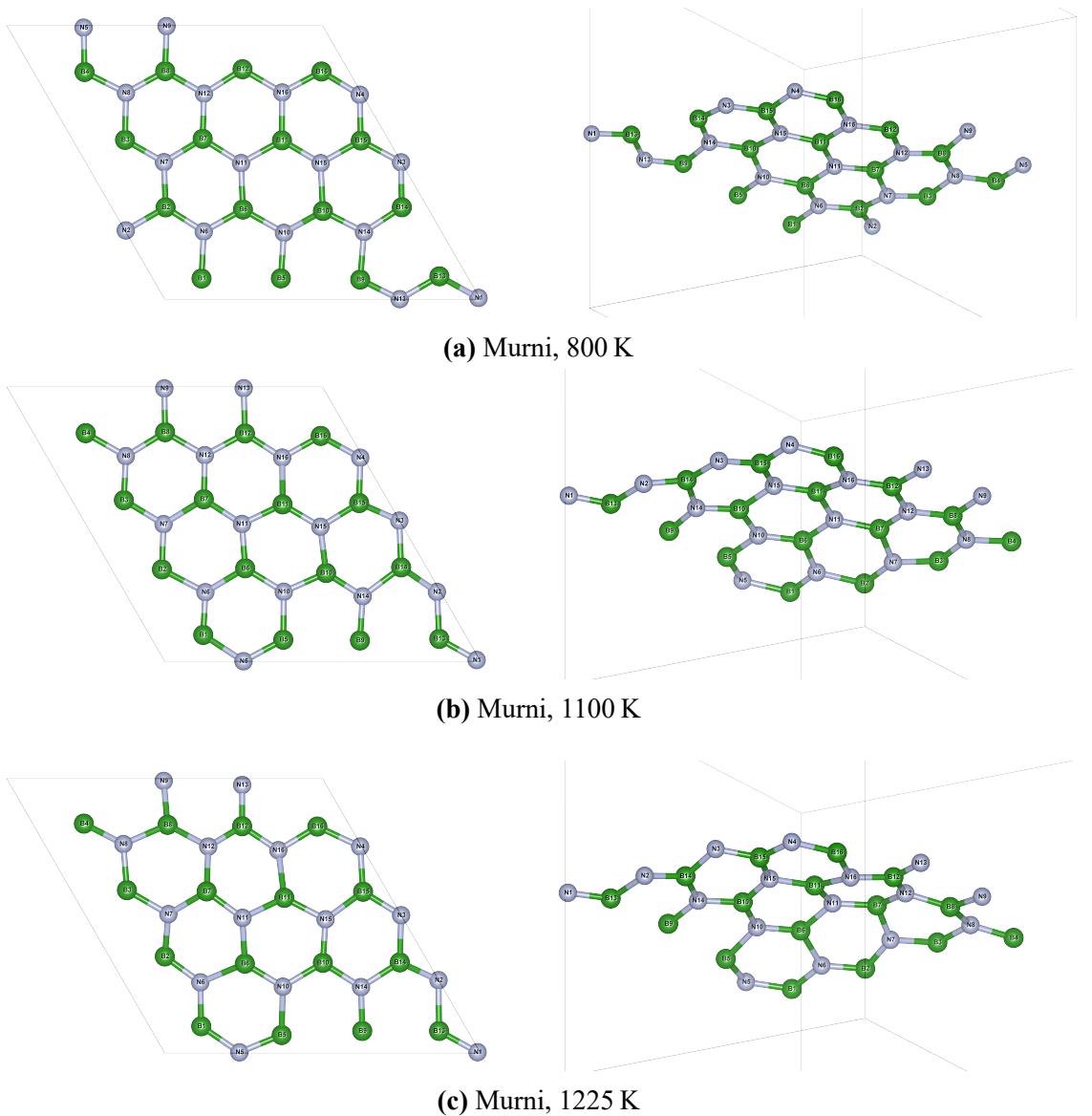
4.2 Analisis Stabilitas dan Struktur Termal dari Simulasi MD

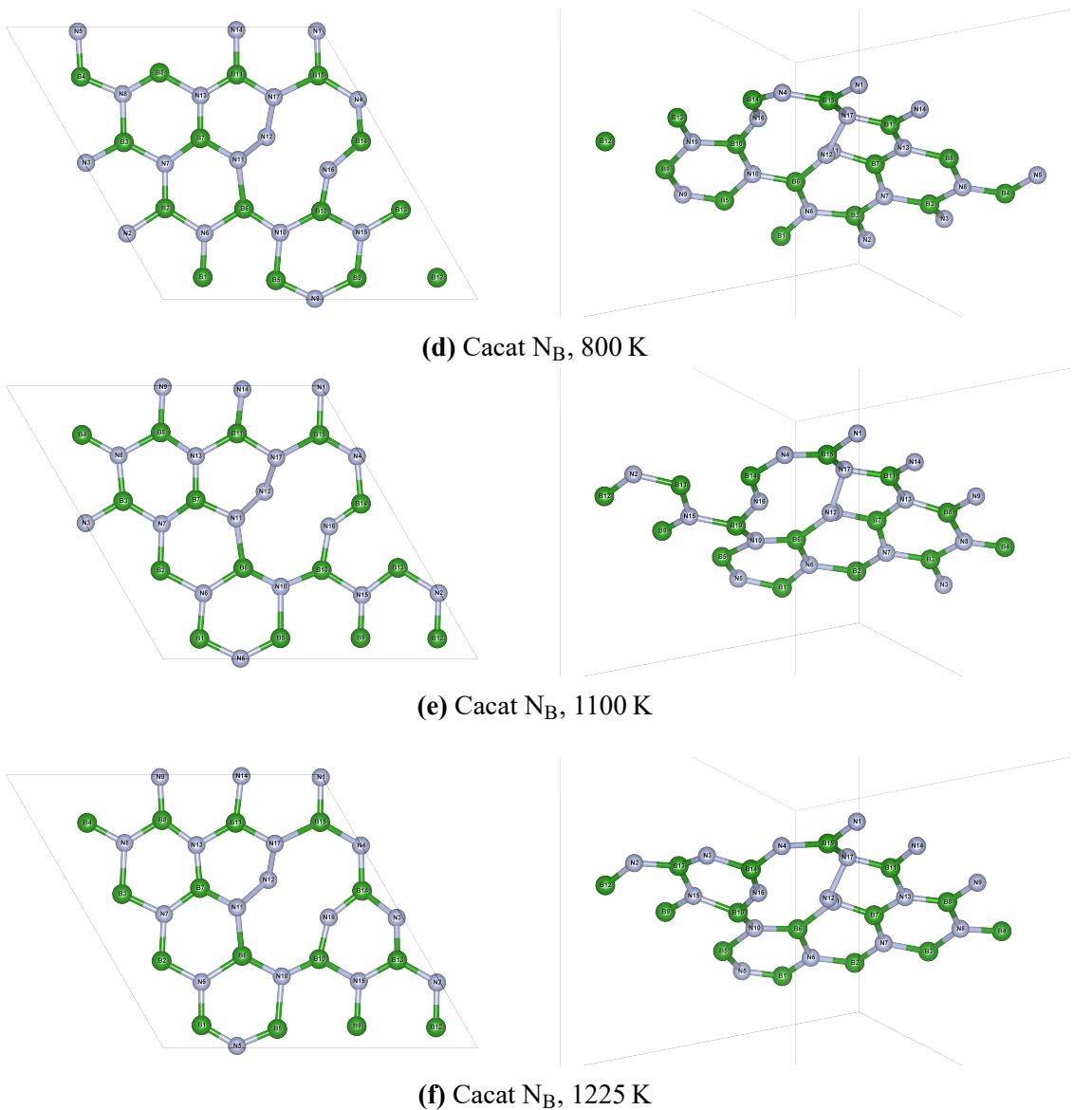
Sebelum menyelidiki sifat elektronik, penting untuk terlebih dahulu memahami bagaimana perlakuan termal dan keberadaan cacat mempengaruhi struktur dan dinamika atomik monolayer hBN. Analisis ini, yang berasal dari simulasi MD, memberikan fondasi struktural untuk semua kalkulasi DFT berikutnya.

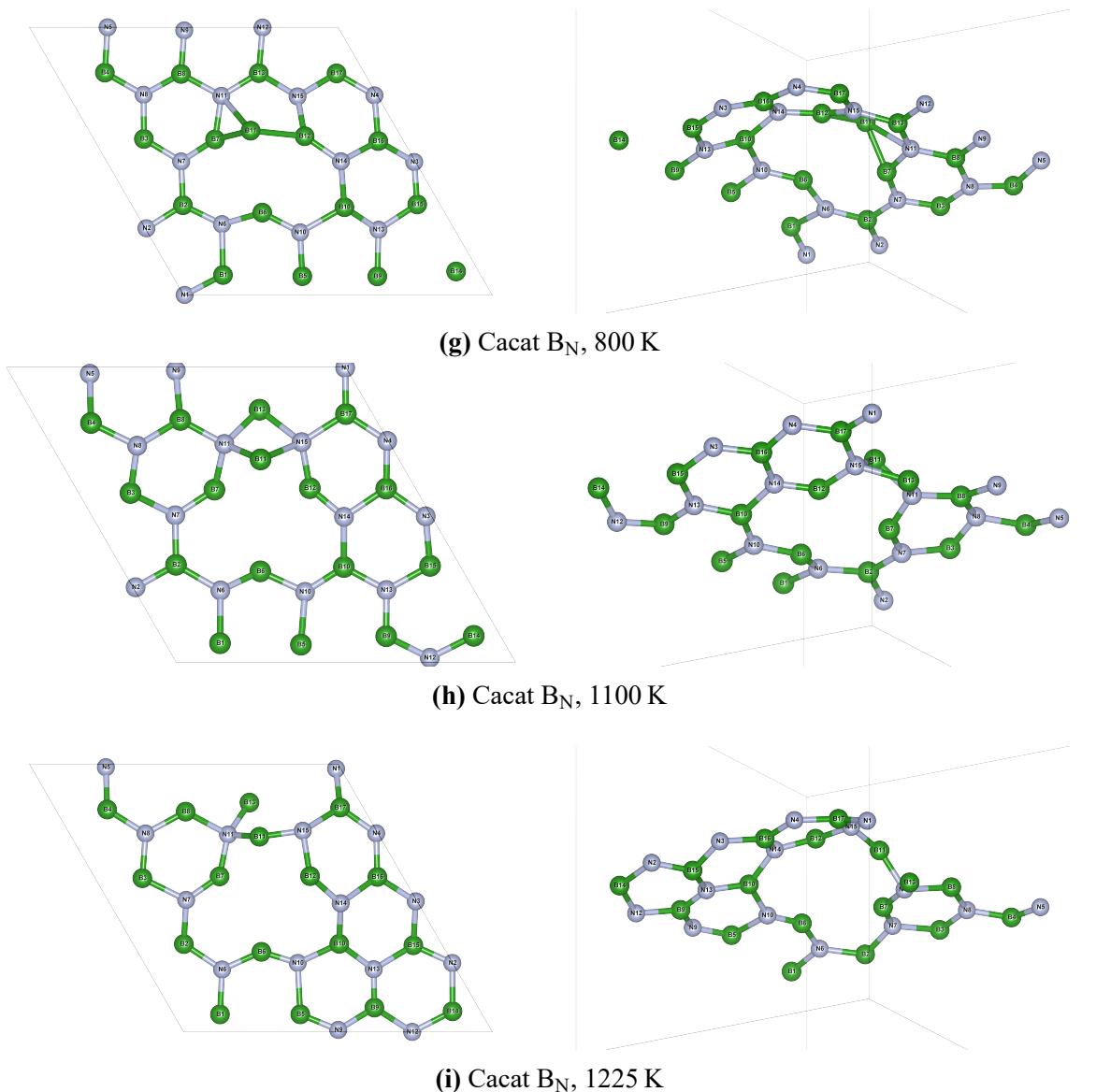
4.2.1 Struktur Atomik Hasil Pemanasan

Simulasi MD pada temperatur tinggi menghasilkan struktur yang secara signifikan terdistorsi dari konfigurasi heksagonal datar yang ideal. Pemanasan menginduksi fluktuasi termal yang menyebabkan atom-atom bergerak keluar dari bidang, menciptakan kerutan atau riak (*rippling*) pada permukaan monolayer.

Seperti yang diilustrasikan secara skematis pada Gambar 4.1, distorsi ini menjadi lebih jelas pada sistem yang mengandung cacat. Cacat titik bertindak sebagai pusat tegangan (*strain*) lokal, mengganggu keteraturan kisi di sekitarnya dan seringkali memperkuat amplitudo riak termal. Analisis kuantitatif dari gangguan struktural ini dapat diperoleh melalui fungsi distribusi radial dan pergeseran kuadrat rata-rata.







Gambar 4.1. Visualisasi struktur atomik hasil pemanasan MD. Setiap baris menampilkan tampak atas dan samping untuk sistem dan temperatur yang spesifik.

4.2.2 Analisis Tatanan Struktural dan Mobilitas Atomik: RDF dan MSD

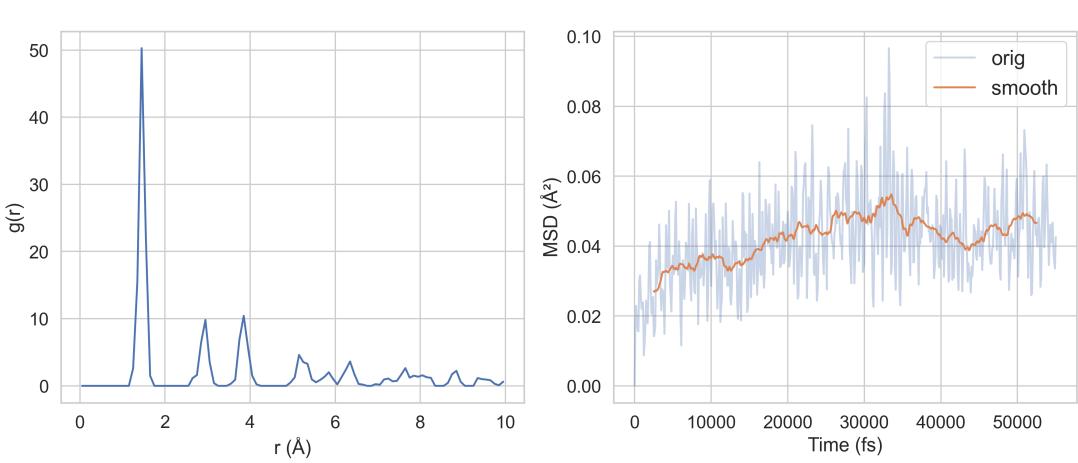
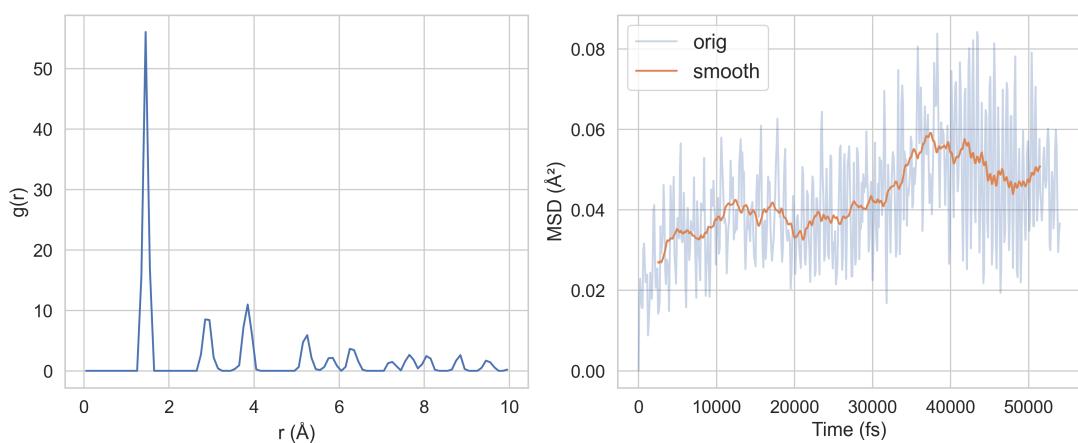
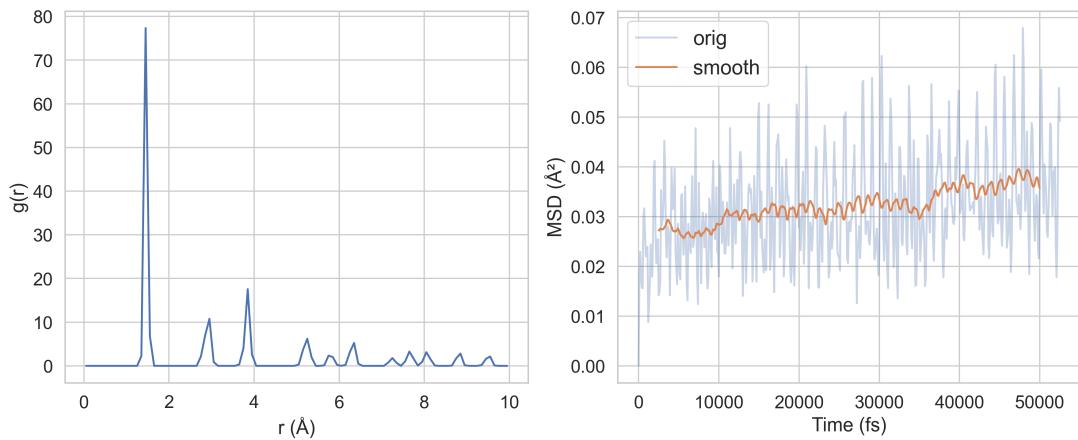
Fungsi Distribusi Radial, $g(r)$, memberikan informasi statistik tentang probabilitas menemukan atom pada jarak r dari atom referensi. Ini adalah alat yang ampuh untuk mengukur tatanan struktural. Pergeseran Kuadrat Rata-rata (MSD) mengukur rata-rata jarak kuadrat yang ditempuh oleh atom dari posisi awalnya seiring waktu. Ini memberikan wawasan tentang dinamika dan stabilitas struktural material.

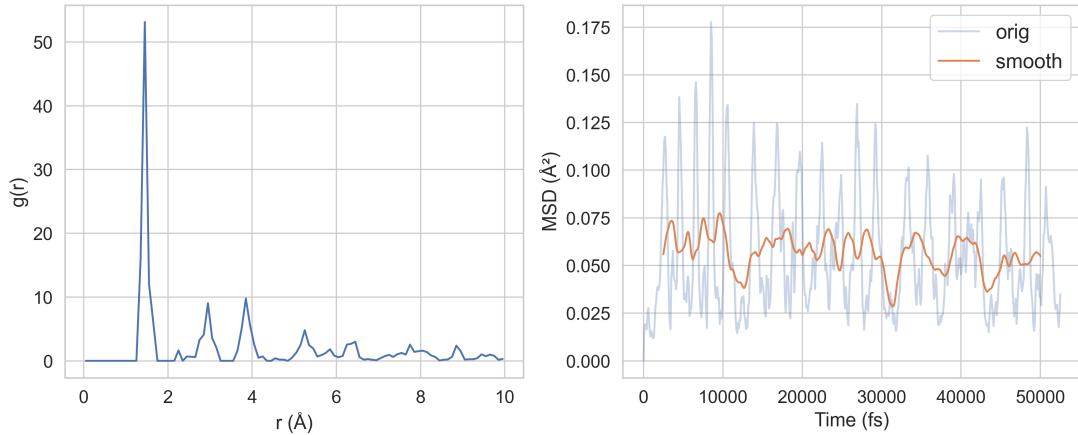
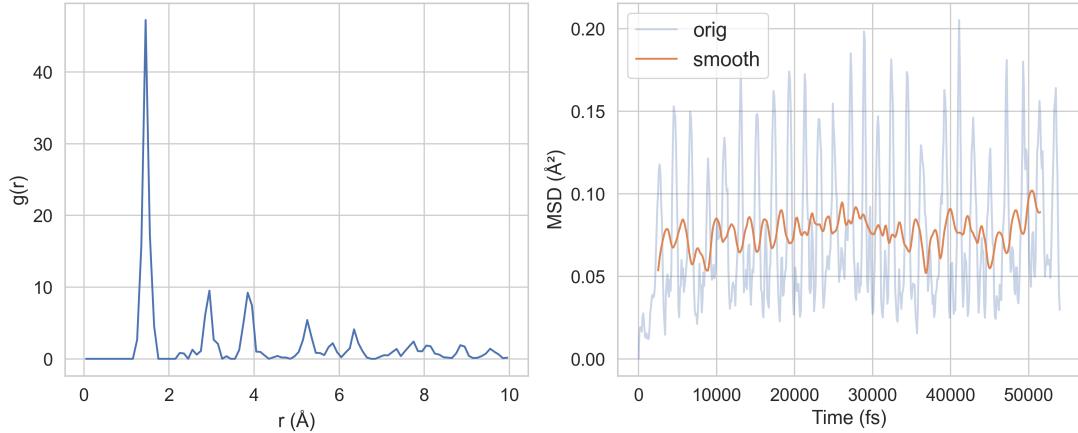
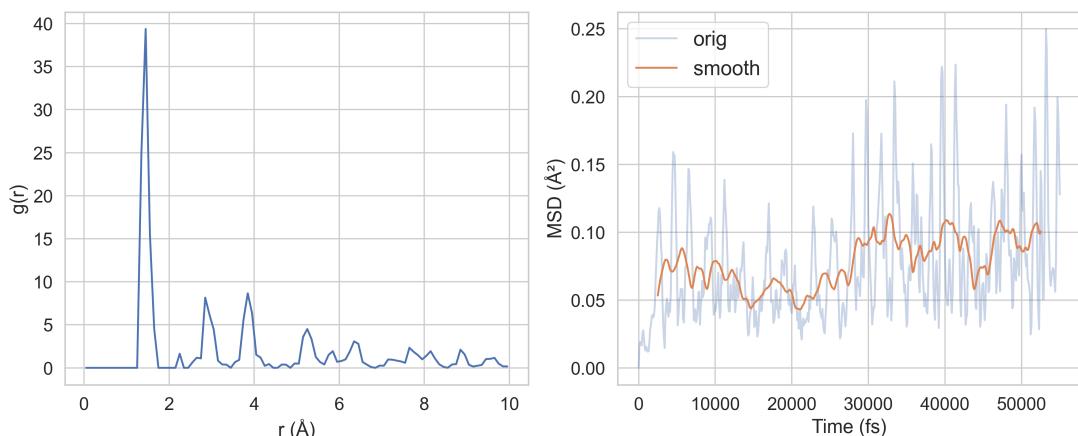
Gambar ?? menunjukkan plot RDF dan MSD untuk setiap sistem dan temperatur. Beberapa tren kunci dapat diidentifikasi dari plot RDF:

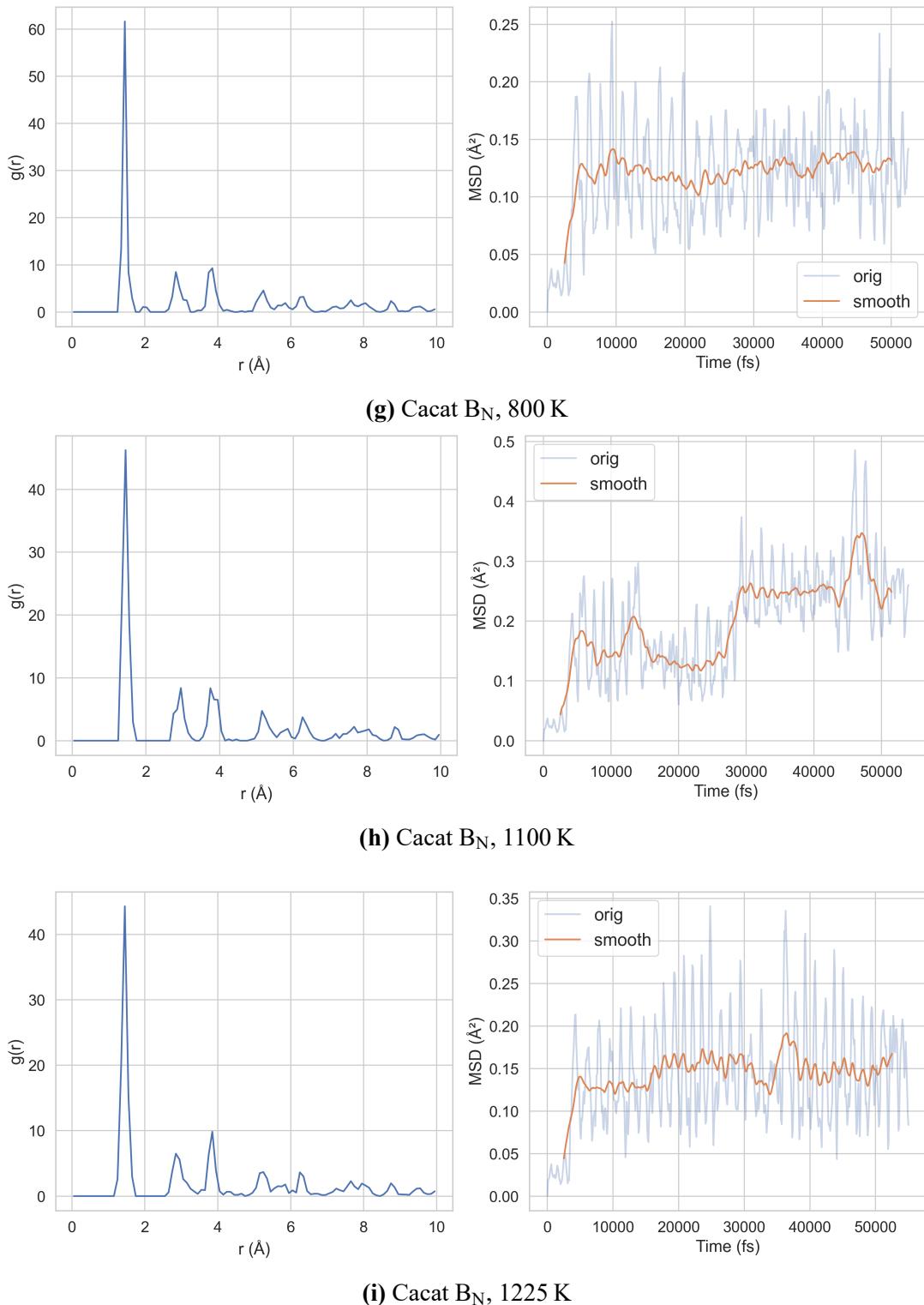
- Pengaruh Temperatur: Untuk semua sistem, seiring dengan meningkatnya temperatur dari 800 K ke 1225 K, puncak-puncak RDF menjadi lebih rendah dan lebih lebar. Ini adalah indikasi klasik dari peningkatan gangguan termal (*thermal disorder*). Amplitudo vibrasi atom yang lebih besar menyebabkan distribusi jarak antar-atom yang lebih luas, sehingga mengurangi korelasi posisi jarak jauh dan "melelehkan" puncak-puncak yang tajam.
- Pengaruh Cacat: Pada temperatur yang sama, sistem dengan cacat (N_B dan B_N) umumnya menunjukkan puncak yang sedikit lebih lebar dibandingkan sistem murni. Ini mengindikasikan bahwa cacat mengintroduksi gangguan struktural statis di atas gangguan termal dinamis. Kehadiran ikatan yang "salah" (misalnya, B-B atau N-N di sekitar cacat antisite) dan relaksasi kisi lokal di sekitarnya memutus periodicitas sempurna dan mengurangi tatanan kristal. Sistem B_N menunjukkan pelebaran puncak yang paling signifikan, menandakan distorsi lokal terbesar, yang merupakan prasyarat penting untuk fenomena elektronik yang akan dibahas nanti.

Dari plot MSD pada Gambar ??, perilaku dinamis sistem dapat dianalisis:

- Stabilitas Fasa Padat: Untuk semua kasus, MSD meningkat seiring waktu tetapi tidak menunjukkan rezim difusif linier yang jelas (seperti pada cairan), melainkan menunjukkan perilaku sub-difusif yang khas untuk atom dalam fasa padat pada temperatur tinggi. Ini mengonfirmasi bahwa monolayer hBN, bahkan pada 1225 K, tetap dalam keadaan padat dan tidak meleleh selama simulasi.
- Mobilitas Termal: Kemiringan kurva MSD secara kualitatif terkait dengan mobilitas atom. Semakin curam kemiringannya, semakin tinggi mobilitas atom dan semakin rendah stabilitas strukturalnya. Terlihat jelas bahwa untuk setiap jenis sistem, MSD meningkat lebih cepat pada temperatur yang lebih tinggi, yang konsisten dengan eksitasi termal yang lebih besar.
- Dampak Cacat pada Stabilitas: Perbandingan antar sistem pada temperatur tertinggi (1225 K) sangat informatif. Sistem murni menunjukkan MSD terendah, menandakan



(d) Cacat N_B, 800 K(e) Cacat N_B, 1100 K(f) Cacat N_B, 1225 K



Gambar 4.2. Plot RDF dan MSD untuk setiap variasi

stabilitas struktural tertinggi. Sistem N_B menunjukkan mobilitas yang lebih tinggi. Secara signifikan, sistem B_N menunjukkan MSD tertinggi dengan selisih yang jelas. Ini menyiratkan bahwa atom-atom dalam sistem dengan cacat B_N adalah yang paling mobile dan strukturnya paling tidak stabil secara dinamis. Mobilitas atomik yang tinggi ini adalah manifestasi makroskopis dari vibrasi kisi (fonon) beramplitudo besar. Lingkungan yang sangat dinamis dan terdistorsi di sekitar cacat B_N inilah yang menciptakan kondisi untuk kopling spin-fonon yang kuat, seperti yang akan dibahas pada Bagian 4.4.2.

4.3 Pengaruh Temperatur pada Sifat Elektronik Monolayer hBN Murni

Analisis terhadap sistem hBN murni berfungsi sebagai dasar untuk memahami bagaimana sifat elektronik intrinsik material merespons eksitasi termal, sebelum mempertimbangkan efek yang lebih kompleks dari cacat.

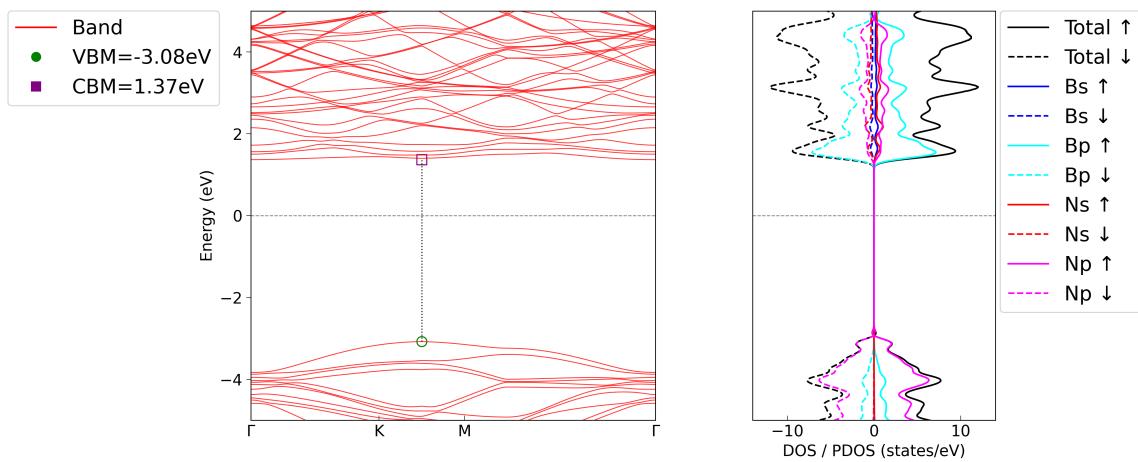
4.3.1 Karakteristik Elektronik Dasar hBN Murni (Sistem Referensi)

Sebagai titik acuan, sifat elektronik monolayer hBN murni dalam kondisi *pristine* (struktur ideal teroptimasi, mendekati 0 K) dianalisis terlebih dahulu. Hasil kalkulasi DFT (Gambar 4.3) menunjukkan bahwa hBN murni adalah isolator celah pita lebar non-magnetik. Struktur pita menunjukkan celah pita langsung (*direct band gap*) sebesar $E_g = 4.446$ eV pada titik K di Zona Brillouin. Analisis Kerapatan Keadaan Terproyeksi (PDOS) mengonfirmasi bahwa puncak pita valensi (VBM) didominasi oleh orbital N 2p_z (membentuk pita π), sedangkan dasar pita konduksi (CBM) didominasi oleh orbital B 2p_z (membentuk pita π^*), sesuai dengan literatur [Sachs et al., 2011]. Visualisasi kerapatan muatan (tidak ditampilkan) menunjukkan akumulasi elektron di sekitar atom nitrogen yang lebih elektronegatif, mengindikasikan ikatan B-N yang bersifat kovalen polar.

4.3.2 Renormalisasi Celah Pita oleh Kopling Elektron-Fonon (EPC)

Ketika temperatur dinaikkan, struktur atomik yang diperoleh dari MD digunakan untuk kalkulasi DFT. Hasilnya (dirangkum dalam Tabel 4.1 dan diilustrasikan pada Gambar 4.4 hingga 4.6) menunjukkan tren penurunan monoton dari celah pita energi, dari 4.446 eV pada kondisi *pristine* menjadi 4.069 eV pada 1225 K. Penurunan ini dikenal sebagai pergeseran merah (*redshift*) termal.

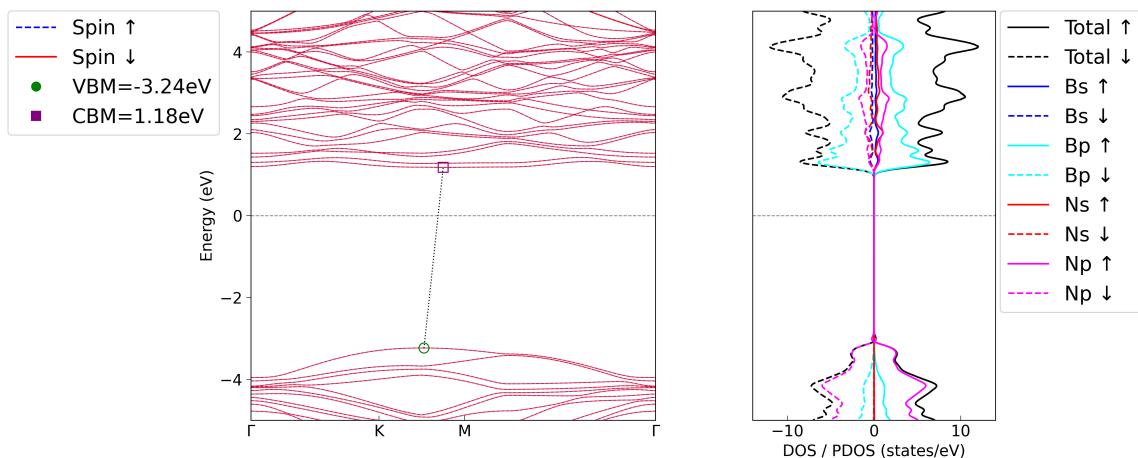
Fenomena *redshift* ini adalah manifestasi langsung dari kopling elektron-fonon (EPC). Pada temperatur hingga, kisi tidak lagi statis; atom-atomnya bervibrasi di sekitar posisi kesetimbangannya. Kuantisasi dari vibrasi kisi ini disebut fonon. Struktur atomik yang digunakan dalam kalkulasi DFT ini adalah "foto" sesaat atau *snapshot* dari konfigurasi atom yang terdistorsi oleh fonon-fonon ini (pendekatan *frozen-phonon*). Ketika elektron bergerak melalui kisi yang bergetar ini, energinya direnormalisasi (diubah). Menurut teori



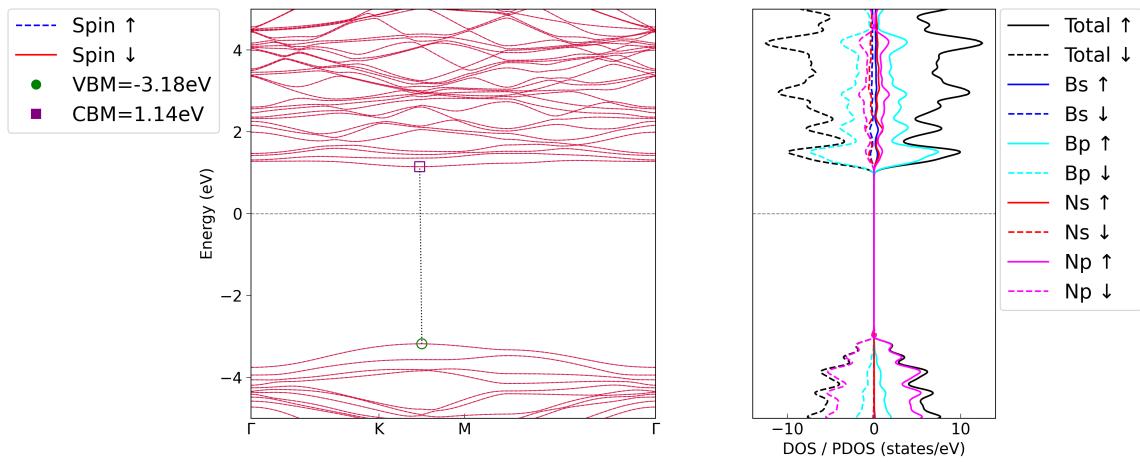
Gambar 4.3. Struktur pita elektronik dan Kerapatan Keadaan Terprojeksi (PDOS) untuk monolayer hBN murni (*pristine*). Energi Fermi ($E_F = -0.445$ eV) diset sebagai referensi energi nol pada plot PDOS.

Tabel 4.1. Sifat Elektronik Monolayer hBN Murni sebagai Fungsi Temperatur.

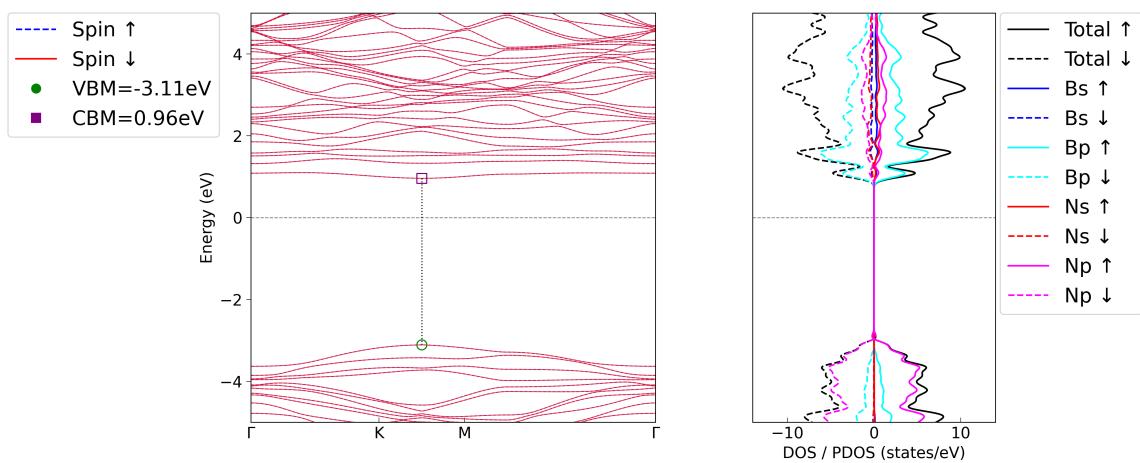
Temperatur (K)	VBM (eV)	CBM (eV)	E_g (eV)	ΔE_g dari Pristine (eV)	E_F (eV)
Pristine (Ref.)	-3.081	1.365	4.446	0.000	-0.445
800	-3.238	1.177	4.415	-0.031	-0.304
1100	-3.183	1.145	4.328	-0.118	-0.323
1225	-3.112	0.957	4.069	-0.377	-0.430



Gambar 4.4. Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN murni pada 800 K. Cela pita menyempit menjadi 4.415 eV.



Gambar 4.5. Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN murni pada 1100 K.
Celah pita menyempit lebih lanjut menjadi 4.328 eV.



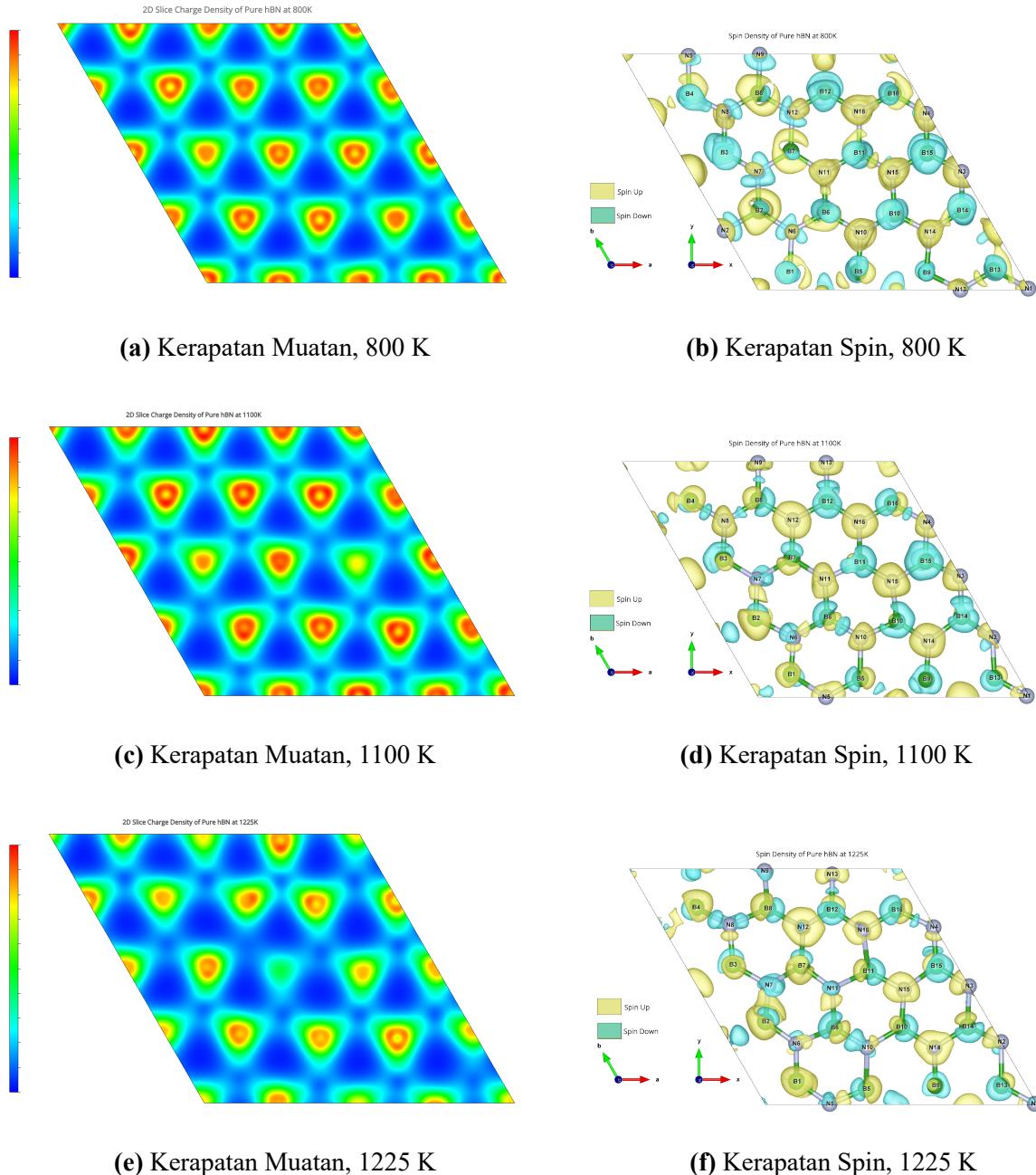
Gambar 4.6. Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN murni pada 1225 K.
Celah pita menunjukkan penyempitan signifikan menjadi 4.069 eV.

Allen-Heine-Cardona, ada dua kontribusi utama untuk perubahan ini [Allen and Cardona, 1983]: (1) koreksi energi-diri Fan-Migdal, di mana elektron "berpakaian" awan fonon virtual, dan (2) kontribusi Debye-Waller, di mana elektron bergerak dalam potensial periodik yang "tercoreng" oleh vibrasi termal. Kedua efek ini hampir secara universal menyebabkan penurunan energi celah pita pada semikonduktor. Dengan demikian, penurunan E_g yang diamati dari Gambar 4.4 hingga 4.6 adalah cerminan dari meningkatnya populasi fonon dan penguatan efek EPC pada temperatur yang lebih tinggi. Hasil *redshift* yang konsisten ini tampak kontras dengan beberapa laporan eksperimental pada hBN multilayer, yang menunjukkan pergeseran biru (*blueshift*) anomali pada temperatur tinggi [Du et al., 2017]. *Blueshift* tersebut diatribusikan pada dominasi efek Ekspansi Termal Negatif (NTE), di mana kontraksi kisi akibat moda fonon lentur memperlebar celah pita. Seperti yang telah dibahas pada Bagian 4.1.1, potensial ReaxFF yang digunakan kemungkinan besar tidak menangkap mekanisme NTE ini. Akibatnya, simulasi ini secara efektif mengisolasi kontribusi dari EPC. Oleh karena itu, *redshift* yang diamati bukanlah sebuah kontradiksi, melainkan hasil yang konsisten secara internal dengan fisika yang "diizinkan" oleh model: tanpa adanya mekanisme *blueshift* dari NTE, mekanisme *redshift* dari EPC menjadi dominan dan secara akurat ditangkap oleh kalkulasi DFT.

4.3.3 Analisis Visual Kerapatan Muatan dan Spin

Untuk melengkapi analisis struktur pita, visualisasi distribusi elektron dalam ruang nyata memberikan wawasan kualitatif yang kuat. Gambar 4.7 menyajikan plot kerapatan muatan dan kerapatan spin untuk sistem hBN murni pada setiap temperatur.

Plot kerapatan muatan (Gambar 4.7a, c, e) secara konsisten menunjukkan akumulasi kerapatan elektron yang signifikan di sekitar situs atom nitrogen (merah) dan deplesi di sekitar situs atom boron (biru). Ini adalah bukti visual langsung dari sifat ikatan kovalen polar yang kuat dalam hBN, yang timbul dari perbedaan elektronegativitas yang besar antara B dan N. Meskipun struktur atomik mengalami distorsi termal dan *rippling* (seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.1), distribusi muatan dalam bidang ini tetap sangat teratur dan periodik. Hal ini mencerminkan ketahanan kerangka ikatan σ yang kuat, yang mendefinisikan sifat elektronik dasar material. Yang tidak kalah penting adalah analisis kerapatan spin (Gambar 4.7b, d, f). Untuk semua temperatur yang diselidiki, plot menunjukkan nilai nol yang seragam di seluruh supercell. Ini adalah konfirmasi visual yang definitif bahwa hBN murni adalah material non-magnetik. Tidak adanya polarisasi spin (perbedaan antara kerapatan elektron spin-atas dan spin-bawah) secara sempurna sejalan dengan struktur pita yang simetris untuk kedua kanal spin (misalnya, Gambar 4.6) dan nilai magnetisasi total nol yang dilaporkan dalam Tabel 4.1. Hasil ini menegaskan bahwa agitasi termal, meskipun cukup untuk menyebabkan distorsi kisi yang signifikan dan merenormalisasi celah pita, tidak cukup untuk memecah simetri spin dan



Gambar 4.7. Visualisasi 2D dari kerapatan muatan total (kiri) dan kerapatan spin (kanan) untuk monolayer hBN murni pada 800 K, 1100 K, dan 1225 K. Warna merah pada kerapatan muatan menunjukkan akumulasi elektron, sedangkan warna biru menunjukkan deplesi. Untuk kerapatan spin, warna biru menunjukkan spin down dan warna kuning menunjukkan spin up.

menginduksi momen magnetik. Pengamatan ini menetapkan dasar referensi yang krusial untuk mengevaluasi dampak pengenalan cacat.

4.4 Rekayasa Sifat Elektronik dan Magnetik Melalui Cacat Antisite

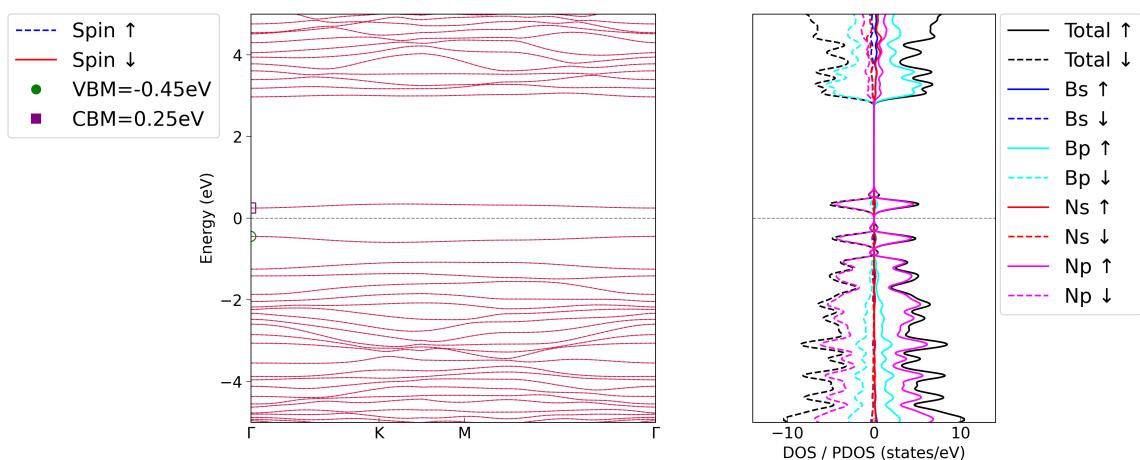
Kehadiran cacat titik secara fundamental mengubah lanskap elektronik material, seringkali mengintroduksi perilaku yang tidak ada pada material induknya. Bagian ini membahas bagaimana dua jenis cacat antisite, N_B (Nitrogen pada situs Boron) dan B_N (Boron pada situs Nitrogen), secara dramatis memodulasi sifat elektronik dan magnetik monolayer hBN sebagai respons terhadap temperatur.

4.4.1 Cacat N_B : Pergeseran Biru Anomali dan Kopling Elektron-Fonon Terlokalisasi

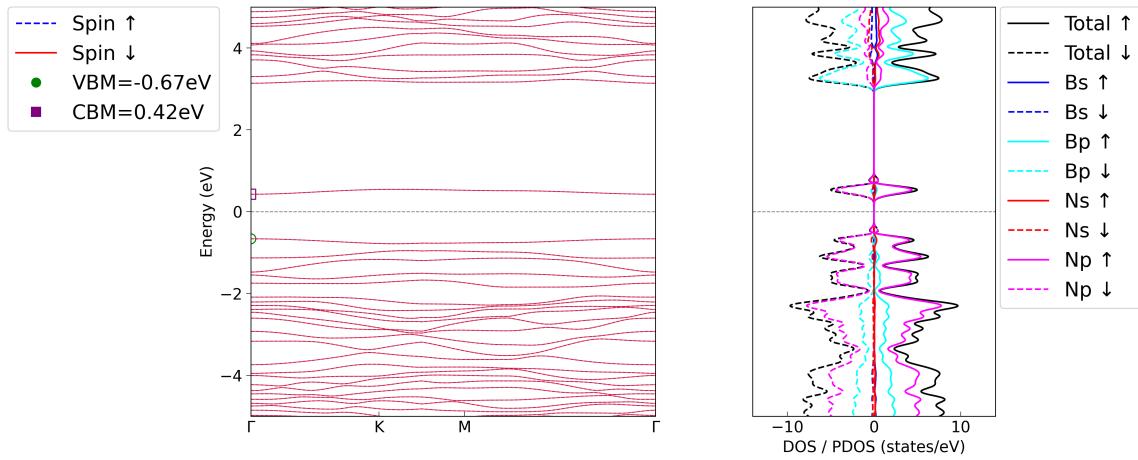
Introduksi cacat antisite N_B menyebabkan perubahan drastis pada struktur elektronik. Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.8, cacat ini menciptakan tingkat-tingkat energi baru yang terlokalisasi di dalam celah pita intrinsik hBN, secara signifikan mengurangi celah pita efektif menjadi 0.694 eV pada 800 K.

Tabel 4.2. Sifat Elektronik Monolayer hBN dengan Cacat Antisite N_B sebagai Fungsi Temperatur.

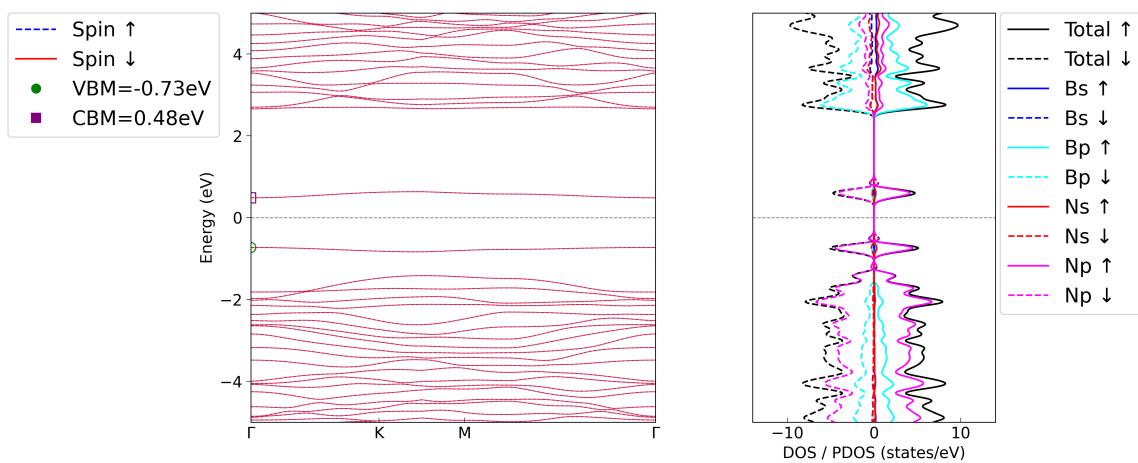
Temperatur (K)	VBM (eV)	CBM (eV)	E_g (eV)	E_F (eV)	Magnetisasi Total (μ_B)	Magnetisasi Absolut (μ_B)
800	-0.448	0.246	0.694	-2.538	0.000	0.000
1100	-0.666	0.423	1.089	-2.682	0.000	0.000
1225	-0.732	0.482	1.214	-2.237	0.000	0.010



Gambar 4.8. Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan cacat N_B pada 800 K. Terlihat tingkat cacat di dalam celah pita.



Gambar 4.9. Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan cacat N_B pada 1100 K. Celah pita efektif melebar menjadi 1.089 eV.



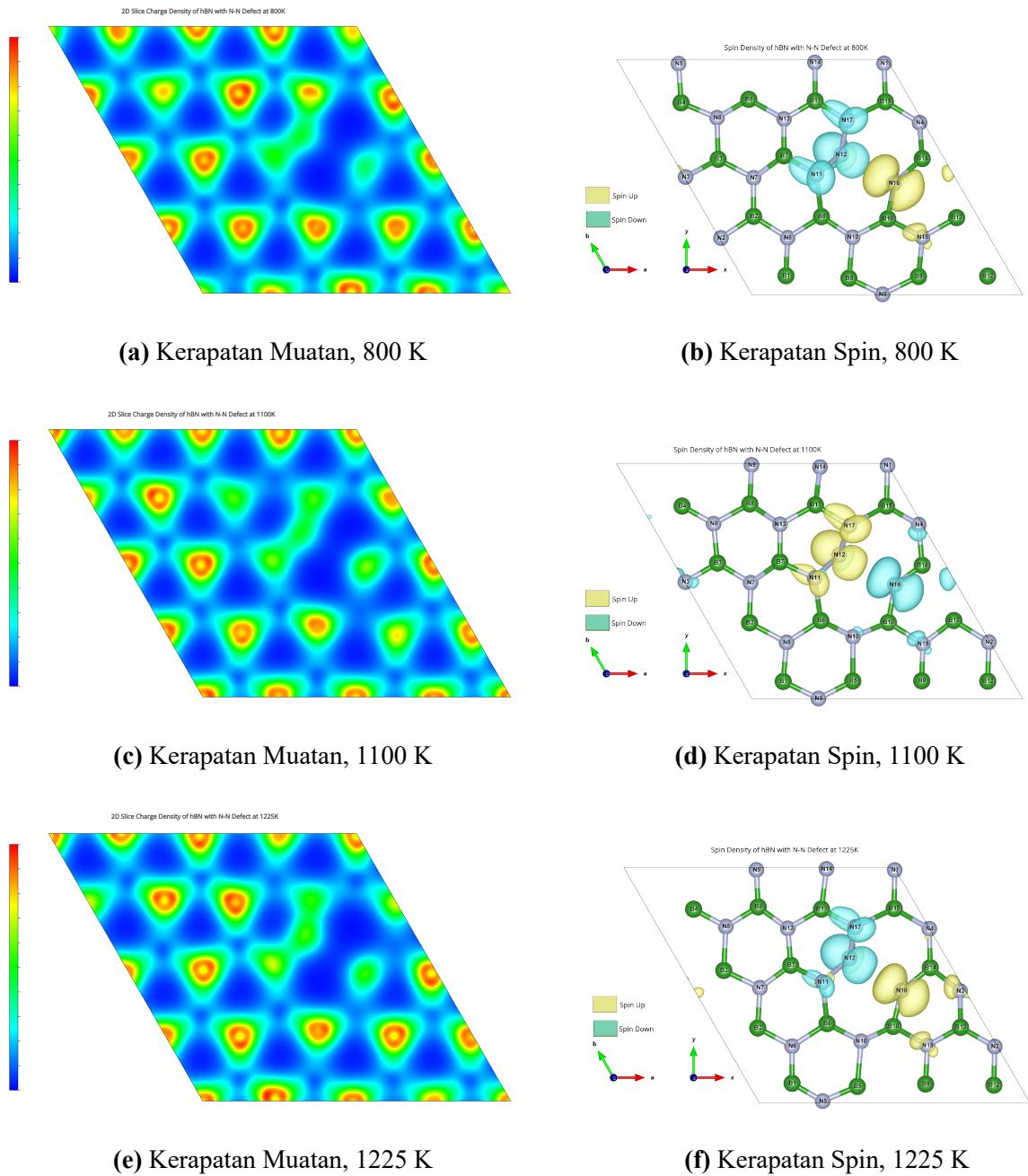
Gambar 4.10. Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan cacat N_B pada 1225 K. Celah pita terus melebar menjadi 1.214 eV.

Tren yang paling menonjol, seperti yang dirangkum dalam Tabel 4.2 dan diilustrasikan dari Gambar 4.8 hingga 4.10, adalah ketergantungan temperatur yang anomali dari celah pita. Berlawanan dengan hBN murni, celah pita pada sistem dengan cacat N_B justru *meningkat* dengan kenaikan temperatur, dari 0.694 eV pada 800 K menjadi 1.214 eV pada 1225 K. Perilaku *blueshift* anomali ini menunjukkan adanya mekanisme fisika yang berbeda secara fundamental. Fenomena ini dapat dijelaskan oleh kopling elektron-fonon yang terlokalisasi. Celah pita efektif sekarang ditentukan oleh pemisahan energi antara keadaan cacat terisi dan tak terisi. Keadaan-keadaan ini, karena sifatnya yang terlokalisasi di sekitar situs N_B, sangat sensitif terhadap distorsi struktural lokal. Vibrasi kisi (fonon) yang diaktifkan oleh suhu tinggi menyebabkan perubahan dinamis pada panjang ikatan dan sudut di sekitar cacat. Untuk cacat N_B, konfigurasi atomik yang terdistorsi oleh fonon ini secara kebetulan menghasilkan pemisahan energi yang lebih besar antara tingkat-tingkat cacat. Dengan kata lain, fonon tidak lagi hanya menyebabkan "pencorengan" potensial global, tetapi secara aktif "memahat" lanskap energi lokal di sekitar cacat dengan cara yang memperlebar celah pitanya. Sistem ini tetap non-magnetik di seluruh rentang temperatur yang diselidiki.

Analisis Visual Kerapatan Muatan dan Spin untuk Cacat N_B

Visualisasi distribusi elektron untuk sistem dengan cacat N_B (Gambar 4.11) memberikan pemahaman yang lebih dalam tentang asal-usul perilaku elektroniknya yang unik.

Plot kerapatan muatan (Gambar 4.11a, c, e) dengan jelas menunjukkan bagaimana cacat N_B mematahkan simetri translasi dari kisi hBN yang sempurna. Terlihat adanya perturbasi yang sangat terlokalisasi pada distribusi muatan, yang berpusat di sekitar lokasi cacat. Secara spesifik, pembentukan ikatan N-N antara atom nitrogen antisite dan tetangga nitrogennya menciptakan sebuah fitur elektronik yang berbeda dari ikatan B-N di sekitarnya. Gangguan lokal inilah yang menjadi akar penyebab munculnya tingkat-tingkat energi cacat yang terlokalisasi di dalam celah pita, seperti yang diamati pada plot struktur pita (misalnya, Gambar 4.8). Lingkungan elektronik yang terbatas dan terisolasi ini sangat rentan terhadap perubahan geometri lokal, yang menjelaskan mengapa vibrasi termal (fonon) memiliki dampak yang begitu kuat dan spesifik (yaitu, *blueshift*) pada tingkat energi cacat ini. Serupa dengan kasus murni, plot kerapatan spin (Gambar 4.11b, d, f) menunjukkan polarisasi spin nol di seluruh sistem dan pada semua temperatur. Meskipun Tabel 4.2 menunjukkan nilai magnetisasi absolut yang sangat kecil dan non-nol ($0.010\mu_B$) pada 1225 K, visualisasi ini mengonfirmasi bahwa nilai tersebut adalah derau komputasi (*computational noise*) dan bukan merupakan indikasi tatanan magnetik yang sebenarnya. Ini adalah poin pembeda yang penting jika dibandingkan dengan cacat B_N. Bukti visual ini menunjukkan bahwa meskipun cacat N_B secara signifikan mengubah struktur elektronik orbital, ia menciptakan keadaan yang secara elektronik "terpenuhi" atau "jenuh" yang tidak memiliki karakter elektron tak berpasangan



Gambar 4.11. Visualisasi 2D dari kerapatan muatan total (kiri) dan kerapatan spin (kanan) untuk monolayer hBN dengan cacat N_B pada 800 K, 1100 K, dan 1225 K. Kehadiran cacat menciptakan perturbasi lokal yang jelas pada kerapatan muatan. Warna merah pada kerapatan muatan menunjukkan akumulasi elektron, sedangkan warna biru menunjukkan deplesi. Untuk kerapatan spin, warna biru menunjukkan spin down dan warna kuning menunjukkan spin up.

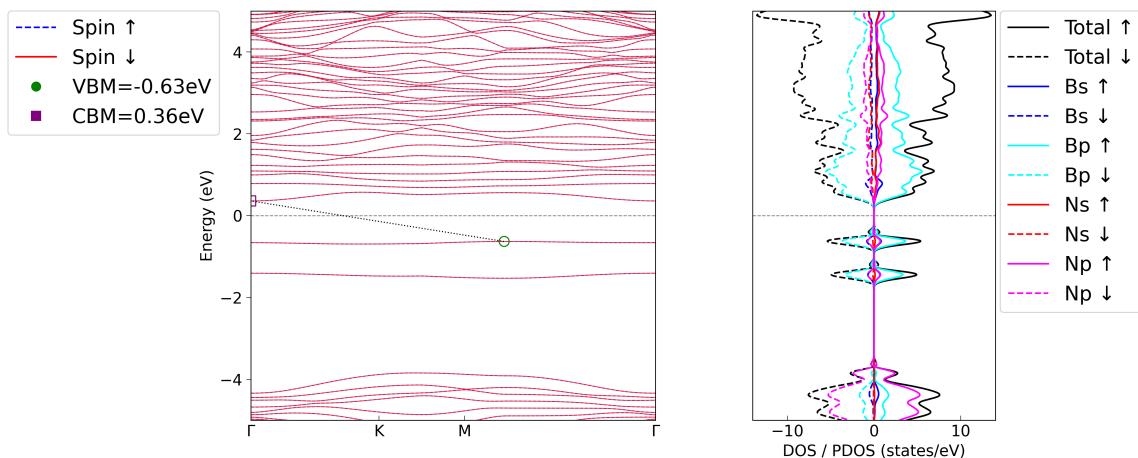
yang diperlukan untuk memicu pemisahan spin (memenuhi kriteria Stoner). Hal ini memperkuat kesimpulan bahwa fisika yang dominan dalam sistem N_B diatur oleh interaksi muatan-fonon, bukan interaksi spin-fonon.

4.4.2 Cacat B_N: Induksi Magnetisme d^0 dan Kopling Spin-Fonon

Cacat antisite B_N menginduksi perubahan yang paling dramatis, yaitu kemunculan magnetisme yang bergantung pada temperatur. Pada 800 K, sistem ini bersifat non-magnetik dengan celah pita 0.990 eV (Gambar 4.12). Namun, seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.3, transisi fasa magnetik terjadi pada temperatur yang lebih tinggi.

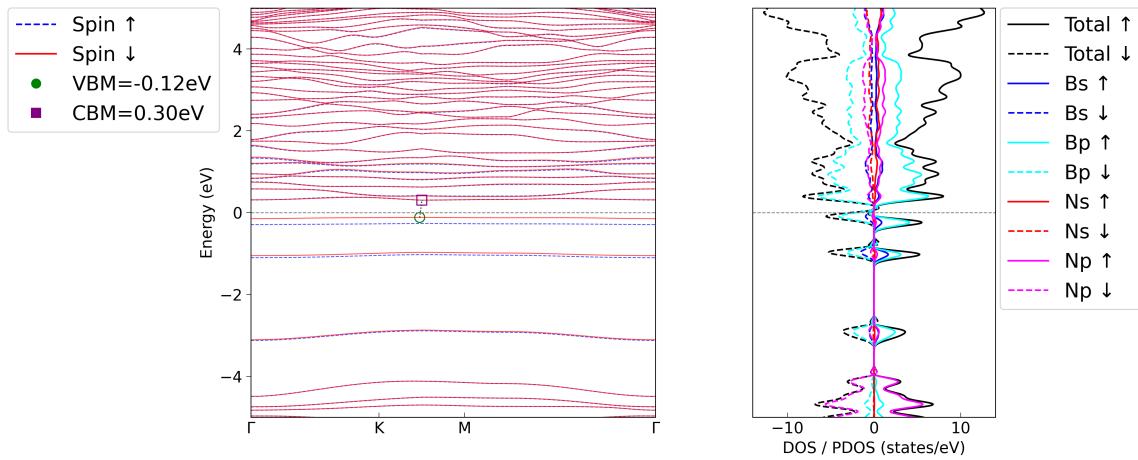
Tabel 4.3. Sifat Elektronik dan Magnetik Monolayer hBN dengan Cacat Antisite B_N sebagai Fungsi Temperatur.

Temperatur (K)	VBM (eV)	CBM (eV)	E_g Sistem Total (eV)	E_F (eV)	Mag. Total (μ_B)	Mag. Abs. (μ_B)	Momen Orbital B-s (μ_B)	Momen Orbital B-p (μ_B)	Momen Orbital N-s (μ_B)	Momen Orbital N-p (μ_B)
800	-0.633	0.357	0.990	-0.249	0.000	0.000	-0.000	0.000	-0.000	0.000
1100	-0.120 (\downarrow)	0.301 (\uparrow)	0.421	-0.410	0.150	0.230	0.003	0.010	-0.000	0.001
1225	-0.073 (\uparrow)	0.243 (\downarrow)	0.316	-0.622	1.850	2.320	0.057	0.009	-0.022	-0.002

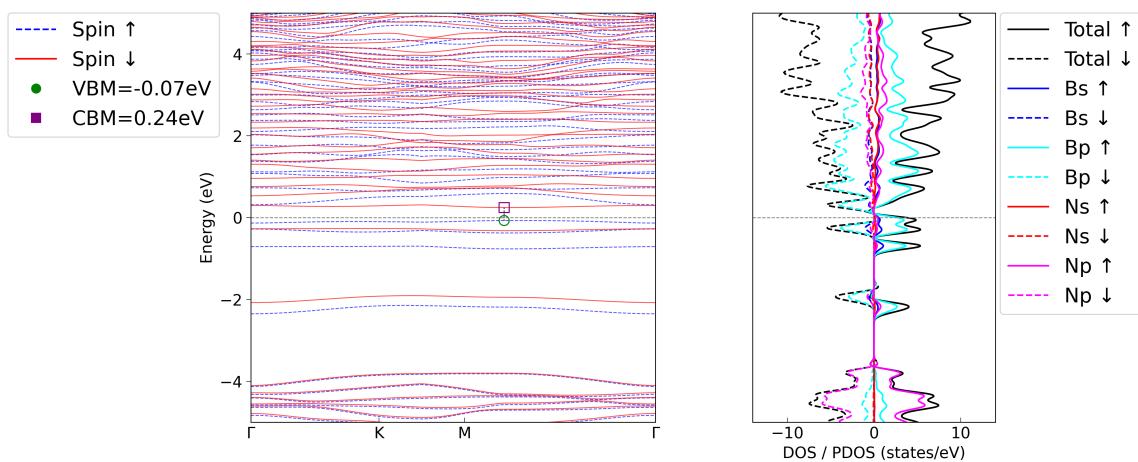


Gambar 4.12. Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan cacat B_N pada 800 K. Sistem bersifat non-magnetik.

Kemunculan magnetisme pada sistem yang hanya terdiri dari unsur-unsur blok-p ini dikenal sebagai magnetisme d^0 [Zhou and Chen, 2019]. Magnetisme ini tidak berasal dari orbital d atau f yang terisi sebagian, melainkan dari polarisasi spin elektron-elektron p yang terlokalisasi akibat ketidakseimbangan elektron dan ikatan tak jenuh (*dangling bonds*) yang diciptakan oleh cacat. Cacat B_N menciptakan keadaan elektronik terlokalisasi di dekat tingkat Fermi, yang jika kerapatannya cukup tinggi, dapat memicu polarisasi spin spontan untuk menurunkan energi total sistem (kriteria Stoner). Temuan yang paling luar biasa adalah *peningkatan* magnetisasi dengan suhu, dari nol pada 800 K menjadi $1.850\mu_B$ pada 1225 K. Perilaku ini sangat tidak



Gambar 4.13. Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan cacat B_N pada 1100 K. Terjadi pemisahan spin (kanal spin-atas dan spin-bawah berbeda), menandakan kemunculan magnetisme ($0.150\mu_B$).



Gambar 4.14. Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan cacat B_N pada 1225 K. Pemisahan spin menjadi sangat signifikan, dengan magnetisasi total meningkat tajam menjadi $1.850\mu_B$.

konvensional, karena energi termal ($k_B T$) biasanya berfungsi mengacaukan tatanan magnetik. Fenomena ini menunjuk pada adanya mekanisme kopling spin-fonon (SPC) yang kuat [Liu et al., 2025]. Hipotesisnya adalah sebagai berikut:

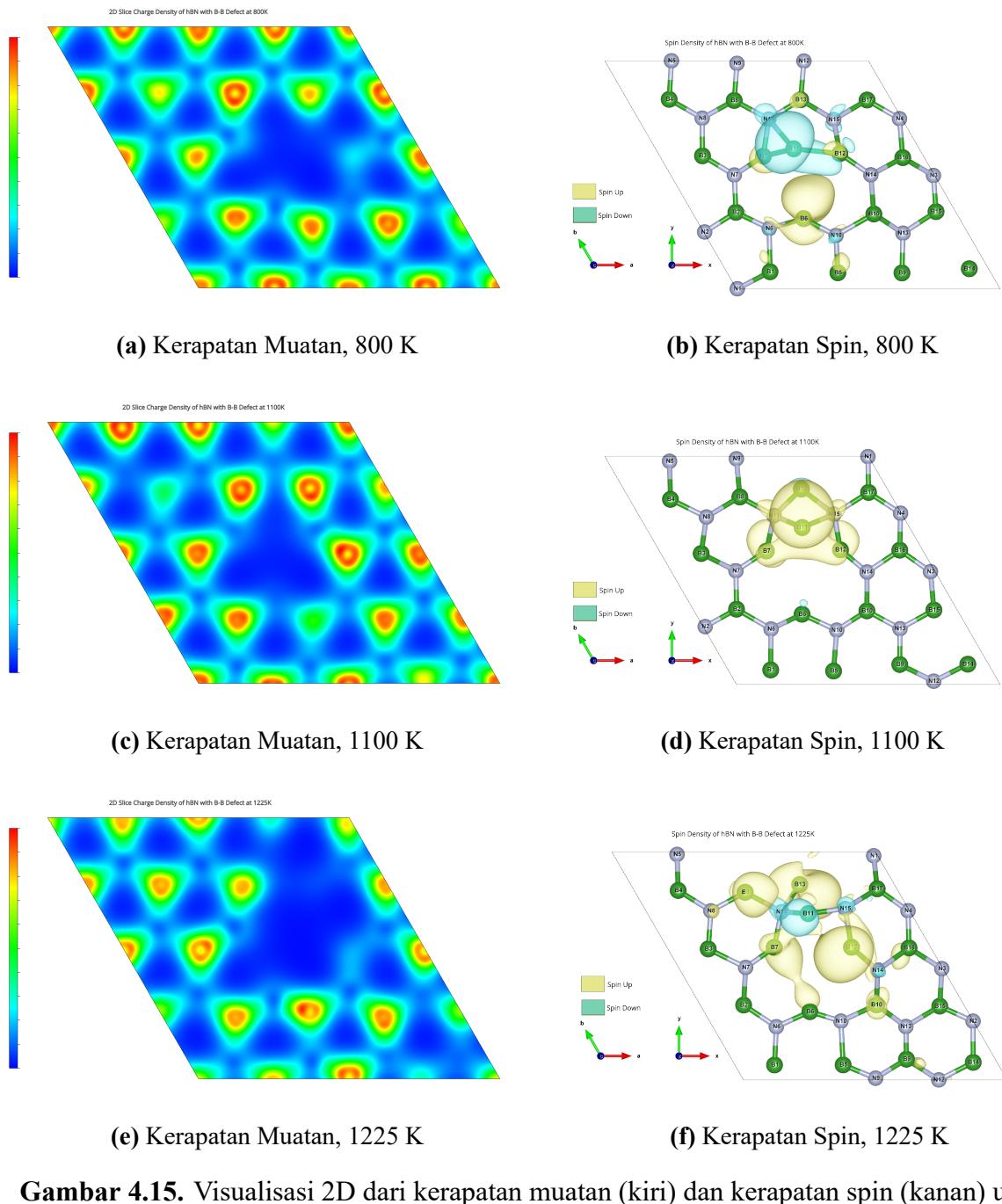
1. Pada 800 K, distorsi termal pada kisi belum cukup kuat untuk membuat keadaan dasar magnetik lebih stabil daripada keadaan non-magnetik.
2. Seiring meningkatnya temperatur ke 1100 K dan 1225 K, moda-moda fonon beramplitudo lebih besar menjadi aktif.
3. Moda-moda fonon spesifik ini berinteraksi kuat dengan keadaan spin elektronik di sekitar cacat B_N .
4. Interaksi ini berarti vibrasi kisi tidak lagi bertindak sebagai sumber kekacauan, tetapi secara aktif *menciptakan dan menstabilkan* distorsi struktural lokal (misalnya, pemanjangan ikatan atau pengertalan) yang kondusif untuk polarisasi spin.

Dengan kata lain, fonon menjadi bahan aktif yang memediasi transisi menuju fasa magnetik. Temperatur yang lebih tinggi mendorong sistem lebih dalam ke fase magnetik yang lebih teratur, sebuah contoh menakjubkan dari bagaimana interaksi kolektif dapat memunculkan tatanan yang tidak terduga [Pantazopoulos et al., 2024].

Bukti Visual Kopling Spin-Fonon dari Kerapatan Muatan dan Spin

Analisis kerapatan muatan dan spin untuk sistem B_N (Gambar 4.15) memberikan bukti visual yang paling meyakinkan untuk mekanisme magnetisme yang diinduksi oleh temperatur. Plot-plot ini menyajikan narasi visual tentang transisi fasa dari keadaan non-magnetik ke keadaan magnetik yang kuat.

Plot kerapatan muatan (Gambar 4.15a, c, e) menyoroti lingkungan elektronik yang sangat tidak stabil yang diciptakan oleh cacat B_N . Pembentukan ikatan B-B dan keberadaan atom nitrogen di sekitarnya yang kurang terkoordinasi menciptakan keadaan elektronik yang "tidak jenuh". Lingkungan inilah yang rentan terhadap pemisahan spin, menyediakan keadaan sempit dengan kerapatan tinggi di dekat titik Fermi yang diperlukan untuk magnetisme d^0 . Naratif sesungguhnya terungkap dalam plot kerapatan spin. Pada 800 K (Gambar 4.15b), kerapatan spin adalah nol, yang secara visual mengonfirmasi keadaan dasar non-magnetik sistem, sejalan dengan data pada Tabel 4.3. Pada temperatur ini, energi termal tidak cukup untuk memicu mekanisme kopling spin-fonon. Sebuah transisi dramatis terjadi pada 1100 K (Gambar 4.15d). Di sini, kita menyaksikan *kemunculan* polarisasi spin. Kantong-kantong kerapatan spin-atas (merah) dan spin-bawah (biru) yang terlokalisasi muncul, terutama pada atom-atom nitrogen yang bertetangga dengan situs cacat B_N . Ini adalah "bukti tak terbantahkan" (*smoking gun*) dari onset magnetisme d^0 , yang secara visual menunjukkan bahwa momen magnetik berasal



Gambar 4.15. Visualisasi 2D dari kerapatan muatan (kiri) dan kerapatan spin (kanan) untuk monolayer hBN dengan cacat B_N . Warna merah pada kerapatan muatan menunjukkan akumulasi elektron, sedangkan warna biru menunjukkan deplesi. Untuk kerapatan spin, warna biru menunjukkan spin down dan warna kuning menunjukkan spin up.

dari polarisasi orbital p pada atom-atom non-logam ini. Ini adalah bukti visual pertama bahwa temperatur mulai *menginduksi* tatanan magnetik, bukan menghancurnya. Pada 1225 K (Gambar 4.15f), fenomena ini mengalami *amplifikasi* yang signifikan. Intensitas warna (menunjukkan besarnya polarisasi spin) dan jangkauan spasial dari daerah yang terpolarisasi spin meningkat secara dramatis. Ini memberikan bukti visual yang tak terbantahkan untuk hipotesis kopling spin-fonon. Peningkatan energi termal menggerakkan moda fonon beramplitudo lebih besar—sebuah fenomena yang telah diisyaratkan oleh nilai MSD yang tinggi untuk sistem ini (Bagian 4.2.2). Alih-alih mengacaukan tatanan magnetik, vibrasi-vibrasi ini secara aktif menstabilkan distorsi geometris lokal yang tidak hanya memungkinkan tetapi juga *memperkuat* polarisasi spin. Fenomena kontra-intuitif di mana "gangguan" (vibrasi termal) mengarah pada "tatanan" (magnetisme) kini terkonfirmasi secara visual.

4.5 Sintesis: Keterkaitan antara Dinamika Struktur, Stabilitas Termal, dan Sifat Kuantum

Analisis yang telah dipaparkan mengungkapkan sebuah narasi yang kaya tentang bagaimana struktur, stabilitas, dan sifat kuantum saling terkait erat dalam monolayer hBN. Dengan menggabungkan wawasan dari simulasi MD dan kalkulasi DFT, kita dapat membangun gambaran komprehensif tentang fisika yang mendasari perilaku material ini di bawah pengaruh temperatur dan cacat.

4.5.1 Korelasi Struktur-Sifat: Dari RDF/MSD ke Elektronik

Alur kerja multi-skala yang digunakan dalam penelitian ini menyoroti hubungan sebab-akibat yang krusial: dinamika struktural pada skala pikosekon (ditangkap oleh MD) secara langsung menentukan sifat elektronik keadaan dasar (dihitung oleh DFT).

- Untuk hBN murni, analisis RDF dan MSD (Bagian 4.2.2) menunjukkan sistem yang relatif teratur dan stabil. Sifat elektronik yang dihasilkan (Bagian 4.3.2) mencerminkan respons "global" dari kisi yang teratur ini terhadap eksitasi termal, yaitu pergeseran merah normal yang didorong oleh kopling elektron-fonon. Ketiadaan polarisasi spin pada Gambar 4.7 melengkapi gambaran ini.
- Untuk hBN dengan cacat N_B , RDF menunjukkan gangguan struktural lokal yang lebih besar. Lingkungan yang terdistorsi secara statis di sekitar cacat ini, yang divisualisasikan dalam Gambar 4.11, menjadi tuan rumah bagi keadaan elektronik terlokalisasi. Respons termal dari sistem ini tidak lagi global, melainkan didominasi oleh bagaimana fonon berinteraksi dengan keadaan cacat lokal ini, menghasilkan pergeseran biru anomali melalui mekanisme kopling elektron-fonon terlokalisasi (Bagian 4.4.1).

- Yang paling krusial, untuk hBN dengan cacat B_N , analisis MSD (Bagian 4.2.2) mengungkapkan mobilitas atomik tertinggi dan ketidakstabilan dinamis yang paling signifikan. "Ketidakstabilan" ini bukanlah kegagalan, melainkan ciri khas fisik yang penting. Mobilitas atomik yang tinggi ini adalah jejak makroskopis dari vibrasi kisi (fonon) beramplitudo besar. Bukti visual dari kerapatan spin pada Gambar 4.15 kini secara langsung menunjukkan bagaimana vibrasi kisi beramplitudo besar ini menjadi "mesin" yang mendorong dan menstabilkan keadaan magnetik pada temperatur tinggi (Bagian 4.4.2). Dengan demikian, hasil MSD memberikan bukti struktural yang mendukung mekanisme magnetisme yang diinduksi oleh fonon.

4.5.2 Ringkasan Mekanisme Fisik dan Implikasi

Penelitian ini mengungkap tiga narasi fisika yang berbeda dan bergantung pada sistem, yang dirangkum dalam Tabel 4.4:

1. hBN Murni: Perilaku didominasi oleh kopling elektron-fonon global, menghasilkan renormalisasi celah pita termal yang normal (*redshift*).
2. hBN + Cacat N_B : Perilaku didominasi oleh kopling elektron-fonon terlokalisasi pada keadaan cacat, menghasilkan respons termal yang anomali (*blueshift*).
3. hBN + Cacat B_N : Perilaku didominasi oleh kopling spin-fonon yang kuat, menghasilkan fenomena luar biasa berupa magnetisme d^0 yang diinduksi dan diperkuat oleh temperatur.

Meskipun validitas kuantitatif dari beberapa temuan (misalnya, besaran momen magnetik) bergantung pada akurasi metodologi komputasi yang digunakan, tren kualitatif yang diamati memiliki implikasi penting. Kemampuan untuk menyetel tidak hanya nilai celah pita tetapi juga koefisien temperaturnya melalui rekayasa cacat membuka peluang untuk perangkat optoelektronik dengan stabilitas termal yang dirancang khusus. Lebih jauh lagi, induksi magnetisme yang dapat dikontrol oleh temperatur pada material non-magnetik intrinsik seperti hBN menunjukkan potensi besar untuk aplikasi spintronik generasi baru, seperti sensor termo-magnetik atau saklar spin yang diaktifkan oleh panas. Secara keseluruhan, penelitian ini menunjukkan bahwa monolayer hBN jauh dari sekadar substrat isolator pasif; ia adalah platform material yang kaya akan fisika kompleks dan dapat direkayasa untuk fungsionalitas kuantum yang baru.

Tabel 4.4. Tinjauan Konsolidasi Celah Pita Energi dan Magnetisasi Total untuk Semua Sistem yang Dikaji.

Sistem	Temperatur (K)	Celah Pita Energi (E_g) (eV)	Magnetisasi Total (μ_B)
hBN Murni	Pristine	4.446	0.000
	800	4.415	0.000
	1100	4.328	0.000
	1225	4.069	0.000
hBN + Cacat N _B	800	0.694	0.000
	1100	1.089	0.000
	1225	1.214	0.000
hBN + Cacat B _N	800	0.990	0.000
	1100	0.421	0.150
	1225	0.316	1.850

BAB V

PENUTUP

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan analisis komputasi multi-skala yang telah dilakukan, penelitian ini menghasilkan beberapa kesimpulan fundamental yang secara langsung menjawab rumusan masalah:

1. Pengaruh temperatur pada monolayer hBN murni termanifestasi sebagai penurunan monoton pada celah pita energi (pergeseran merah), dari 4.415 eV pada 800 K menjadi 4.069 eV pada 1225 K. Fenomena ini merupakan akibat dari interaksi kopling elektron-fonon yang menguat seiring dengan meningkatnya vibrasi kisi.
2. cacat antisite secara kualitatif mengubah respons termal sistem. cacat N_B menginduksi keadaan terlokalisasi di dalam celah pita dan menyebabkan pergeseran biru (*blueshift*) yang anomali, di mana celah pita efektif melebar dari 0.694 eV menjadi 1.214 eV seiring kenaikan temperatur. Sebaliknya, cacat B_N menunjukkan respons termal yang berbeda secara fundamental dengan menginduksi transisi fasa magnetik.
3. cacat antisite B_N terbukti mampu menginduksi magnetisme d^0 pada monolayer hBN yang intrinsik non-magnetik. Secara krusial, distorsi struktural yang diinduksi oleh temperatur tidak menghancurkan, melainkan menginduksi dan memperkuat momen magnetik. Sistem yang non-magnetik pada 800 K menunjukkan magnetisasi total 1.850 μ_B pada 1225 K , mengindikasikan adanya mekanisme kopling spin-fonon yang kuat, di mana vibrasi termal menstabilkan keadaan magnetik. Keandalan kuantitatif dari temuan-temuan ini, khususnya besaran momen magnetik, bergantung pada akurasi metodologi komputasi yang digunakan dan memerlukan validasi lebih lanjut.

5.2 Saran

Untuk penelitian selanjutnya, disarankan untuk memvalidasi temuan ini dengan metode komputasi yang lebih akurat guna meningkatkan keandalan kuantitatif. Ini mencakup penggunaan potensial antar-atom berbasis *machine-learning* (MLIPs) untuk simulasi dinamika molekuler yang lebih realistik dan penerapan fungksional hibrid (seperti HSE06) atau metode

GW untuk perhitungan sifat elektronik yang lebih presisi. Selain itu, analisis energi pembentukan cacat serta penggunaan supercell yang lebih besar sangat direkomendasikan untuk mengkonfirmasi stabilitas termodinamika cacat dan menghilangkan potensi interaksi antar citra periodik, sehingga memastikan bahwa sifat-sifat yang teramat bersifat intrinsik dan bukan artefak komputasi.

DAFTAR PUSTAKA

- M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, Oxford, 1989.
- Philip B. Allen and Manuel Cardona. Temperature dependence of the direct gap of si and ge. *Physical Review B*, 27(8):4760–4769, 1983. doi: 10.1103/PhysRevB.27.4760.
- Tsuneya Ando, Yisong Zheng, and Hidekatsu Suzuura. Dynamical conductivity and zero-mode anomaly in honeycomb lattices. *Journal of the Physical Society of Japan*, 71(5):1318–1324, 2002. doi: 10.1143/JPSJ.71.1318.
- Axel D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7):5648–5652, 1993. doi: 10.1063/1.464913.
- Ganesh R. Bhimanapati, Drew Kozben, and Joshua A. Robinson. 2D boron nitride. In *Semiconductors and Semimetals*, volume 95, pages 91–134. Elsevier, 2016. doi: 10.1016/bs.semsem.2016.04.004.
- P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50(24):17953–17979, 1994. doi: 10.1103/PhysRevB.50.17953.
- A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1):109–162, 2009. doi: 10.1103/RevModPhys.81.109.
- Wikimedia Commons. File:pseudopotential.png — wikimedia commons, the free media repository, 2025. URL <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Pseudopotential.png&oldid=997216778>. [Online; accessed 16-June-2025].
- Saptarshi Das, Joshua A. Robinson, Madan Dubey, Humberto Terrones, and Mauricio Terrones. Beyond graphene: Progress in novel two-dimensional materials and van der waals heterostructures. *Annual Review of Materials Research*, 45:1–27, 2015. doi: 10.1146/annurev-matsci-070214-021034.

- C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, and J. Hone. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature Nanotechnology*, 5(10):722–726, 2010. doi: 10.1038/nnano.2010.172.
- Volker L. Deringer, Miguel A. Caro, and Gábor Csányi. A general-purpose machine-learning force field for bulk and low-dimensional hexagonal boron nitride. *npj 2D Materials and Applications*, 4(1):24, 2020. doi: 10.1038/s41699-020-00161-6.
- X. Z. Du, J. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang. Temperature dependence of the energy bandgap of multi-layer hexagonal boron nitride. *Applied Physics Letters*, 111(13):132106, 2017. doi: 10.1063/1.4994070.
- C. Elias, P. Valvin, T. Pelini, A. Summerfield, C. J. Mellor, T. S. Cheng, L. Eaves, C. T. Foxon, P. H. Beton, S. V. Novikov, B. Gil, and G. Cassabois. Direct band-gap crossover in epitaxial monolayer boron nitride. *Nature Communications*, 10(1):2639, 2019. doi: 10.1038/s41467-019-10610-5.
- Christine Elias. *Optical spectroscopy of hexagonal boron nitride: from bulk to monolayer*. PhD thesis, 12 2020.
- Daan Frenkel and Berend Smit. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Academic Press, San Diego, 2nd edition, 2001.
- Christoph Freysoldt, Blazej Grabowski, Tilmann Hickel, Jörg Neugebauer, Georg Kresse, Anderson Janotti, and Chris G. Van de Walle. First-principles calculations for point defects in solids. *Reviews of Modern Physics*, 86(1):253–305, 2014. doi: 10.1103/RevModPhys.86.253.
- Zacharias G. Fthenakis, Ioannis D. Petsalakis, Valentina Tozzini, and Nektarios N. Lathiotakis. Evaluating the performance of ReaxFF potentials for sp₂ carbon systems (graphene, carbon nanotubes, fullerenes) and a new ReaxFF potential. *Frontiers in Chemistry*, 10:951261, 2022. doi: 10.3389/fchem.2022.951261.
- A. K. Geim and I. V. Grigorieva. Van der waals heterostructures. *Nature*, 499(7459):419–425, 2013. doi: 10.1038/nature12385.
- A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3):183–191, 2007. doi: 10.1038/nmat1849.
- P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gouguassis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto,

- C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39):395502, 2009. doi: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.
- P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R. A. DiStasio Jr, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N. L. Nguyen, H.-V. Pham, A. Otero-de-la Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, and S. Baroni. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(46):465901, 2017. doi: 10.1088/1361-648X/aa8f79.
- P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B):B864–B871, 1964. doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- Bing Huang and Hoonkyung Lee. Defect and impurity properties of hexagonal boron nitride: A first-principles calculation. *Physical Review B*, 86(24):245406, 2012. doi: 10.1103/PhysRevB.86.245406.
- Mehran Kardar. *Statistical Physics of Particles*. Cambridge University Press, Cambridge, 2007.
- Asir Intisar Khan, Anahita Navabi, Prathamesh Male, Ting Zhang, Ya-Qiong Liu, A. T. Mint, Jonathan P. Bird, and Alexander A. Balandin. Thermal transport characterization of hexagonal boron nitride nanoribbons using a micro-bridge device. *Applied Physics Letters*, 111(12):123103, 2017. doi: 10.1063/1.4997036.
- W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A):A1133–A1138, 1965. doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59(3):1758–1775, 1999. doi: 10.1103/PhysRevB.59.1758.
- Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W. Kysar, and James Hone. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321(5887):385–388, 2008. doi: 10.1126/science.1157996.
- Aditya Lele, Alireza Ostadhossein, Adri C. T. van Duin, Andrew M. Rappe, and Zhaodan Chen. ReaxFF force field development for gas-phase hbn nanostructure synthesis and accurate

description of B-N and B-B/N-N defective bonds. *The Journal of Physical Chemistry A*, 126(2):321–331, 2022. doi: 10.1021/acs.jpca.1c09648.

Song Li, Pei Li, and Adam Gali. Native antisite defects in h-bn. *Applied Physics Letters*, 126(6):062104, 02 2025. ISSN 0003-6951. doi: 10.1063/5.0248897. URL <https://doi.org/10.1063/5.0248897>.

Zhongyuan Liu, Ruotian Gong, Benchen Huang, Yu Jin, Xinyi Du, Guanghui He, Eli Janzen, Li Yang, Erik A. Henriksen, James H. Edgar, Giulia Galli, and Chong Zu. Temperature-dependent spin-phonon coupling of boron-vacancy centers in hexagonal boron nitride. *Physical Review B*, 111(2), January 2025. ISSN 2469-9969. doi: 10.1103/physrevb.111.024108. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.111.024108>.

Sarita Mann, Ranjan Kumar, and V. K. Jindal. Negative thermal expansion of pure and doped graphene. *RSC Advances*, 7:22378–22387, 2017. doi: 10.1039/C7RA01591G.

Richard M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, Cambridge, 2004.

Paula Mori-Sánchez, Aron J. Cohen, and Weitao Yang. Localization and delocalization errors in density functional theory and implications for band-gap prediction. *Physical Review Letters*, 100:146401, 2008. doi: 10.1103/PhysRevLett.100.146401.

Jason M. Munro, Riley E. Court, and James R. Chelikowsky. An improved symmetry-based approach to reciprocal space path selection in band structure calculations. *npj Computational Materials*, 6(1):126, 2020. doi: 10.1038/s41524-020-00383-7.

K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004. doi: 10.1126/science.1102896.

Petros Andreas Pantazopoulos, Johannes Feist, F. J. García-Vidal, and Akashdeep Kamra. Unconventional magnetism mediated by spin-phonon-photon coupling. *Nature Communications*, 15(1):4000, 2024. doi: 10.1038/s41467-024-48197-y.

M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations. *Reviews of Modern Physics*, 64(4):1045–1097, 1992. doi: 10.1103/RevModPhys.64.1045.

J. P. Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23:5048–5079, May 1981. doi: 10.1103/PhysRevB.23.5048.

John Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Jianmin Tao, Viktor Staroverov, Gustavo Scuseria, and Gabor Csonka. Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits. *The Journal of chemical physics*, 123:62201, 09 2005. doi: 10.1063/1.1904565.

John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865–3868, 1996. doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.

John P. Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Gábor I. Csonka, Oleg A. Vydrov, Gustavo E. Scuseria, Lucian A. Constantin, Xiaolan Zhou, and Kieron Burke. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical Review Letters*, 100(13):136406, 2008. doi: 10.1103/PhysRevLett.100.136406.

Steve Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117(1):1–19, 1995. doi: 10.1006/jcph.1995.1039.

D. C. Rapaport. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, Cambridge, 2nd edition, 2004.

B. Sachs, T. O. Wehling, M. I. Katsnelson, and A. I. Lichtenstein. Adhesion and electronic structure of graphene on hexagonal boron nitride substrates. *Physical Review B*, 84(19):195414, Nov 2011. doi: 10.1103/PhysRevB.84.195414.

Sevil Sarikurt, Yusuf Zuntu Abdullahi, Engin Durgun, and Fatih Ersan. Negative thermal expansion of group III-Nitride monolayers. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 55(31):315303, 2022. doi: 10.1088/1361-6463/ac6e12.

Thomas P. Senftle, Sungwook Hong, Md Mahbubul Islam, Sudhir B. Kylasa, Yuan Zheng, Yun Kyung Shin, Chad Junkermeier, Roman Engel-Herbert, Michael J. Janik, Hasan Metin Aktulga, Toon Verstraelen, Ananth Grama, and Adri C. T. van Duin. The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions. *npj Computational Materials*, 2(1):15011, 2016. doi: 10.1038/npjcompumats.2015.11.

Jimmy-Xuan Shen, Jason M. Munro, Matthew K. Horton, Patrick Huck, Shyam Dwaraknath, and Kristin A. Persson. A representation-independent electronic charge density database for crystalline materials. *Scientific Data*, 9(1):56, 2022. doi: 10.1038/s41597-022-01158-4.

G. J. Slotman and A. Fasolino. Structure, stability and defects of single layer hexagonal bn in comparison to graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(4):045009, 2013. doi: 10.1088/0953-8984/25/4/045009.

- S. P. Timoshenko and J. N. Goodier. *Theory of Elasticity*. McGraw-Hill, New York, 3rd edition, 1970.
- Adri C. T. van Duin, Siddharth Dasgupta, Francois Lorant, and William A. Goddard. ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(41): 9396–9409, 2001. doi: 10.1021/jp004368u.
- Jingang Wang, Fengcai Ma, and Mengtao Sun. Graphene, hexagonal boron nitride, and their heterostructures: properties and applications. *RSC Advances*, 7(27):16801–16822, 2017. doi: 10.1039/C7RA00260B.
- K. Watanabe, T. Taniguchi, and H. Kanda. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nature Materials*, 3(6):404–409, 2004. doi: 10.1038/nmat1134.
- Michael R. Weismiller, Adri C. T. van Duin, Jiyoung Lee, and Richard A. Yetter. Reaction kinetics of the initial stages of boron nitride chemical vapor deposition from borazine. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114:540–546, 2010. doi: 10.1021/jp908642n.
- L. Weston, D. Wickramaratne, Mažena Mackoit-Sinkevičienė, A. Alkauskas, and C. G. Van de Walle. Native point defects and impurities in hexagonal boron nitride. *Physical Review B*, 97(21):214104, 2018. doi: 10.1103/PhysRevB.97.214104.
- B. Yates, M. J. Overy, and O. Pirgon. The thermal expansion of graphite. *Philosophical Magazine*, 26(6):1247–1258, 1972. doi: 10.1080/14786437208227429.
- Jijun Zhang, Song Li, and Adam Gali. Point defects in two-dimensional hexagonal boron nitride: A perspective. *Journal of Applied Physics*, 128(15):150901, 2020. doi: 10.1063/5.0021093.
- Jun-Ding Zheng, Cheng-Shi Yao, Song-Chuan Zhou, Yu-Ke Zhang, Zhi-Qiang Bao, Wen-Yi Tong, Jun-Hao Chu, and Chun-Gang Duan. Machine learning exploration of topological polarization pattern in twisted bilayer hexagonal boron nitride. *arXiv preprint arXiv:2502.12698*, 2025.
- Shengqiang Zhou and Xiaolong Chen. Defect induced magnetism in sic. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 52, 07 2019. doi: 10.1088/1361-6463/ab2495.

LAMPIRAN A

LAMPIRAN

A.1 Kode dan Keluaran Hasil Simulasi dan Komputasi MD dan DFT

Kode komputasi MD dan DFT menggunakan LAMMPS dan Quantum Espresso dapat diakses dengan seijin penulis dan pembimbing pada link github berikut [github/mhkry412/kalkulasi-hBN-DFT-MD](https://github.com/mhkry412/kalkulasi-hBN-DFT-MD)

BIOGRAFI PENULIS



Nama lengkap penulis Hanandaru Mahaputra Purwanto, dengan nama panggilan Handar. Penulis dilahirkan di Surabaya, 23 September 2002, merupakan anak pertama dari dua bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal di SMPK Tegaljaya Badung dan SMAK Kolese Santo Yusup Malang. Setelah lulus dari SMA pada tahun 2021 penulis diterima di Departemen Fisika FSAD-ITS dan terdaftar sebagai mahasiswa dengan NRP 5001211007. Selama duduk di bangku kuliah penulis aktif mengikuti kegiatan perkuliahan. Di Departemen Fisika ITS, penulis mengambil bidang studi fisika material. Penulis pernah menjadi asisten laboratorium mata kuliah Fisika Mekanika dan Fisika Listrik dan Magnet. Penulis memiliki ketertarikan pada bidang simulasi sistem kuantum, fisika zat mampat, dan DFT.

Email: handarpurwanto02@gmail.com