



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

.....

.

(Penguji I)

NIP:

.....

.

(Penguji II)

NIP:

.....

Mengetahui,

Kepala Departemen Departemen FisikaFakultas Sains dan Analitika Data- ITS

Dr. Drs. Gatut Yudoyono, M.T..

NIP. 196406161989031004

SURABAYA JUNI, 2025

**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

Boron Nitride Heksagonal (hBN) merupakan material dua dimensi (2D) yang memiliki potensi besar dalam aplikasi elektronik, optoelektronik, dan komposit berkat kestabilan termalnya serta sifat isolator yang unik. Penelitian ini mengkaji sifat elektronik dari model lembaran tunggal hBN 2D berukuran $6 \times 6 \times 1$ yang dipanaskan secara termal. Simulasi Dinamika Molekul (MD) dilakukan menggunakan LAMMPS dengan potensial ReaxFF, dengan rentang suhu antara 500 K hingga 4000 K. Evolusi struktur selama proses pemanasan dianalisis melalui Fungsi Distribusi Radial (RDF) dan Perpindahan Kuadrat Rata-Rata (MSD). Struktur akhir hasil pemanasan kemudian dikonversi menggunakan Lingkungan Simulasi Atom (ASE) agar kompatibel dengan perhitungan Teori Fungsional Kerapatan (DFT) yang dilakukan dengan Quantum ESPRESSO (QE). Analisis struktur elektronik material dilakukan melalui perhitungan Medan Konsisten Diri (SCF) dan Medan Tidak Konsisten Diri (NSCF) untuk memperoleh struktur pita, Kerapatan Keadaan (DOS), Kerapatan Keadaan yang Diproyeksikan (PDOS), serta distribusi muatan dengan mempertimbangkan efek polarisasi spin. Hasil simulasi MD menunjukkan bahwa pemanasan termal menghasilkan perubahan signifikan pada susunan atom.

Kata kunci: Boron Nitride heksagonal; dinamika molekul; teori fungsional kerapatan; efek termal; sifat elektronik.

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

Hexagonal boron nitride (hBN) is a 2D material with great potential in electronic, optoelectronic, and composite applications due to its thermal stability and unique insulating properties. This study investigates the electronic properties of a single-layer 2D hBN model with dimensions $6 \times 6 \times 1$ that has been thermally heated. Molecular Dynamics (MD) simulations were performed using LAMMPS with the ReaxFF potential over a temperature range from 500 K to 4000 K. The evolution of the structure during the heating process was analyzed using the Radial Distribution Function (RDF) and Mean Squared Displacement (MSD). The final structure after heating was then converted using the Atomic Simulation Environment (ASE) to ensure compatibility with Density Functional Theory (DFT) calculations carried out with Quantum ESPRESSO. The electronic structure of the material was analyzed through Self-Consistent Field (SCF) and Non-Self-Consistent Field (NSCF) calculations to obtain the band structure, Density of States (DOS), Projected Density of States (PDOS), and charge distribution while considering spin-polarization effects. MD simulation results indicate that thermal heating induces significant changes in the atomic arrangement.

Keywords: hexagonal boron nitride; molecular dynamics; DFT; thermal effects; electronics properties.

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
DAFTAR ISI.....	v
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL	xi
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	2
1.3 Tujuan Penelitian	3
1.4 Batasan Masalah	3
1.5 Manfaat Penelitian	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1 Material 2D.....	5
2.1.1 Deskripsi Material 2D	5
2.1.2 Sifat Struktural dan Mekanik	6
2.1.3 Sifat Elektronik dan Optik	6
2.1.4 Sifat Termal dan Transportasi	7
2.1.5 Aplikasi dan Prospek Riset Material 2D	7
2.2 hBN.....	8
2.2.1 Struktur Kristal hBN	8
2.2.2 Sifat Fisik, Elektronik, Magnetik, dan Termal hBN	8
2.2.3 Potensi Aplikasi hBN	9
2.3 Studi Terdahulu Terkait hBN	10
2.3.1 Tinjauan Eksperimental	10
2.3.2 Tinjauan Teoritis dan Komputasional	10
2.3.3 Studi tentang Cacat dan Impuritas pada hBN.....	11
2.3.4 Integrasi Studi Eksperimental dan Komputasional	11
2.4 Dinamika Molekuler	12
2.4.1 Persamaan Gerak dan Prinsip Dasar	12

2.4.2	Medan Gaya dan Potensial Interaksi	12
2.4.3	Ensemble dalam Simulasi MD	13
2.4.4	Algoritma Verlet dan Metode Integrasi Waktu	14
2.4.5	Pengaturan Temperatur: Thermostat dan Barostat	14
2.4.6	Implementasi Simulasi dengan LAMMPS.....	15
2.4.7	Pendekatan Lanjutan dan Implementasi Praktis MD	15
2.5	Density Functional Theory (DFT)	16
2.5.1	Persamaan Schrödinger	16
2.5.2	Model Thomas-Fermi	17
2.5.3	Metode Hartree-Fock	18
2.5.4	Teorema Hohenberg-Kohn dan Persamaan Kohn-Sham	18
2.5.5	Fungsional Pertukaran-Korelasi (XC)	19
2.5.6	Potensial Semu (Pseudopotentials).....	20
2.5.7	Metode PAW (Projector Augmented-Wave)	20
2.5.8	Quantum Espresso	21
2.6	Studi Lanjutan dan Pengembangan Metodologi.....	21
BAB III METODOLOGI	23	
3.1	Diagram Alir Penelitian.....	23
3.2	Jenis dan Desain Penelitian.....	23
3.3	Rencana Penelitian	23
3.4	Perangkat Penelitian	23
3.5	Perangkat Penelitian	25
3.5.1	Perangkat Keras	25
3.5.2	Perangkat Lunak	26
3.6	Prosedur Penelitian	26
3.6.1	Detail Komputasi.....	27
3.6.2	Langkah Kerja.....	28
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	32	
4.1	Tinjauan Kritis Metodologi Komputasi yang Digunakan	32
4.1.1	Generasi Struktur melalui Dinamika Molekuler (MD) dengan LAMMPS	32
4.1.2	Kalkulasi Sifat Elektronik melalui Teori Fungsional Kerapatan (DFT) dengan Quantum ESPRESSO	33
4.2	Analisis Sifat Elektronik dan Magnetik Monolayer hBN Murni	35
4.2.1	Karakteristik Elektronik Dasar hBN Murni (Sistem Referensi)	35
4.2.2	Pengaruh Perlakuan Termal pada hBN Murni (800K, 1100K, dan 1225K)	37
4.3	Dampak Defek Antisite pada Sifat Elektronik dan Magnetik hBN.....	41
4.3.1	Monolayer hBN dengan Defek Antisite N _B ("NN defect")	41
4.3.2	Monolayer hBN dengan Defek Antisite B _N ("BB defect")	44

4.4	Diskusi Komprehensif dan Implikasi Hasil.....	49
4.4.1	Analisis Perbandingan Cela Pita Energi Antar Sistem	49
4.4.2	Asal Usul dan Sifat Magnetisme pada hBN dengan Defek B_N	50
4.4.3	Korelasi Modifikasi Struktural (dari MD) dengan Fenomena Elektronik dan Magnetik	51
4.4.4	Implikasi Temuan untuk Aplikasi Potensial	52
BAB V	PENUTUP	54
5.1	Kesimpulan.....	54
5.2	Saran.....	55
	DAFTAR PUSTAKA	57

DAFTAR GAMBAR

Gambar 3.1	Diagram Alir Penelitian	24
Gambar 3.2	Gantt Chart Rencana Penelitian Sifat Elektronik hBN Sheet 2D.....	24
Gambar 3.3	Model hBN 4x4x1 dengan a) struktur hBN murni b) struktur hBN dengan cacat N-N c) struktur hBN dengan cacat B-B	27
Gambar 3.4	Alur Komputasi MD	29
Gambar 3.5	Alur Komputasi DFT	30
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.....	36
Gambar 4.2	Visualisasi kerapatan muatan elektronik 3D untuk monolayer hBN murni (<i>pristine</i>). Warna menunjukkan isosurface dari kerapatan muatan.	37
Gambar 4.3	Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN murni pada 800K. [1]	39
Gambar 4.4	Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN murni pada 1100K. [1]	39
Gambar 4.5	Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN murni pada 1225K. [1]	40
Gambar 4.6	Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan defek N_B pada 800K.....	42
Gambar 4.7	Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan defek N_B pada 1100K.	42
Gambar 4.8	Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan defek N_B pada 1225K.	43
Gambar 4.9	Visualisasi kerapatan muatan elektronik 3D untuk monolayer hBN dengan defek N_B pada 1225K.....	43
Gambar 4.10	Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan defek B_N pada 800K.....	45
Gambar 4.11	Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan defek B_N pada 1100K, menunjukkan pemisahan spin.	46

- Gambar 4.12 Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan defek B_N pada 1225K, menunjukkan pemisahan spin yang lebih signifikan..... 46
- Gambar 4.13 Visualisasi kerapatan spin 3D untuk monolayer hBN dengan defek B_N pada 1225K, menunjukkan lokalisasi momen magnetik..... 47

DAFTAR TABEL

Tabel 4.1	Perbandingan Sifat Elektronik Monolayer hBN Murni Hasil Perhitungan dengan Nilai Literatur.	38
Tabel 4.2	Sifat Elektronik Monolayer hBN Murni sebagai Fungsi Temperatur.	38
Tabel 4.3	Sifat Elektronik Monolayer hBN dengan Defek Antisite N_B sebagai Fungsi Temperatur.	41
Tabel 4.4	Sifat Elektronik dan Magnetik Monolayer hBN dengan Defek Antisite B_N sebagai Fungsi Temperatur.	45
Tabel 4.5	Tinjauan Konsolidasi Celah Pita Energi dan Magnetisasi Total untuk Semua Sistem yang Dikaji.	53

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Penelitian mengenai material dua dimensi (2D) telah mendapatkan perhatian luas sejak penemuan graphene, yang membuka jalan bagi eksplorasi berbagai material 2D lainnya, seperti *hexagonal boron nitride* (hBN) dan molibdenum disulfida (MoS_2). Sejumlah studi terdahulu menunjukkan bahwa reduksi dimensi ke skala atom tunggal menghasilkan sifat-sifat unik yang berbeda dari material bentuk tiga dimensinya. Misalnya, penelitian oleh [?] dan [?] telah mendemonstrasikan keunikan sifat elektronik dan mekanika graphene yang kemudian menginspirasi penelitian lebih lanjut terhadap hBN. Secara khusus, hBN telah menarik perhatian karena strukturnya yang mirip dengan graphene namun menunjukkan perbedaan mendasar pada sifat elektroniknya. Penelitian terdahulu mengungkapkan bahwa hBN secara alami merupakan isolator dengan pita energi yang besar, sehingga sangat potensial digunakan sebagai bahan dielektrik dan substrat dalam nanoelektronika. Selain itu, studi-studi telah mengeksplorasi dampak perlakuan termal terhadap struktur atomik dan sifat elektronik hBN. Dilaporkan bahwa pemrosesan termal dapat memicu pembentukan defek, rekonstruksi atomik, dan redistribusi kerapatan muatan, yang berujung pada modifikasi nilai band gap dan keadaan elektronik material [??]. Penelitian tambahan mengenai hBN mencakup studi tentang pertumbuhan, sifat optik, dan integrasi dalam heterostructures, seperti yang dilaporkan oleh [?], [?], dan [?]. Studi oleh [?] dan [?] juga memberikan wawasan mengenai aplikasi hBN dalam perangkat nanoelektronika, sementara [?] mengeksplorasi penanda optik dan Raman dari monolayer hBN. Dalam konteks temuan-temuan tersebut, pemahaman mendalam mengenai mekanisme perubahan sifat material akibat perlakuan termal menjadi sangat penting. Penelitian Tugas Akhir ini difokuskan pada studi hBN sheet 2D single layer dengan dimensi $4 \times 4 \times 1$, di mana proses pemanasan dilakukan dengan simulasi dinamika molekul (MD) menggunakan perangkat lunak LAMMPS. Penerapan potensial ReaxFF yang telah disesuaikan khusus untuk sistem hBN memungkinkan pemodelan interaksi antar-atom secara mendetail dalam rentang suhu 500 K hingga 4000 K. Data yang diperoleh dari simulasi MD, seperti *Radial Distribution Function* (RDF) dan *Mean Squared Displacement* (MSD), memberikan gambaran mengenai perubahan jarak antar atom dan dinamika pergerakan atom selama

pemanasan, sehingga dapat mengidentifikasi pembentukan defek struktural atau perubahan signifikan dalam struktur kristal. Setelah proses pemanasan dengan MD, struktur akhir dikonversi menggunakan *Atomic Simulation Environment* (ASE) untuk menjaga integritas informasi geometri agar kompatibel dengan perhitungan Teori Fungsional Kerapatan (DFT) menggunakan Quantum ESPRESSO. Perhitungan DFT dilakukan secara bertahap, yaitu perhitungan Self-Consistent Field (SCF) untuk memperoleh kerapatan muatan yang stabil dan Non-Self-Consistent Field (NSCF) untuk analisis lebih lanjut terhadap energi eigen. Dengan demikian, diperoleh informasi komprehensif mengenai struktur pita (band structure), *Density of States* (DOS), *Projected Density of States* (PDOS), serta distribusi muatan yang mempertimbangkan efek spin-polarization. Pentingnya penelitian ini tidak hanya terletak pada pengembangan pemahaman dasar mengenai sifat elektronik hBN, tetapi juga pada potensinya dalam aplikasi nanoelektronika, sensor, dan perangkat optoelektronik. Dengan mengoptimalkan sifat elektronik melalui perlakuan termal, hBN yang secara alami merupakan isolator dapat dimodifikasi sehingga membuka kemungkinan pengembangan material dengan karakteristik semikonduktif atau bahkan konduktif pada kondisi tertentu. Selain itu, integrasi metode komputasional seperti simulasi MD dan perhitungan DFT menawarkan pendekatan multiskala yang mampu mengungkap mekanisme mikroskopis perubahan struktur dan properti elektronik material. Perkembangan teknologi komputasi dan perangkat lunak simulasi telah memungkinkan penelitian dengan presisi tinggi. Penggunaan cluster komputasi dengan node multi-core dan interkoneksi berkecepatan tinggi mendukung pelaksanaan simulasi MD yang efisien, sedangkan Quantum ESPRESSO menyediakan platform andal untuk perhitungan DFT. Sinergi antara simulasi dinamis dan analisis elektronik ini menjadi pendekatan yang semakin populer dalam studi material 2D, karena mampu menjelaskan mekanisme fundamental di balik perubahan sifat material akibat perlakuan termal.

1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah dalam penelitian ini dapat dirumuskan sebagai berikut. Pertama, penelitian ini akan mengkaji pengaruh pemanasan pada rentang suhu 500K hingga 4000K terhadap struktur atomik hBN sheet 2D single layer berukuran $4 \times 4 \times 1$. Kedua, studi ini akan menganalisis perubahan struktur yang terjadi akibat pemanasan serta menentukan apakah proses tersebut menghasilkan defek atau rekonstruksi atomik yang signifikan. Ketiga, dampak perubahan struktural terhadap sifat elektronik hBN, terutama pada aspek band gap, distribusi kerapatan muatan, dan pembentukan keadaan elektronik baru, akan diteliti secara menyeluruh. Terakhir, penelitian ini akan mengevaluasi kemampuan pendekatan perhitungan DFT dengan metode SCF dan NSCF dalam memberikan gambaran akurat mengenai modifikasi sifat elektronik yang diakibatkan oleh proses pemanasan.

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mengevaluasi pengaruh pemanasan terhadap sifat elektronik hBN sheet 2D single layer dengan dimensi $6 \times 6 \times 1$ melalui kombinasi simulasi dinamika molekul menggunakan LAMMPS dan perhitungan Density Functional Theory (DFT) dengan Quantum ESPRESSO (QE). Penelitian ini berupaya mengungkap perubahan struktural yang terjadi selama pemanasan pada rentang suhu 500K hingga 4000K serta dampaknya terhadap parameter elektronik, seperti band gap, distribusi kerapatan muatan, dan pembentukan keadaan elektronik baru. Melalui pendekatan komputasional yang terintegrasi, penelitian ini diharapkan dapat memberikan wawasan mendalam mengenai mekanisme rekayasa termal pada material 2D dan membuka potensi aplikasi hBN dalam bidang nanoelektronika dan sensor. Pendekatan ini juga diharapkan mampu menyediakan dasar komputasional yang kuat bagi penelitian eksperimental dan pengembangan material 2D di masa mendatang.

1.4 Batasan Masalah

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah

- Penelitian ini hanya akan dilakukan pada hBN sheet 2D single layer dengan dimensi $4 \times 4 \times 1$, sehingga hasil yang diperoleh bersifat spesifik untuk skala dan orientasi tersebut.
- Simulasi pemanasan dilakukan menggunakan LAMMPS dengan potensial ReaxFF yang telah terbukti efektif untuk sistem hBN.
- Perhitungan sifat elektronik dilakukan menggunakan Quantum ESPRESSO (QE) dengan pendekatan DFT menggunakan fungsional PBEsol PAW.
- Rentang suhu yang digunakan dalam simulasi adalah 500K hingga 4000K, sehingga hasil penelitian terbatas pada kondisi termal tersebut.
- Analisis perhitungan DFT difokuskan pada perhitungan SCF dan NSCF untuk memperoleh struktur pita, DOS, PDOS, dan distribusi muatan, sedangkan aspek lain seperti dinamika elektron waktu nyata tidak dibahas.

1.5 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan memberikan manfaat yang signifikan baik dari sisi ilmiah maupun aplikatif. Secara ilmiah, hasil penelitian akan memperkaya pemahaman tentang bagaimana pemanasan mempengaruhi struktur dan sifat elektronik material 2D, khususnya hBN. Pengetahuan ini dapat menjadi dasar bagi pengembangan teori tentang interaksi termal-elektronik pada material dua dimensi. Secara aplikatif, dengan memahami pengaruh pemanasan terhadap band gap dan distribusi muatan, penelitian ini membuka peluang untuk rekayasa material secara termal, sehingga hBN dapat dimodifikasi untuk digunakan dalam

aplikasi semikonduktor, sensor, dan perangkat optoelektronik. Selain itu, pendekatan komputasional yang mengintegrasikan simulasi MD dan perhitungan DFT dapat dijadikan referensi dan acuan bagi penelitian lanjutan dalam bidang material 2D, yang berpotensi menghasilkan inovasi teknologi baru di bidang nanoelektronika.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Material 2D

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

2.1.1 Deskripsi Material 2D

Material 2D memiliki karakteristik yang membedakannya dari material tiga dimensi (3D). Secara fisik, material 2D menunjukkan kestabilan yang tinggi meskipun hanya tersusun dari satu atau beberapa lapisan atom, di mana fenomena **pengekangan kuantum (quantum confinement, PK)** menjadi sangat dominan. Struktur ini memungkinkan pengamatan efek kuantum dalam skala makroskopik, sehingga mengubah properti elektronik seperti mobilitas pembawa muatan dan pita energi. Sebagai contoh, grafena memiliki struktur **sarang lebah (honeycomb, SL)** yang simetris yang menghasilkan pita konik (Dirac cones) pada titik K di Brillouin zone, sehingga elektron berperilaku seperti partikel dengan massa nol [?]. 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 [?]. 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 [?].

2.1.2 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 [?]. 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 [?].

2.1.3 Sifat Elektronik dan Optik

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

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

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

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

dengan v_F adalah kecepatan Fermi, yang menghasilkan sifat konduktivitas tinggi serta mobilitas pembawa muatan yang ekstrem [??]. 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:

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

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 [?].

2.1.4 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 [?]. 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* [?].

2.1.5 Aplikasi dan Prospek Riset Material 2D

Material 2D telah diaplikasikan dalam berbagai bidang, mulai dari elektronik, sensor, hingga fotonik. Struktur atom tunggal memungkinkan miniaturisasi perangkat dengan performa tinggi. Sebagai contoh, grafena digunakan dalam transistor, sensor gas, dan material konduktif fleksibel, sedangkan hBN sering digunakan sebagai substrat atau isolator karena kestabilannya dan minimnya cacat yang signifikan [?]. 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 [?]. 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 [?].

2.2 hBN

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

2.2.1 Struktur Kristal hBN

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 Brillouin zone yang juga berbentuk *hexagonal*. 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* [?]. 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 [?].

2.2.2 Sifat Fisik, Elektronik, Magnetik, dan Termal hBN

hBN memiliki sifat-sifat yang sangat berbeda dibandingkan dengan grafena. Sifat elektroniknya yang berupa pita energi lebar membuat hBN berperan sebagai isolator ideal dalam heterostruktur. Secara umum, gap energi hBN berkisar antara 5 hingga 6 eV, sehingga secara elektronik tidak menghantarkan muatan dalam kondisi normal [?]. 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 [?]. 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 [?]. 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 [?].

2.2.3 Potensi Aplikasi hBN

hBN telah menunjukkan potensi aplikasi yang luas, terutama dalam pengembangan heterostruktur 2D. Kegunaan hBN sebagai substrat atau lapisan isolasi pada perangkat grafena telah menekan fluktuasi permukaan dan meningkatkan mobilitas elektron. Selain itu, hBN juga dipertimbangkan untuk aplikasi dalam sensor, optoelektronik, dan penyimpanan energi [?]. 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 [?]. 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 [?]. 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 [?].

2.3 Studi Terdahulu Terkait hBN

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

2.3.1 Tinjauan Eksperimental

Penelitian eksperimental mengenai hBN telah melibatkan teknik sintesis seperti eksfoliasi mekanik, CVD, dan epitaksi uap kimia. Eksperimen karakterisasi menggunakan Raman spectroscopy, TEM, dan STM memberikan informasi mendetail mengenai struktur kristal, cacat titik, dan distribusi muatan elektron dalam hBN. Sebagai contoh, studi oleh [?] 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 [?]. 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 [?].

2.3.2 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 [?] 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 [?]. 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 [?].

2.3.3 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 [?]. 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* [?].

2.3.4 Integrasi Studi Eksperimental dan Komputasional

Pendekatan integratif antara eksperimen dan simulasi memberikan gambaran menyeluruh mengenai hBN. Data eksperimental mengenai morfologi dan sifat fisik hBN telah dikonfirmasi melalui simulasi MD yang memanfaatkan potensial ReaxFF serta perhitungan DFT mendetail. Studi komparatif ini tidak hanya meningkatkan pemahaman mekanisme pertumbuhan hBN, tetapi juga memandu pengembangan aplikasi praktis, misalnya dalam desain heterostruktur untuk perangkat nanoelektronik [?]. 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 [?]. 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 [?].

2.4 Dinamika Molekuler

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

2.4.1 Persamaan Gerak dan Prinsip Dasar

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

$$m_i \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} = F_i(t), \quad (2.13)$$

di mana m_i adalah massa, $r_i(t)$ adalah posisi vektor, dan $F_i(t)$ adalah gaya total yang bekerja pada partikel tersebut. Gaya ini dihasilkan dari gradien negatif fungsi energi potensial total:

$$F_i = -\nabla_i U(r_1, r_2, \dots, r_N). \quad (2.14)$$

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 [?].

2.4.2 Medan Gaya dan Potensial Interaksi

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

- **Potensial Non-Bonded:** Seperti potensial Lennard-Jones, Morse, dan Coulomb, yang digunakan untuk menggambarkan gaya tarik-menarik dan tolakan antar partikel yang tidak terikat secara kimia.
- **Potensial Bonded:** Termasuk energi ikatan, sudut, dan torsion 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 [?]. 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 [?].

2.4.3 Ensemble dalam Simulasi MD

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

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

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

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

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 [?].

2.4.4 Algoritma Verlet dan Metode Integrasi Waktu

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

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

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 [?].

2.4.5 Pengaturan Temperatur: Thermostat dan Barostat

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

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

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i - m_i \xi \frac{d\mathbf{r}_i}{dt}, \quad (2.20)$$

dengan dinamika ξ yang diatur melalui persamaan diferensial terkait energi kinetik [?].

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

2.4.6 Implementasi Simulasi dengan LAMMPS

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

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

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

2.4.7 Pendekatan Lanjutan dan Implementasi Praktis MD

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

- **Algoritma Multi-Timestep:** Untuk sistem dengan skala waktu yang berbeda, misalnya interaksi cepat berubah dan lambat berubah, algoritma multi-timestep memungkinkan penggunaan langkah waktu yang berbeda. Metode ini memanfaatkan pemisahan gaya menjadi komponen cepat dan lambat, sehingga gaya cepat dihitung pada interval pendek, sedangkan gaya lambat dihitung lebih jarang [?].
- **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 [?].
- **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 [?].
- **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 [?].

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 [?].

2.5 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 [??]. Pendekatan DFT telah merevolusi studi material karena mengurangi kompleksitas masalah banyak partikel melalui penggunaan prinsip-prinsip teorema Hohenberg-Kohn dan persamaan Kohn-Sham. Meski demikian, keberhasilan DFT sangat bergantung pada pemilihan fungsional pertukaran-korelasi (exchange-correlation functional) yang tepat. Oleh karena itu, pemahaman mendalam terhadap dasar-dasar teoritis dan persamaan-persamaan yang digunakan sangat penting bagi para peneliti.

2.5.1 Persamaan Schrödinger

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

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

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

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{I,I} V_{ext}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I), \quad (2.22)$$

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 [?]. Dalam konteks DFT, alih-alih menentukan fungsi gelombang multidimensi, kita mencari densitas elektron $\rho(\mathbf{r})$ yang secara unik menentukan energi total sistem. Pendekatan ini tidak hanya mengurangi kompleksitas perhitungan tetapi juga memungkinkan penggambaran fenomena korelasi dan pertukaran secara lebih intuitif melalui fungsional yang sesuai.

2.5.2 Model Thomas-Fermi

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

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

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 [?]. Pendekatan Thomas-Fermi menyederhanakan perhitungan dengan mengabaikan struktur gelombang elektron secara rinci dan hanya mempertimbangkan kontribusi lokal dari densitas elektron. Meskipun model ini memberikan estimasi awal yang berguna, keterbatasannya menjadi nyata pada sistem dengan gradien densitas yang tajam atau ketika efek korelasi elektron memegang peranan penting. Oleh karena itu, pengembangan lebih lanjut diperlukan untuk memasukkan koreksi terhadap pendekatan lokal ini, seperti pada pengembangan model-model yang lebih canggih dalam DFT modern. Secara konseptual, model Thomas-Fermi membuka jalan bagi pemikiran bahwa sifat sistem banyak partikel dapat diuraikan dari densitas lokal, suatu gagasan yang kemudian menjadi dasar teoretis bagi teorema Hohenberg-Kohn.

2.5.3 Metode Hartree-Fock

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

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

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 [?]. Secara matematis, persamaan HF menghasilkan seperangkat persamaan integro-diferensial (Fock equations) yang harus diselesaikan secara iteratif. Meskipun metode ini telah memberikan kontribusi besar dalam kimia kuantum, keterbatasan dalam mengakomodasi efek korelasi mendorong adopsi DFT sebagai alternatif yang lebih efisien untuk sistem besar.

2.5.4 Teorema Hohenberg-Kohn dan Persamaan Kohn-Sham

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

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

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

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

Berdasarkan kedua teorema tersebut, Kohn dan Sham mengembangkan persamaan Kohn-Sham yang mengubah masalah sistem interaksi banyak partikel menjadi masalah partikel non-

interaksi yang bergerak dalam medan potensial efektif:

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

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 $E_{xc}[\rho]$ [??]. Pendekatan ini sangat revolusioner karena memungkinkan penerapan metode variational yang efisien dan penurunan biaya komputasi tanpa mengorbankan keakuratan hasil. Berbagai metode numerik, seperti skema iteratif untuk mencapai self-consistency, digunakan untuk menyelesaikan persamaan Kohn-Sham sehingga solusi densitas elektron yang optimal dapat diperoleh.

2.5.5 Fungsional Pertukaran-Korelasi (XC)

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:

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

di mana ε_{xc} adalah energi pertukaran-korelasi per partikel yang biasanya diaproksimasi dengan metode Pendekatan Kerapatan Lokal (LDA) atau Pendekatan Gradien Umum (GGA) [?]. 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 [?]. Penentuan fungsional $E_{xc}[\rho]$ yang tepat merupakan tantangan utama dalam DFT, karena ketidaklengkapan dalam pemodelan pertukaran dan korelasi dapat mengakibatkan kesalahan sistematik dalam perhitungan sifat elektronik dan energi ikatan. Oleh karena itu, penelitian berkelanjutan diarahkan pada pengembangan fungsional-fungsional baru yang dapat mengatasi

keterbatasan LDA dan GGA, serta mengakomodasi efek korelasi yang lebih kompleks.

2.5.6 Potensial Semu (Pseudopotentials)

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 [?]. Selain mengurangi jumlah fungsi gelombang yang harus dihitung, pendekatan ini juga membantu menghindari ketidakstabilan numerik yang mungkin muncul akibat fluktuasi besar dalam fungsi gelombang di dekat inti. Dengan demikian, pseudopotentials telah menjadi komponen penting dalam aplikasi DFT untuk material kompleks.

2.5.7 Metode PAW (Projector Augmented-Wave)

Metode 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 [?]. Secara konseptual, PAW dapat dilihat sebagai transformasi linear dari basis pseudopotential ke basis all-electron, yang menjaga

keuntungan komputasi dari pendekatan pseudopotential sambil memulihkan informasi penting yang hilang pada daerah inti.

2.5.8 Quantum Espresso

Quantum Espresso merupakan salah satu paket perangkat lunak open-source yang populer untuk perhitungan DFT. Perangkat lunak ini mengimplementasikan berbagai metode numerik, termasuk penggunaan basis *planewave*, pseudopotentials, dan metode PAW, untuk menghitung struktur elektronik, energi total, serta sifat dinamik atomik dalam material [?]. Paket Quantum Espresso dilengkapi dengan berbagai modul yang memungkinkan pengguna untuk melakukan perhitungan optimasi struktur, simulasi dinamika molekuler, serta analisis pita energi. Selain itu, fleksibilitas dalam memilih fungsional pertukaran-korelasi, skema sampling ruang reciprocal, dan parameter kisi menjadikan perangkat lunak ini sangat berguna untuk penelitian material, terutama dalam studi material 2D dan sistem kompleks. Dokumentasi dan komunitas pengguna yang luas juga mendukung pengembangan dan penerapan metode DFT yang lebih canggih. Dalam praktiknya, input file Quantum Espresso memuat parameter-parameter penting seperti jenis fungsional XC, kriteria konvergensi, dan detail pseudopotentials yang digunakan, sehingga memungkinkan reproduksibilitas dan verifikasi hasil perhitungan di berbagai sistem studi.

2.6 Studi Lanjutan dan Pengembangan Metodologi

Sebagai kelanjutan dari tinjauan pustaka di atas, sejumlah penelitian terbaru telah mengeksplorasi aspek tambahan pada material 2D serta mengembangkan metodologi komputasi yang semakin canggih. Studi-studi ini tidak hanya memperkaya pemahaman kita terhadap sifat fundamental material 2D, tetapi juga memberikan kontribusi signifikan dalam peningkatan teknik simulasi dan perhitungan kuantum. Penelitian mengenai sifat termal material 2D, misalnya, telah diteliti secara mendalam oleh [?], 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 [?] dan [?] 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 [?], telah meningkatkan keakuratan perhitungan DFT untuk sistem dengan variasi densitas yang kompleks. Dalam aspek kelistrikan, penelitian oleh Wang [?] memberikan wawasan mengenai peningkatan performa elektronik melalui rekayasa heterostruktur, sedangkan studi oleh [?] dan [?] menyelidiki mekanisme pembentukan cacat

dan pengaruhnya terhadap konduktivitas. Pembaruan ulasan tentang material 2D juga disajikan oleh [?], yang memberikan gambaran menyeluruh mengenai tren riset di bidang ini. Dari sisi manajemen termal, [?] 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 [?]. Studi mengenai cacat asli (native defects) dalam material 2D juga mendapatkan perhatian melalui penelitian [?]. Dalam ranah simulasi komputer, karya klasik yang membahas algoritma dan metodologi MD tetap menjadi referensi penting. Misalnya, karya [?], [?], dan [?] terus dijadikan acuan dalam pengembangan metode simulasi dinamika molekuler. Di sisi lain, peningkatan dalam perhitungan DFT melalui penggunaan fungsional hibrida telah didorong oleh penelitian [?], 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 [?]. 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

3.1 Diagram Alir Penelitian

Dalam konteks penelitian ini, penting untuk menyadari bahwa pencapaian hasil yang berkualitas dan signifikan melibatkan proses yang terstruktur dan sistematis. Progres yang efektif dalam eksplorasi masalah penelitian didasarkan pada langkah-langkah yang diatur secara terencana dan berkesinambungan. Oleh karena itu, penelitian ini menjelaskan dan mengikuti serangkaian tahapan yang saling terkait, yang dirinci secara kronologis dan terurai dalam diagram alir yang dapat dilihat pada Gambar 3.1.

3.2 Jenis dan Desain Penelitian

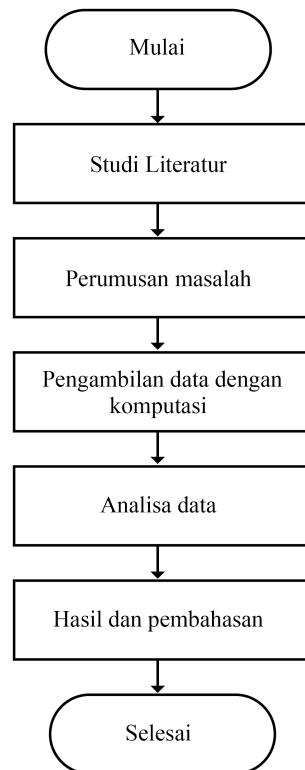
Pada penelitian ini, jenis penelitian yang digunakan adalah penelitian komputasi, yaitu penelitian yang dilakukan di dalam komputer dengan metode pemodelan mekanika dinamika molekular (MD) dan *ab-initio calculation* untuk menyelidiki sifat elektronik pada struktur material Boron Nitride Heksagonal (hBN) akibat pengaruh suhu menggunakan perangkat lunak LAMMPS dan Quantum ESPRESSO.

3.3 Rencana Penelitian

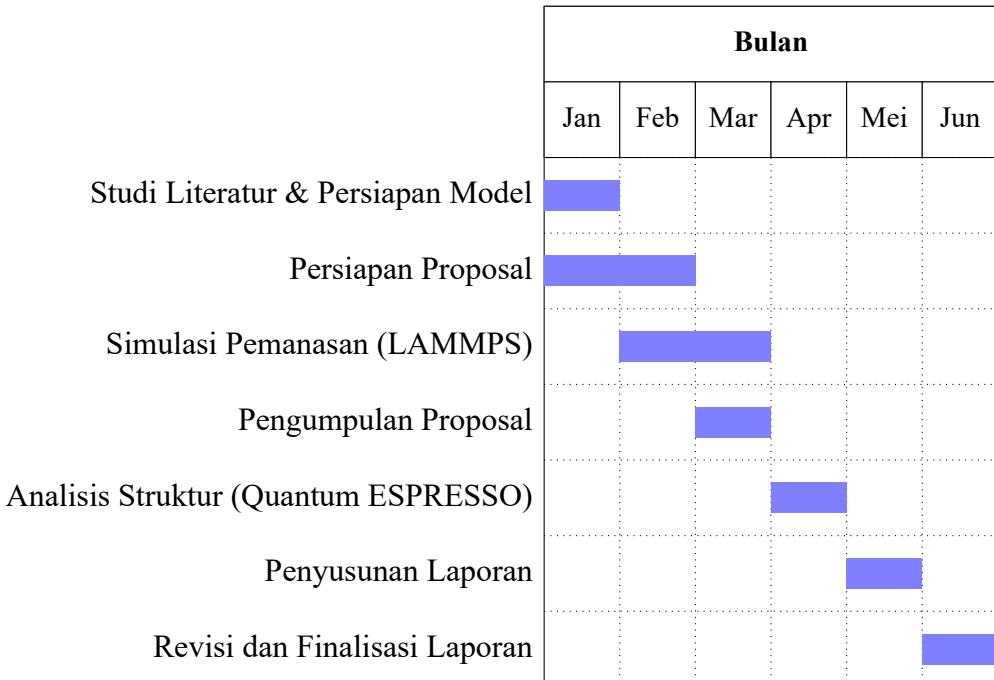
Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari sifat elektronik dan magnetik dari hBN sheet 2D single layer dengan dimensi 4x4x1. Struktur hBN disiapkan dan divalidasi melalui studi literatur serta simulasi awal. Selanjutnya, struktur dipanaskan menggunakan LAMMPS guna mencapai kondisi termal optimal, dan hasil pemanasan dianalisis dengan Quantum ESPRESSO untuk mendapatkan informasi mengenai perubahan sifat elektroniknya. Berikut adalah rencana kegiatan penelitian yang berlangsung selama 6 bulan:

3.4 Perangkat Penelitian

Dalam prosedur penelitian ini, kami secara komprehensif membahas perangkat dan metodologi yang digunakan untuk menganalisis sifat elektronik lembaran *hexagonal boron nitride* (hBN) 2D yang telah dipanaskan. Penelitian ini dilakukan melalui dua tahap utama, yaitu simulasi dinamika molekul (MD) menggunakan LAMMPS untuk memodelkan evolusi



Gambar 3.1. Diagram Alir Penelitian



Gambar 3.2. Gantt Chart Rencana Penelitian Sifat Elektronik hBN Sheet 2D.

struktur hBN pada rentang suhu 500K hingga 4000K, serta perhitungan teori fungsional kerapatan (DFT) menggunakan Quantum ESPRESSO untuk mengevaluasi perubahan sifat elektronik setelah pemanasan. Pada tahap awal, kami memberikan gambaran tentang perangkat keras dan perangkat lunak yang digunakan, termasuk spesifikasi sistem komputasi berperforma tinggi yang mendukung simulasi dan analisis data. Proses pembuatan dan optimasi struktur hBN dilakukan dengan *Atomic Simulation Environment* (ASE), diikuti dengan simulasi pemanasan menggunakan potensial ReaxFF dalam LAMMPS. Selama simulasi MD, parameter seperti *Radial Distribution Function* (RDF) dan *Mean Squared Displacement* (MSD) dikumpulkan untuk memantau perubahan struktur dan dinamika atom. Setelah simulasi MD, struktur akhir dikonversi ke format yang kompatibel dengan Quantum ESPRESSO untuk perhitungan DFT lebih lanjut. Proses ini melibatkan perhitungan *Self-Consistent Field* (SCF) untuk mendapatkan kerapatan muatan yang stabil, diikuti dengan *Non-Self-Consistent Field* (NSCF) untuk menghitung struktur pita elektronik, *Density of States* (DOS), *Projected Density of States* (PDOS), serta distribusi muatan (*charge density*). Seluruh perhitungan dilakukan dengan pendekatan spin-polarized menggunakan fungsi pertukaran-korelasi PBEsol PAW. Untuk memahami perubahan sifat elektronik akibat pemanasan, hasil perhitungan DFT divisualisasikan dan dianalisis menggunakan OVITO, VMD, XCrySDen, dan VESTA, sementara pemrosesan data numerik dilakukan dengan NumPy, Matplotlib, dan Seaborn. Dengan dokumentasi prosedur yang jelas dan parameter yang terperinci, penelitian ini diharapkan dapat memberikan wawasan mendalam tentang pengaruh suhu terhadap sifat elektronik hBN serta memungkinkan replikasi dan validasi oleh penelitian lain.

3.5 Perangkat Penelitian

Dalam penelitian ini, perangkat penelitian terdiri dari perangkat keras dan perangkat lunak yang digunakan untuk mendukung simulasi dan analisis sifat elektronik dari struktur lembaran *hexagonal boron nitride* (hBN) 2D setelah pemanasan. Kombinasi perangkat keras berperforma tinggi dan perangkat lunak komputasi canggih memungkinkan penelitian ini dilakukan secara efisien dan akurat.

3.5.1 Perangkat Keras

Penelitian ini dilakukan pada sistem komputasi dengan spesifikasi sebagai berikut:

1. 3 node komputasi.
2. Setiap node memiliki 1x AMD EPYC 7702P, dengan 64 core / 128 thread, kecepatan 2.0 GHz.
3. RAM sebesar 240 GB.

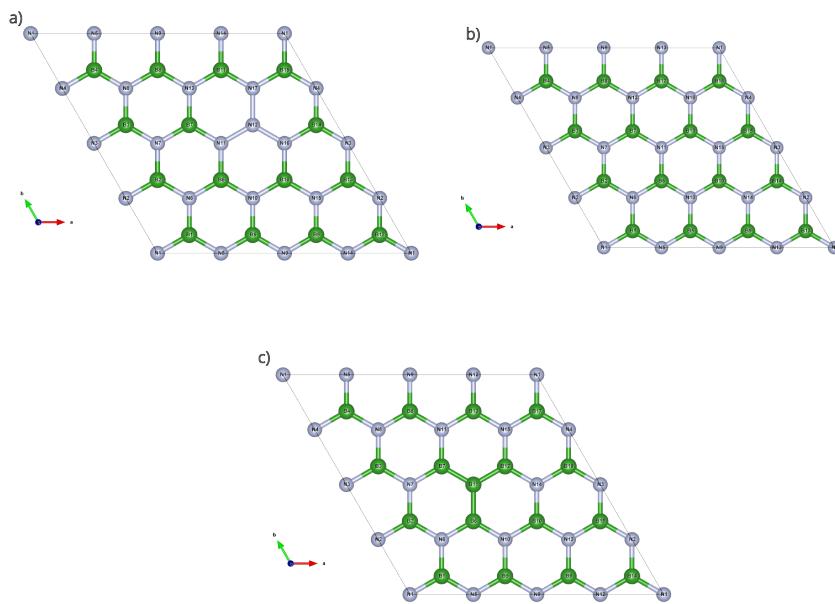
4. Interkoneksi menggunakan Mellanox RoCE 100Gbps.

3.5.2 Perangkat Lunak

Penelitian ini menggunakan berbagai perangkat lunak untuk mendukung simulasi dan analisis data. Quantum ESPRESSO digunakan sebagai perangkat lunak utama dalam perhitungan DFT, memungkinkan evaluasi struktur elektronik material dengan pendekatan *plane-wave pseudopotential*. LAMMPS digunakan untuk simulasi dinamika molekul (MD), di mana interaksi antar-atom dimodelkan menggunakan potensial ReaxFF untuk memahami efek pemanasan pada struktur hBN. Untuk visualisasi hasil simulasi dan analisis struktur, berbagai perangkat lunak digunakan, termasuk VMD, OVITO, XCrySDen, dan VESTA. VMD digunakan untuk menampilkan dinamika atom secara real-time dalam simulasi MD, sementara OVITO menyediakan alat analisis struktur kristal yang lebih fleksibel. XCrySDen membantu dalam visualisasi struktur elektronik dari hasil perhitungan Quantum ESPRESSO, dan VESTA digunakan untuk menampilkan distribusi kerapatan muatan serta struktur pita elektronik. Pembuatan dan manipulasi struktur kristal dilakukan menggunakan *Atomic Simulation Environment* (ASE), yang memungkinkan konversi format dan pembuatan model supercell. Untuk analisis dan pemrosesan data numerik, NumPy digunakan sebagai pustaka utama untuk komputasi numerik, sedangkan Matplotlib dan Seaborn digunakan untuk memvisualisasikan hasil analisis seperti *Radial Distribution Function* (RDF), *Mean Squared Displacement* (MSD), serta data dari perhitungan DFT seperti *Density of States* (DOS) dan *Projected Density of States* (PDOS). Seluruh proses analisis dan pengolahan data dilakukan dalam lingkungan Jupyter Notebook untuk kemudahan dokumentasi dan reproduksibilitas penelitian.

3.6 Prosedur Penelitian

Dalam prosedur penelitian ini, kami secara komprehensif membahas perangkat dan metodologi yang digunakan untuk menganalisis sifat elektronik lembaran *hexagonal boron nitride* (hBN) 2D yang telah dipanaskan. Penelitian ini dilakukan melalui dua tahap utama, yaitu simulasi dinamika molekul (MD) menggunakan LAMMPS untuk memodelkan evolusi struktur hBN pada rentang suhu 500K hingga 4000K, serta perhitungan teori fungsional kerapatan (DFT) menggunakan Quantum ESPRESSO untuk mengevaluasi perubahan sifat elektronik setelah pemanasan. Pada tahap awal, kami memberikan gambaran tentang perangkat keras dan perangkat lunak yang digunakan, termasuk spesifikasi sistem komputasi berperforma tinggi yang mendukung simulasi dan analisis data. Proses pembuatan dan optimasi struktur hBN dilakukan dengan *Atomic Simulation Environment* (ASE), diikuti dengan simulasi pemanasan menggunakan potensial ReaxFF dalam LAMMPS. Selama simulasi MD, parameter seperti *Radial Distribution Function* (RDF) dan *Mean Squared Displacement* (MSD) dianalisis untuk memahami perubahan struktur akibat pemanasan. Setelah simulasi



Gambar 3.3. Model hBN 4x4x1 dengan a) struktur hBN murni b) struktur hBN dengan cacat N-N c) struktur hBN dengan cacat B-B

MD, struktur akhir dikonversi ke format yang kompatibel dengan Quantum ESPRESSO untuk perhitungan DFT lebih lanjut. Proses ini melibatkan perhitungan *Self-Consistent Field* (SCF) untuk mendapatkan kerapatan muatan yang stabil, diikuti dengan *Non-Self-Consistent Field* (NSCF) untuk menghitung struktur pita elektronik, *Density of States* (DOS), *Projected Density of States* (PDOS), serta distribusi muatan (*charge density*). Seluruh perhitungan dilakukan dengan pendekatan spin-polarized menggunakan fungsi pertukaran-korelasi PBEsol PAW. Untuk memahami perubahan sifat elektronik akibat pemanasan, hasil perhitungan DFT divisualisasikan dan dianalisis menggunakan OVITO, VMD, XCrySDen, dan VESTA, sementara pemrosesan data numerik dilakukan dengan NumPy, Matplotlib, dan Seaborn. Dengan dokumentasi prosedur yang jelas dan parameter yang terperinci, penelitian ini diharapkan dapat memberikan wawasan mendalam tentang pengaruh suhu terhadap sifat elektronik hBN serta memungkinkan replikasi dan validasi oleh penelitian lain.

3.6.1 Detail Komputasi

Dalam penelitian ini digunakan Quantum ESPRESSO [?] dan LAMMPS [?] sebagai perangkat lunak komputasi. Digunakan supersel 4x4x1 untuk membentuk struktur *hBN* yang dapat dilihat di Gambar 3.3 Kalkulasi dengan LAMMPS menggunakan variasi potensial ReaxFF [?] dan ensemble NVT dengan pemanasan dari rentang temperatur 500K hingga 4000K. Pada kalkulasi dengan Quantum ESPRESSO digunakan variasi `ecutwfc` sebesar 60 Ry dan `K-POINTS` sebesar $8 \times 8 \times 1$ untuk membagi daerah Brillouin dengan kisi

Monkhorst-Pack (MP) [?]. Kedua nilai tersebut diperoleh dari uji konvergensi yang akan dijelaskan lebih lengkap pada BAB 4. Digunakan fungsional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [?] sebagai *generalized gradient approximation* (GGA) untuk melengkapi fungsi korelasi dan pertukaran. Potensial semu yang digunakan untuk menggambarkan elektron valensi dan elektron inti adalah *projector augmented wave method* (PAW) [?]. Selain itu, ruang vakum dibuat sebesar 20Å. Diagram alir komputasi yang akan dilakukan dalam penelitian ini dapat dilihat pada Gambar 3.5 dan Gambar 3.6. Seluruh prosedur komputasi dalam Gambar 3.5 dilakukan untuk komputasi menggunakan MD sedangkan Gambar 3.6 untuk komputasi menggunakan DFT. Sementara visualisasi data hasil komputasi dibuat dengan bantuan dari kode Python menggunakan library Matplotlib dan NumPy yang dibuat di dalam VS Code dengan Jupyter Notebook.

3.6.2 Langkah Kerja

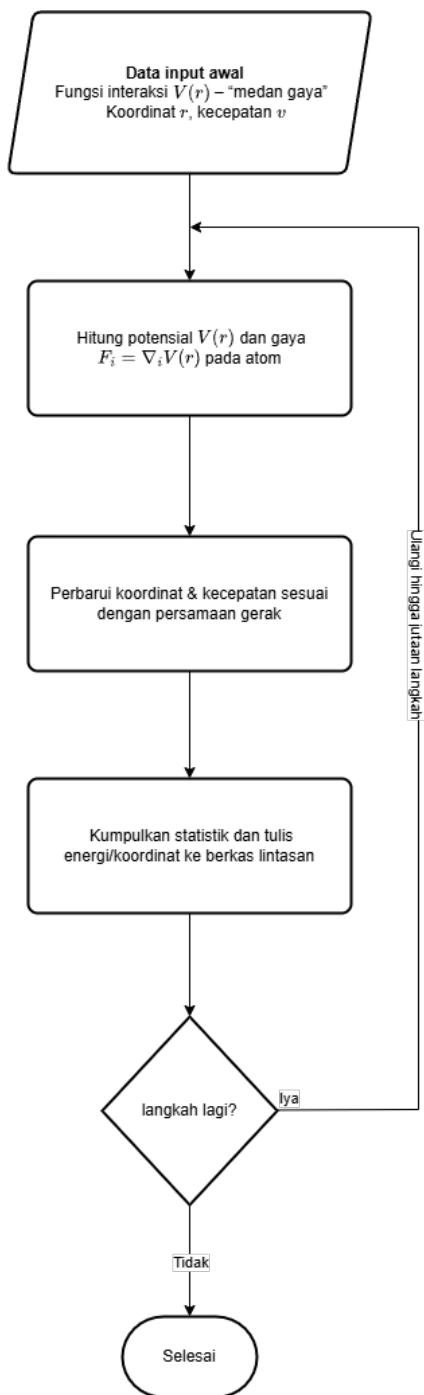
Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji sifat elektronik lembaran *hexagonal boron nitride* (hBN) 2D lapisan tunggal berukuran $4 \times 4 \times 1$. Metodologi yang digunakan meliputi simulasi dinamika molekul (MD) dengan LAMMPS dan perhitungan teori fungsional kerapatan (DFT) dengan Quantum ESPRESSO. Visualisasi dan analisis data dilakukan menggunakan OVITO, VMD, XCrySDen, VESTA, serta pustaka Python seperti NumPy, Matplotlib, dan Seaborn.

Pembuatan dan Relaksasi Struktur Awal hBN

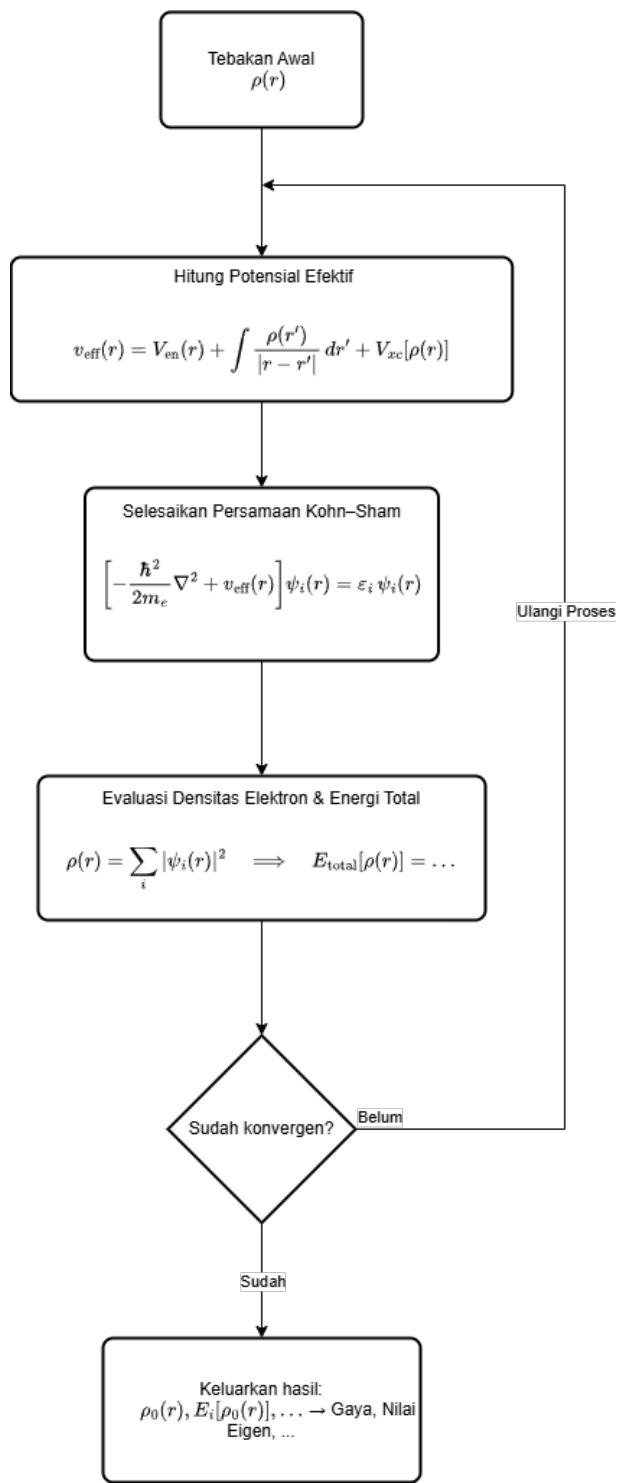
- Pembuatan Struktur:** Struktur awal hBN 2D lapisan tunggal dengan ukuran $4 \times 4 \times 1$ dibuat menggunakan *Atomic Simulation Environment* (ASE). Struktur ini kemudian disimpan dalam format yang kompatibel dengan LAMMPS, seperti file data.
- Relaksasi Struktur:** Struktur awal direlaksasi menggunakan LAMMPS dengan potensial ReaxFF khusus untuk hBN. *Time Step* (TS) yang digunakan adalah 0,25 fs. Relaksasi dilakukan hingga gaya antar atom mencapai nilai di bawah 0,01 eV/Å, memastikan struktur berada pada kondisi energi minimum.

Simulasi Pemanasan dengan MD

- Proses Pemanasan:** Setelah relaksasi, struktur dipanaskan secara bertahap dari 500K hingga 4000K menggunakan LAMMPS dengan *Time Step* (TS) 0,25 fs. Pemanasan bertahap ini penting untuk menghindari guncangan termal yang dapat menyebabkan ketidakstabilan struktur.
- Pengumpulan Data:** Selama simulasi, data seperti *Radial Distribution Function* (RDF) dan *Mean Squared Displacement* (MSD) dikumpulkan untuk memantau perubahan struktur dan dinamika atom.



Gambar 3.4. Alur Komputasi MD



Gambar 3.5. Alur Komputasi DFT

Konversi Struktur untuk Perhitungan DFT

Struktur akhir dari simulasi MD diekstraksi dan dikonversi ke format input yang kompatibel dengan Quantum ESPRESSO menggunakan ASE. Konversi ini memastikan tidak ada kehilangan informasi geometri dan gaya residu tetap minimal, sehingga struktur siap untuk perhitungan DFT.

Perhitungan DFT: SCF dan NSCF

1. **Perhitungan SCF:** Langkah pertama dalam perhitungan DFT adalah melakukan perhitungan *Self-Consistent Field* (SCF) untuk memperoleh distribusi kerapatan muatan yang konsisten dengan potensial yang dihasilkannya. Parameter seperti energi cutoff dan kisi k-point diatur untuk mencapai konvergensi yang baik.
2. **Perhitungan NSCF:** Setelah perhitungan SCF, dilakukan perhitungan *Non-Self-Consistent Field* (NSCF) menggunakan kerapatan muatan yang telah diperoleh. NSCF biasanya dilakukan dengan grid k-point yang lebih rapat atau sepanjang jalur simetri tinggi dalam zona Brillouin. Langkah ini penting untuk menghitung energi eigen secara akurat guna analisis struktur pita dan *Density of States* (DOS).

Perhitungan Sifat Elektronik dengan Spin Terpolarisasi

Setelah perhitungan NSCF, perhitungan sifat elektronik dilakukan dengan mempertimbangkan polaritas spin. Analisis meliputi:

1. **Struktur Pita (Band Structure, BS):** Menunjukkan hubungan antara energi dan momentum elektron, memberikan informasi tentang sifat konduktif atau isolatif material.
2. **Density of States (DOS):** Menggambarkan jumlah keadaan elektron yang tersedia pada tiap tingkat energi.
3. **Projected Density of States (PDOS):** Menjelaskan kontribusi masing-masing orbital atomik terhadap DOS total.
4. **Kerapatan Muatan (Charge Density):** Menunjukkan distribusi elektron dalam material, penting untuk memahami karakter ikatan kimia.

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*) [?] 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 . Interaksi antar atom dalam simulasi MD dimodelkan menggunakan potensial ReaxFF. Secara spesifik, pengembangan potensial ReaxFF yang digunakan merujuk pada publikasi yang berjudul "ReaxFF Force Field Development for Gas-Phase hBN Nanostructure Synthesis" [?]. Pemilihan potensial interatomik dalam simulasi MD merupakan langkah krusial, karena potensial tersebut secara fundamental menentukan bagaimana sistem berevolusi dan mencapai konfigurasi kesetimbangan atau keadaan stasioner pada kondisi termal tertentu. Struktur atomik yang dihasilkan oleh simulasi MD kemudian menjadi input langsung untuk kalkulasi sifat elektronik menggunakan DFT. Oleh karena itu, akurasi potensial MD dalam merepresentasikan interaksi antar-atom pada kondisi termal yang disimulasikan—meliputi vibrasi kisi, potensi ekspansi atau kontraksi termal, dan relaksasi struktural di sekitar defek—akan secara signifikan mempengaruhi validitas struktur yang dihasilkan. Konsekuensinya, setiap ketidakakuratan pada level MD dapat merambat dan menyebabkan deviasi pada prediksi sifat elektronik dan magnetik yang dihitung oleh DFT. Potensial ReaxFF

yang dirujuk [?] secara spesifik dikembangkan dan diparameterisasi untuk memodelkan aspek kimia fasa gas yang relevan dengan proses sintesis *Chemical Vapor Deposition* (CVD) untuk nanostruktur hBN, menggunakan prekursor BN dan HBNH. Fokus utama dari parameterisasi tersebut adalah pada mekanisme reaksi, termasuk pembentukan dan pemutusan ikatan kimia selama proses pertumbuhan nanostruktur hBN dari fasa gas. 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 antar-atom yang mengatur mode fonon, pergeseran atomik kecil akibat temperatur, dan relaksasi di sekitar defek dalam kristal stabil, dengan gaya yang mengatur reaksi kimia antar molekul prekursor dalam fasa gas. Penggunaan potensial ReaxFF yang dioptimalkan primernya untuk reaksi pembentukan dan pemutusan ikatan dalam konteks sintesis fasa gas mungkin tidak secara ideal mendeskripsikan dinamika kisi yang lebih subtil atau respons termomekanik dari fasa terkondensasi hBN. Studi evaluatif lain terhadap berbagai potensial untuk hBN, seperti yang dilakukan oleh Deringer et al. [?], menunjukkan bahwa beberapa parameterisasi ReaxFF dapat memiliki keterbatasan dalam memprediksi sifat-sifat kesetimbangan tertentu seperti energi formasi atau parameter kisi antar-lapisan, meskipun perlu dicatat bahwa parameterisasi yang dievaluasi tersebut mungkin berbeda dari yang digunakan dalam penelitian ini. Potensi ketidaksesuaian antara domain parameterisasi potensial ReaxFF yang digunakan dengan aplikasi dalam studi ini dapat mengintroduksi ketidakakuratan pada struktur atomik yang dihasilkan oleh MD. Parameter kisi, panjang dan sudut ikatan, serta relaksasi atomik lokal di sekitar defek akibat agitasi termal mungkin tidak sepenuhnya merepresentasikan kondisi fisik sebenarnya. Konsekuensinya, hal ini dapat mempengaruhi struktur elektronik yang dihitung oleh DFT, terutama untuk sifat-sifat yang sensitif terhadap distorsi struktural kecil atau perubahan dalam lingkungan koordinasi lokal atom. Idealnya, untuk meningkatkan kepercayaan terhadap struktur MD, studi sensitivitas menggunakan potensial interatomik alternatif yang secara eksplisit dipparameterisasi dan divalidasi untuk sifat termal dan dinamika defek pada hBN padat akan sangat bermanfaat.

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) [??] sebagaimana diimplementasikan dalam paket perangkat lunak Quantum ESPRESSO [??]. Beberapa parameter kunci dalam kalkulasi DFT dievaluasi sebagai berikut:

Fungsional Tukar-Tambah-Hubungan (*Exchange-Correlation Functional*): Dalam penelitian ini, fungsional Perdew-Burke-Ernzerhof yang dioptimalkan untuk padatan (PBEsol) [?] digunakan . PBEsol merupakan salah satu fungsional dalam kerangka Aproksimasi

Gradien Umum (*Generalized Gradient Approximation*, GGA) yang dirancang untuk memberikan deskripsi yang lebih baik terhadap sifat-sifat kesetimbangan padatan, seperti konstanta kisi dan energi permukaan, dibandingkan dengan fungsional PBE standar [?]. Meskipun PBESol menunjukkan peningkatan akurasi untuk parameter struktural, fungsional GGA secara umum, termasuk PBESol, dikenal memiliki keterbatasan dalam memprediksi celah pita energi (E_g) semikonduktor dan isolator. Fungsional-fungsional ini cenderung meremehkan (*underestimate*) nilai celah pita energi secara sistematis. Sebagai contoh, untuk hBN, nilai celah pita energi eksperimental dilaporkan berada di sekitar 5.9-6.1 eV [??], sementara kalkulasi menggunakan fungsional PBE atau 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 (dibahas lebih lanjut di Sub-bab 4.2.1), konsisten dengan tingkat penyusutan yang diharapkan dari fungsional PBESol. Penyusutan ini, meskipun merupakan keterbatasan yang diketahui, tidak menghalangi penggunaan PBESol untuk analisis tren kualitatif dan perbandingan relatif sifat elektronik antar sistem yang berbeda, selama interpretasi dilakukan dengan mempertimbangkan batasan tersebut. Namun, perlu dicatat bahwa kesalahan dalam prediksi celah pita absolut dapat mempengaruhi penempatan relatif tingkat energi defek di dalam celah pita terhadap pita valensi dan konduksi. Untuk akurasi kuantitatif yang lebih tinggi dalam prediksi celah pita dan posisi tingkat defek, penggunaan fungsional hibrid (misalnya, HSE06 [??]) atau metode berbasis teori fungsi Green seperti kalkulasi GW [?] seringkali diperlukan, meskipun dengan biaya komputasi yang jauh lebih tinggi. Pseudopotensial merupakan Metode *Projector Augmented Wave* (PAW) [??] digunakan untuk merepresentasikan interaksi antara elektron valensi dan inti atom beserta elektron-elektron inti (core electrons). Secara spesifik, set pseudopotensial PAW yang digunakan berasal dari repositori JTH v1.1 dan konsisten dengan fungsional PBESol. Metode PAW dikenal mampu menggabungkan akurasi metode semua-elektron (*all-electron*) dengan efisiensi komputasi yang lebih tinggi dari pendekatan pseudopotensial. Konsistensi antara fungsional dan pseudopotensial yang dipilih sangat penting untuk menjamin keandalan hasil perhitungan. Skema *Smearing* digunakan untuk membantu konvergensi numerik dalam integrasi zona Brillouin, terutama untuk sistem yang mungkin menunjukkan karakter metalik atau memiliki fitur tajam dalam kerapatan keadaan (DOS), metode smearing Marzari-Vanderbilt (MV) atau *cold smearing* [?] diterapkan. Skema *cold smearing* dikembangkan untuk memberikan konvergensi energi total yang lebih baik terhadap jumlah titik-k (*k-points*) dibandingkan dengan skema smearing Fermi-Dirac atau Gaussian sederhana, terutama untuk sistem logam, dan energi bebas yang dihitung cenderung kurang bergantung pada lebar smearing yang dipilih. Namun, penggunaan *cold smearing* untuk semikonduktor atau isolator dengan celah pita lebar seperti hBN kurang konvensional. Untuk sistem semikonduktor, literatur umumnya

merekendasikan penggunaan smearing Fermi-Dirac atau Gaussian dengan parameter pelebaran (*smearing width*) yang sangat kecil, misalnya sekitar 0.01 eV . Parameter lebar smearing yang digunakan dalam penelitian ini tidak secara eksplisit disebutkan dalam material analisis, padahal ini merupakan parameter krusial. Jika lebar smearing yang signifikan (yang mungkin sesuai untuk logam) digunakan untuk hBN, hal ini berpotensi menyebabkan pelebaran artifisial pada keadaan elektronik, yang dapat mempengaruhi presisi penentuan tepi pita valensi dan konduksi, fitur-fitur dalam DOS, serta nilai energi Fermi yang dihitung, terutama dengan adanya keadaan defek yang dapat mengintroduksi fitur tajam pada DOS . Ukuran supercell pada kalkulasi DFT dilakukan pada supercell monolayer hBN berukuran $4 \times 4 \times 1$, yang terdiri dari 32 atom (16 atom B dan 16 atom N) untuk sistem hBN murni sebelum introduksi defek . Untuk material murni, ukuran supercell ini mungkin cukup memadai untuk perhitungan struktur pita elektronik. Akan tetapi, untuk studi yang melibatkan defek titik, penggunaan supercell dengan ukuran $4 \times 4 \times 1$ dapat menimbulkan efek ukuran terbatas (*finite-size effects*) akibat interaksi artifisial antara defek dan citra periodiknya dalam kisi supercell . Interaksi ini bersifat non-fisik dan dapat mempengaruhi akurasi perhitungan energi pembentukan defek, posisi tingkat energi defek yang presisi di dalam celah pita, serta sifat magnetik yang mungkin diinduksi oleh defek, terutama jika defek tersebut menginduksi medan regangan jarak jauh atau redistribusi muatan yang signifikan. Literatur dalam studi defek pada material 2D seringkali merekomendasikan penggunaan supercell yang lebih besar (misalnya, $8 \times 8 \times 1$ atau bahkan lebih besar) untuk meminimalkan interaksi antar citra periodik dan memastikan bahwa sifat defek yang dihitung mendekati batas konsentrasi defek yang encer [?]. Oleh karena itu, sifat-sifat defek yang diperoleh dalam penelitian ini, khususnya yang berkaitan dengan magnetisme yang bisa sangat sensitif terhadap lingkungan lokal dan interaksi antar defek, harus diinterpretasikan dengan mempertimbangkan potensi keterbatasan yang timbul dari ukuran supercell yang relatif kecil.

4.2 Analisis Sifat Elektronik dan Magnetik Monolayer hBN Murni

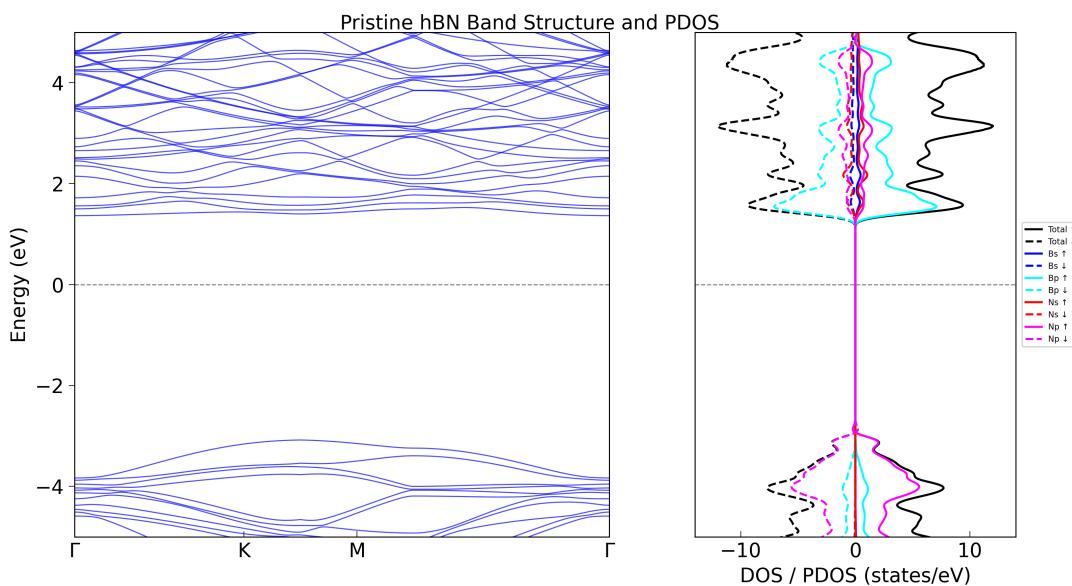
Bagian ini akan menguraikan karakteristik elektronik dan magnetik dari monolayer hBN murni, baik dalam kondisi *pristine* (sebagai sistem referensi) maupun setelah mengalami perlakuan termal pada berbagai temperatur. Pemahaman terhadap sistem murni ini krusial sebagai dasar untuk mengevaluasi dampak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

4.2.1 Karakteristik Elektronik Dasar hBN Murni (Sistem Referensi)

Sebagai titik acuan, sifat elektronik dan magnetik monolayer hBN murni dalam kondisi *pristine* (struktur ideal tanpa perlakuan termal signifikan, diasumsikan mendekati 0K untuk keperluan komparasi) dianalisis terlebih dahulu. Berdasarkan data hasil kalkulasi dan analisis yang termuat dalam gambar yang ada, diperoleh parameter elektronik sebagai berikut:

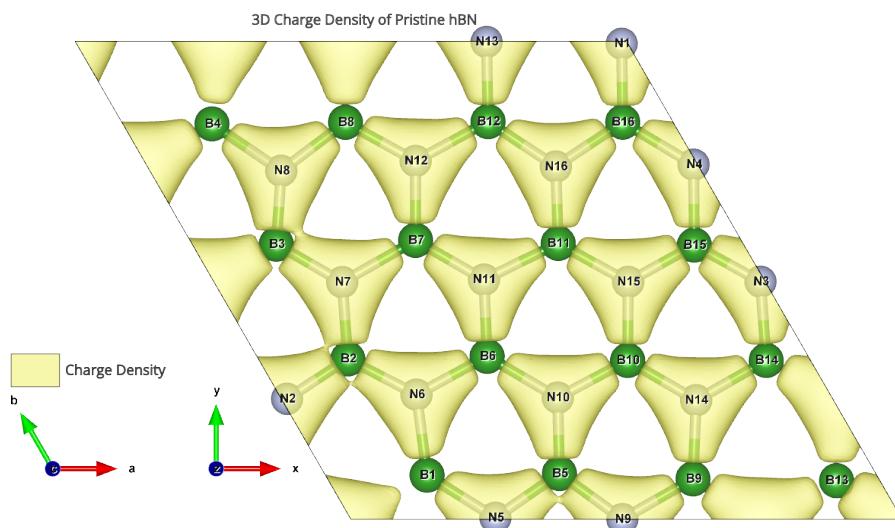
- Maksimum Pita Valensi (VBM): -3.081 eV
- Minimum Pita Konduksi (CBM): 1.365 eV
- Cela Pita Energi (E_g): 4.446 eV
- Energi Fermi (E_F): -0.445 eV
- Magnetisasi Total: $0.000\mu_B$
- Magnetisasi Absolut: $0.000\mu_B$

Hasil ini mengonfirmasi bahwa monolayer hBN murni bersifat sebagai isolator (atau semikonduktor celah pita lebar) dan non-magnetik, sesuai dengan ekspektasi teoritis dan eksperimental [?]. Struktur pita elektronik untuk hBN murni, seperti yang diilustrasikan pada Gambar 4.1, menunjukkan bahwa VBM dan CBM keduanya terletak pada atau sangat dekat dengan titik simetri tinggi K dalam zona Brillouin. Hal ini mengindikasikan bahwa hBN murni kemungkinan besar memiliki celah pita langsung (*direct band gap*). Kerapatan keadaan terproyeksi (PDOS) yang menyertai struktur pita (Gambar 4.1) mengungkapkan bahwa VBM didominasi oleh kontribusi dari orbital $2p$ atom Nitrogen (N $2p$), sedangkan CBM utamanya berasal dari orbital $2p$ atom Boron (B $2p$). Karakteristik orbital ini merupakan ciri khas dari sistem material 2D dengan hibridisasi sp^2 , di mana pita π yang terbentuk dari orbital N $2p_z$ membentuk VBM, dan pita π^* yang terbentuk dari orbital B $2p_z$ membentuk CBM [?].



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.

Analisis kerapatan muatan elektronik 3D untuk hBN murni menunjukkan akumulasi densitas elektron yang lebih tinggi di sekitar atom nitrogen dibandingkan dengan atom boron. Fenomena ini konsisten dengan perbedaan elektronegativitas antara nitrogen dan boron, di mana nitrogen lebih elektronegatif. Akibatnya, ikatan B-N dalam hBN bersifat kovalen polar, dengan transfer muatan parsial dari boron ke nitrogen .



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

Nilai celah pita energi sebesar 4.446 eV yang diperoleh dari kalkulasi PBEsol ini, sebagaimana telah disinggung pada Sub-bab 4.1.2, menunjukkan underestimasi yang tipikal untuk fungsional GGA bila dibandingkan dengan nilai eksperimental hBN atau hasil dari metode komputasi yang lebih akurat seperti fungsional hibrid atau GW.Tabel ?? menyajikan perbandingan sifat elektronik hBN murni dari hasil penelitian ini dengan nilai-nilai literatur, yang berfungsi untuk memvalidasi konsistensi hasil PBEsol yang diperoleh dan menetapkan konteks untuk interpretasi perubahan akibat perlakuan termal dan defek.

Perbandingan ini mengonfirmasi bahwa metodologi DFT yang digunakan dalam penelitian ini menghasilkan parameter elektronik dasar untuk hBN murni yang sejalan dengan ekspektasi untuk fungsional PBEsol, termasuk underestimasi celah pita yang diketahui. Hal ini memberikan dasar yang valid untuk menganalisis perubahan relatif pada sifat elektronik akibat perlakuan termal dan introduksi defek.

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

Untuk menginvestigasi pengaruh temperatur terhadap sifat elektronik monolayer hBN murni, struktur atomik yang telah direlaksasi melalui simulasi MD pada temperatur 800K, 1100K, dan 1225K digunakan sebagai input untuk kalkulasi DFT. Hasil perhitungan parameter

Tabel 4.1. Perbandingan Sifat Elektronik Monolayer hBN Murni Hasil Perhitungan dengan Nilai Literatur.

Properti	Nilai Terhitung (Penelitian Ini)	Literatur PBE (eV)	Literatur Hibrid/GW (eV)	Eksperimental (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 penyelarasan level vakum dan dapat bervariasi antar studi. Nilai yang ditampilkan berasal dari [?].

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

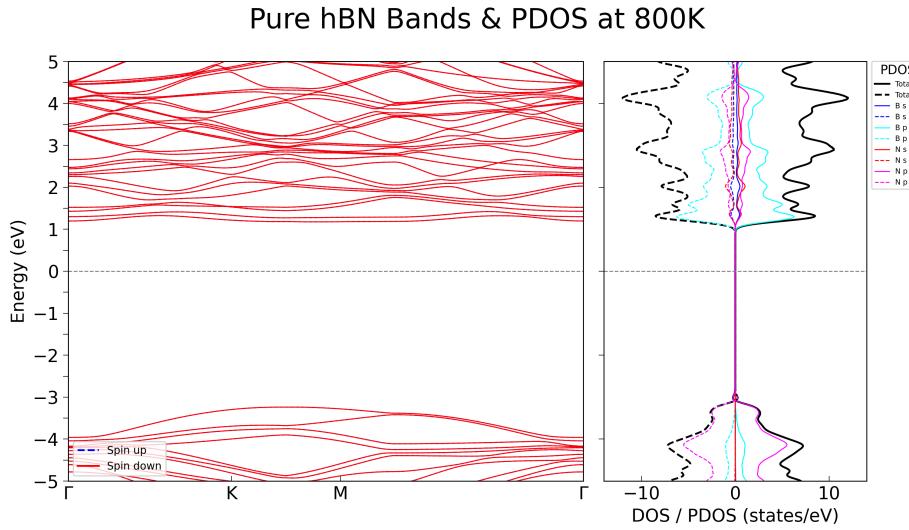
Sumber literatur: PBE/PBEsol: [??]; Hibrid/GW: [?]; Eksperimental: [?].

elektronik utama dirangkum dalam Tabel 4.2 dan diilustrasikan melalui struktur pita serta PDOS pada Gambar 4.3, 4.4, dan 4.5. Teramati tren yang konsisten bahwa celah pita energi (E_g) monolayer hBN murni menurun seiring dengan meningkatnya temperatur. Nilai E_g berkurang dari 4.446 eV pada kondisi *pristine* menjadi 4.415 eV pada 800K, kemudian menjadi 4.328 eV pada 1100K, dan akhirnya 4.069 eV pada 1225K. Total reduksi celah pita dari kondisi *pristine* hingga 1225K adalah sekitar 0.377 eV. Penurunan celah pita ini terutama disebabkan oleh pergeseran CBM ke tingkat energi yang lebih rendah (kurang positif), sementara VBM menunjukkan pergeseran yang lebih kecil dan bervariasi (cenderung ke energi yang lebih rendah atau lebih negatif pada 800K dan 1100K, kemudian sedikit naik pada 1225K namun tetap lebih rendah dari nilai *pristine*). Energi Fermi (E_F) menunjukkan fluktuasi kecil namun secara umum tetap berada di dalam celah pita, mengindikasikan bahwa material tetap bersifat isolator/semikonduktor. Sesuai ekspektasi, sistem hBN murni tetap non-magnetik pada semua temperatur yang diuji, dengan magnetisasi total dan absolut mendekati nol.

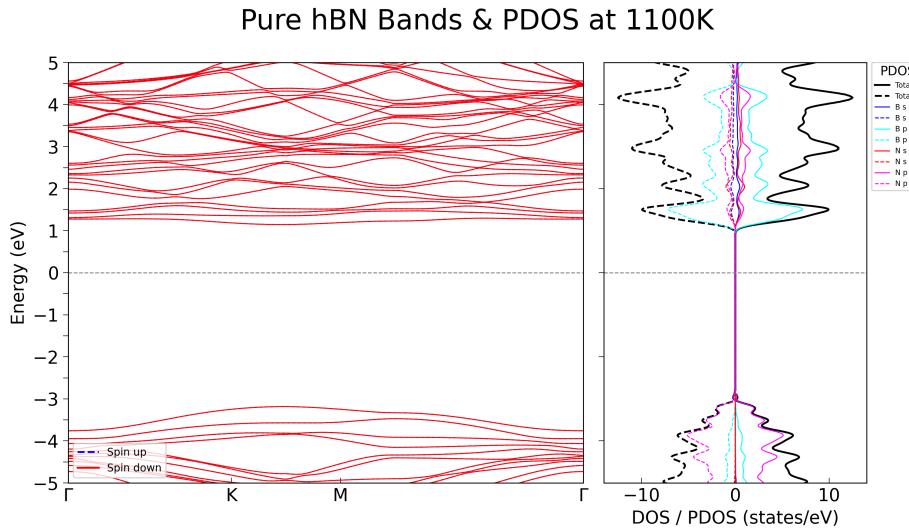
Tabel 4.2. Sifat Elektronik Monolayer hBN Murni sebagai Fungsi Temperatur.

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

Penurunan celah pita energi dengan meningkatnya temperatur merupakan fenomena yang umum diamati pada sebagian besar material semikonduktor dan isolator. Fenomena ini dapat

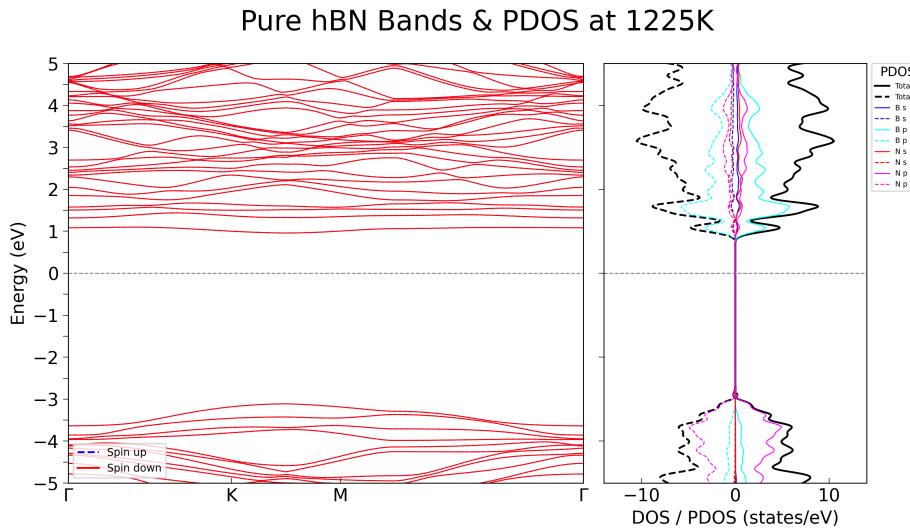


Gambar 4.3. Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN murni pada 800K. [1]



Gambar 4.4. Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN murni pada 1100K. [1]

diatribusikan pada dua mekanisme utama yang berkontribusi secara simultan: kopling elektron-fonon (*electron-phonon coupling*, EPC) dan ekspansi termal kisi [?]. Peningkatan temperatur menyebabkan atom-atom dalam kisi bergetar dengan amplitudo yang lebih besar, meningkatkan populasi fonon. Interaksi antara elektron dan vibrasi kisi (fonon) ini menyebabkan renormalisasi energi pita elektronik, yang umumnya mengarah pada penyempitan celah pita. Kontribusi dari EPC seringkali menjadi efek yang dominan, terutama pada temperatur tinggi . Istilah-istilah teoritis seperti kontribusi Debye-Waller (terkait dengan perpindahan atomik kuadrat rata-rata) dan koreksi energi-diri Fan-Migdal digunakan untuk mendeskripsikan efek EPC ini secara lebih detail . Selain itu, peningkatan temperatur umumnya menyebabkan ekspansi termal pada kisi kristal (meskipun ada pengecualian).



Gambar 4.5. Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN murni pada 1225K. [1]

Ekspansi ini mengubah jarak antar atom dan tumpang-tindih orbital elektronik, yang juga dapat berkontribusi pada perubahan, biasanya penurunan, celah pita energi . Simulasi MD yang dilakukan untuk menghasilkan struktur pada temperatur target secara implisit telah menyertakan efek ekspansi termal ini, namun akurasinya bergantung pada kualitas potensial ReaxFF yang digunakan dalam menangkap respons termomekanik material. Menariknya, beberapa studi literatur mengenai ketergantungan temperatur celah pita pada hBN multilayer melaporkan perilaku yang lebih kompleks, yaitu pergeseran merah (*redshift*) atau penyempitan celah pita pada temperatur rendah (misalnya, di bawah 100K), yang didominasi oleh interaksi elektron-fonon, diikuti oleh pergeseran biru (*blueshift*) atau pelebaran celah pita pada temperatur yang lebih tinggi (misalnya, di atas 100K hingga sekitar 800K) [?]. Blueshift anomali pada hBN multilayer ini diatribusikan pada perilaku unik dari koefisien ekspansi termal negatif pada bidang (*in-plane*) hBN dalam rentang temperatur tertentu, di mana kisi justru menyusut dengan kenaikan temperatur. Hasil kalkulasi saat ini untuk monolayer hBN pada rentang temperatur yang lebih tinggi (800K hingga 1225K) secara konsisten menunjukkan penyempitan celah pita (*redshift*). Perbedaan perilaku termal antara monolayer hBN (dalam penelitian ini) dan hBN multilayer (dalam literatur) menyoroti pentingnya efek dimensionalitas. Pada monolayer, kontribusi dari perubahan parameter kisi akibat temperatur mungkin berbeda, atau efek interaksi elektron-fonon menjadi lebih dominan dibandingkan dengan sistem multilayer, terutama pada rentang temperatur tinggi yang dikaji. Vibrasi atom pada permukaan 2D mungkin memiliki dampak yang lebih langsung dan kuat pada interaksi elektron-fonon. Selain itu, ada kemungkinan bahwa potensial ReaxFF yang digunakan, yang diparameterisasi untuk sintesis nanostruktur fasa gas [?], mungkin tidak secara akurat menangkap karakteristik ekspansi termal negatif yang spesifik untuk monolayer hBN, jika

memang ada pada rentang temperatur ini. Akibatnya, struktur yang dihasilkan MD mungkin tidak menunjukkan kontraksi kisi yang diperlukan untuk blueshift, dan kalkulasi DFT kemudian akan mencerminkan respons elektronik terhadap konfigurasi atomik tersebut. Dengan demikian, untuk monolayer hBN dalam kondisi temperatur yang dikaji dalam penelitian ini, pelebaran pita energi akibat vibrasi kisi yang meningkat tampaknya menjadi faktor utama yang menentukan penyempitan celah pita yang teramat.

4.3 Dampak Defek Antisite pada Sifat Elektronik dan Magnetik hBN

Kehadiran defek titik dalam kisi kristal dapat secara dramatis mengubah sifat elektronik dan magnetik material, seringkali dengan cara yang tidak terduga dan berpotensi bermanfaat untuk aplikasi tertentu. Bagian ini akan membahas secara rinci pengaruh dua jenis defek antisite, yaitu defek Nitrogen pada situs Boron (N_B) dan defek Boron pada situs Nitrogen (B_N), terhadap sifat-sifat monolayer hBN pada berbagai temperatur. Berdasarkan hasil kalkulasi, "NN defect" yang disebutkan dalam data hasil kalkulasi diinterpretasikan sebagai defek antisite N_B , di mana sebuah atom Nitrogen menempati situs yang seharusnya diisi oleh atom Boron. Sementara itu, "BB defect" diinterpretasikan sebagai defek antisite B_N , di mana sebuah atom Boron menempati situs yang seharusnya diisi oleh atom Nitrogen.

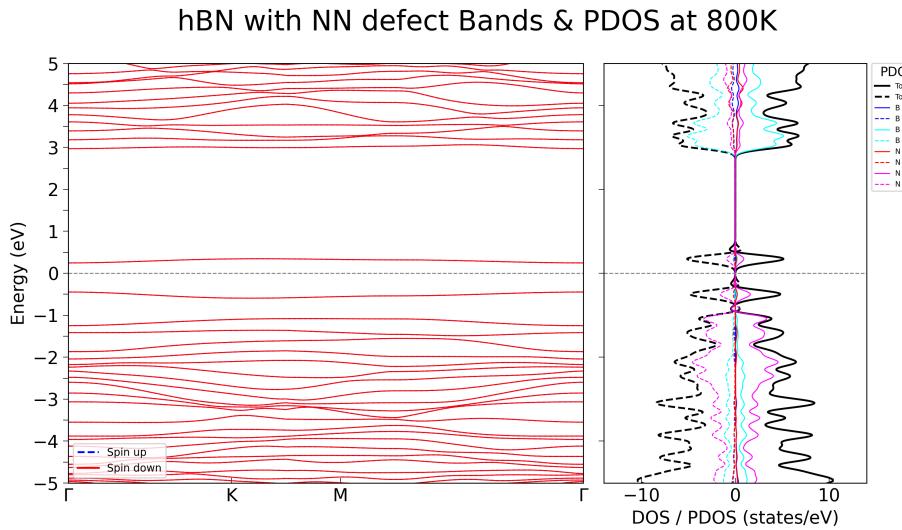
4.3.1 Monolayer hBN dengan Defek Antisite N_B ("NN defect")

Defek antisite Nitrogen (N_B) mengintroduksi perubahan signifikan pada lingkungan kimia dan elektronik lokal di dalam monolayer hBN. Literatur telah mengaitkan defek N_B , khususnya dalam keadaan bermuatan positif (N_B^+), dengan emisi optik di daerah biru dengan Garis Fonon Nol (*Zero-Phonon Line*, ZPL) sekitar 2.63 eV. Data hasil kalkulasi untuk hBN dengan defek N_B pada temperatur 800K, 1100K, dan 1225K dirangkum dalam Tabel 4.3 dan diilustrasikan pada Gambar 4.6 hingga 4.9.

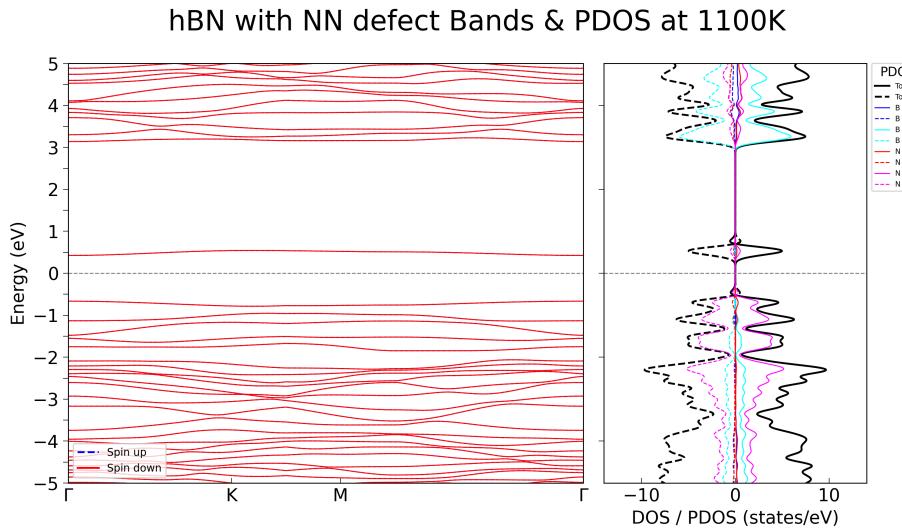
Tabel 4.3. Sifat Elektronik Monolayer hBN dengan Defek Antisite N_B sebagai Fungsi Temperatur.

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

Kehadiran defek N_B menyebabkan reduksi celah pita energi (E_g) yang sangat drastis dibandingkan dengan hBN murni. Sebagai contoh, pada 800K, celah pita berkurang dari 4.415 eV pada hBN murni menjadi hanya 0.694 eV pada hBN dengan defek N_B . Penurunan

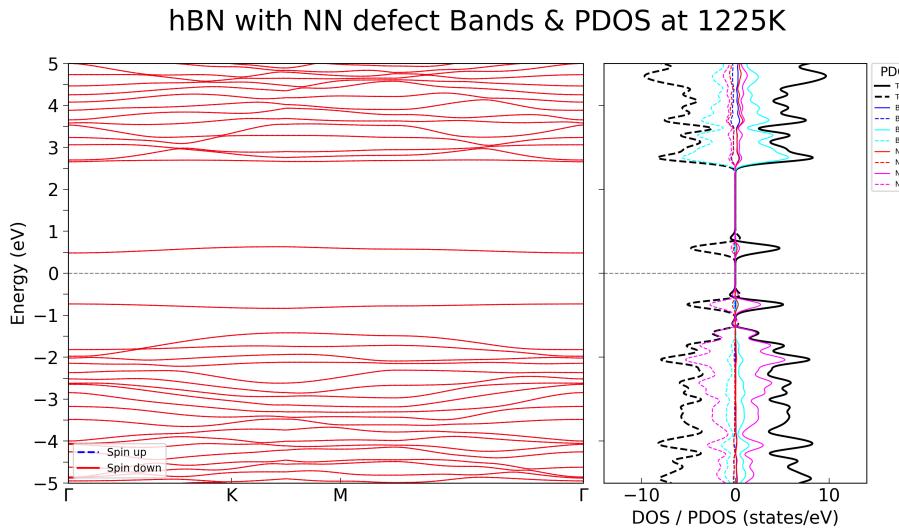


Gambar 4.6. Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan defek N_B pada 800K.

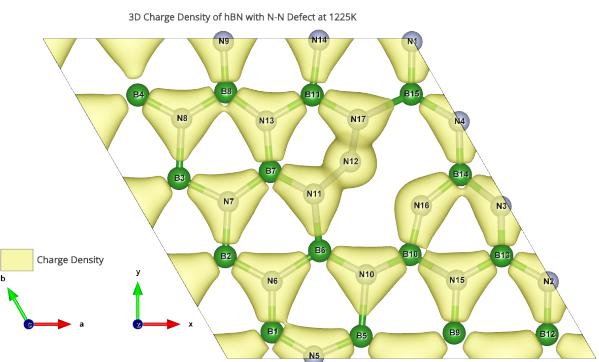


Gambar 4.7. Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan defek N_B pada 1100K.

dramatis ini adalah konsekuensi langsung dari pembentukan tingkat-tingkat energi defek (*defect states*) yang terlokalisasi secara spasial di sekitar situs defek N_B , yang muncul di dalam celah pita intrinsik hBN. Akibatnya, VBM dan CBM efektif dari sistem dengan defek ini sekarang ditentukan oleh posisi dari keadaan-keadaan defek tersebut, bukan lagi oleh pita valensi dan konduksi intrinsik hBN. Sebuah tren yang menarik dan tidak biasa teramatii pada ketergantungan celah pita terhadap temperatur untuk sistem hBN+ N_B : celah pita justru meningkat dengan kenaikan temperatur, dari 0.694 eV pada 800K, menjadi 1.089 eV pada 1100K, dan selanjutnya menjadi 1.214 eV pada 1225K. Perilaku anomali ini berlawanan dengan tren penyempitan celah pita yang diamati pada hBN murni dan pada kebanyakan



Gambar 4.8. Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan defek N_B pada 1225K.



Gambar 4.9. Visualisasi kerapatan muatan elektronik 3D untuk monolayer hBN dengan defek N_B pada 1225K.

semikonduktor akibat efek EPC. Peningkatan celah pita dengan temperatur pada sistem yang mengandung defek N_B ini menyiratkan bahwa keadaan-keadaan defek yang mendefinisikan VBM dan CBM efektif sangat sensitif terhadap distorsi struktural lokal di sekitar defek. Kenaikan temperatur menyebabkan perubahan pada distorsi ini, misalnya melalui relaksasi posisi atom-atom di sekitar N_B atau perubahan panjang ikatan N-N atau N-B yang terbentuk di sekitar situs defek. Perubahan konfigurasi atomik ini, yang dipicu oleh temperatur, tampaknya mempengaruhi posisi relatif dari keadaan-keadaan defek tersebut sedemikian rupa sehingga celah energi efektif di antara mereka melebar. Hal ini dapat merupakan hasil dari interaksi yang kompleks antara defek dan vibrasi kisi (fonon) yang telah dimodifikasi oleh kehadiran defek itu sendiri, atau mungkin relaksasi struktural yang diinduksi temperatur di sekitar defek N_B (misalnya, perubahan panjang ikatan N-N, atau geometri atom B di sekitarnya) mengubah energi keadaan defek. Jika relaksasi ini menyebabkan stabilisasi (penurunan energi) dari

keadaan defek terisi (VBM baru) dan/atau destabilisasi (peningkatan energi) dari keadaan defek tak terisi (CBM baru), atau kombinasi yang meningkatkan pemisahan mereka, maka celah pita akan melebar . Implikasinya adalah bahwa sifat optoelektronik dari hBN yang mengandung defek N_B akan menunjukkan ketergantungan temperatur yang unik dan berbeda secara kualitatif dari material induknya. Energi Fermi (E_F) juga mengalami pergeseran yang signifikan ke nilai yang jauh lebih negatif (misalnya, -2.538 eV pada $800K$ untuk hBN+ N_B , dibandingkan dengan -0.304 eV pada $800K$ untuk hBN murni) . Pergeseran besar ini menunjukkan perubahan substansial dalam distribusi keadaan elektronik dan posisi tingkat okupansi tertinggi, yang kemungkinan besar disebabkan oleh pengisian elektron pada keadaan-keadaan defek yang baru terbentuk. Posisi Energi Fermi yang bergeser ini mengindikasikan bahwa defek N_B dapat bertindak sebagai tingkat akseptor elektron, yang menjepit energi Fermi jauh di bagian bawah celah pita asli atau bagian atas pita valensi . **Sifat Magnetik:** Untuk semua temperatur yang dikaji ($800K$, $1100K$, $1225K$), magnetisasi total dan magnetisasi absolut pada sistem hBN dengan defek N_B tercatat sangat dekat dengan nol . Nilai magnetisasi absolut sebesar $0.010\mu_B$ yang teramati pada $1225K$ kemungkinan besar berada dalam batas kebisingan numerik dari kalkulasi atau merepresentasikan efek magnetik yang sangat lemah dan dapat diabaikan . Momen orbital pada atom-atom juga tercatat nol.[1] Hasil ini mengindikasikan bahwa defek antisite N_B , pada konsentrasi dan kondisi struktur yang dipelajari (yaitu, struktur hasil relaksasi MD pada temperatur tinggi), tampaknya tidak menginduksi sifat magnetisme yang signifikan pada monolayer hBN. Temuan ini sejalan dengan sebagian besar literatur yang lebih sering mengaitkan defek N_B dengan sifat optik daripada dengan induksi magnetisme. Sifat-sifat "defek NN" yang diamati (celah pita sangat kecil, ketergantungan suhu E_g yang anomali) tidak mudah direkonsili dengan literatur antisite N_B yang sederhana dan terisolasi, yang sering melaporkan celah pita optik (ZPL) yang jauh lebih besar. Hal ini mungkin mengindikasikan bahwa "defek NN" dalam penelitian ini mewakili struktur defek kaya-Nitrogen yang lebih kompleks daripada N_B tunggal, atau bahwa simulasi MD menghasilkan konfigurasi yang terdistorsi secara termal dengan ciri elektronik yang unik dan spesifik untuk kondisi simulasi tersebut. Istilah "defek NN" itu sendiri dapat menyiratkan adanya dua atom nitrogen dalam jarak dekat, seperti N_B yang berdekatan dengan nitrogen interstisial (N_i), atau bahkan dimer N-N pada situs B.

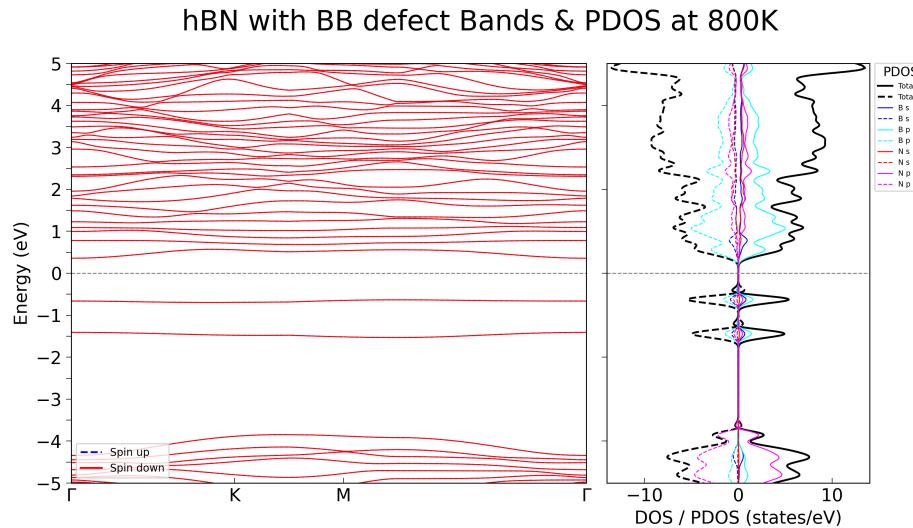
4.3.2 Monolayer hBN dengan Defek Antisite B_N ("BB defect")

Defek antisite Boron (B_N), di mana atom Boron menempati situs atom Nitrogen, juga diharapkan akan mengubah lingkungan elektronik lokal secara signifikan. Literatur menyajikan gambaran yang beragam mengenai sifat cacat B_N . Beberapa studi teoritis menyarankan bahwa B_N dalam keadaan netral (B_N^0) mungkin merupakan sumber foton tunggal non-magnetik dengan ZPL sekitar 1.58 eV. Namun, penelitian lain mengindikasikan bahwa defek secara umum di hBN,

khususnya yang melibatkan atom Boron atau yang menciptakan ketidakseimbangan elektron valensi, berpotensi menginduksi magnetisme [?]. Data hasil kalkulasi untuk hBN dengan defek B_N pada berbagai temperatur [1] dirangkum dalam Tabel 4.4 dan diilustrasikan pada Gambar 4.10 hingga 4.13.

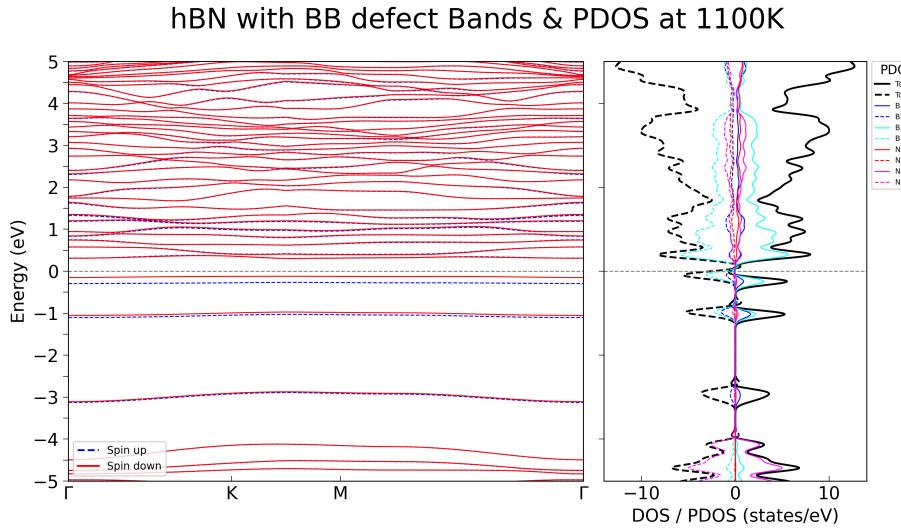
Tabel 4.4. Sifat Elektronik dan Magnetik Monolayer hBN dengan Defek Antisite B_N sebagai Fungsi Temperatur.

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

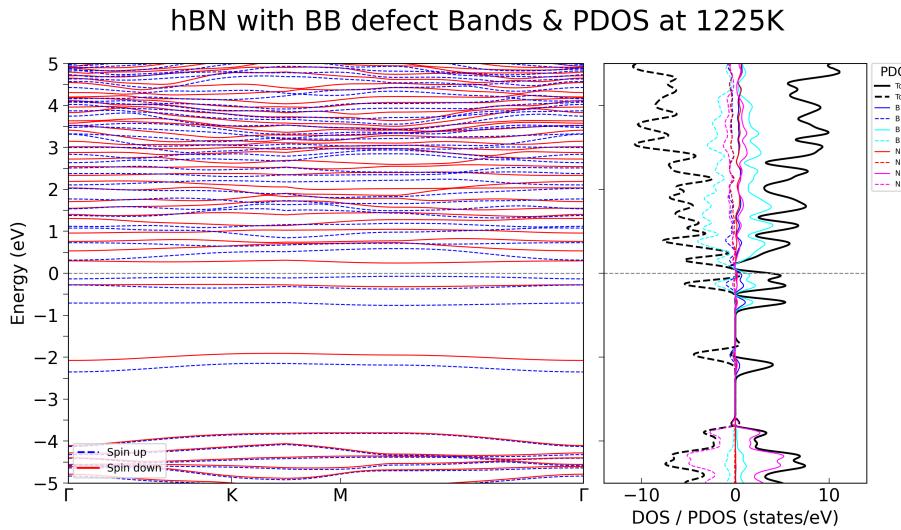


Gambar 4.10. Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan defek B_N pada 800K.

Perubahan Struktur Elektronik: Serupa dengan kasus defek N_B , kehadiran defek B_N juga mengintroduksi keadaan-keadaan defek yang signifikan di dalam celah pita intrinsik hBN, yang dapat diamati dari plot DOS. Celah pita sistem total untuk hBN dengan defek B_N menunjukkan tren penurunan dengan kenaikan temperatur: dari 0.990 eV pada 800K, menjadi 0.421 eV pada 1100K, dan selanjutnya menjadi 0.316 eV pada 1225K. Tren penurunan celah pita dengan temperatur ini serupa dengan yang diamati pada hBN murni, tetapi berbeda dengan perilaku pada hBN dengan defek N_B (yang menunjukkan peningkatan). Hal ini menyiratkan bahwa mekanisme yang mengatur perubahan celah pita dengan temperatur untuk sistem dengan defek B_N mungkin lebih mirip dengan material induknya atau didominasi oleh efek yang berbeda dibandingkan dengan sistem yang mengandung defek N_B . Energi Fermi juga mengalami pergeseran dan nilainya bervariasi dengan temperatur: -0.249 eV pada 800K,

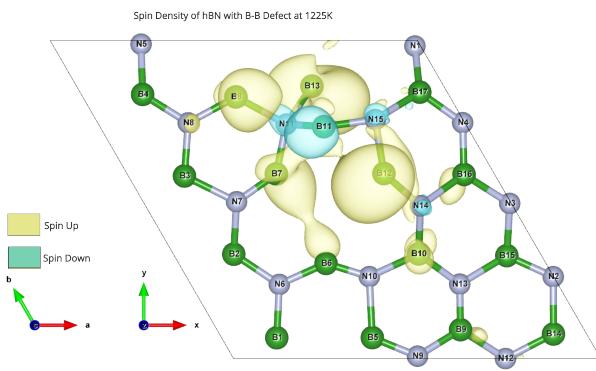


Gambar 4.11. Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan defek B_N pada 1100K, menunjukkan pemisahan spin.



Gambar 4.12. Struktur pita elektronik dan PDOS untuk monolayer hBN dengan defek B_N pada 1225K, menunjukkan pemisahan spin yang lebih signifikan.

-0.410 eV pada 1100K, dan -0.622 eV pada 1225K . Pergeseran ini, bersamaan dengan munculnya sifat magnetik, menunjukkan modifikasi besar pada lanskap elektronik sistem akibat defek B_N dan pengaruh temperatur. Perbedaan mencolok mulai terlihat pada temperatur 1100K dan 1225K. Pada kedua temperatur ini, terlihat adanya pemisahan spin (*spin splitting*) yang jelas pada DOS, terutama di sekitar Energi Fermi (Gambar 4.11 dan 4.12). Ini mengindikasikan bahwa sistem menjadi magnetik. Struktur pita energi juga akan menunjukkan perbedaan antara kanal spin-atas (*spin-up*) dan spin-bawah (*spin-down*), yang mengarah pada celah pita yang berbeda untuk masing-masing spin. Sebagai contoh, pada 1100K, VBM sistem (-0.120 eV) ditentukan oleh kanal spin-bawah, sedangkan CBM sistem



Gambar 4.13. Visualisasi kerapatan spin 3D untuk monolayer hBN dengan defek B_N pada 1225K, menunjukkan lokalisasi momen magnetik.

(0.301 eV) ditentukan oleh kanal spin-atas. Pada 1225K, VBM sistem (-0.073 eV) ditentukan oleh kanal spin-atas, dan CBM sistem (0.243 eV) oleh kanal spin-bawah . **Sifat Magnetik yang Terinduksi dan Asal Usulnya:** Perilaku magnetik sistem hBN dengan defek B_N menunjukkan ketergantungan yang kuat terhadap temperatur. Pada 800K, sistem ini tidak menunjukkan magnetisasi yang signifikan (Magnetisasi Total dan Absolut tercatat $0.000\mu_B$) dan momen orbital pada atom-atom juga nol . Namun, pada 1100K, sistem mulai menunjukkan sifat magnetik dengan magnetisasi total terukur sebesar $0.150\mu_B$ dan magnetisasi absolut sebesar $0.230\mu_B$. Perbedaan antara nilai total dan absolut ini mengindikasikan kemungkinan adanya konfigurasi spin yang tidak sepenuhnya feromagnetik, misalnya beberapa momen magnetik lokal mungkin tersusun secara anti-sejajar atau membentuk struktur spin yang lebih kompleks . Lebih lanjut, momen orbital juga teramat pada atom Boron ($B-s = 0.003\mu_B$, $B-p = 0.010\mu_B$), yang mengkonfirmasi munculnya respons magnetik . Pada 1225K, sifat magnetik menjadi jauh lebih jelas dan kuat. Magnetisasi total meningkat secara signifikan menjadi $1.850\mu_B$, dan magnetisasi absolut menjadi $2.320\mu_B$. Momen orbital pada orbital s atom Boron ($B-s$) juga meningkat menjadi $0.057\mu_B$, sementara momen orbital juga terdeteksi pada orbital s atom Nitrogen ($N-s = -0.022\mu_B$) . Ini menunjukkan penguatan sifat magnetik pada temperatur yang lebih tinggi. Kemunculan magnetisme pada sistem hBN dengan defek B_N pada temperatur tinggi (1100K dan 1225K) merupakan temuan yang sangat menarik, terutama jika dikontraskan dengan beberapa laporan literatur yang menyarankan bahwa defek B_N dalam keadaan netral (B_N^0) bersifat non-magnetik pada perhitungan 0K. Perbedaan ini dapat dipahami melalui beberapa pertimbangan. Pertama, pengaruh temperatur dan distorsi struktur: struktur atomik yang digunakan dalam kalkulasi DFT ini berasal dari simulasi MD pada temperatur tinggi. Distorsi termal dan relaksasi struktur yang terjadi di sekitar defek B_N pada temperatur tersebut mungkin mengubah simetri lokal dan konfigurasi elektronik secara signifikan dibandingkan dengan struktur B_N^0 yang

dioptimasi pada 0K. Perubahan simetri ini dapat memecah degenerasi orbital-orbital atom, yang kemudian mengarah pada pengisian elektron yang tidak seimbang antara kanal spin-atas dan spin-bawah, sehingga menghasilkan momen magnetik netto . Kedua, pembentukan ikatan B-B atau kluster Boron lokal: adanya defek B_N berarti sebuah atom Boron dikelilingi oleh tiga atom Boron tetangga (jika defek B_N menggantikan atom Nitrogen yang terikat pada atom Boron normal dalam kisi hBN). Interaksi antar atom Boron ini, atau pembentukan ikatan B-B lokal, dapat memiliki sifat elektronik dan magnetik yang unik. Magnetisme yang teramat kemungkinan besar adalah feromagnetisme d^0 , karena hBN tidak mengandung unsur dengan elektron d yang biasanya bertanggung jawab atas magnetisme konvensional . Jenis magnetisme ini timbul dari polarisasi spin elektron p , yang sering diinduksi oleh kekosongan atau jenis defek/dopan non-magnetik tertentu dalam semikonduktor atau isolator celah pita lebar [?]. Mekanismenya sering melibatkan keadaan elektronik terlokalisasi di dekat titik Fermi dan interaksi tukar (*exchange interaction*) yang dimediasi oleh orbital p . Kerapatan spin 3D yang diplot pada Gambar 4.13 menunjukkan bahwa kerapatan spin terlokalisasi terutama di sekitar atom-atom yang terlibat dalam defek B_N dan atom nitrogen tetangganya, yang konsisten dengan mekanisme polarisasi spin yang melibatkan orbital p dari atom-atom ini . Peningkatan magnetisasi dengan suhu (dari 800K ke 1225K) adalah fenomena yang tidak biasa dan berlawanan dengan intuisi, karena energi termal biasanya cenderung mengacaukan momen magnetik dan mengurangi magnetisasi total menuju temperatur Curie . Beberapa kemungkinan dapat dipertimbangkan untuk menjelaskan perilaku ini. Mode fonon spesifik yang diaktifkan pada suhu yang lebih tinggi mungkin berinteraksi kuat dengan keadaan elektronik defek B_N , meningkatkan pemisahan energi akibat spin (*exchange splitting*) atau memodifikasi struktur atom lokal (misalnya, panjang ikatan B-B, koordinasi atom N tetangga) sedemikian rupa sehingga mendukung momen magnetik bersih yang lebih besar . Alternatif lain, struktur yang dihasilkan MD pada suhu yang lebih tinggi mungkin memiliki distorsi yang secara inheren lebih rentan terhadap polarisasi spin ketika struktur elektroniknya dihitung oleh DFT. Peran potensial ReaxFF dalam menghasilkan konfigurasi suhu tinggi spesifik ini menjadi kritis. Mungkin juga pada 800K, sistem berada dekat dengan titik transisi magnetik, dan suhu yang lebih tinggi mendorongnya dengan kuat ke dalam keadaan teratur secara magnetis dengan tingkat penajaran spin yang lebih tinggi atau jumlah pembawa muatan/situs terpolarisasi spin yang lebih besar . Teramatnya momen orbital yang tidak nol, meskipun nilainya relatif kecil, pada atom Boron (dan Nitrogen pada 1225K) dalam kasus defek B_N pada 1100K dan 1225K adalah temuan yang patut dicatat. Dalam banyak material padat, kontribusi momen orbital terhadap magnetisme total seringkali terpadamkan (*quenched*) akibat pengaruh medan kristal yang menurunkan simetri. Teramatnya momen orbital yang tidak nol menunjukkan bahwa lingkungan di sekitar atom yang terlibat dalam defek B_N memiliki simetri yang cukup rendah

sehingga efek *quenching* tidak sepenuhnya terjadi, dan/atau ada kontribusi dari interaksi spin-orbit yang menjadi relevan. Hal ini dapat memiliki implikasi penting untuk aplikasi spintronik yang memanfaatkan fenomena seperti anisotropi magnetokristalin, di mana momen orbital memainkan peran kunci .

4.4 Diskusi Komprehensif dan Implikasi Hasil

Analisis terhadap sifat elektronik dan magnetik monolayer hBN murni dan yang mengandung defek antisite N_B serta B_N pada berbagai temperatur mengungkapkan perilaku material yang kompleks dan menarik. Bagian ini akan menyajikan diskusi komparatif, mengorelasikan temuan dengan potensi modifikasi struktural, dan mengeksplorasi implikasi lebih luas dari hasil penelitian.

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 beragam antar sistem yang dikaji, seperti yang dirangkum dalam Tabel 4.5:

- **hBN Murni vs. hBN Murni Dipanaskan:** Terjadi reduksi normal E_g dengan meningkatnya temperatur (dari 4.446 eV *pristine* menjadi 4.069 eV pada 1225K). Perilaku ini konsisten dengan ekspektasi akibat dominasi kopling elektron-fonon dan potensi kontribusi dari ekspansi termal pada rentang temperatur tinggi .
- **hBN Murni vs. hBN dengan Defek N_B :** Introduksi defek N_B menyebabkan reduksi E_g yang masif (misalnya, 0.694 eV pada 800K dibandingkan 4.415 eV untuk hBN murni pada temperatur yang sama). Namun, tren E_g terhadap temperatur untuk sistem dengan defek N_B bersifat anomali, yaitu E_g justru meningkat dengan naiknya temperatur (dari 0.694 eV pada 800K menjadi 1.214 eV pada 1225K) .
- **hBN Murni vs. hBN dengan Defek B_N :** Introduksi defek B_N juga menyebabkan reduksi E_g yang sangat besar (misalnya, 0.990 eV pada 800K). Tren E_g terhadap temperatur pada sistem dengan defek B_N menunjukkan penurunan normal, serupa dengan hBN murni, meskipun laju penurunannya mungkin berbeda (dari 0.990 eV pada 800K menjadi 0.316 eV pada 1225K) .
- **hBN dengan Defek N_B vs. hBN dengan Defek B_N :** Kedua jenis defek antisite menghasilkan celah pita yang jauh lebih kecil dibandingkan hBN murni, yang mengindikasikan pembentukan keadaan defek yang dalam (*deep states*) di dalam celah pita asli hBN [?]. Namun, respons E_g mereka terhadap perubahan temperatur berbeda secara kualitatif.

Perilaku $E_g(T)$ yang beragam ini menunjukkan bahwa rekayasa defek tidak hanya memodifikasi nilai E_g absolut tetapi juga dapat mengubah koefisien temperatur dari E_g . Hal ini memiliki implikasi penting untuk stabilitas termal perangkat optoelektronik yang berbasis hBN berdefek. Sebagai contoh, untuk aplikasi yang memerlukan stabilitas E_g terhadap fluktuasi suhu, defek N_B mungkin menawarkan perilaku yang menarik (meskipun E_g itu sendiri kecil), atau jenis defek lain mungkin perlu dieksplorasi. Sebaliknya, jika sensitivitas suhu yang tinggi diinginkan (misalnya, untuk sensor suhu berbasis perubahan sifat optik), jenis defek yang berbeda bisa lebih cocok. Perbedaan ini kemungkinan besar berakar pada bagaimana sifat spesifik dari keadaan defek (misalnya, lokalisasi, simetri orbital, dan interaksinya dengan vibrasi kisi) menentukan responsnya terhadap perubahan temperatur.

4.4.2 Asal Usul dan Sifat Magnetisme pada hBN dengan Defek B_N

Temuan paling menonjol dalam penelitian ini adalah induksi sifat magnetik yang signifikan pada monolayer hBN akibat keberadaan defek antisite B_N , terutama pada temperatur tinggi. Beberapa aspek penting terkait fenomena ini adalah:

- **Mekanisme Magnetisme d^0 :** Mengingat hBN tersusun dari unsur-unsur ringan (B dan N) yang tidak memiliki elektron d pada kelopak valensinya, magnetisme yang teramat pada sistem hBN dengan defek B_N dikategorikan sebagai magnetisme d^0 . Magnetisme jenis ini umumnya timbul dari polarisasi spin elektron-elektron p yang terlokalasi, yang dapat diinduksi oleh defek titik seperti kekosongan atau jenis substitusi tertentu dalam material non-magnetik [?]. Mekanisme spesifik dapat melibatkan pembentukan ikatan menggantung (*dangling bonds*), pemecahan simetri lokal di sekitar situs defek yang mengarah pada degenerasi orbital yang terangkat, dan interaksi tukar antar elektron dalam keadaan defek terlokalasi tersebut [?].
- **Peran Defek B_N :** Atom Boron memiliki tiga elektron valensi, sedangkan atom Nitrogen memiliki lima. Ketika sebuah atom B menggantikan atom N (defek B_N), terjadi ketidakseimbangan elektron lokal. Lingkungan atom B pada situs N dikelilingi oleh tiga atom B tetangga. Hal ini dapat menciptakan keadaan elektronik yang unik, kemungkinan melibatkan orbital p dari atom B pada situs defek dan/atau atom N (atau B) tetangganya, yang rentan terhadap polarisasi spin . Analisis kerapatan spin 3D (Gambar 4.13) mengindikasikan bahwa momen magnetik terlokalasi di sekitar defek B_N dan atom-atom tetangganya, mendukung mekanisme ini.
- **Ketergantungan Temperatur yang Anomali:** Peningkatan magnetisasi total dari $0.000\mu_B$ pada 800K menjadi $0.150\mu_B$ pada 1100K, dan kemudian meningkat tajam menjadi $1.850\mu_B$ pada 1225K, merupakan perilaku yang tidak biasa . Secara konvensional, peningkatan temperatur cenderung mengacaukan tatanan magnetik dan

mengurangi magnetisasi. Penjelasan yang mungkin untuk fenomena ini melibatkan perubahan konfigurasi struktural lokal di sekitar defek B_N yang diinduksi oleh temperatur, sebagaimana ditangkap oleh simulasi MD. Distorsi termal ini mungkin menciptakan atau menstabilkan keadaan elektronik yang lebih kondusif untuk polarisasi spin pada temperatur yang lebih tinggi. Misalnya, mode fonon tertentu yang aktif pada suhu tinggi dapat berinteraksi dengan keadaan defek, meningkatkan pemisahan energi akibat pertukaran (*exchange splitting*), atau mengubah panjang ikatan B-B dan koordinasi atom tetangga sedemikian rupa sehingga mendukung momen magnetik bersih yang lebih besar. Ada kemungkinan juga bahwa sistem berada dekat dengan transisi fasa magnetik pada 800K, dan temperatur yang lebih tinggi mendorongnya lebih dalam ke fase magnetik yang lebih teratur atau dengan momen yang lebih besar.

- **Kontribusi Momen Orbital:** Teramatnya momen orbital, meskipun kecil, pada atom B (dan N pada 1225K) menunjukkan bahwa lingkungan simetri di sekitar defek B_N cukup rendah untuk menghindari pemadaman (*quenching*) total momen orbital, dan/atau interaksi spin-orbit memainkan peran. Ini signifikan karena momen orbital dapat berkontribusi pada anisotropi magnetokristalin, properti penting untuk aplikasi spintronik.

Perlu ditekankan kembali adanya potensi kontradiksi dengan beberapa laporan literatur yang menyatakan bahwa antisite B_N sederhana dalam keadaan netral bersifat non-magnetik pada perhitungan 0K. Perbedaan ini kemungkinan besar timbul dari kombinasi faktor, termasuk sifat kompleks dari "defek BB" yang mungkin bukan merupakan B_N tunggal yang terisolasi (bisa jadi kluster B atau B_N yang berinteraksi dengan lingkungannya secara unik akibat kondisi MD), pengaruh kuat dari struktur atomik yang terdistorsi secara termal yang dihasilkan oleh MD pada temperatur tinggi, sensitivitas prediksi magnetisme d^0 terhadap fungsional DFT yang digunakan (PBEsol vs. fungsional hibrid), dan perbedaan fundamental antara perhitungan statis pada 0K dengan kondisi dinamis pada temperatur tinggi yang disimulasikan .

4.4.3 Korelasi Modifikasi Struktural (dari MD) dengan Fenomena Elektronik dan Magnetik

Penting untuk diingat bahwa seluruh kalkulasi sifat elektronik dan magnetik menggunakan DFT dalam penelitian ini didasarkan pada struktur atomik yang diperoleh dari simulasi MD sebelumnya. Alur kerja MD ke DFT ini memiliki implikasi penting: DFT secara akurat menghitung sifat elektronik untuk konfigurasi atomik input yang diberikan, namun jika struktur input itu sendiri (hasil MD) tidak sepenuhnya merepresentasikan realitas fisik material pada temperatur tersebut, maka sifat elektronik/magnetik akhir yang diprediksi mungkin mengandung bias atau artefak dari tahap MD . Agitasi termal yang disimulasikan oleh MD

menyebabkan deviasi atom dari posisi kisi sempurnanya. Keberadaan defek mengintroduksi distorsi lokal lebih lanjut. Perubahan struktural ini—meliputi variasi panjang ikatan, sudut ikatan, dan simetri lokal—yang didorong oleh kombinasi temperatur dan jenis defek, dapat secara mendalam mempengaruhi tumpang tindih orbital elektronik, tingkat energi keadaan defek, dan secara krusial, berpotensi menginduksi atau memodifikasi polarisasi spin. Temuan-temuan yang paling signifikan atau bahkan tak terduga dalam penelitian ini, seperti tren $E_g(T)$ anomali untuk defek N_B dan magnetisme yang kuat serta meningkat dengan temperatur untuk defek B_N , kemungkinan besar sangat dipengaruhi oleh konfigurasi atomik spesifik yang dihasilkan oleh simulasi MD pada temperatur yang berbeda . Keandalan struktur-struktur ini, terutama mengingat bahwa potensial ReaxFF yang digunakan [?] diparameterisasi utamanya untuk sintesis fasa gas dan bukan untuk stabilitas termal atau dinamika defek dalam fasa terkondensasi hBN, menjadi pertanyaan sentral. Jika, misalnya, simulasi MD menghasilkan struktur atomik di sekitar defek B_N pada 1100K dan 1225K yang secara signifikan terdistorsi sedemikian rupa sehingga merusak simetri lokal dan menciptakan atom B yang kurang terkoordinasi atau ikatan B-B dengan karakteristik elektronik tertentu, maka fungsional PBEsol mungkin dengan benar menemukan keadaan dasar magnetik untuk struktur spesifik tersebut. Masalahnya kemudian bergeser menjadi apakah struktur tersebut secara fisik realistik atau merupakan artefak dari keterbatasan potensial ReaxFF yang digunakan di luar domain parameterisasi idealnya. Hal serupa berlaku untuk interpretasi tren $E_g(T)$ anomali pada sistem dengan defek N_B . Ini menggarisbawahi pentingnya aspek pemodelan multi-skala: kesalahan atau batasan dalam satu tahap metodologi (MD) akan merambat dan mempengaruhi hasil dari tahap berikutnya (DFT).

4.4.4 Implikasi Temuan untuk Aplikasi Potensial

Temuan dari penelitian ini, meskipun memerlukan validasi lebih lanjut dan penyempurnaan metodologi, memiliki beberapa implikasi penting untuk potensi aplikasi monolayer hBN di berbagai bidang teknologi :

- **Optoelektronika:** Kemampuan untuk menyetel celah pita energi hBN dari rentang ultraviolet-dalam (untuk hBN murni) hingga ke rentang energi yang jauh lebih rendah (misalnya, cahaya tampak atau inframerah-dekat untuk hBN dengan defek N_B atau B_N) melalui rekayasa defek dan kontrol temperatur membuka peluang untuk aplikasi dalam fotodetektor dengan respons spektral yang dapat diatur, emitor cahaya dengan panjang gelombang spesifik, dan bahkan komponen dalam sel surya berbasis material 2D. Namun, ketergantungan temperatur yang berbeda dari celah pita untuk defek N_B (meningkat dengan T) dan B_N (menurun dengan T) perlu dipertimbangkan secara cermat dalam desain dan stabilitas operasional perangkat tersebut.

- **Spintronika:** Induksi sifat magnetik oleh defek B_N , terutama pada temperatur yang relevan untuk operasi perangkat elektronik (misalnya, mendekati atau di atas suhu kamar, meskipun studi ini terbatas pada temperatur tinggi untuk MD), menunjukkan potensi penggunaan hBN yang mengandung defek ini dalam komponen spintronik. Contohnya dapat meliputi filter spin, katup spin, atau unit memori magnetik yang berbasis material 2D. Kehadiran momen orbital, meskipun kecil, dapat berkontribusi pada anisotropi magnetik, yang merupakan parameter penting dalam beberapa aplikasi spintronik seperti media perekaman magnetik dengan densitas tinggi.
- **Sensor:** Perubahan sifat elektronik (seperti konduktivitas atau respons optik) yang sensitif terhadap keberadaan jenis defek tertentu dan variasi temperatur dapat dieksplorasi untuk pengembangan sensor kimia (jika adsorpsi molekul pada situs defek mengubah sifat elektronik) atau sensor temperatur presisi berbasis hBN.

Secara keseluruhan, penelitian ini menunjukkan bahwa monolayer hBN bukan hanya sekadar isolator pasif, tetapi merupakan material yang sifat-sifatnya dapat dimodulasi secara aktif melalui kontrol kondisi termal dan rekayasa defek pada skala atomik, membuka jalan bagi fungsionalitas baru. Tabel 4.5 memberikan pandangan menyeluruh terhadap semua hasil

Tabel 4.5. Tinjauan Konsolidasi Cela Pita Energi dan Magnetisasi Total untuk Semua Sistem yang Dikaji.

Sistem	Temperatur (K)	Cela 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

kunci, memfasilitasi perbandingan tren yang mudah di berbagai sistem, jenis defek, dan temperatur. Tabel ini krusial untuk merangkum temuan utama dan mendukung diskusi komparatif yang telah disajikan.

BAB V

PENUTUP

5.1 Kesimpulan

Analisis komprehensif terhadap hasil perhitungan Teori Fungsional Kerapatan (DFT) pada monolayer hBN supercell $4 \times 4 \times 1$, dengan struktur atomik yang dihasilkan dari simulasi Dinamika Molekuler (MD) pada berbagai temperatur (800K, 1100K, dan 1225K), telah menghasilkan beberapa temuan penting mengenai pengaruh perlakuan termal dan keberadaan defek antisite (N_B dan B_N) terhadap sifat elektronik dan magnetik material tersebut:

- Monolayer hBN Murni:** Hasil perhitungan pada hBN murni (*pristine*) menunjukkan celah pita energi sebesar 4.446 eV, yang konsisten dengan underestimasi tipikal dari fungsional PBEsol bila dibandingkan dengan nilai eksperimental (sekitar 5.9 – 6.1 eV). Peningkatan temperatur dari kondisi *pristine* hingga 1225K menyebabkan penurunan celah pita energi secara monoton menjadi 4.069 eV. Penurunan ini diatribusikan pada kombinasi efek kopling elektron-fonon dan potensi ekspansi termal kisi. Sistem hBN murni tetap bersifat non-magnetik pada semua temperatur yang diuji. Perilaku penurunan celah pita ini, meskipun umum untuk semikonduktor, kontras dengan beberapa laporan mengenai *blueshift* pada hBN multilayer pada rentang temperatur tertentu, yang menyoroti pengaruh dimensionalitas dan kemungkinan respons termomekanik yang berbeda pada monolayer.
- Monolayer hBN dengan Defek Antisite N_B ("NN defect"):** Kehadiran defek antisite N_B (atom Nitrogen pada situs Boron) secara drastis mengurangi celah pita energi hBN (misalnya, menjadi 0.694 eV pada 800K). Secara menarik dan berbeda dari hBN murni, celah pita energi untuk sistem dengan defek N_B menunjukkan tren anomali, yaitu meningkat dengan meningkatnya temperatur (mencapai 1.214 eV pada 1225K). Pergeseran Energi Fermi ke nilai yang jauh lebih negatif juga teramat, mengindikasikan bahwa defek N_B kemungkinan bertindak sebagai akseptor. Sistem hBN dengan defek N_B ini sebagian besar tetap non-magnetik dalam rentang temperatur dan kondisi yang dipelajari.

3. Monolayer hBN dengan Defek Antisite B_N ("BB defect"): Kehadiran defek antisite B_N (atom Boron pada situs Nitrogen) juga secara signifikan mengurangi celah pita energi (misalnya, menjadi 0.990 eV pada 800K). Berbeda dengan defek N_B , celah pita pada sistem dengan defek B_N menunjukkan tren penurunan dengan meningkatnya temperatur (mencapai 0.316 eV pada 1225K), serupa dengan perilaku hBN murni. Temuan yang paling menonjol adalah bahwa defek B_N menginduksi sifat magnetisme d^0 yang kuat, yang juga bergantung pada temperatur. Sistem menjadi magnetik pada 1100K (magnetisasi total $0.150\mu_B$) dan magnetisasinya meningkat secara signifikan pada 1225K (magnetisasi total $1.850\mu_B$). Selain momen spin, momen orbital yang terukur juga teramati pada atom Boron (dan Nitrogen pada temperatur tertinggi), mengindikasikan lingkungan simetri rendah di sekitar defek dan potensi kontribusi interaksi spin-orbit.

Secara keseluruhan, penelitian ini menggarisbawahi bahwa sifat elektronik dan magnetik monolayer hBN sangat sensitif terhadap kondisi termal dan jenis defek titik yang ada. Perilaku kompleks yang teramati, seperti tren temperatur celah pita yang anomali pada defek N_B dan induksi serta penguatan magnetisme dengan temperatur pada defek B_N , menunjukkan adanya interaksi yang rumit antara distorsi struktural lokal yang ditangkap oleh simulasi MD pada temperatur tinggi dan respons elektronik yang dihitung oleh DFT. Temuan ini membuka perspektif baru mengenai potensi rekayasa sifat hBN untuk aplikasi fungsional di bidang optoelektronika dan spintronika.

5.2 Saran

Berdasarkan evaluasi kritis terhadap metodologi komputasi yang digunakan dan analisis hasil yang telah dipaparkan, beberapa rekomendasi diajukan untuk penelitian lanjutan guna meningkatkan keandalan, kedalaman pemahaman, dan potensi validasi temuan:

1. Validasi dan Penyempurnaan Model Dinamika Molekuler (MD):

- Disarankan untuk mengeksplorasi atau mengembangkan potensial ReaxFF yang secara spesifik diparameterisasi dan divalidasi untuk memodelkan sifat termal, stabilitas, dan dinamika defek dalam sistem hBN fasa terkondensasi (bulk atau monolayer), bukan hanya untuk proses sintesis fasa gas. Perbandingan hasil dengan potensial interatomik alternatif lain (misalnya, Tersoff, Stillinger-Weber yang dimodifikasi, atau potensial berbasis *machine learning* seperti GAP) dapat memberikan gambaran yang lebih komprehensif mengenai keandalan struktur atomik yang dihasilkan MD.

- Untuk kasus-kasus yang paling menarik atau menunjukkan perilaku tak terduga (misalnya, sistem hBN dengan defek B_N pada temperatur tinggi yang menunjukkan magnetisme kuat), pelaksanaan simulasi MD ab initio (AIMD) pada skala kecil dapat digunakan untuk memvalidasi konfigurasi atomik dan dinamika lokal yang diperoleh dari MD klasik dengan potensial ReaxFF.

2. Peningkatan Akurasi Kalkulasi Teori Fungsional Kerapatan (DFT):

- Untuk mendapatkan prediksi kuantitatif yang lebih akurat mengenai celah pita energi dan posisi tingkat energi defek, serta untuk memverifikasi sifat magnetik yang teramat (khususnya magnetisme d^0), disarankan untuk menggunakan fungsional DFT yang lebih canggih. Fungsional hibrid seperti HSE06 atau metode berbasis teori fungsi Green seperti kalkulasi GW dapat dipertimbangkan, meskipun dengan konsekuensi peningkatan biaya komputasi.
- Perlu dilakukan uji konvergensi yang lebih sistematis terhadap ukuran supercell untuk perhitungan yang melibatkan defek. Penggunaan supercell yang lebih besar (misalnya, $6 \times 6 \times 1$ atau $8 \times 8 \times 1$) akan membantu meminimalkan interaksi artifisial antar citra periodik defek dan memastikan bahwa sifat defek yang dihitung bersifat intrinsik dari defek tunggal pada batas konsentrasi encer.
- Parameter smearing dalam kalkulasi DFT perlu dipilih dengan hati-hati. Untuk sistem semikonduktor atau isolator seperti hBN, penggunaan skema smearing Fermi-Dirac atau Gaussian dengan lebar smearing yang sangat kecil (misalnya, 0.01 – 0.05 eV) lebih direkomendasikan daripada *cold smearing* jika tidak dioptimalkan secara spesifik. Penting untuk melaporkan nilai lebar smearing yang digunakan.

3. Karakterisasi Defek yang Lebih Mendalam:

- Lakukan analisis Kerapatan Keadaan Terproyeksi (PDOS) yang lebih rinci untuk mengidentifikasi kontribusi orbital atomik spesifik (misalnya, $B-2s$, $B-2p_x$, $B-2p_y$, $B-2p_z$, dan orbital N yang bersesuaian) pada pembentukan keadaan defek di sekitar VBM dan CBM, serta untuk memahami orbital mana yang paling bertanggung jawab atas polarisasi spin dan momen magnetik yang teramat.
- Hitung energi pembentukan defek antisite N_B dan B_N di bawah berbagai kondisi potensial kimia (misalnya, kondisi kaya-Boron vs. kaya-Nitrogen) untuk menilai stabilitas termodinamika dan kelimpahan relatif dari masing-masing jenis defek pada kondisi sintesis atau operasi tertentu.

- Investigasi pengaruh keadaan muatan yang berbeda (misalnya, N_B^+ , N_B^- , B_N^+ , B_N^-) terhadap sifat elektronik dan magnetik defek antisite, karena keadaan muatan dapat secara signifikan memodifikasi posisi tingkat energi defek dan potensi induksi magnetisme.

4. Studi Lanjutan Mengenai Fenomena yang Diamati:

- Selidiki lebih lanjut mekanisme di balik tren temperatur celah pita ($E_g(T)$) yang anomali (meningkat dengan T) untuk sistem dengan defek N_B , serta mekanisme peningkatan magnetisasi dengan temperatur untuk sistem dengan defek B_N . Ini mungkin memerlukan analisis interaksi elektron-fonon spesifik-defek yang lebih detail, studi dinamika kisi yang lebih canggih, atau investigasi potensi transisi fasa struktural atau elektronik lokal di sekitar defek.
- Perluas cakupan studi untuk menyertakan jenis defek lain yang relevan secara eksperimental atau teoritis di hBN, seperti kekosongan Boron (V_B), kekosongan Nitrogen (V_N), impuritas karbon (C_B , C_N), atau kompleks defek (misalnya, pasangan V_N-N_B), dan bagaimana sifat-sifat ini dipengaruhi oleh perlakuan termal.

5. Korelasi dengan Hasil Eksperimental:

- Jika memungkinkan, usulkan atau jalin kolaborasi untuk memvalidasi temuan komputasi ini secara eksperimental. Sebagai contoh, pengukuran spektroskopi optik (seperti fotoluminesensi atau absorpsi) yang bergantung pada temperatur pada sampel hBN yang diketahui mengandung jenis defek tertentu dapat dibandingkan dengan prediksi celah pita dan sifat optik dari DFT. Untuk sifat magnetik, teknik seperti SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) magnetometri atau XMCD (*X-ray Magnetic Circular Dichroism*) pada sampel yang direkayasa defeknya dapat memberikan konfirmasi eksperimental.

Dengan mengatasi keterbatasan saat ini dan mengeksplorasi arah penelitian yang disarankan, pemahaman yang lebih komprehensif dan akurat mengenai perilaku kompleks monolayer hBN akibat perlakuan termal dan keberadaan defek dapat dicapai, yang pada gilirannya akan mendukung pengembangan aplikasi inovatif berbasis material 2D ini.

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