

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. Drs. Gatut Yudoyono, M.T..

NIP. 196406161989031004

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 defek 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 defek. hBN murni mengalami pergeseran merah (redshift) celah pita yang konvensional seiring kenaikan temperatur, sedangkan defek N_B menginduksi pergeseran biru (blueshift) yang anomali. Temuan paling signifikan adalah bahwa defek B_N memicu magnetisme d^0 yang teraktivasi oleh temperatur, di mana momen magnetiknya menguat pada temperatur lebih tinggi. 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 defek.

Kata kunci: Boron nitrida heksagonal; dinamika molekuler; teori fungsional kerapatan; efek termal; defek titik; magnetisme d^0 .

**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. 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; d0 magnetism.

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	iv
ABSTRACT	vi
KATA PENGANTAR	vii
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL	xiii
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 Dasar-Dasar Ruang Resiprokal dan Zona Brillouin	4
2.1.1 Dari Kisi Kristal ke Kisi Resiprokal: Bahasa Gelombang dalam Kristal .	4
2.1.2 Zona Brillouin Pertama: Konstruksi dan Signifikansi Fisik	5
2.1.3 Titik dan Jalur Simetri Tinggi: Peta Jalan untuk Memahami Sifat Material	5
2.2 Material 2D.....	7
2.2.1 Deskripsi Material 2D	7
2.2.2 Sifat Struktural dan Mekanik	7
2.2.3 Sifat Elektronik dan Optik	8
2.2.4 Sifat Termal dan Transportasi	9
2.2.5 Aplikasi dan Prospek Riset Material 2D	9
2.3 hBN	9
2.3.1 Struktur Kristal hBN	10
2.3.2 Sifat Fisik, Elektronik, Magnetik, dan Termal hBN	12
2.3.3 Potensi Aplikasi hBN	13
2.4 Studi Terdahulu Terkait hBN	13
2.4.1 Tinjauan Eksperimental	13

2.4.2	Tinjauan Teoritis dan Komputasional	14
2.4.3	Studi tentang Cacat dan Impuritas pada hBN.....	14
2.4.4	Integrasi Studi Eksperimental dan Komputasional	15
2.5	Dinamika Molekuler	15
2.5.1	Persamaan Gerak dan Prinsip Dasar	15
2.5.2	Medan Gaya dan Potensial Interaksi	16
2.5.3	Ensemble dalam Simulasi MD	17
2.5.4	Algoritma Verlet dan Metode Integrasi Waktu	18
2.5.5	Pengaturan Temperatur: Thermostat dan Barostat	19
2.5.6	Implementasi Simulasi dengan LAMMPS.....	19
2.5.7	Pendekatan Lanjutan dan Implementasi Praktis MD	19
2.6	Density Functional Theory (DFT)	21
2.6.1	Persamaan Schrödinger	21
2.6.2	Model Thomas-Fermi	22
2.6.3	Metode Hartree-Fock	22
2.6.4	Teorema Hohenberg-Kohn dan Persamaan Kohn-Sham	23
2.6.5	Fungsional Pertukaran-Korelasi (XC)	24
2.6.6	Potensial Semu (Pseudopotentials).....	24
2.6.7	Metode PAW (Projector Augmented-Wave)	25
2.6.8	Quantum Espresso	25
2.7	Studi Lanjutan dan Pengembangan Metodologi.....	26
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	28	
3.1	Perangkat Penelitian	28
3.1.1	Perangkat Keras	28
3.1.2	Perangkat Lunak	28
3.2	Prosedur Penelitian	29
3.2.1	Tahap 1: Generasi Struktur Termal dengan Dinamika Molekuler	29
3.2.2	Tahap 2: Kalkulasi Sifat Elektronik dengan Teori Fungsional Kerapatan	33
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	35	
4.1	Tinjauan Kritis Metodologi Komputasi yang Digunakan	35
4.1.1	Generasi Struktur melalui Dinamika Molekuler (MD) dengan LAMMPS	35
4.1.2	Kalkulasi Sifat Elektronik melalui Teori Fungsional Kerapatan (DFT) dengan Quantum ESPRESSO	38
4.2	Analisis Sifat Elektronik dan Magnetik Monolayer hBN Murni	41
4.2.1	Karakteristik Elektronik Dasar hBN Murni (Sistem Referensi)	41
4.2.2	Pengaruh Perlakuan Termal pada hBN Murni (800K, 1100K, dan 1225K)	43
4.3	Dampak Defek Antisite pada Sifat Elektronik dan Magnetik hBN.....	46
4.3.1	Monolayer hBN dengan Defek Antisite N _B ("NN defect")	47

4.3.2	Monolayer hBN dengan Defek Antisite B_N ("BB defect")	49
4.4	Diskusi Komprehensif dan Implikasi Hasil.....	52
4.4.1	Analisis Perbandingan Cela Pita Energi Antar Sistem	52
4.4.2	Asal Usul dan Sifat Magnetisme pada hBN dengan Defek B_N	53
4.4.3	Interplay Kritis antara Dinamika Struktural MD dan Sifat Kuantum DFT	53
4.4.4	Implikasi Temuan untuk Aplikasi Potensial	54
BAB V	PENUTUP	56
5.1	Kesimpulan.....	56
5.2	Saran.....	56
DAFTAR PUSTAKA		56

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] ..	10
Gambar 2.2	Perbandingan visual tiga jenis ensemble dalam dinamika molekular: NVE, NVT, dan NPT.	17
Gambar 2.3	Visualisasi cara kerja pseudopotential [Commons, 2025]	24
Gambar 3.1	Model hBN 4x4x1 dengan a) struktur hBN murni b) struktur hBN dengan cacat N-N c) struktur hBN dengan cacat B-B	29
Gambar 3.2	Alur Komputasi MD	30
Gambar 3.3	Alur Komputasi DFT	31
Gambar 3.4	Alur kerja potensial interatomik ReaxFF	32
Gambar 4.1	Struktur pita elektronik dan Kerapatan Keadaan Terproyeksi (PDOS) untuk monolayer hBN murni (<i>pristine</i>). Energi Fermi diset sebagai referensi energi nol pada plot PDOS.....	41
Gambar 4.2	Visualisasi kerapatan muatan elektronik 3D untuk monolayer hBN murni (<i>pristine</i>). Warna menunjukkan isosurface dari kerapatan muatan.	42
Gambar 4.3	Visualisasi 2D dari kerapatan muatan elektronik terintegrasi-z untuk monolayer hBN murni. Warna yang lebih terang menunjukkan akumulasi muatan yang lebih tinggi di sekitar situs atom Nitrogen yang elektronegatif, menggarisbawahi sifat polar dari ikatan B-N.....	42
Gambar 4.4	Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN murni pada 800K.....	44
Gambar 4.5	Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN murni pada 1100K.	44

Gambar 4.6	Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN murni pada 1225K	45
Gambar 4.7	Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan defek N_B pada 800K.....	47
Gambar 4.8	Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan defek N_B pada 1100K.	48
Gambar 4.9	Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan defek N_B pada 1225K.	48
Gambar 4.10	Visualisasi kerapatan muatan elektronik 3D untuk monolayer hBN dengan defek N_B pada 1225K.....	49
Gambar 4.11	Visualisasi 2D untuk monolayer hBN dengan defek N_B pada 1225K. (a) Kerapatan muatan menunjukkan redistribusi elektron di sekitar situs defek. (b) Kerapatan spin, yang diharapkan mendekati nol, mengonfirmasi sifat non-magnetik sistem ini.	49
Gambar 4.12	Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan defek B_N pada 800K.....	50
Gambar 4.13	Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan defek B_N pada 1100K, menunjukkan pemisahan spin.	50
Gambar 4.14	Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan defek B_N pada 1225K, menunjukkan pemisahan spin yang lebih signifikan.....	51
Gambar 4.15	Visualisasi kerapatan spin 3D untuk monolayer hBN dengan defek B_N pada 1225K, menunjukkan lokalisasi momen magnetik di sekitar situs defek.....	51

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Titik-titik simetri tinggi pada Zona Brillouin heksagonal.	6
Tabel 4.1	Perbandingan Kualitatif Kinerja Berbagai Kelas Potensial Interatomik untuk Sifat Fasa Padat hBN.	36
Tabel 4.2	Perbandingan Sifat Elektronik Monolayer hBN Murni Hasil Perhitungan dengan Nilai Literatur.	43
Tabel 4.3	Sifat Elektronik Monolayer hBN Murni sebagai Fungsi Temperatur.	43
Tabel 4.4	Ringkasan Mekanisme Ketergantungan Temperatur Celah Pita pada hBN.	45
Tabel 4.5	Sifat Elektronik Monolayer hBN dengan Defek Antisite N_B sebagai Fungsi Temperatur.	47
Tabel 4.6	Sifat Elektronik dan Magnetik Monolayer hBN dengan Defek Antisite B_N sebagai Fungsi Temperatur.	50
Tabel 4.7	Tinjauan Konsolidasi Celah Pita Energi dan Magnetisasi Total untuk Semua Sistem yang Dikaji.	55

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Penemuan 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 graphene. 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 graphene dengan meminimalkan hamburan dari substrat [Dean et al., 2010].

Lebih dari sekadar komponen pasif, sifat-sifat intrinsik hBN dapat dimodifikasi secara dramatis. Dua "kenop" penyetelan yang paling kuat 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—sambil secara sadar 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 (800K, 1100K, dan 1225K) terhadap struktur elektronik, khususnya celah pita energi, dari monolayer hBN murni, dan mekanisme fisika apa (misalnya, kopling elektron-fonon) yang mendominasi perilaku ini?
2. Sejauh mana defek antisite (N_B dan B_N) memodifikasi struktur elektronik dan sifat optoelektronik hBN, 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. Mengevaluasi secara kuantitatif sifat elektronik dan magnetik dari monolayer hBN murni dan yang mengandung defek (N_B , B_N) sebagai fungsi dari temperatur menggunakan pendekatan gabungan MD dan DFT.
2. Mengelusidasi mekanisme fisika yang bertanggung jawab atas fenomena yang teramati, seperti renormalisasi celah pita termal, respons termal anomali pada defek, dan induksi magnetisme d^0 .

3. Melakukan asesmen kritis terhadap alur kerja komputasi yang digunakan, dengan menghubungkan hasil simulasi dengan keterbatasan yang diketahui dari potensial interatomik dan fungsional DFT yang dipilih.

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: 800K, 1100K, dan 1225K, 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 Dasar-Dasar Ruang Resiprokal dan Zona Brillouin

Dalam fisika benda padat, deskripsi material kristalin dimulai dari konsep kisi kristal, yaitu susunan atom, ion, atau molekul yang berulang secara periodik dalam ruang. Struktur periodik ini, yang dijelaskan oleh vektor kisi basis, merupakan fondasi untuk memahami sifat-sifat makroskopik material. Namun, untuk menganalisis fenomena yang memiliki karakter gelombang—seperti fungsi gelombang elektron, getaran kisi (fonon), atau difraksi sinar-X—diperlukan sebuah kerangka kerja matematis yang berbeda. Kerangka kerja ini adalah ruang resiprokal, sebuah konsep transformatif yang menjadi bahasa universal untuk mendeskripsikan eksitasi kolektif dalam kristal.

2.1.1 Dari Kisi Kristal ke Kisi Resiprokal: Bahasa Gelombang dalam Kristal

Kisi kristal, atau kisi langsung, didefinisikan oleh sekumpulan vektor translasi primitif, misalnya a_1 dan a_2 untuk sistem dua dimensi (2D). Vektor-vektor ini menentukan periodisitas struktur. Ruang resiprokal adalah transformasi Fourier dari kisi langsung ini, yang menghasilkan sebuah kisi baru yang titik-titiknya memiliki satuan panjang terbalik (m^{-1}), sesuai dengan satuan bilangan gelombang atau momentum.

Vektor basis primitif dari kisi resiprokal, b_1 dan b_2 , didefinisikan melalui hubungan fundamental dengan vektor kisi langsung:

$$a_i \cdot b_j = 2\pi\delta_{ij}$$

di mana δ_{ij} adalah delta Kronecker (bernilai 1 jika $i = j$ dan 0 jika $i \neq j$). Persamaan ini memastikan bahwa setiap vektor kisi resiprokal tegak lurus terhadap bidang yang dibentuk oleh vektor-vektor kisi langsung lainnya (dalam 3D) atau terhadap vektor kisi langsung lainnya (dalam 2D).

Signifikansi ruang resiprokal melampaui abstraksi matematis. Ia adalah arena konseptual di mana dinamika gelombang dalam kristal paling alami dideskripsikan. Vektor gelombang elektron (k) dan fonon (q) adalah vektor yang hidup di dalam ruang ini. Berbagai sifat material yang dibahas dalam dokumen ini—seperti struktur pita elektronik yang menentukan sifat

konduktor atau isolator, dispersi fonon yang mengatur konduktivitas termal, dan transisi optik—semuanya dianalisis dalam kerangka ruang resiprokal. Dengan demikian, pemahaman tentang ruang resiprokal menyediakan benang merah yang menyatukan berbagai fenomena fisik yang tampaknya berbeda dalam material kristalin. Secara eksperimental, ruang ini memiliki manifestasi fisik yang nyata: pola difraksi yang dihasilkan oleh hamburan sinar-X atau elektron pada sebuah kristal adalah peta langsung dari kisi resiprokal material tersebut.

2.1.2 Zona Brillouin Pertama: Konstruksi dan Signifikansi Fisik

Zona Brillouin pertama (1BZ) adalah sel primitif Wigner-Seitz dari kisi resiprokal. Secara intuitif, 1BZ adalah wilayah di ruang resiprokal yang berisi semua titik yang lebih dekat ke titik asal (titik Γ , $k = 0$) daripada ke titik kisi resiprokal lainnya. Konstruksi geometrisnya dilakukan dengan langkah-langkah berikut:

1. Pilih satu titik kisi resiprokal sebagai titik asal (Γ).
2. Gambar vektor dari titik asal ke semua titik kisi resiprokal tetangga terdekat.
3. Konstruksi bidang (atau garis dalam 2D) yang merupakan pembagi tegak lurus (*perpendicular bisector*) untuk setiap vektor tersebut.
4. Volume (atau area dalam 2D) terkecil yang tertutup oleh bidang-bidang pembagi ini adalah Zona Brillouin pertama.

Signifikansi fisik 1BZ terkait erat dengan Teorema Bloch, yang menyatakan bahwa fungsi gelombang elektron dalam potensial periodik kristal, $\psi_k(r)$, dapat ditulis sebagai $\psi_k(r) = e^{ik \cdot r} u_k(r)$, di mana $u_k(r)$ memiliki periodisitas yang sama dengan kisi kristal. Konsekuensi langsung dari teorema ini adalah bahwa nilai eigen energi, $E(k)$, juga periodik dalam ruang resiprokal. Artinya, $E(k) = E(k + G)$, di mana G adalah sembarang vektor kisi resiprokal.

Periodisitas ini menyiratkan bahwa semua informasi unik mengenai keadaan elektronik (atau fononik) dari kristal terkandung sepenuhnya di dalam satu sel primitif ruang resiprokal. 1BZ adalah pilihan konvensional untuk sel ini karena memiliki simetri penuh dari kisi. Oleh karena itu, 1BZ merepresentasikan himpunan lengkap dan non-redundan dari semua vektor gelombang unik yang mungkin ada di dalam kristal. Inilah alasan mendasar mengapa diagram struktur pita energi dan dispersi fonon selalu digambarkan terbatas di dalam batas-batas 1BZ.

2.1.3 Titik dan Jalur Simetri Tinggi: Peta Jalan untuk Memahami Sifat Material

Di dalam 1BZ, terdapat titik-titik dan garis-garis tertentu yang memiliki simetri lebih tinggi daripada titik-titik lainnya. Titik-titik ini, yang dikenal sebagai titik simetri tinggi (misalnya Γ , K , M), dan jalur yang menghubungkannya (misalnya Γ - M - K - Γ), membentuk "peta jalan" untuk

memahami sifat elektronik material. Keberadaan dan sifat titik-titik ini adalah konsekuensi langsung dari simetri grup titik kristal di ruang nyata (misalnya, grup D_{6h} untuk hBN).

Prinsip simetri dalam mekanika kuantum mendikte bahwa sifat fisik, seperti energi $E(\mathbf{k})$, harus invarian terhadap operasi simetri kristal. Pada titik-titik simetri tinggi, grup simetri dari vektor gelombang \mathbf{k} (yaitu, himpunan operasi simetri yang membiarkan \mathbf{k} tidak berubah atau memetakannya ke vektor yang ekuivalen) lebih besar daripada pada titik umum. Menurut teori grup, keadaan energi pada titik-titik ini harus membentuk basis untuk representasi tak tereduksi dari grup tersebut. Dimensi representasi ini menentukan tingkat degenerasi (penggabungan) pita energi.

Hal ini memberikan penjelasan mendasar mengapa pita-pita energi sering kali "menempel" bersama atau terpisah pada titik-titik simetri tertentu. Ini juga menjelaskan mengapa ekstrema pita (maksimum pita valensi dan minimum pita konduksi), yang menentukan celah pita dan sifat optoelektronik material, sering kali terletak pada titik-titik simetri tinggi ini. Akibatnya, dalam praktik komputasi material, perhitungan struktur pita energi secara efisien difokuskan di sepanjang jalur simetri tinggi, karena jalur ini menangkap fitur-fitur paling penting dari struktur elektronik material dengan upaya komputasi minimal.

Untuk material heksagonal seperti grafena dan hBN, titik-titik simetri tinggi yang paling relevan diringkas dalam tabel berikut.

Tabel 2.1. Titik-titik simetri tinggi pada Zona Brillouin heksagonal.

Titik Simetri	Simbol	Koordinat (basis b_1, b_2)	Signifikansi Fisik dan Kaitannya dengan Grup Titik
Pusat Zona	Γ	(0, 0)	Pusat BZ ($\mathbf{k} = 0$). Memiliki simetri penuh dari grup titik kristal. Seringkali merupakan lokasi band extremum (misalnya, di banyak semikonduktor direct-gap).
Sudut Zona	K	(2/3, 1/3)	Sudut heksagon. Grup wave vector adalah D_{3h} . Titik krusial untuk sifat elektronik grafena (lokasi Dirac cone) dan hBN (lokasi celah pita).
Sudut Zona	K'	(1/3, 2/3)	Sudut heksagon lainnya. Terkait dengan K oleh operasi simetri. Ekuivalen dengan K di grafena, namun tidak ekuivalen di hBN.
Titik Tengah Sisi	M	(1/2, 0)	Titik tengah dari sisi heksagon. Grup wave vector adalah C_{2v} . Seringkali merupakan titik pelana (<i>saddle point</i>) dalam dispersi energi.

2.2 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].

2.2.1 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 (IP)* dan *lintas bidang (OP)*.
- **Efek Kuantum:** Struktur elektron menunjukkan efek **pengekangan kuantum (PK)** yang kuat, yang mengubah densitas keadaan elektron dan menghasilkan fenomena seperti efek Hall kuantum [Das et al., 2015].

2.2.2 Sifat Struktural dan Mekanik

Material 2D memiliki kekakuan *dalam bidang (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].

2.2.3 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:

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

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

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

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].

2.2.4 Sifat Termal dan Transportasi

Secara termal, material 2D menunjukkan konduktivitas termal yang tinggi di bidang *dalam 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].

2.2.5 Aplikasi dan Prospek Riset Material 2D

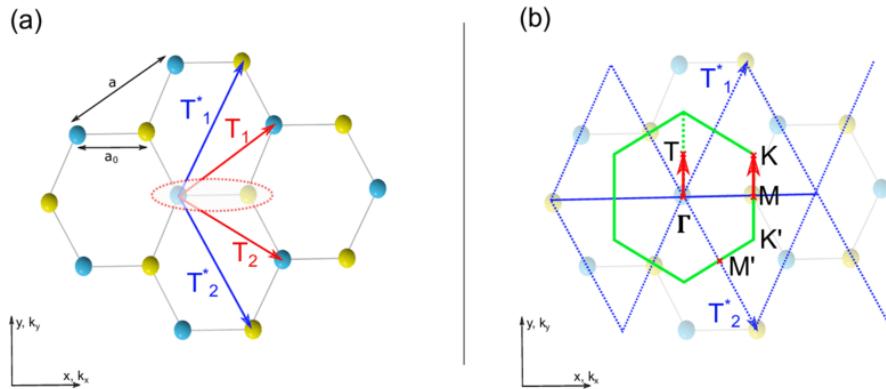
Material 2D telah diaplikasikan dalam berbagai bidang, mulai dari elektronik, sensor, hingga fotonik. Struktur atom tunggal memungkinkan miniaturisasi perangkat dengan performa tinggi. Sebagai contoh, grafena digunakan dalam transistor, sensor gas, dan material konduktif fleksibel, sedangkan hBN sering 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].

2.3 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.

2.3.1 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 **sarang lebah (honeycomb, 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:

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

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 *dalam bidang (IP)* dan *lintas bidang (OP)*. Secara matematis, fungsi gelombang atomik dalam hBN dapat dijelaskan dengan basis fungsi Bloch. Jika $\psi_k(r)$ merupakan fungsi Bloch, maka:

$$\psi_k(r) = e^{ik \cdot r} u_k(r), \quad (2.7)$$

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:

$$\omega^2 = \frac{4K}{m} \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right), \quad (2.8)$$

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].

2.3.2 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 mengantarkan muatan dalam kondisi normal [Zhang et al., 2020]. Model pita energi hBN dapat dihitung melalui metode DFT dengan menggunakan persamaan Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r})\right)\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.9)$$

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:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl}, \quad (2.10)$$

di mana C_{ijkl} merupakan tensor elastisitas dan ϵ_{kl} adalah tensor regangan. Sifat termal hBN yang tinggi secara konduktivitas *dalam bidang* (*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:

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (2.11)$$

di mana J_{ij} adalah parameter interaksi pertukaran dan \mathbf{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].

2.3.3 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].

2.4 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 defect, cacat, dan modifikasi sifat material hBN.

2.4.1 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. 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 *dalam bidang (IP)*, sedangkan studi magnetik dilakukan dengan magnetometri SQUID untuk mengidentifikasi pengaruh cacat terhadap sifat magnetik [Zhang et al., 2020].

2.4.2 Tinjauan Teoritis dan Komputasional

Pendekatan teoretis pada hBN melibatkan perhitungan DFT dan simulasi MD untuk memodelkan struktur elektronik, interaksi antar atom, dan dinamika defect. 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 vacancy 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].

2.4.3 Studi tentang Cacat dan Impuritas pada hBN

Penelitian mengenai cacat pada hBN sangat penting karena defect 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:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) + V_d(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r). \quad (2.12)$$

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].

2.4.4 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].

2.5 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.

2.5.1 Persamaan Gerak dan Prinsip Dasar

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

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \mathbf{F}_i(t), \quad (2.13)$$

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:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (2.14)$$

Pendekatan ini mengasumsikan bahwa interaksi antar partikel dapat direpresentasikan oleh fungsi potensial U , yang biasanya merupakan jumlah kontribusi dari interaksi dua badan, tiga badan, 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].

2.5.2 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:

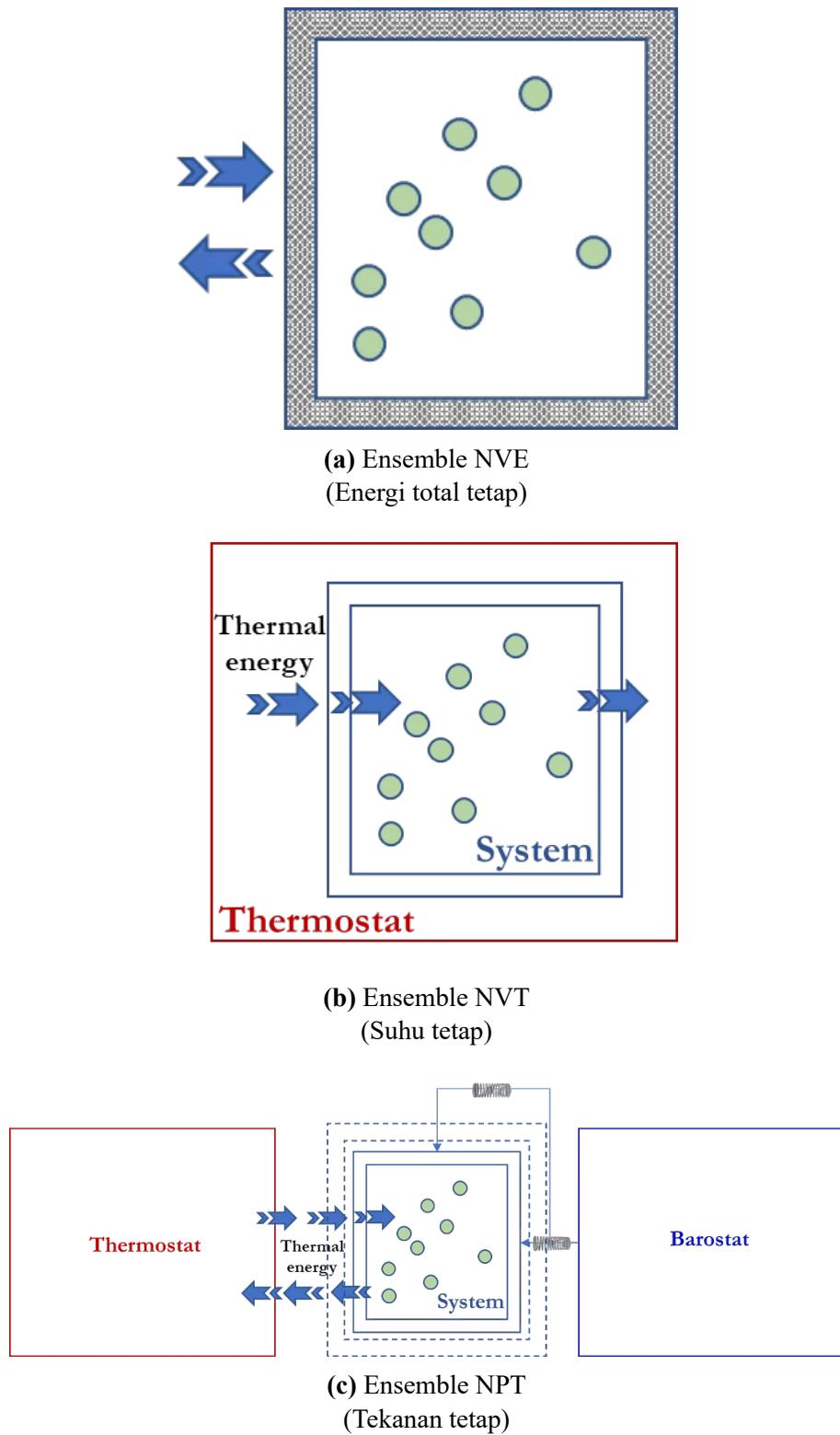
$$U_{\text{total}} = U_{\text{bond}} + U_{\text{over}} + U_{\text{under}} + U_{\text{angle}} + U_{\text{torsion}} + U_{\text{non-bond}}, \quad (2.15)$$

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].

2.5.3 Ensemble dalam Simulasi MD



Gambar 2.2. Perbandingan visual tiga jenis ensemble dalam dinamika molekular: NVE, NVT, dan NPT.

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:

$$P(r^N, p^N) = \frac{1}{Z_{NVT}} \exp \left[-\beta H(r^N, p^N) \right], \quad (2.16)$$

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].

2.5.4 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:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m} \Delta t^2, \quad (2.17)$$

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

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

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

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

2.5.5 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:

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = F_i - m_i \xi \frac{dr_i}{dt}, \quad (2.20)$$

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.

2.5.6 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].

2.5.7 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].

2.6 Density Functional Theory (DFT)

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.

2.6.1 Persamaan Schrödinger

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

$$\hat{H}\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N), \quad (2.21)$$

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

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} + \sum_{i,I} V_{ext}(r_i - R_I), \quad (2.22)$$

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 fungsi fungsional yang sesuai.

2.6.2 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 $\rho(r)$:

$$E[\rho] = T[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr', \quad (2.23)$$

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.

2.6.3 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:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \cdots & \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \cdots & \psi_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \psi_2(r_N) & \cdots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix}. \quad (2.24)$$

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.

2.6.4 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:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right)\psi_i(r) = \epsilon_i\psi_i(r), \quad (2.25)$$

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

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r). \quad (2.26)$$

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.

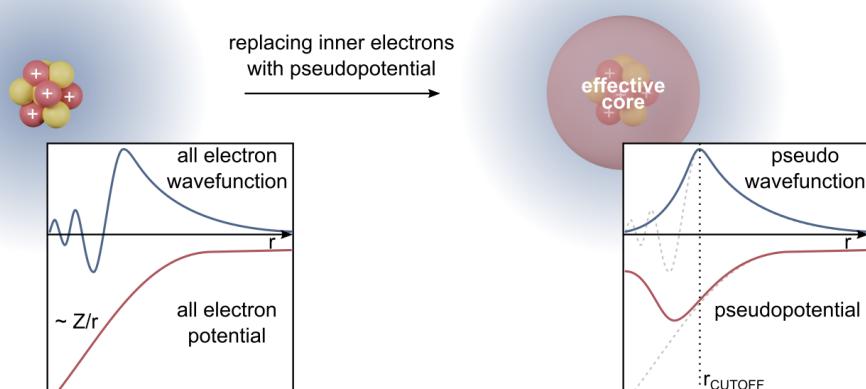
2.6.5 Fungsional Pertukaran-Korelasi (XC)

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:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}), \dots) d\mathbf{r}, \quad (2.27)$$

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 sistematis 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.

2.6.6 Potensial Semu (Pseudopotentials)



Gambar 2.3. 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:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ps}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r). \quad (2.28)$$

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.

2.6.7 Metode PAW (Projector Augmented-Wave)

Metode Projector Augmented-Wave (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:

$$|\Psi_n\rangle = |\tilde{\Psi}_n\rangle + \sum_i \left(|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle \right) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi}_n \rangle. \quad (2.29)$$

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 defek 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.

2.6.8 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.

2.7 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 [?] 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

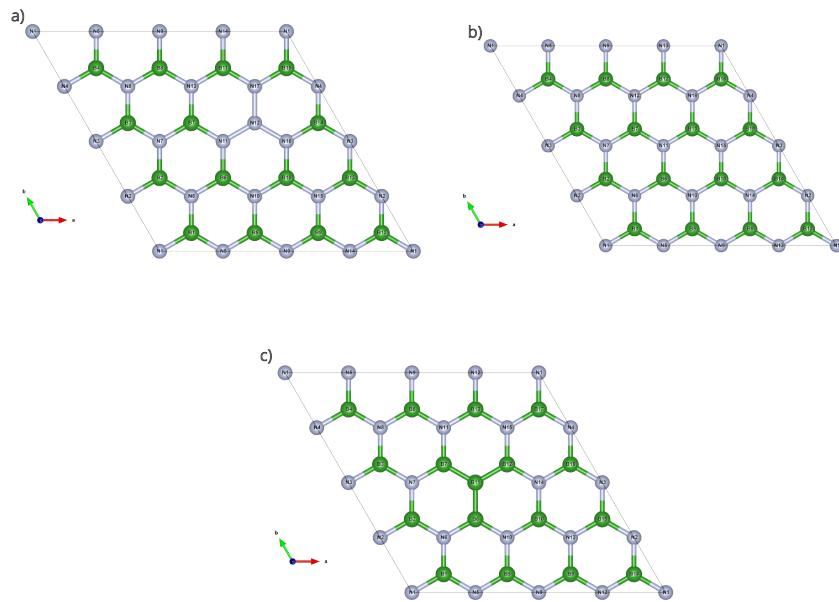
Seluruh simulasi komputasi dilakukan pada klaster komputasi performa tinggi dengan spesifikasi sebagai berikut:

- 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.



Gambar 3.1. Model hBN $4 \times 4 \times 1$ dengan a) struktur hBN murni b) struktur hBN dengan cacat N-N c) struktur hBN dengan cacat B-B

- **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

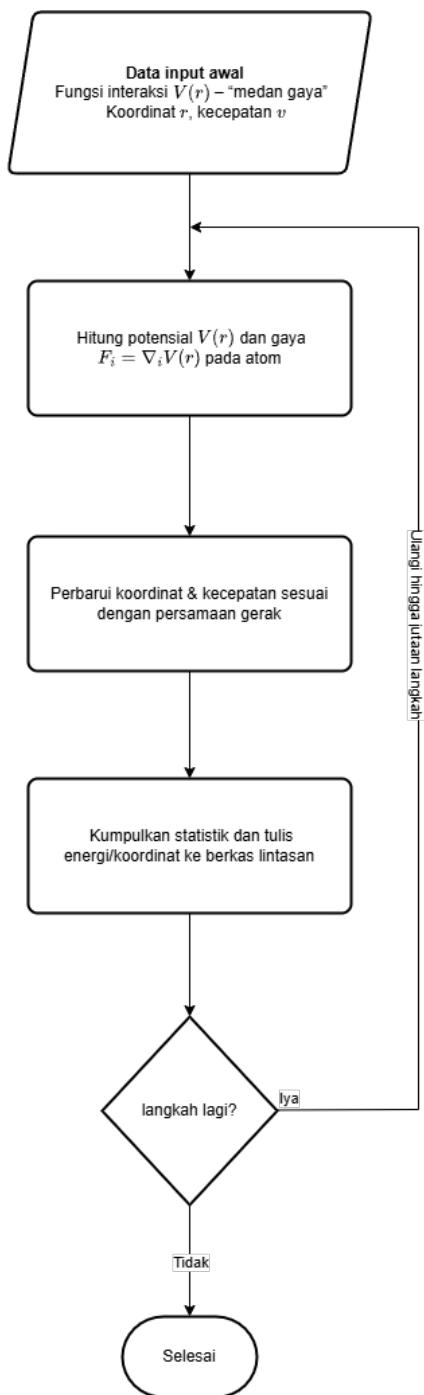
Tujuan dari tahap ini adalah untuk mendapatkan konfigurasi atomik yang realistik dari monolayer hBN pada temperatur tinggi, yang menangkap efek vibrasi termal dan relaksasi struktural lokal.

Model Sistem Komputasi

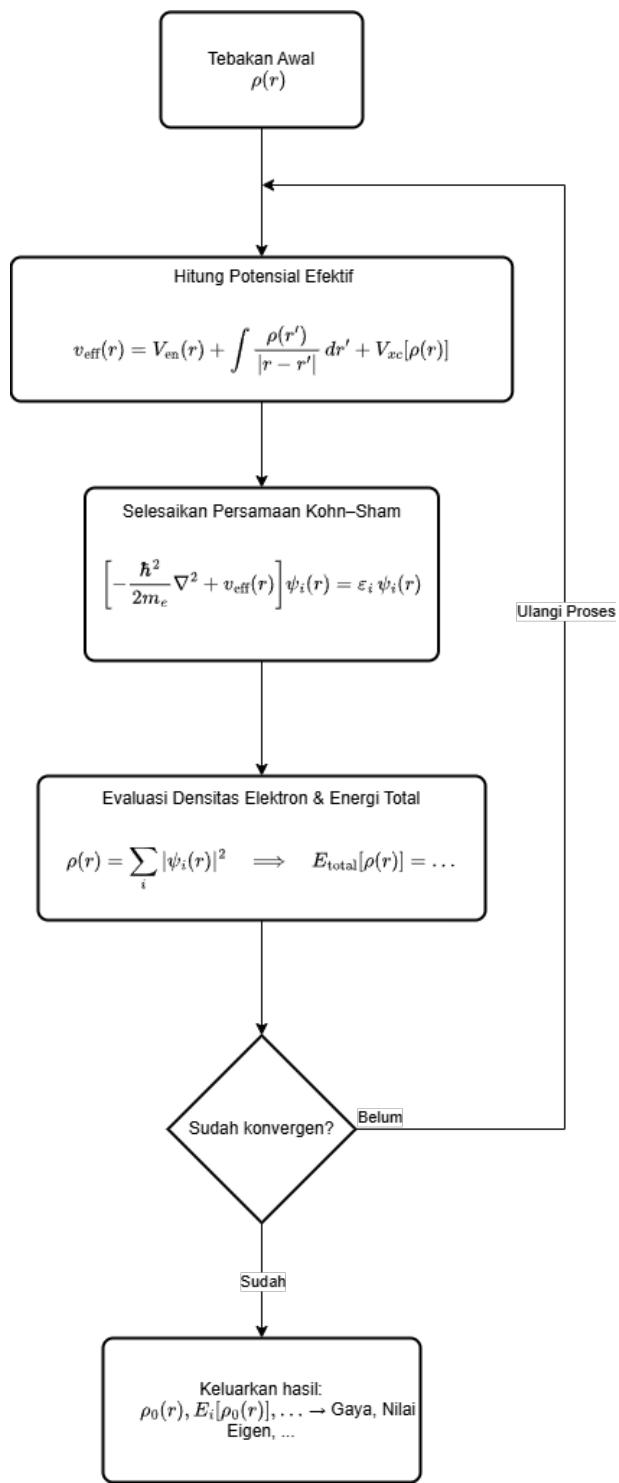
Tiga jenis sistem dimodelkan menggunakan supercell monolayer hBN berukuran $4 \times 4 \times 1$, yang terdiri dari 32 atom (16 atom B dan 16 atom N). Ruang vakum setebal 20 Å ditambahkan pada arah-z untuk mencegah interaksi antar citra periodik. Sistem-sistem tersebut adalah:

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.

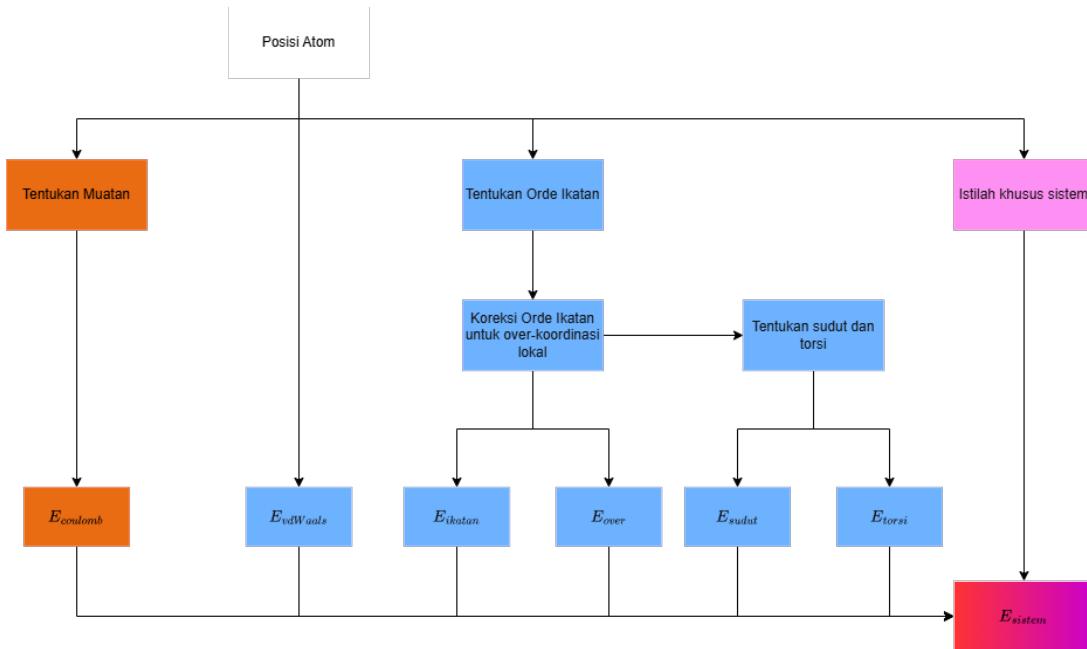
Visualisasi model-model ini dapat dilihat pada Gambar ??.



Gambar 3.2. Alur Komputasi MD



Gambar 3.3. Alur Komputasi DFT



Gambar 3.4. Alur kerja potensial interatomik ReaxFF

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 0K untuk meminimalkan gaya-gaya internal.
2. **Ekuiilibrasi 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.
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.

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 jejeran 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 Kritis Metodologi Komputasi yang Digunakan

Keberhasilan dalam pemodelan material pada skala atomistik sangat bergantung pada pemilihan metodologi komputasi yang tepat dan parameter yang akurat. Sub-bagian ini bertujuan untuk mengevaluasi secara kritis parameter dan metodologi komputasi yang diadopsi dalam penelitian ini, yang terdiri dari dua tahap utama: generasi struktur melalui simulasi MD dan kalkulasi sifat elektronik menggunakan DFT. Evaluasi ini esensial karena kualitas struktur atomik input dan pilihan parameter komputasi sangat menentukan keakuratan serta reliabilitas hasil akhir yang diperoleh.

4.1.1 Generasi Struktur melalui Dinamika Molekuler (MD) dengan LAMMPS

Struktur atomik yang digunakan sebagai dasar untuk kalkulasi DFT dalam penelitian ini diperoleh dari simulasi dinamika molekuler (MD). Simulasi MD dilaksanakan menggunakan perangkat lunak LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) [Plimpton, 1995] dengan tujuan utama untuk menangkap efek termal dan relaksasi struktural pada supercell monolayer hBN berukuran $4 \times 4 \times 1$ pada temperatur target 800K, 1100K, dan 1225K.

Pemilihan dan Keterbatasan Potensial Interatomik ReaxFF

Interaksi antar atom dalam simulasi MD dimodelkan menggunakan potensial ReaxFF, yang secara spesifik merujuk pada publikasi "ReaxFF Force Field Development for Gas-Phase hBN Nanostructure Synthesis" [Lele et al., 2022]. Pemilihan potensial interatomik merupakan langkah krusial, karena ia secara fundamental menentukan bagaimana sistem berevolusi dan mencapai konfigurasi kesetimbangan pada kondisi termal tertentu. Akurasi potensial MD dalam merepresentasikan interaksi antar-atom—meliputi vibrasi kisi, ekspansi termal, dan relaksasi struktural di sekitar defek—akan secara signifikan mempengaruhi validitas struktur yang dihasilkan, yang kemudian menjadi input langsung untuk kalkulasi DFT. Konsekuensinya, setiap ketidakakuratan pada level MD dapat merambat dan menyebabkan deviasi pada prediksi sifat elektronik dan magnetik.

Potensial ReaxFF yang dirujuk [Lele et al., 2022] secara spesifik dikembangkan untuk memodelkan aspek kimia fasa gas yang relevan dengan proses sintesis *Chemical Vapor Deposition* (CVD). Fokus utamanya adalah pada mekanisme reaksi, termasuk pembentukan dan pemutusan ikatan kimia, yang dimodelkan melalui konsep orde ikatan yang dinamis. Sebaliknya, penelitian ini bertujuan untuk mensimulasikan stabilitas termal dan relaksasi struktur dari lembaran monolayer hBN yang sudah terbentuk pada temperatur tinggi. Terdapat perbedaan fundamental antara gaya yang mengatur mode fonon dan pergeseran atomik kecil akibat temperatur dalam kristal stabil, dengan gaya yang mengatur reaksi kimia dalam fasa gas. Potensial reaktif seperti ReaxFF, meskipun kuat dalam domainnya, seringkali tidak dioptimalkan untuk mereproduksi secara akurat sifat-sifat fasa padat seperti spektrum fonon atau respons termomekanik yang halus.

Penggunaan potensial yang dioptimalkan untuk reaksi kimia mungkin tidak secara ideal mendeskripsikan dinamika kisi yang lebih subtil.

Tabel 4.1. Perbandingan Kualitatif Kinerja Berbagai Kelas Potensial Interatomik untuk Sifat Fasa Padat hBN.

Kategori Potensial	Contoh	Akurasi vs DFT (Gaya/Energi)	Reproduksi Spektrum Fonon	Biaya Komputasi
Reaktif (ReaxFF)	Weismiller et al. ^a [?], Lele et al. [Lele et al., 2022]	Rendah-Sedang	Buruk / Gagal [Deringer et al., 2020]	Sedang
Orde Ikatan (Tersoff/ExTeP)	Los et al. [Los et al., 2017]	Sedang	Kualitatif (Gagal pada moda optik frekuensi tinggi)	Rendah
Machine-Learning (MLIP)	Deringer et al. (GAP) [Deringer et al., 2020], Choyal et al. (SNAP) [Choyal et al., 2024]	Sangat Tinggi (mendekati DFT)	Kuantitatif	Tinggi (vs. klasik)

^a Parameterisasi ReaxFF oleh Weismiller et al. adalah salah satu yang sering digunakan untuk studi hBN, namun seperti yang ditunjukkan oleh Deringer et al. [Deringer et al., 2020], ia gagal mereproduksi spektrum fonon secara akurat.

Dasar Fisik Ekspansi Termal Negatif (NTE) dan Moda Fonon Lentur

Untuk memahami keterbatasan potensial ReaxFF secara lebih fundamental, penting untuk menguraikan mekanisme fisik yang bertanggung jawab atas perilaku termal anomali pada

material 2D seperti hBN dan grafena. Pada sebagian besar material 3D, peningkatan temperatur menyebabkan peningkatan amplitudo vibrasi atom, yang karena sifat anharmonic dari potensial interatomik, mengakibatkan peningkatan jarak antar-atom rata-rata dan menyebabkan ekspansi termal positif. Namun, pada membran 2D yang terikat secara kovalen, terdapat kelas mode vibrasi berenergi rendah yang unik, yaitu **moda fonon lentur** atau *flexural phonons* (dikenal sebagai moda ZA), yang melibatkan pergerakan atom keluar dari bidang (out-of-plane) [Sarikurt et al., 2022; Mann et al., 2017].

Moda ZA ini memiliki dispersi kuadratik di dekat pusat Zona Brillouin ($\omega \propto q^2$) dan sangat mudah tereksitasi bahkan pada temperatur rendah [Castro Neto et al., 2009; ?]. Anharmonicity yang kuat dari moda-modanya memiliki konsekuensi yang tidak biasa: ketika temperatur meningkat, amplitudo vibrasi keluar-bidang yang besar secara efektif "menarik" atom-atom ke dalam bidang agar lebih berdekatan untuk menjaga volume sel satuan, sebuah efek yang dikenal sebagai efek membran atau *membrane effect* [Mann et al., 2017; Yates et al., 1972]. Kontraksi dalam-bidang (*in-plane*) ini bersaing dengan ekspansi normal yang disebabkan oleh vibrasi dalam-bidang (*in-plane*). Pada material seperti hBN dan grafena, efek kontraksi yang didorong oleh moda ZA ini mendominasi pada rentang temperatur yang luas, menghasilkan koefisien ekspansi termal negatif (NTE) secara keseluruhan [Du et al., 2017; ?]. Kemampuan sebuah potensial interatomik untuk mereproduksi NTE secara akurat bergantung sepenuhnya pada kemampuannya untuk mendeskripsikan anharmonicity dari moda ZA ini dengan presisi tinggi. Kegagalan dalam hal ini akan menghilangkan mekanisme fisik kunci yang mengatur respons termal material.

Studi evaluatif lain terhadap berbagai potensial untuk material berbasis karbon sp2 (yang secara struktural analog dengan hBN) menunjukkan bahwa beberapa parameterisasi ReaxFF dapat memiliki keterbatasan dalam memprediksi sifat-sifat kesetimbangan seperti energi formasi, modulus elastisitas, atau parameter kisi, dan seringkali gagal mereproduksi spektrum fonon secara kuantitatif [Fthenakis et al., 2022; Deringer et al., 2020]. Potensi ketidaksesuaian antara domain parameterisasi potensial dengan aplikasi dalam studi ini dapat mengintroduksi ketidakakuratan pada struktur atomik yang dihasilkan MD. Parameter kisi, panjang ikatan, dan relaksasi atomik lokal di sekitar defek mungkin tidak sepenuhnya merepresentasikan kondisi fisik sebenarnya. Hal ini menjadi sangat relevan ketika menafsirkan fenomena yang sensitif terhadap distorsi struktural, seperti ketergantungan temperatur pada celah pita dan induksi magnetisme oleh defek, yang akan dibahas secara mendalam di sub-bab berikutnya.

Implikasi untuk Pemodelan Sifat Termal

Keterbatasan yang paling signifikan dari potensial ReaxFF dalam konteks studi ini adalah kemungkinannya untuk gagal menangkap fisika anharmonic dari mode fonon frekuensi rendah. Secara spesifik, fenomena Ekspansi Termal Negatif (*Negative Thermal Expansion*,

NTE) pada material 2D seperti hBN dan grafena, di mana kisi mengalami kontraksi saat dipanaskan, berasal dari eksitasi termal mode fonon lentur (moda ZA atau *flexural phonons*) [Sarikurt et al., 2022]. Kemampuan untuk memodelkan NTE secara akurat bergantung pada deskripsi yang sangat presisi dari anharmonicity potensial yang mengatur vibrasi di luar bidang (out-of-plane). Mengingat fokus parameterisasi potensial ReaxFF yang digunakan adalah pada energi reaksi fasa gas [Lele et al., 2022], sangat diragukan bahwa potensial ini mampu mereproduksi perilaku moda ZA yang subtil ini. Konsekuensi dari keterbatasan ini akan dibahas lebih lanjut pada Bagian 4.2.2.

Untuk meningkatkan kepercayaan terhadap struktur MD, penggunaan potensial interatomik alternatif yang secara eksplisit diparameterisasi untuk sifat fasa padat akan sangat bermanfaat. Contohnya termasuk potensial klasik yang lebih canggih seperti *Extended Tersoff Potentials* (ExTeP) yang dirancang untuk deskripsi defek yang lebih baik [Los et al., 2017], atau yang lebih ideal, *Machine-Learning Interatomic Potentials* (MLIPs) yang dilatih menggunakan data DFT untuk mencapai akurasi mendekati DFT dengan biaya komputasi yang jauh lebih rendah, dan telah terbukti berhasil memprediksi sifat termal dan mekanik hBN [Nieto Luna et al., 2025; Choyal et al., 2024]. Tanpa validasi silang semacam ini, hasil-hasil yang paling menarik dalam penelitian ini harus diinterpretasikan dengan kesadaran bahwa mereka mungkin merupakan artefak dari keterbatasan potensial yang digunakan.

4.1.2 Kalkulasi Sifat Elektronik melalui Teori Fungsional Kerapatan (DFT) dengan Quantum ESPRESSO

Setelah struktur atomik diperoleh dari simulasi MD, kalkulasi sifat elektronik dilakukan menggunakan metode Teori Fungsional Kerapatan (DFT) [Hohenberg and Kohn, 1964; Kohn and Sham, 1965] sebagaimana diimplementasikan dalam paket perangkat lunak Quantum ESPRESSO [Giannozzi et al., 2009, 2017].

Fungsional Tukar-Tambah-Hubungan (*Exchange-Correlation Functional*): Fungsional Perdew-Burke-Ernzerhof yang dioptimalkan untuk padatan (PBEsol) [Perdew et al., 2008] digunakan. PBEsol, sebagai bagian dari kerangka Aproksimasi Gradien Umum (GGA), dikenal memiliki keterbatasan dalam memprediksi celah pita energi (E_g) semikonduktor dan isolator, di mana ia cenderung meremehkan (*underestimate*) nilai tersebut secara sistematis. Sebagai contoh, untuk hBN, nilai celah pita energi eksperimental dilaporkan berada di sekitar 5.9-6.1 eV [Watanabe et al., 2004; Elias et al., 2019], sementara kalkulasi PBE/PBEsol umumnya menghasilkan nilai dalam rentang 4.5-4.7 eV. Hasil yang diperoleh dalam penelitian ini untuk hBN murni, yaitu $E_g = 4.446$ eV, konsisten dengan tingkat penyusutan ini. Meskipun merupakan keterbatasan, PBEsol tetap valid untuk analisis tren kualitatif dan perbandingan relatif, selama interpretasi dilakukan dengan mempertimbangkan batasan tersebut.

Analisis Fundamental Keterbatasan GGA: Kesalahan Interaksi-Diri (Self-Interaction Error)

Penyebab fundamental dari peremehan celah pita oleh fungsional GGA seperti PBESol adalah **Kesalahan Interaksi-Diri** atau *Self-Interaction Error* (SIE) [??]. Dalam sistem satu-elektron yang eksak, energi tukar-tambah (*exchange*) harus secara sempurna membatalkan energi elektrostatis Hartree dari interaksi elektron dengan dirinya sendiri. Namun, dalam fungsional kerapatan yang diaproksimasi seperti LDA dan GGA, pembatalan ini tidak sempurna [?]. Akibatnya, setiap elektron secara artifisial "merasakan" tolakan dari sebagian densitas muatannya sendiri.

Konsekuensi utama dari SIE adalah kecenderungan fungsional untuk secara tidak fisik menyukai keadaan elektronik yang terdelokalisasi [??]. Keadaan yang lebih terdelokalisasi memiliki kerapatan muatan yang lebih tersebar, yang mengurangi energi interaksi-diri palsu. Untuk semikonduktor seperti hBN, di mana puncak pita valensi (VBM) didominasi oleh orbital *p* Nitrogen yang relatif terlokalisasi, SIE menyebabkan orbital-orbital ini menjadi terlalu terdelokalisasi. Delokalisasi yang tidak fisik ini menaikkan energi keadaan VBM secara artifisial. Secara simultan, keadaan pita konduksi (CBM) yang kosong juga dipengaruhi, seringkali dengan energinya yang diturunkan. Kombinasi dari VBM yang dinaikkan dan CBM yang diturunkan secara langsung menghasilkan nilai celah pita ($E_g = E_{CBM} - E_{VBM}$) yang lebih kecil dari nilai sebenarnya. Fenomena ini bersifat sistematis untuk hampir semua semikonduktor dan isolator ketika dihitung menggunakan fungsional (semi-)lokal.

Untuk mengatasi masalah ini, metode yang lebih canggih seperti **fungsional hibrid** (misalnya, HSE06 [?]) atau kalkulasi berdasarkan **teori gangguan banyak-bodi** (misalnya, aproksimasi GW [Hedin, 1965]) diperlukan. Fungsional hibrid mengurangi SIE dengan mencampurkan sebagian dari energi tukar Hartree-Fock yang eksak (yang bebas dari interaksi-diri), sehingga memberikan prediksi celah pita yang jauh lebih akurat [Heyd et al., 2003]. Meskipun metode-metode ini secara komputasi jauh lebih mahal, mereka merupakan standar emas untuk perhitungan sifat elektronik kuantitatif dan validasi hasil GGA.

Pseudopotensial dan Smearing: Metode *Projector Augmented Wave* (PAW) [Blöchl, 1994; Kresse and Joubert, 1999] dari repositori JTH v1.1 digunakan, yang konsisten dengan fungsional PBESol. Untuk membantu konvergensi numerik, metode smearing Marzari-Vanderbilt (MV) atau *cold smearing* [Marzari and Vanderbilt, 1997] diterapkan. Penggunaan *cold smearing* untuk semikonduktor celah pita lebar seperti hBN kurang konvensional. Metode smearing pada dasarnya dirancang untuk sistem metalik, di mana ia membantu dalam integrasi numerik di sekitar permukaan Fermi yang tajam dengan memperkenalkan temperatur elektronik fiktif. Untuk isolator atau semikonduktor dengan celah pita yang jelas, tidak ada permukaan Fermi, sehingga penggunaan smearing secara teoretis

tidak diperlukan. Namun, dalam praktiknya, smearing dengan parameter pelebaran (smearing width) yang sangat kecil sering digunakan untuk mengatasi masalah konvergensi yang timbul dari level-crossing selama iterasi SCF.

Penggunaan metode MV, yang memiliki fungsi okupansi non-monotonik, dapat menimbulkan artefak jika tidak digunakan dengan hati-hati pada sistem berg celah pita. Literatur umumnya merekomendasikan smearing Fermi-Dirac atau Gaussian dengan parameter pelebaran yang sangat kecil (misalnya, 0.01-0.05 eV) untuk sistem non-logam. Jika lebar smearing yang signifikan digunakan, ini berpotensi menyebabkan pelebaran artifisial pada keadaan elektronik, yang dapat mempengaruhi presisi penentuan tepi pita dan fitur dalam DOS. Lebih kritis lagi, metode dengan fungsi okupansi non-monotonik seperti MV dapat menghasilkan beberapa solusi non-fisik untuk tingkat Fermi di dalam celah pita, yang berpotensi menyebabkan kesalahan dalam penentuan keadaan dasar elektronik jika algoritma penentuan tingkat Fermi tidak cukup robust [Marzari and Vanderbilt, 1997].

Ukuran Supercell dan Efek Ukuran Terbatas: Kalkulasi DFT dilakukan pada supercell monolayer hBN berukuran $4 \times 4 \times 1$ (32 atom). Ukuran ini mungkin memadai untuk material murni, namun untuk studi defek titik, ia dapat menimbulkan efek ukuran terbatas (*finite-size effects*) akibat interaksi artifisial antara defek dan citra periodiknya. Interaksi non-fisik ini dapat mempengaruhi akurasi energi pembentukan defek, posisi tingkat energi defek, dan terutama sifat magnetik yang mungkin diinduksi, yang bisa sangat sensitif terhadap lingkungan lokal [Freysoldt et al., 2014]. Literatur dalam studi defek pada material 2D seringkali merekomendasikan penggunaan supercell yang lebih besar (misalnya, $8 \times 8 \times 1$ atau lebih) untuk meminimalkan interaksi antar citra periodik dan mendekati batas konsentrasi defek yang encer. Oleh karena itu, sifat-sifat defek yang diperoleh, khususnya yang berkaitan dengan magnetisme, harus diinterpretasikan dengan mempertimbangkan potensi keterbatasan dari ukuran supercell yang relatif kecil ini.

Implikasi Ukuran Supercell pada Prediksi Magnetisme

Potensi interaksi antar citra periodik menjadi sangat kritis ketika sistem menunjukkan kecenderungan menuju tatanan magnetik, seperti yang diamati pada kasus defek B_N . Dalam supercell yang kecil, defek yang menginduksi momen magnetik lokal secara efektif membentuk sebuah kisi magnetik artifisial. Interaksi pertukaran (*exchange interaction*) jarak jauh antar momen-momen magnetik ini, meskipun dilemahkan oleh jarak, mungkin tidak dapat diabaikan. Interaksi ini dapat secara keliru menstabilkan keadaan feromagnetik atau antiferomagnetik, yang mungkin tidak akan stabil pada batas konsentrasi defek yang encer (supercell tak terbatas) [?]. Energi total dari keadaan magnetik versus non-magnetik dapat diubah oleh interaksi artifisial ini, yang berpotensi mengarah pada prediksi yang salah tentang keadaan dasar magnetik sistem. Oleh karena itu, klaim tentang induksi magnetisme yang

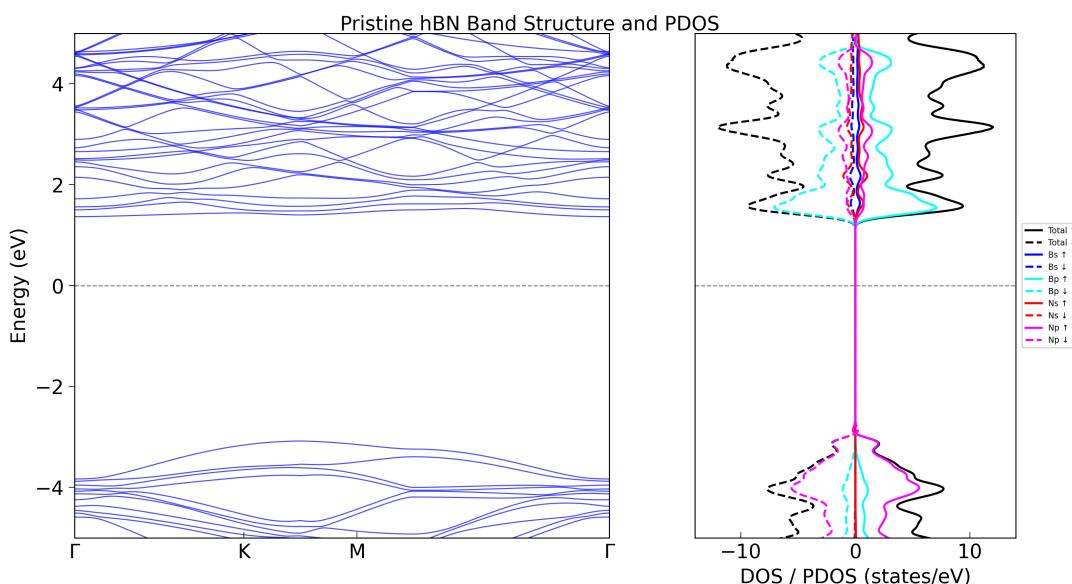
bergantung pada temperatur harus divalidasi dengan studi konvergensi terhadap ukuran supercell untuk memastikan bahwa magnetisme yang diamati adalah sifat intrinsik dari defek terisolasi dan bukan artefak dari periodisitas yang dipaksakan.

4.2 Analisis Sifat Elektronik dan Magnetik Monolayer hBN Murni

Bagian ini menguraikan karakteristik elektronik dan magnetik dari monolayer hBN murni, baik dalam kondisi *pristine* maupun setelah mengalami perlakuan termal. Pemahaman terhadap sistem murni ini krusial sebagai dasar untuk mengevaluasi dampak dari introduksi defek.

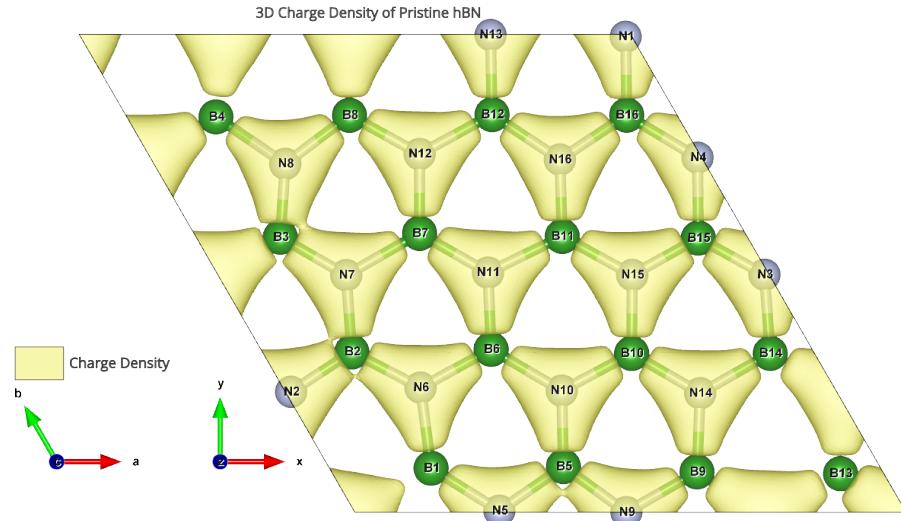
4.2.1 Karakteristik Elektronik Dasar hBN Murni (Sistem Referensi)

Sebagai titik acuan, sifat elektronik monolayer hBN murni dalam kondisi *pristine* (struktur ideal, mendekati 0K) dianalisis. Data hasil kalkulasi menunjukkan parameter berikut: VBM = -3.081 eV, CBM = 1.365 eV, E_g = 4.446 eV, E_F = -0.445 eV, dan magnetisasi total nol. Hasil ini mengonfirmasi bahwa monolayer hBN murni bersifat isolator non-magnetik, sesuai dengan ekspektasi [Watanabe et al., 2004]. Struktur pita elektronik (Gambar 4.1) menunjukkan celah pita langsung (*direct band gap*) pada titik K, di mana VBM didominasi oleh orbital N $2p_z$ (pita π) dan CBM oleh orbital B $2p_z$ (pita π^*) [Sachs et al., 2011]. Analisis kerapatan muatan (Gambar 4.2 dan 4.3) menunjukkan akumulasi elektron di sekitar atom nitrogen yang lebih elektronegatif, mengindikasikan ikatan B-N yang bersifat kovalen polar.

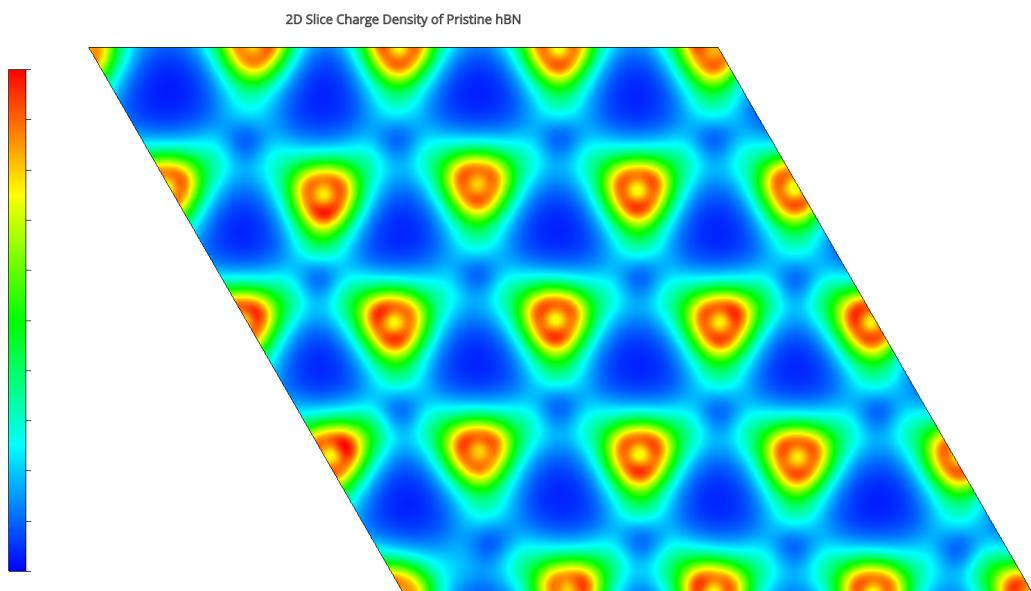


Gambar 4.1. Struktur pita elektronik dan Kerapatan Keadaan Terproyeksi (PDOS) untuk monolayer hBN murni (*pristine*). Energi Fermi diset sebagai referensi energi nol pada plot PDOS.

Nilai celah pita 4.446 eV, meskipun mengalami underestimasi yang tipikal untuk fungisional GGA, konsisten dengan hasil PBE/PBEsol lain di literatur (Tabel 4.2).



Gambar 4.2. Visualisasi kerapatan muatan elektronik 3D untuk monolayer hBN murni (*pristine*). Warna menunjukkan isosurface dari kerapatan muatan.



Gambar 4.3. Visualisasi 2D dari kerapatan muatan elektronik terintegrasi-z untuk monolayer hBN murni. Warna yang lebih terang menunjukkan akumulasi muatan yang lebih tinggi di sekitar situs atom Nitrogen yang elektronegatif, menggarisbawahi sifat polar dari ikatan B-N.

Perbandingan ini memvalidasi metodologi DFT yang digunakan sebagai dasar yang reliabel untuk menganalisis perubahan relatif pada sifat elektronik.

Tabel 4.2. Perbandingan Sifat Elektronik Monolayer hBN Murni Hasil Perhitungan dengan Nilai Literatur.

Properti	Nilai Terhitung (Penelitian Ini)	Literatur	Literatur	Eksperimental
		PBE (eV)	Hibrid/GW (eV)	(eV)
VBM (eV)	-3.081	~ -3.8 ^a	~ -4.5 hingga -4.2	–
CBM (eV)	1.365	~ 0.8 ^a	~ 1.6 hingga 1.9	–
E_g (eV)	4.446	4.66–4.74	~ 5.8–7.1	~ 5.9–6.1
E_F (eV)	-0.445	Bervariasi ^b	Bervariasi ^b	Bervariasi ^b

^a Nilai absolut VBM dan CBM sangat bergantung pada penyetaraan level vakum dan dapat bervariasi antar studi. Nilai yang ditampilkan berasal dari [Liu, 2024].

^b Tingkat Fermi (E_F) berada di tengah celah pita untuk sistem murni (intrinsik), namun nilai absolutnya bergantung pada referensi energi (misalnya, level vakum).

Sumber literatur: PBE/PBESol: [Liu, 2024; Korkmaz et al., 2020]; Hibrid/GW: [Arnaud et al., 2006]; Eksperimental: [Watanabe et al., 2004].

4.2.2 Pengaruh Perlakuan Termal pada hBN Murni (800K, 1100K, dan 1225K)

Untuk menginvestigasi pengaruh temperatur, struktur atomik hasil relaksasi MD pada 800K, 1100K, dan 1225K digunakan sebagai input untuk kalkulasi DFT. Hasilnya (Tabel 4.3 dan Gambar 4.4-4.6) menunjukkan tren penurunan celah pita energi (E_g) seiring meningkatnya temperatur, dari 4.446 eV (*pristine*) menjadi 4.069 eV (1225K). Penurunan total sekitar 0.377 eV ini dikenal sebagai pergeseran merah (*redshift*) termal.

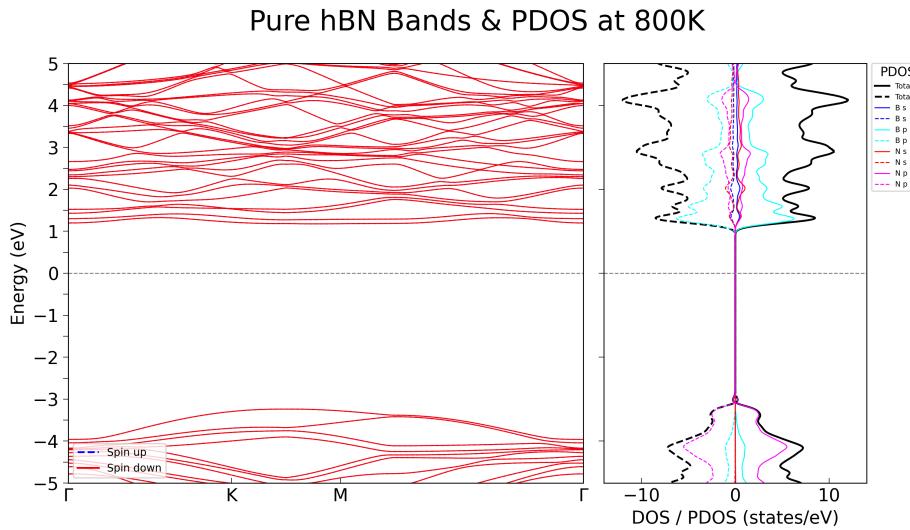
Tabel 4.3. Sifat Elektronik Monolayer hBN Murni sebagai Fungsi Temperatur.

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

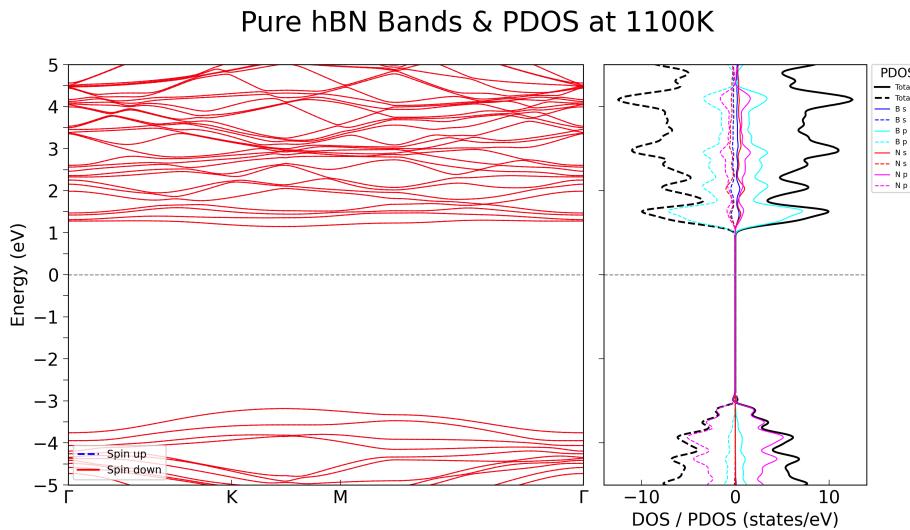
Fenomena redshift termal ini merupakan ciri umum semikonduktor dan dapat dijelaskan melalui dua mekanisme utama yang terjadi secara simultan: ekspansi termal kisi dan kopling elektron-fonon (EPC).

Mekanisme Kopling Elektron-Fonon dan Renormalisasi Celah Pita

Penurunan celah pita dengan temperatur, $E_g(T)$, secara fundamental dijelaskan oleh teori interaksi elektron-fonon. Menurut kerangka teori yang dikembangkan oleh Allen, Heine, dan Cardona, perubahan E_g pada volume konstan disebabkan oleh dua kontribusi utama [Allen and Cardona, 1983].

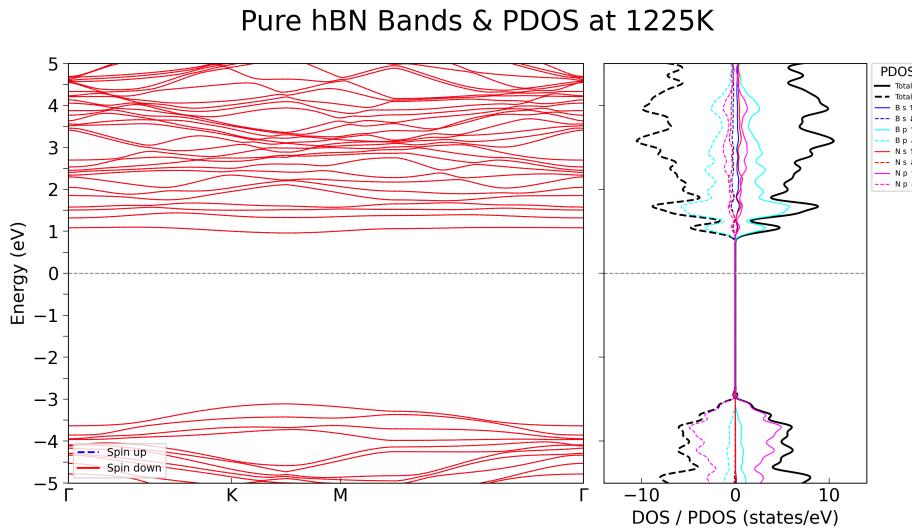


Gambar 4.4. Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN murni pada 800K.



Gambar 4.5. Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN murni pada 1100K.

- Koreksi Energi-Diri Fan-Migdal:** Ini adalah kontribusi orde pertama dalam Hamiltonian interaksi elektron-fonon, yang mendeskripsikan bagaimana energi sebuah elektron direnormalisasi melalui emisi dan absorpsi virtual dari fonon. Proses ini secara efektif "membebani" elektron dengan awan fonon, yang umumnya menurunkan energinya dan juga energi CBM, sehingga mempersempit celah pita.
- Kontribusi Debye-Waller (DW):** Ini adalah kontribusi orde kedua yang timbul dari fakta bahwa elektron tidak lagi bergerak dalam potensial kisi yang statis, melainkan dalam potensial yang "tercoreng" atau ter-smear akibat vibrasi termal atom. Efek ini melemahkan potensial periodik yang efektif, yang juga cenderung menurunkan energi celah pita.



Gambar 4.6. Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN murni pada 1225K.

Kedua kontribusi ini, bersama dengan efek ekspansi termal (yang mengubah parameter kisi dan tumpang-tindih orbital), secara kolektif menghasilkan pergeseran merah yang diamati pada kebanyakan semikonduktor, termasuk hasil yang diperoleh untuk monolayer hBN dalam penelitian ini.

Pergeseran Merah pada Monolayer vs. Pergeseran Biru Anomali pada Multilayer hBN

Hasil redshift yang konsisten pada monolayer hBN dalam penelitian ini (800K-1225K) tampak kontras dengan perilaku yang dilaporkan untuk hBN multilayer. Studi eksperimental oleh Du et al. pada hBN multilayer menunjukkan perilaku yang lebih kompleks: redshift pada temperatur rendah (di bawah 100K) yang didominasi oleh EPC, diikuti oleh pergeseran biru (*blueshift*) atau pelebaran celah pada temperatur yang lebih tinggi (di atas 100K hingga 800K) [Du et al., 2017].

Tabel 4.4. Ringkasan Mekanisme Ketergantungan Temperatur Celah Pita pada hBN.

Mekanisme	Efek pada E_g	Asal Fisik
Kopling Elektron-Fonon (EPC)	Redshift (Penyempitan)	Interaksi Fan-Migdal & Debye-Waller. Dominan di hampir semua semikonduktor.
Ekspansi Termal Negatif (NTE)	Blueshift (Pelebaran)	Fonon lentur (flexural phonons) moda ZA yang menyebabkan kontraksi kisi dalam-bidang.

Blueshift anomali pada hBN multilayer ini diatribusikan pada perilaku unik dari koefisien

ekspansi termal negatif (*Negative Thermal Expansion*, NTE) pada bidang hBN [Du et al., 2017]. Mekanisme NTE pada material 2D seperti hBN dan grafena berasal dari eksitasi termal mode fonon lentur frekuensi rendah (moda ZA atau *flexural phonons*) [Sarikurt et al., 2022]. Vibrasi "mirip-drum" di luar bidang ini, untuk menjaga volume, secara efektif menarik atom-atom dalam bidang menjadi lebih dekat, menyebabkan kontraksi kisi saat temperatur meningkat. Kontraksi ini meningkatkan tumpang-tindih orbital dan memperlebar celah pita, bersaing dengan efek redshift dari EPC (Tabel 4.4). Pada hBN multilayer, efek NTE ini menjadi dominan di atas 100K [Du et al., 2017].

Pengamatan redshift yang konsisten pada monolayer hBN dalam penelitian ini menyoroti peran penting dimensionalitas dan, yang lebih krusial, metodologi yang digunakan. Ada beberapa kemungkinan penjelasan:

1. **Dominasi EPC pada Monolayer:** Pada monolayer, tanpa adanya interaksi van der Waals antar-lapisan yang membatasi, perilaku fonon lentur mungkin berbeda. Ada kemungkinan bahwa pada rentang temperatur tinggi yang dikaji (800K-1225K), kontribusi redshift dari EPC secara inheren jauh lebih kuat daripada efek blueshift dari NTE, bahkan jika NTE terjadi.
2. **Perbedaan Sifat Intrinsik:** Monolayer hBN memiliki celah pita langsung di titik K, sedangkan hBN multilayer memiliki celah pita tidak langsung [Wickramaratne et al., 2018]. Perbedaan dalam sifat elektronik fundamental ini dapat mempengaruhi kekuatan kopling elektron-fonon di tepi pita yang relevan.
3. **Artefak Potensial MD:** Ini adalah penjelasan yang paling kritis dan paling mungkin. Seperti yang telah dibahas di Bagian 4.1.1, potensial ReaxFF yang digunakan, yang diparameterisasi untuk sintesis fasa gas [Lele et al., 2022], kemungkinan besar tidak secara akurat menangkap anharmonicity kisi yang subtil yang bertanggung jawab atas fenomena NTE. Potensial tersebut mungkin tidak dapat mereproduksi moda fonon lentur ZA dengan benar. Akibatnya, struktur yang dihasilkan MD mungkin hanya menunjukkan ekspansi termal normal (atau tidak ada kontraksi), sehingga kalkulasi DFT berikutnya secara alami hanya akan mencerminkan efek EPC, yang selalu mengarah ke redshift.

Dengan demikian, redshift yang teramat pada monolayer hBN harus diinterpretasikan dengan hati-hati. Fenomena ini kemungkinan besar bukan representasi lengkap dari fisika yang sebenarnya, melainkan cerminan dari fisika yang "diizinkan" oleh keterbatasan potensial interatomik yang digunakan dalam tahap MD.

4.3 Dampak Defek Antisite pada Sifat Elektronik dan Magnetik hBN

Kehadiran defek titik dapat secara dramatis mengubah sifat elektronik dan magnetik material. Bagian ini membahas pengaruh dua jenis defek antisite, N_B (Nitrogen pada situs

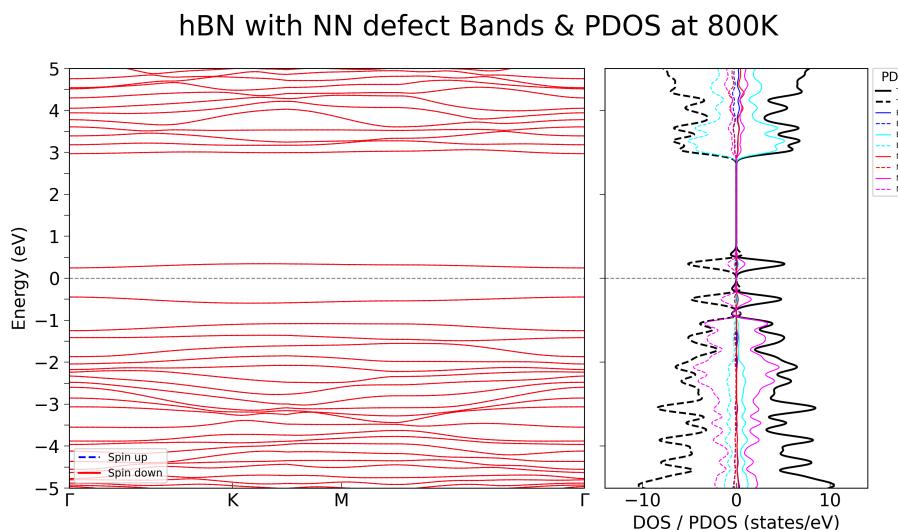
Boron) dan B_N (Boron pada situs Nitrogen), terhadap sifat-sifat monolayer hBN. Berdasarkan data hasil kalkulasi, "NN defect" diinterpretasikan sebagai defek N_B , dan "BB defect" sebagai defek B_N .

4.3.1 Monolayer hBN dengan Defek Antisite N_B ("NN defect")

Defek antisite N_B mengintroduksi perubahan signifikan pada struktur elektronik. Hasil kalkulasi dirangkum dalam Tabel 4.5 dan diilustrasikan pada Gambar 4.7 hingga ??.

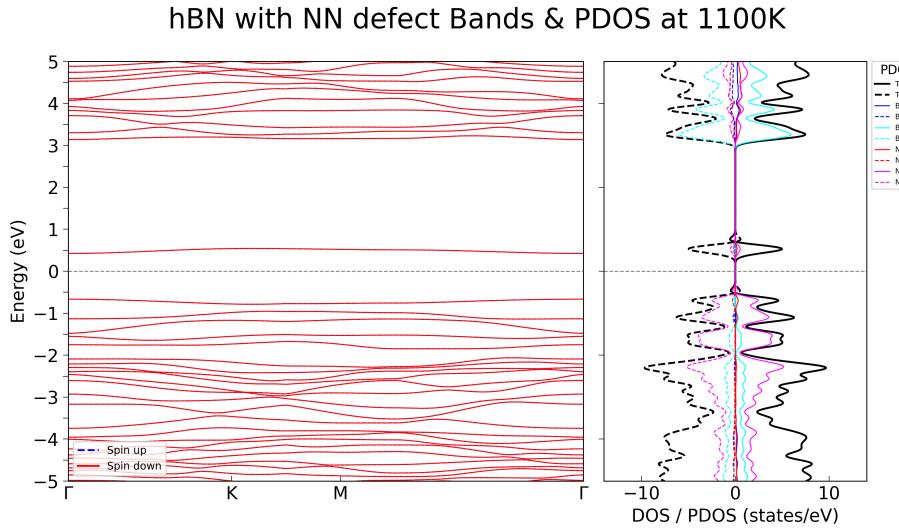
Tabel 4.5. Sifat Elektronik Monolayer hBN dengan Defek Antisite N_B sebagai Fungsi Temperatur.

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

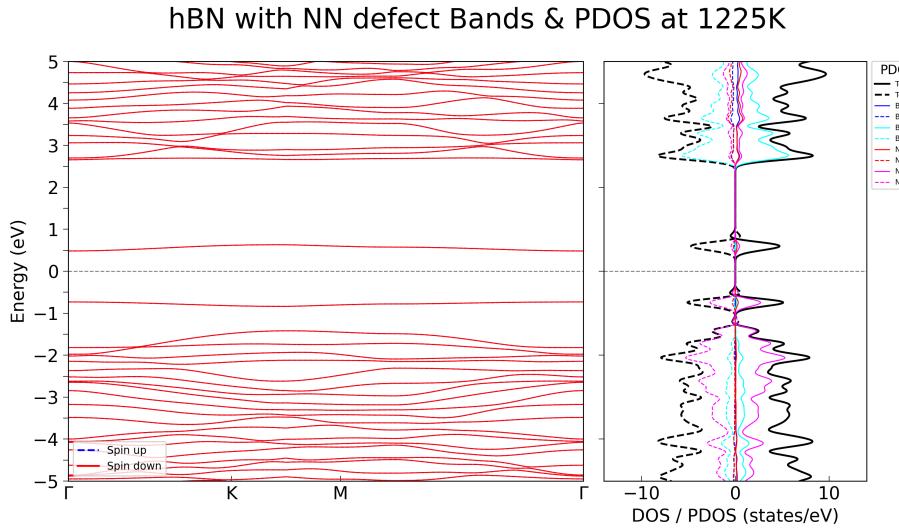


Gambar 4.7. Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan defek N_B pada 800K.

Kehadiran defek N_B menyebabkan reduksi celah pita energi yang drastis (misalnya, 0.694 eV pada 800K) akibat pembentukan tingkat-tingkat energi defek yang terlokalisasi di dalam celah pita intrinsik hBN. Trend yang paling menarik adalah ketergantungan E_g terhadap temperatur: celah pita justru meningkat dengan kenaikan temperatur (blueshift), dari 0.694 eV pada 800K menjadi 1.214 eV pada 1225K. Perilaku anomali ini, yang berlawanan dengan tren pada hBN murni, menyiratkan bahwa keadaan-keadaan defek yang mendefinisikan VBM dan



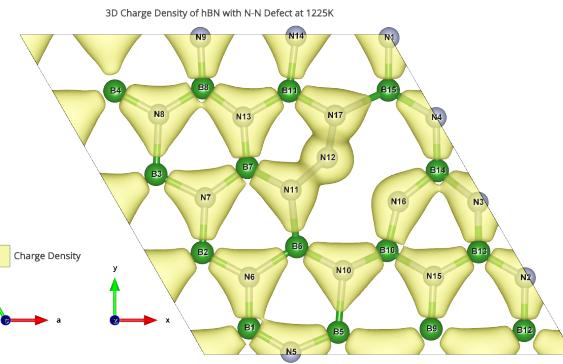
Gambar 4.8. Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan defek N_B pada 1100K.



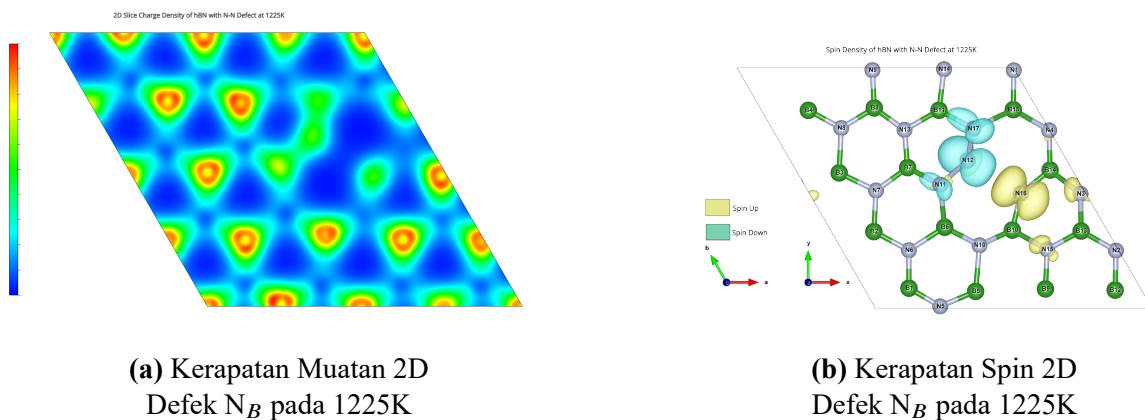
Gambar 4.9. Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan defek N_B pada 1225K.

CBM efektif sangat sensitif terhadap distorsi struktural lokal di sekitar defek. Kenaikan temperatur, melalui vibrasi kisi, mengubah konfigurasi atomik lokal ini sedemikian rupa sehingga pemisahan energi antara keadaan defek terisi dan tak terisi menjadi lebih besar. Ini adalah manifestasi dari kopling elektron-fonon yang kuat dan terlokalisasi pada situs defek [Grosso et al., 2020; Ari et al., 2025].

Sistem tetap non-magnetik pada semua temperatur (momen magnetik absolut $0.010 \mu_B$ pada 1225K kemungkinan besar adalah noise numerik). Namun, perilaku elektronik yang sangat tidak biasa ini, ditambah dengan label "NN defect" dari file kalkulasi, menimbulkan pertanyaan apakah ini benar-benar defek N_B tunggal yang sederhana. Literatur terbaru menunjukkan bahwa



Gambar 4.10. Visualisasi kerapatan muatan elektronik 3D untuk monolayer hBN dengan defek N_B pada 1225K.



Gambar 4.11. Visualisasi 2D untuk monolayer hBN dengan defek N_B pada 1225K. (a) Kerapatan muatan menunjukkan redistribusi elektron di sekitar situs defek. (b) Kerapatan spin, yang diharapkan mendekati nol, mengonfirmasi sifat non-magnetik sistem ini.

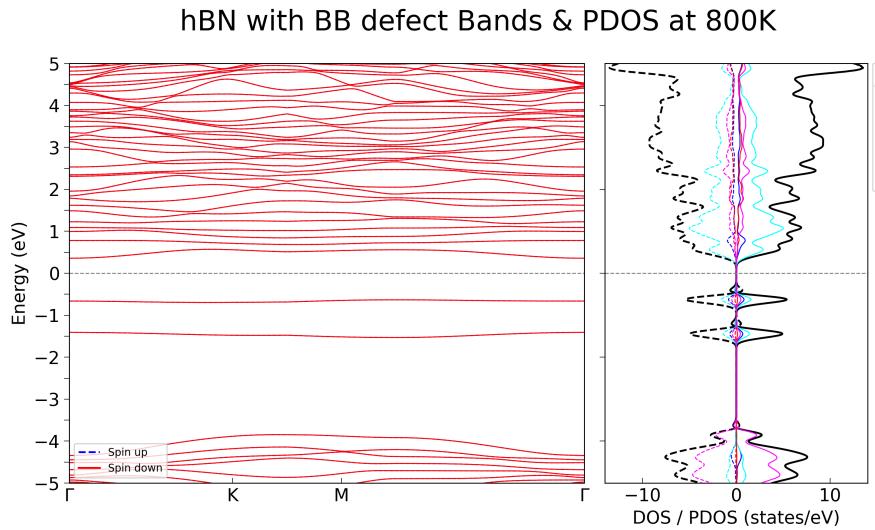
defek kaya-Nitrogen yang lebih kompleks, seperti *nitrogen split interstitial* (dimer N-N pada satu situs kisi), bisa jadi merupakan kandidat yang lebih mungkin untuk beberapa emitor di hBN [Ganyecz et al., 2024]. Defek semacam ini, yang secara efektif memiliki ikatan N-N, akan memiliki struktur elektronik dan respons termal yang sangat berbeda dari N_B tunggal dan bisa menjelaskan perilaku anomali yang teramati. Ada kemungkinan bahwa selama simulasi MD pada suhu tinggi, dinamika atomik yang kompleks mengarah pada pembentukan struktur defek yang lebih rumit daripada antisite tunggal yang dimaksudkan.

4.3.2 Monolayer hBN dengan Defek Antisite B_N ("BB defect")

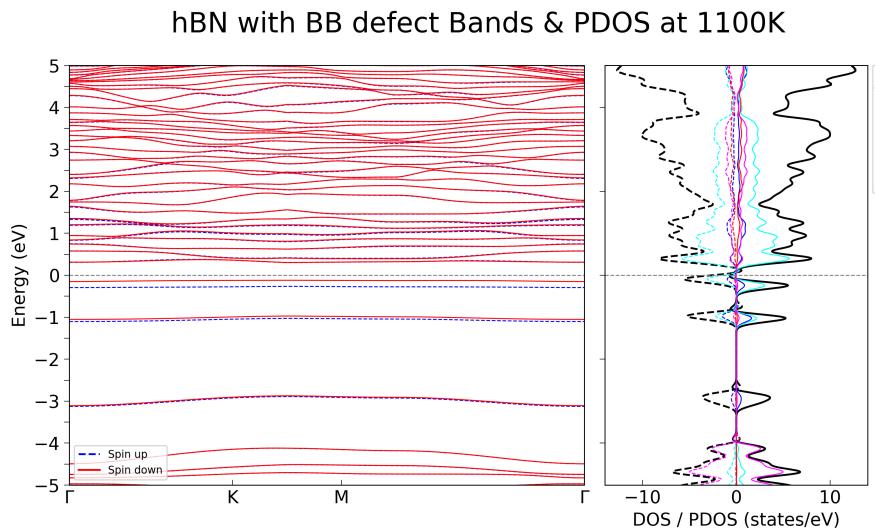
Defek antisite Boron (B_N) menginduksi perubahan yang lebih dramatis, terutama pada sifat magnetiknya. Data hasil kalkulasi dirangkum dalam Tabel 4.6 dan dilustrasikan pada Gambar 4.12 hingga ??.

Tabel 4.6. Sifat Elektronik dan Magnetik Monolayer hBN dengan Defek 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



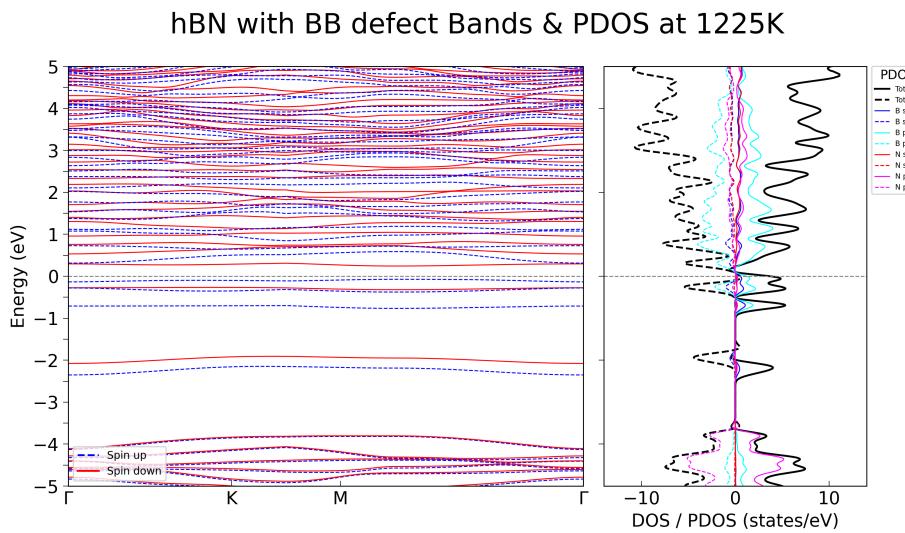
Gambar 4.12. Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan defek B_N pada 800K.



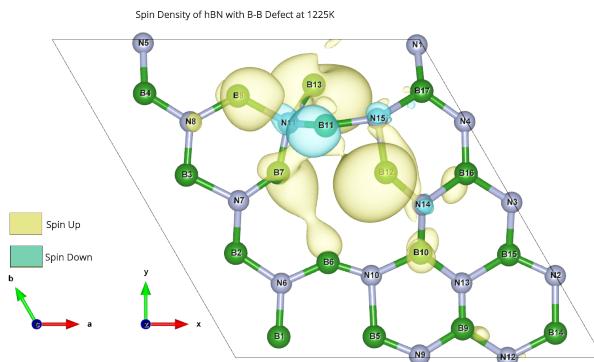
Gambar 4.13. Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan defek B_N pada 1100K, menunjukkan pemisahan spin.

Induksi Magnetisme d^0 oleh Distorsi Lokal

Temuan paling signifikan adalah induksi magnetisme yang bergantung pada temperatur. Pada 800K, sistem bersifat non-magnetik. Namun, pada 1100K, momen magnetik total sebesar



Gambar 4.14. Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan defek B_N pada 1225K, menunjukkan pemisahan spin yang lebih signifikan.



Gambar 4.15. Visualisasi kerapatan spin 3D untuk monolayer hBN dengan defek B_N pada 1225K, menunjukkan lokalisasi momen magnetik di sekitar situs defek.

$0.150\mu_B$ muncul, dan meningkat tajam menjadi $1.850\mu_B$ pada 1225K. Kemunculan magnetisme pada sistem yang hanya terdiri dari unsur-unsur blok-p ini dikenal sebagai **magnetisme d^0** [Zhou and Chen, 2019]. Magnetisme jenis ini tidak berasal dari orbital d atau f yang terisi sebagian, melainkan dari polarisasi spin elektron-elektron p yang terlokalisasi.

Defek B_N menciptakan kondisi yang ideal untuk ini: sebuah atom Boron (3 elektron valensi) menggantikan Nitrogen (5 elektron valensi) dan dikelilingi oleh tiga atom Boron tetangga. Hal ini menciptakan ketidakseimbangan elektron dan ikatan yang tidak jenuh (*dangling bonds*) yang mengarah pada keadaan elektronik terlokalisasi di dekat tingkat Fermi. Distorsi struktural lokal di sekitar defek, yang ditangkap oleh simulasi MD pada temperatur tinggi, dapat memecah degenerasi orbital (efek mirip Jahn-Teller) dan membuat sistem lebih rentan terhadap polarisasi spin untuk menurunkan energi totalnya, sesuai dengan kriteria Stoner [Zhu et al., 2011]. Kerapatan spin yang terlokalisasi di sekitar situs defek, terutama

pada atom N tetangga (Gambar 4.15 dan ??), sangat mendukung mekanisme ini.

Ketergantungan Temperatur Anomali dan Peran Kopling Spin-Fonon

Peningkatan magnetisasi dengan suhu (dari 800K ke 1225K) adalah fenomena yang sangat tidak biasa dan berlawanan dengan kecenderungan umum di mana energi termal ($k_B T$) mengacaukan tatanan magnetik (menuju temperatur Curie). Perilaku ini menunjukkan adanya mekanisme yang lebih kompleks, kemungkinan besar adalah **kopling spin-fonon** yang kuat [Liu et al., 2025].

Hipotesisnya adalah sebagai berikut: pada 800K, distorsi termal pada kisi belum cukup untuk menstabilkan keadaan dasar magnetik. Struktur atomik pada temperatur ini, ketika dihitung dengan DFT, menghasilkan keadaan dasar non-magnetik. Seiring dengan meningkatnya temperatur ke 1100K dan 1225K, mode-mode fonon dengan amplitudo yang lebih besar menjadi aktif. Jika mode-mode fonon spesifik ini berinteraksi kuat dengan keadaan elektronik di sekitar defek B_N , mereka dapat secara dinamis mempertahankan atau bahkan memperkuat distorsi lokal yang kondusif untuk polarisasi spin. Dengan kata lain, vibrasi kisi pada suhu tinggi tidak hanya bertindak sebagai sumber kekacauan, tetapi juga secara aktif menstabilkan konfigurasi atomik yang bersifat magnetik. Sistem pada 800K mungkin berada di dekat titik transisi fasa magnetik, dan temperatur yang lebih tinggi mendorongnya lebih dalam ke fase magnetik yang lebih teratur. Fenomena di mana getaran kolektif dapat memediasi atau menstabilkan tatanan jarak jauh merupakan area penelitian yang sangat aktif, dengan beberapa teori baru yang mengeksplorasi bagaimana kopling dengan fonon atau bahkan foton dapat mengarah pada magnetisme yang tidak konvensional [Pantazopoulos et al., 2024].

Sekali lagi, validitas temuan yang luar biasa ini sangat bergantung pada keakuratan struktur yang dihasilkan oleh potensial ReaxFF pada temperatur tinggi. Jika potensial tersebut melebih-lebihkan distorsi lokal tertentu sebagai respons terhadap suhu, maka magnetisme yang dihasilkan bisa jadi merupakan artefak.

4.4 Diskusi Komprehensif dan Implikasi Hasil

Analisis terhadap monolayer hBN murni dan yang mengandung defek antisite N_B serta B_N pada berbagai temperatur mengungkapkan perilaku material yang kompleks dan menarik, dengan implikasi signifikan bagi rekayasa material dan aplikasi perangkat.

4.4.1 Analisis Perbandingan Celah Pita Energi Antar Sistem

Perbandingan sistematis tren celah pita energi (E_g) sebagai fungsi temperatur (T) menunjukkan perilaku yang sangat beragam (dirangkum dalam Tabel 4.7):

- **hBN Murni:** Menunjukkan redshift normal (E_g menurun dengan T), yang kemungkinan besar merupakan cerminan dari dominasi kopling elektron-fonon pada rentang temperatur tinggi, dengan potensi artefak dari ketiadaan efek NTE dalam model.

- **hBN + Defek N_B :** Menunjukkan blueshift anomali (E_g meningkat dengan T). Ini mengindikasikan bahwa kopling elektron-fonon yang terlokalasi pada defek ini memiliki sifat yang berbeda secara kualitatif, di mana vibrasi termal justru meningkatkan pemisahan energi antara keadaan defek.
- **hBN + Defek B_N :** Menunjukkan redshift normal, mirip dengan hBN murni, meskipun dengan nilai E_g yang jauh lebih kecil. Ini menyiratkan bahwa mekanisme yang mengatur $E_g(T)$ pada sistem ini lebih mirip dengan material induknya.

Keragaman perilaku $E_g(T)$ ini menunjukkan bahwa rekayasa defek tidak hanya memodifikasi nilai E_g absolut tetapi juga dapat mengubah koefisien temperatur dari E_g , sebuah properti penting untuk stabilitas termal perangkat optoelektronik.

4.4.2 Asal Usul dan Sifat Magnetisme pada hBN dengan Defek B_N

Temuan paling menonjol adalah induksi magnetisme d^0 oleh defek B_N yang meningkat dengan temperatur. Fenomena ini, jika terbukti nyata dan bukan artefak metodologi, merupakan contoh menarik dari magnetisme yang diinduksi oleh defek. Ketergantungan temperatur yang anomali menunjuk pada peran penting kopling spin-fonon, di mana vibrasi kisi pada suhu tinggi secara aktif menstabilkan keadaan magnetik. Perlu ditekankan kembali bahwa temuan ini sangat sensitif terhadap akurasi struktur atomik yang dihasilkan oleh simulasi MD, dan memerlukan validasi lebih lanjut dengan potensial interatomik yang lebih akurat seperti MLIPs.

4.4.3 Interplay Kritis antara Dinamika Struktural MD dan Sifat Kuantum DFT

Seluruh kalkulasi DFT dalam penelitian ini didasarkan pada struktur atomik dari simulasi MD. Alur kerja multi-skala ini menggarisbawahi sebuah poin krusial: DFT secara akurat menghitung sifat elektronik untuk konfigurasi atomik yang *diberikan*, namun jika struktur input itu sendiri tidak merepresentasikan realitas fisik, maka sifat akhir yang diprediksi bisa jadi bias atau bahkan salah secara kualitatif.

Fenomena-fenomena paling signifikan yang teramat dalam studi ini—(1) tren redshift $E_g(T)$ pada hBN murni yang kontras dengan ekspektasi blueshift, (2) tren blueshift $E_g(T)$ anomali untuk defek N_B , dan (3) magnetisme yang meningkat dengan temperatur untuk defek B_N —kemungkinan besar sangat dipengaruhi oleh konfigurasi atomik spesifik yang dihasilkan MD pada setiap temperatur. Keandalan struktur-struktur ini, mengingat potensial ReaxFF yang digunakan [Lele et al., 2022] diparameterisasi untuk sintesis fasa gas, menjadi pertanyaan sentral. Masalahnya bergeser dari ”apakah DFT memprediksi magnetisme untuk struktur ini?” menjadi ”apakah struktur ini secara fisik realistik?”.

Studi ini secara efektif menjadi studi kasus tentang pentingnya validasi silang dalam pemodelan multi-skala. Hasil yang paling menarik harus dipandang bukan sebagai prediksi

definitif, melainkan sebagai hipotesis yang menarik, yang validitasnya bergantung sepenuhnya pada keakuratan potensial MD yang digunakan untuk menangkap fisika fasa padat yang relevan.

4.4.4 Implikasi Temuan untuk Aplikasi Potensial

Meskipun memerlukan validasi lebih lanjut, temuan dari penelitian ini memiliki beberapa implikasi penting untuk potensi aplikasi monolayer hBN:

- **Optoelektronika:** Kemampuan menyetel celah pita dari UV-dalam hingga rentang tampak/inframerah-dekat melalui rekayasa defek membuka peluang untuk fotodetektor dan emitor cahaya yang dapat diatur. Ketergantungan temperatur yang berbeda dari E_g untuk defek N_B dan B_N perlu dipertimbangkan dalam desain perangkat.
- **Spintronika:** Induksi sifat magnetik oleh defek B_N menunjukkan potensi penggunaan hBN dalam komponen spintronik seperti filter spin atau memori magnetik berbasis material 2D. Ketergantungan temperatur yang anomali, jika nyata, dapat dieksplorasi untuk sensor termal-spin atau saklar magnetik yang diaktifkan oleh panas.
- **Sensor:** Perubahan sifat elektronik yang sensitif terhadap jenis defek dan temperatur dapat dieksplorasi untuk pengembangan sensor kimia atau temperatur presisi.

Secara keseluruhan, penelitian ini menunjukkan bahwa monolayer hBN bukan hanya isolator pasif, tetapi material yang sifat-sifatnya dapat dimodulasi secara aktif melalui kontrol kondisi termal dan rekayasa defek, membuka jalan bagi fungsionalitas baru.

Tabel 4.7. 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 + Defek N _B	800	0.694	0.000
	1100	1.089	0.000
	1225	1.214	0.000
hBN + Defek B _N	800	0.990	0.000
	1100	0.421	0.150
	1225	0.316	1.850

BAB V

PENUTUP

5.1 Kesimpulan

Penelitian ini menunjukkan bahwa efek termal dan defek titik secara sinergis memodulasi sifat elektronik dan magnetik monolayer hBN. Telah terbukti bahwa hBN murni mengalami pergeseran merah (redshift) celah pita yang normal akibat kopling elektron-fonon. Sebaliknya, defek antisite N_B menyebabkan pergeseran biru (blueshift) yang anomali, menunjukkan adanya mekanisme fisika yang terlokalisasi di sekitar defek. Temuan paling krusial adalah induksi magnetisme d^0 oleh defek B_N, yang secara tak terduga menguat pada temperatur tinggi. Fenomena ini mengindikasikan adanya kopling spin-fonon yang kuat, di mana distorsi kisi termal secara aktif menstabilkan keadaan magnetik. Keandalan kuantitatif dari temuan ini, khususnya besaran momen magnetik, bergantung pada akurasi metodologi komputasi yang digunakan.

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 **fungsional hibrid (seperti HSE06)** atau **metode GW** untuk perhitungan sifat elektronik yang lebih presisi. Selain itu, analisis energi pembentukan defek serta penggunaan supercell yang lebih besar sangat direkomendasikan untuk mengkonfirmasi stabilitas termodinamika defek 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.
- B. Arnaud, S. Lebègue, P. Rabiller, and M. Alouani. Huge excitonic effects in layered hexagonal boron nitride. *Physical Review Letters*, 96(2):026402, Jan 2006. doi: 10.1103/PhysRevLett.96.026402.
- Ozan Ari, Nahit Polat, Volkan Fırat, Özgür Çakır, and Serkan Ateş. Temperature-dependent spectral properties of hexagonal boron nitride color centers. *ACS Photonics*, 12(3):1676–1682, 2025. doi: 10.1021/acsphotonics.4c02616. URL <https://doi.org/10.1021/acsphotonics.4c02616>.
- 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.

Vijay Choyal, Mahesh Patil, Nitin Luhadiya, and S. I. Kundalwal. Machine-learned interatomic potentials for accurate analysis of the mechanical properties of boron nitride sheets. *Journal of Physics: Materials*, 7(1):015003, 2024. doi: 10.1088/2515-7639/ad9635.

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.

Ádám Ganyecz, Rohit Babar, Zsolt Benedek, Igor Aharonovich, Gergely Barcza, and Viktor Ivády. First-principles theory of the nitrogen interstitial in hbn: a plausible model for the blue emitter. *Nanoscale*, 16:4125–4139, 2024. doi: 10.1039/D3NR05811E.

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.

Gabriele Grosso, Hyeong-Ryeol Moon, Christopher J. Ciccarino, Johannes Flick, Noah Mendelson, Lukas Mennel, Prineha Narang, and Dirk R. Englund. Low-temperature electron–phonon interaction of quantum emitters in hexagonal boron nitride. *ACS Photonics*, 7(6):1410–1417, 2020. doi: 10.1021/acsphotonics.0c00207.

Lars Hedin. New method for calculating the one-particle Green's function with application to the electron-gas problem. *Physical Review*, 139(3A):A796–A823, 1965. doi: 10.1103/PhysRev.139.A796.

- Jochen Heyd, Gustavo E. Scuseria, and Matthias Ernzerhof. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics*, 118(18):8207–8215, 2003. doi: 10.1063/1.1564060.
- 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.
- Yağmur Korkmaz, Ceyhun Bulutay, and Cem Sevik. Defect states in monolayer hexagonal bn: A comparative dft and dft-1/2 study. *Physica B: Condensed Matter*, 584:411959, feb 2020. doi: 10.1016/j.physb.2019.411959.
- 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.
- Guoliang Liu. First-principle calculations on o-doped hexagonal boron nitride (h-bn) for carbon dioxide (co₂) reduction into c1 products. *Molecules*, 29(24):5960, 2024. doi: 10.3390/molecules29245960.

- 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>.
- J. H. Los, J. M. H. Kroes, K. Albe, R. M. Gordillo, M. I. Katsnelson, and A. Fasolino. Extended tersoff potential for boron nitride: Energetics and elastic properties of pristine and defective h-bn. *Physical Review B*, 96(18):184108, 2017. doi: 10.1103/PhysRevB.96.184108.
- 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.
- Nicola Marzari and David Vanderbilt. Maximally localized generalized wannier functions for composite energy bands. *Phys. Rev. B*, 56:12847–12865, Nov 1997. doi: 10.1103/PhysRevB.56.12847. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.56.12847>.
- 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.
- Wilson A. Nieto Luna, Robin Smeyers, Cem Sevik, Lucian Covaci, and Milorad V. Milošević. Machine-learning interatomic potential for twisted hexagonal boron nitride: Accurate structural relaxation and emergent polarization. *arXiv preprint arXiv:2503.11797*, 2025.
- 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.

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.

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.

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.

- 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.
- Darshana Wickramaratne, L. Weston, and Chris G. Van de Walle. Monolayer to bulk properties of hexagonal boron nitride. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(44):25524–25529, 2018. doi: 10.1021/acs.jpcc.8b09087.
- 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.
- Li-ya Zhu, Jiong Yang, Li-li Xi, Xun Yuan, and Wen-qing Zhang. Effect of disorder on the magnetic properties of a partially filled skutterudite. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(41):416002, 2011. doi: 10.1088/0953-8984/23/41/416002.

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