



Kajian Struktur Elektronik pada Partikel Nano ZnO dengan Menggunakan Model *Ionization Energy-Tight Binding*

Received
11 April 2018

Revised
30 April 2018

Accepted for Publication
16 Oktober 2018

Published
7 Agustus 2019

Y P Hardianto^{1,2}, A Taufiq^{2*}, A Hidayat², S Sunaryono², H N Ulya²

¹ Tazkia International Islamic Boarding School, Tazkia Education Hill, Jl. Tirto Sentono No.15, Malang, 65151, Indonesia

² Jurusan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Malang, Jl. Semarang No.5, Malang, 65145, Indonesia

*E-mail: ahmad.taufiq.fmipa@um.ac.id

Abstract

Zinc oxide (ZnO) nanoparticles have been investigated intensively due to their applications such as in optical band gap energy for semiconductor application. In general, the characterization of band gap energy of the ZnO nanoparticles has been carried out using UV-Vis spectroscopy. In this work, ionization energy-tight binding model was developed to analyze the optical band gap energy of the ZnO nanoparticles. The primary technique of the electronic structure calculation is an analytical calculation of overlap integral of $2p$ orbital from O and $3d$ orbital from Zn. The result of the calculation presents that the maximum band gap energy of ZnO nanoparticles is about of 4.4 eV, which show the similar value with experiment result.

Keywords: Electronic structure, ZnO, band gap energy, ionization energy-tight binding model.

Abstrak

Partikel nano oksida seng (ZnO) telah diinvestigasi secara intensif karena sifatnya yang unggul, seperti kajian celah pita optik untuk semikonduktor. Secara umum, karakterisasi celah energi partikel nano ZnO dilakukan menggunakan spektroskopi UV-Vis. Dalam kajian ini, *ionization energy-tight binding model* telah dikembangkan untuk menganalisis energi celah pita optik partikel nano ZnO. Teknik utama perhitungan struktur elektronik didasarkan pada kalkulasi analitis dari integral overlap orbital O $2p$ and orbital Zn $3d$. Hasil analisis data menunjukkan bahwa celah energi maksimum dari partikel nano ZnO sekitar 4,4 eV, yang mana menunjukkan nilai yang sama dengan hasil eksperimen.

Kata Kunci: Struktur Elektronik, ZnO, celah energi, *ionization energy-tight binding model*.

1. Pendahuluan

Perkembangan aplikasi material maju dalam beberapa dekade terbaru khususnya berbasis kajian sifat optis menunjukkan peningkatan yang signifikan [1-2]. Berbagai aspek aplikasi di beberapa bidang khususnya bidang semikonduktor salah satunya juga ditentukan karena keunggulan sifat optik suatu material [3]. Oleh sebab itu, berbagai upaya pengembangan telah dilakukan dalam rekayasa material baru agar memiliki performa sifat optik yang mumpuni. Kajian terbaru menunjukkan bahwa oksida seng (ZnO) merupakan material yang memiliki sifat optik yang menarik [4-6]. Lebih lanjut, untuk meningkatkan performa tersebut, partikel nano ZnO telah disintesis dalam bentuk komposit [7-10], nano-fiber [11-12], nanoflower [13-15], dan lain sebagainya.

Secara prinsip, performa aplikasi partikel nano ZnO sangat ditentukan oleh sifat fundamental, baik sifat fisis maupun kimianya. Namun sayangnya, kajian fundamental terkait sifat fisis khususnya sifat

optik partikel nano ZnO masih sangat sedikit dilaporkan. Oleh sebab itu, kajian fundamental sifat optik ini sangat penting untuk mengungkap sifat mikroskopis yang dapat dijadikan salah satu pijakan dalam pengembangan rekayasa partikel nano ZnO untuk aplikasi lebih lanjut. Selama ini, sifat optis dari suatu material sering dianalisis melalui karakterisasi absorbsi ultraviolet-visible (UV-Vis) spektroskopi yang memberikan informasi celah energi dari suatu material.

Berdasarkan hasil analisis karakterisasi absorbsi UV-Vis dari penelitian sebelumnya, partikel nano ZnO memiliki nilai celah energi sekitar 3,2 sampai 3,3 eV [16-18]. Lebih lanjut, partikel nano ZnO dalam bentuk komposit dengan material lain menunjukkan nilai celah energi yang bervariasi, termasuk dalam variasi ukuran partikel yang berbeda. Kajian fundamental sebelumnya sudah pernah mengkaji secara teoritis terkait struktur elektronik dari partikel nano ZnO [19-21]. Akan tetapi, kajian teoritis berdasarkan *ionization energy-tight binding model* untuk menghitung struktur pita elektronik partikel nano ZnO masih sangat jarang dilakukan. Padahal, dengan menggunakan model ini, struktur pita elektronik partikel nano ZnO dapat lebih rinci diketahui karakteristiknya.

2. Metode Penelitian

2.1 Metode Eksperimen

Partikel nano ZnO pada penelitian ini disintesis menggunakan metode kopresipitasi. Zinc asetat dilarutkan dalam air menggunakan magnetik stirrer dengan kecepatan 720 rpm selama 1 jam. Proses selanjutnya adalah meneteskan larutan NaOH pada larutan zinc asetat hingga pH mencapai 13. Selanjutnya proses pencucian dengan methanol beberapa kali dan diikuti oleh proses penyaringan. Sampel hasil proses penyaringan dipanaskan pada suhu 100 °C selama 1 jam untuk memperoleh serbuk ZnO. Serbuk ZnO yang diperoleh kemudian dikarakterisasi struktur kristal dan celah energinya menggunakan difraktometer sinar-X (XRD) dan spektroskopi UV-Vis pada suhu ruang.

2.2 Metode Teoritis

Struktur pita elektronik partikel nano ZnO dianalisis secara teoritis menggunakan *ionization energy-tight binding model*. Model ini merupakan model berbasis pendekatan perhitungan struktur pita elektronik dari suatu material yang berdasar pada representasi dinamika elektron pada orbital atom dalam material tersebut [22]. Selain itu, model ini juga dikombinasikan dengan pendekatan perhitungan energi orbital berdasarkan perhitungan model energi ionisasi elektron yang menggunakan pendekatan Hartree-Fock [23]. Pada model ini, digunakan teorema Bloch untuk menganalisis pengaruh atom tetangga bagi struktur pita elektronik dari kristal. Berdasarkan teorema Bloch dan *linear combination atomic orbital* (LCAO) method pada kristal, diperoleh suatu fungsi gelombang Bloch ($\psi_n(\vec{r})$) sebagaimana ditunjukkan pada Persamaan (1) dan (2)

$$\psi_n(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} \phi_n(\vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}, \quad (1)$$

dengan \vec{r} adalah vektor posisi dalam ruang atom, \vec{R} adalah vektor posisi atom-atom tetangga, \vec{k} adalah vektor bilangan gelombang, N merupakan jumlah atom tetangga, dan ϕ_n merupakan fungsi orbital atom tetangga.

Tight binding model mempertimbangkan bahwa fungsi gelombang keadaan sistem merupakan superposisi dari seluruh fungsi orbital Bloch dari seluruh atom, sehingga fungsi gelombang keadaan sistem dapat dirumuskan seperti pada persamaan (2)

$$|\psi_{\text{state}}\rangle = \sum_i c_i |\psi_i\rangle, \quad (2)$$

dengan $|\psi_{\text{state}}\rangle$ merupakan superposisi seluruh fungsi keadaan, c_i merupakan konstanta fungsi gelombang fungsi keadaan, dan $|\psi_i\rangle$ merupakan fungsi keadaan setiap kombinasi orbital-orbital atom dalam kristal. Postulat kuantum terkait Hamiltonian sistem fisis (\hat{H}) ditunjukkan pada Persamaan (3), yaitu

$$\hat{H} |\psi_{\text{state}}\rangle = E |\psi_{\text{state}}\rangle \quad (3)$$

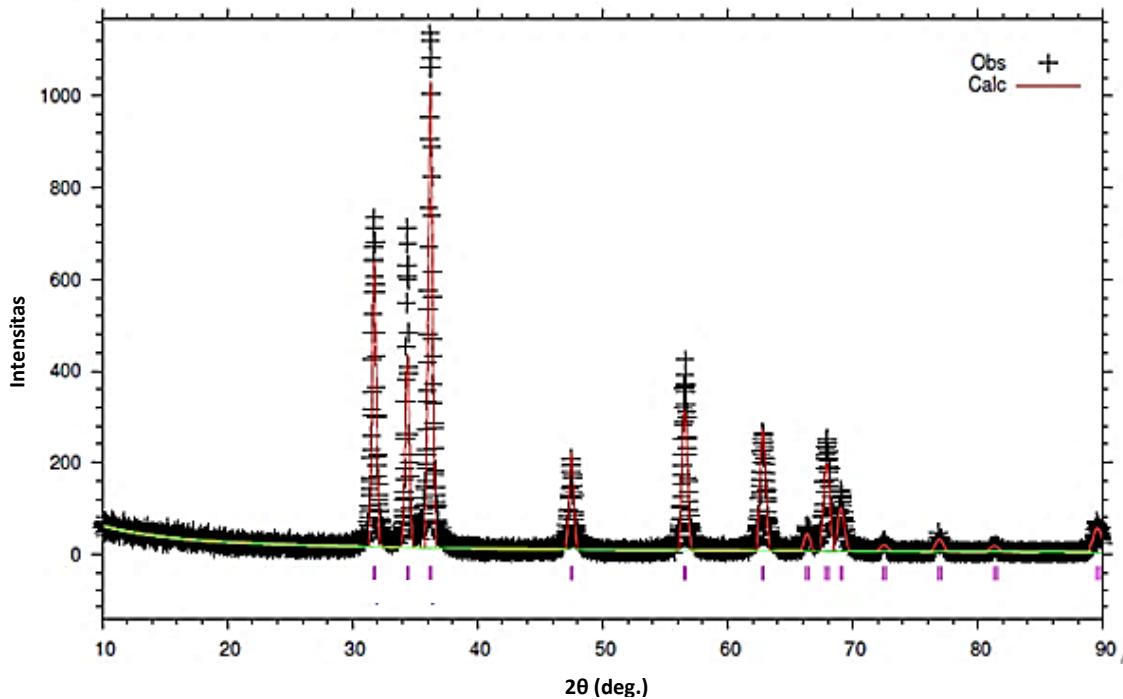
Dari hasil rekonstruksi fungsi gelombang, dan persamaan (3) diperoleh solusi trivial untuk model ikatan kuat sebagai berikut

$$\det|H_{ki} - E\delta_{ki}| = 0, \\ H_{ki} = \langle \psi_k | \hat{H} | \psi_i \rangle \text{ dan } \delta_{ki} = \langle \psi_k | \psi_i \rangle \quad (4)$$

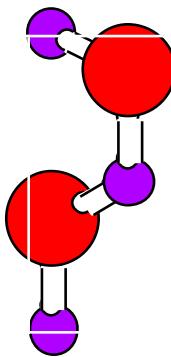
3. Hasil dan Pembahasan

Berdasarkan hasil analisis data XRD sebagaimana pada Gambar 1, diperoleh hasil bahwa kristal partikel nano ZnO yang terbentuk adalah tipe kristal Wurtzsite. Tipe kristal Wurtzsite merupakan bentuk sederhana struktur kristal heksagonal termodifikasi akibat adanya kristal mirip tetrahedral di struktur kristal tersebut. Dari hasil analisis karakterisasi XRD tersebut, diperoleh beberapa parameter kristal yang diantaranya adalah parameter kisi kristal $a = 3,253 \text{ \AA}$, $b = 3,253 \text{ \AA}$ dan $c = 5,214 \text{ \AA}$, dan juga parameter sudut kristal $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ dan $\gamma = 120^\circ$ dimana visualisasi struktur kristalnya ditunjukkan pada Gambar 2. Pada Gambar 2, atom berwarna ungu menunjukkan atom seng yang ukurannya relatif lebih kecil daripada ukuran atom oksigen yang pada gambar tersebut diberi warna merah. Secara umum, hasil penelitian ini menunjukkan nilai parameter kristal yang serupa dengan hasil yang diperoleh pada penelitian sebelumnya yang memiliki nilai $a = 3,2498 \text{ \AA}$, $b = 3,2498 \text{ \AA}$ dan $c = 5,2066 \text{ \AA}$ [24]. Dengan demikian, hal ini menunjukkan bahwa metode sintesis dalam penelitian berhasil membentuk partikel nano ZnO dalam kemurnian tinggi tanpa inpuritas.

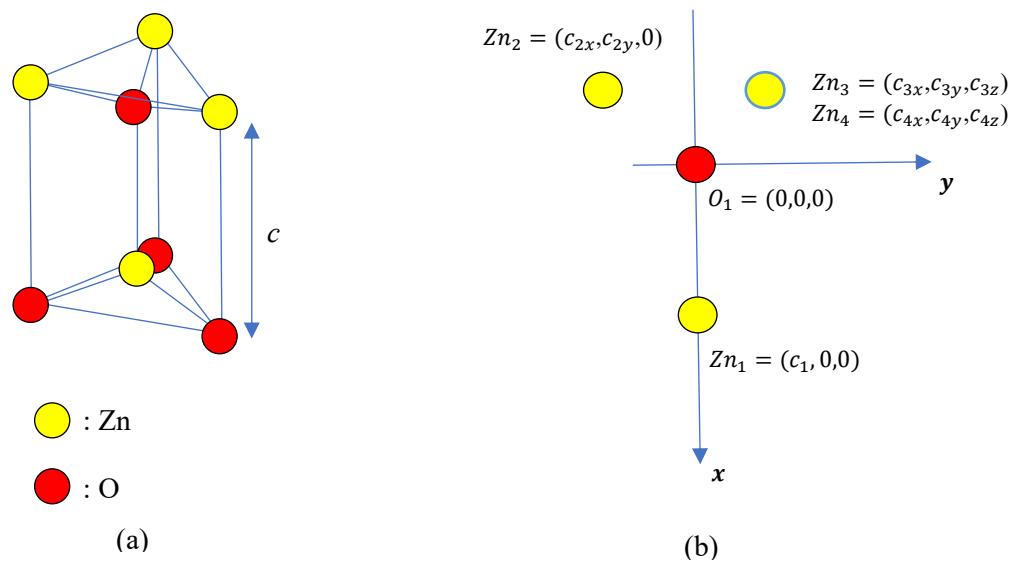
Partikel nano ZnO dalam hasil eksperimen yang telah kami lakukan memiliki kristal dengan tipe Wurtzsite, dimana parameternya telah diberikan pada penjelasan sebelumnya. Secara lebih analitis, visualisasi kristal ZnO diberikan pada Gambar 3(a), 3(b) dan 3(c). Pada Gambar 3(a) dapat dilihat bahwa parameter kisi c secara geometri merupakan jarak atom O dan Zn yang memiliki posisi saling simetris, sedemikian sehingga koordinat posisi atom-atom tetangga pada Gambar 3(b) dan Gambar 3(a) dapat ditentukan secara geometris. Berdasarkan Gambar 3(a) dan 3(b), jarak atom O dan Zn yang berada di tengah kristal adalah c_1 , sedemikian hingga parameter geometri kristal $c'_{2x} = c_{2x} = c'_{3x} = c'_{4x} = c_{3x} = c_{4x} = (0.5c - c_1)$. Dimisalkan sudut antara sumbu x dan garis $Zn_1 - O_2$ adalah θ , sedemikian sehingga diperoleh parameter geometri kristal $c'_{2y} = c_{2y} = -c_1 \tan(\theta)$. Berdasarkan permasalahan tersebut juga, diperoleh parameter panjang $Zn_1 - O_2$ sebagai $c'_1 = (0.5c - c_1) / \cos \theta$.



Gambar 1. Pola difraksi sinar-X partikel nano ZnO (simbol + adalah data eksperimen dan garis merah adalah model fitting)



Gambar 2. Visualisasi struktur kristal partikel nano ZnO



Gambar 3. (a) Struktur kristal ZnO tipe wurtzite dengan parameter c , (b) Koordinat posisi atom O dengan 4 atom tetangga terdekat, dan (c) Koordinat posisi atom Zn dengan 4 atom tetangga terdekat

Selanjutnya, dimisalkan sudut yang dibentuk jarak atom O_3 - sumbu x dengan sumbu y adalah φ , sedemikian hingga diperoleh parameter geometri kristal $c'_{2y} = c_{2y} = -c_1 \tan(\theta)$. Berdasarkan permisalan tersebut juga, diperoleh parameter panjang $Zn_1 - O_2$ sebagai $c'_1 = (0.5c - c_1)/\cos(\theta)$. Selanjutnya, dimisalkan sudut yang dibentuk jarak atom O_3 - sumbu x dengan sumbu y adalah φ , sedemikian hingga diperoleh parameter geometri kristal $c'_{3y} = c'_{4y} = c_{3y} = c_{4y} = c'_1 \sin \theta \cos \varphi$. Berdasarkan permisalan tersebut, diperoleh parameter geometri kristal $c'_{3z} = c_{3z} = c'_1 \sin \theta \sin \varphi$ dan $c'_{4z} = c_{4z} = -c'_1 \sin \theta \sin \varphi$. Sehingga, dengan diperolehnya parameter-parameter geometri kristal tersebut, perhitungan energi band gap dari kristal ZnO semakin mudah.

Berdasarkan teorema Bloch untuk kristal, terdapat dua jenis fungsi gelombang pada sistem ZnO, yaitu fungsi gelombang akibat orbital atom-atom Zn dan fungsi gelombang akibat orbital atom-atom O. Sehingga, dengan berdasarkan prinsip mekanika kuantum, diperoleh fungsi gelombang total sistem sebagaimana ditunjukkan dalam persamaan (5).

$$\psi_{sis}(\vec{r}) = C_1 \frac{1}{\sqrt{N_o}} \sum_{\vec{R}_o} \phi_1(\vec{r} - \vec{R}_o) e^{i\vec{k} \bullet \vec{R}_o} + C_2 \frac{1}{\sqrt{N_{Zn}}} \sum_{\vec{R}_{Zn}} \phi_2(\vec{r} - \vec{R}_{Zn}) e^{i\vec{k} \bullet \vec{R}_{Zn}} \quad (5)$$

atau dapat ditulis dalam persamaan (6)

$$\psi_{sis}(\vec{r}) = C_1 |1\rangle + C_2 |2\rangle , \quad (6)$$

dengan N_o dan N_{Zn} berturut-turut adalah banyaknya atom O dan Zn dalam partikel nano ZnO, \vec{R}_o dan \vec{R}_{Zn} berturut-turut adalah posisi atom O dan Zn, $\phi_n(\vec{r} - \vec{R})$ adalah orbital-orbital atom, sedangkan C_1 dan C_2 adalah konstanta fungsi gelombang tiap keadaan.

Berdasarkan Persamaan (4) yang merupakan solusi persamaan Schrödinger secara umum, maka untuk sistem kristal ZnO, sebuah elektron memiliki energi total seperti ditunjukkan dalam persamaan (7)

$$E = -\frac{1}{2} (H_{11} + H_{22}) \pm \sqrt{\frac{1}{4} (H_{11} + H_{22})^2 + H_{21}H_{12}} \quad (7)$$

dengan H_{11} dan H_{22} berkaitan dengan *integral Coloumb*, sedangkan H_{21} dan H_{12} berkaitan dengan *Integral Coloumb* dan *integral overlap* dihitung sebagaimana ditunjukkan dalam persamaan (8) sampai (15).

3.1 Integral Coloumb

Integral Coloumb dapat diperoleh dari persamaan (8) dan (9), yaitu

$$H_{11} = \langle 1 | \hat{H} | 1 \rangle \quad (8)$$

$$H_{11} = \langle 1 | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{Z_i}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} | 1 \rangle \quad (9)$$

dengan berdasar pada persamaan (1) diperoleh,

$$H_{11} = \frac{1}{N_o} \int \sum_{\vec{R}_o} \phi_1(\vec{r} - \vec{R}_o) e^{-i\vec{k} \bullet \vec{R}_o} H \sum_{\vec{R}_o} \phi_1(\vec{r} - \vec{R}_o) e^{i\vec{k} \bullet \vec{R}_o} dV \quad (10)$$

untuk $\vec{R}'_o = \vec{R}_o$, maka $\int \phi_1(\vec{r} - \vec{R}'_o) e^{-i\vec{k} \bullet \vec{R}'_o} H \phi_1(\vec{r} - \vec{R}_o) e^{i\vec{k} \bullet \vec{R}_o} dV = \epsilon_o$, sedemikian sehingga:

$$\int \phi_1(\vec{r} - \vec{R'_o}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R'_o}} H \sum_{\vec{R'_o}} \phi_1(\vec{r} - \vec{R'_o}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R'_o}} dV \cong \epsilon_o \quad (11)$$

dan nilai integral ini berlaku sama untuk seluruh penjumlahan pada atom $\vec{R'_o}$, sedemikian sehingga $\sum_{\vec{R'_o}} \epsilon_o = N_o \epsilon_o$ dan diperoleh salah satu nilai *integral Coloumb* $H_{11} = \epsilon_o$. Berdasarkan perhitungan yang sama sebagaimana *integral Coloumb* H_{11} , diperoleh juga nilai *integral Coloumb* H_{22} yang sama nilainya dengan ϵ_{Zn} . Nilai eigen energi sistem atom tunggal ϵ_o dan ϵ_{Zn} inilah, yang ditentukan berdasarkan pendekatan Hartree-Fock.

Berdasarkan perhitungan pendekatan Hartree-Fock, nilai energi ionisasi pertama untuk oksigen berkisar pada angka -16,0 eV. Akan tetapi, hasil tersebut sedikit berbeda dari hasil eksperimen yang berkisar pada angka -13,6 eV. Sementara untuk atom Zn, berdasarkan hasil eksperimen, nilai energi ionisasi pertama berkisar pada nilai -9,3 eV. Hasil energi ionisasi pertama inilah yang digunakan sebagai nilai pendekatan untuk ϵ_o dan ϵ_{Zn} , dimana alasan pendekatan ini mengacu pada elektron yang cenderung berada pada orbital terluar atau tempat electron yang mudah terionisasi. Sehingga, dapat dituliskan bahwa $\epsilon_o = -13,6$ eV dan $\epsilon_{Zn} = -9,3$ eV [25].

3.2 Integral Overlap:

Integral Overlap dirumuskan sebagai berikut

$$H_{12} = \langle 1 | \hat{H} | 2 \rangle \quad (12)$$

$$H_{12} = \langle 1 | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{Z_i}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} | 2 \rangle \quad (13)$$

dengan berdasar pada persamaan (1) diperoleh,

$$H_{12} = \frac{1}{\sqrt{N_o N_{Zn}}} \int \sum_{\vec{R'_o}} \phi_1(\vec{r} - \vec{R'_o}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R'_o}} H \sum_{\vec{R_{Zn}}} \phi_1(\vec{r} - \vec{R_{Zn}}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R_{Zn}}} dV \quad (14)$$

Dalam satu partikel nano ZnO, jumlah atom O dan Zn sama, maka diperoleh

$$H_{12} = \frac{1}{\sqrt{N_o N_{Zn}}} \int \phi_1(\vec{r} - \vec{R'_o}) H \sum_{\vec{R_{Zn}}} \phi_1(\vec{r} - \vec{R_{Zn}}) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R_{Zn}} - \vec{R'_o})} dV \quad (15)$$

$$H_{12} = \left[\left\langle \phi_1(\vec{r} - \vec{R'_o}) \right| \hat{H} \left| \phi_2(\vec{r} - \vec{R_{Zn}}) \right\rangle \right]_{c_1} \left(e^{-ik_x(0,5c-c)-ik_y c_1 \tan(\theta)} + e^{-ik_x(0,5c-c)+ik_y c_1 \sin(\theta) \cos(\phi)+ik_z c_1 \sin(\theta) \sin(\phi)} \right) \\ + \left[\left\langle \phi_1(\vec{r} - \vec{R'_o}) \right| \hat{H} \left| \phi_2(\vec{r} - \vec{R_{Zn}}) \right\rangle \right]_{c_1} e^{ik_x c_1} \quad (16)$$

dengan mengambil bagian real dari persamaan (16), maka diperoleh,

$$\begin{aligned}
H_{12} = & \left[\left\langle \phi_1 \left(\vec{r} - \vec{R}_o \right) \right| \hat{H} \left| \phi_2 \left(\vec{r} - \vec{R}_{Zn} \right) \right\rangle \right]_{c'_1} \left(\begin{array}{l} \cos \left(k_x (0,5c - c) \right) + \cos \left(-k_x (0,5c - c) \right. \\ \left. + k_y c'_1 \tan(\theta) \right) + \cos \left(+k_y c'_1 \sin(\theta) \cos(\phi) \right. \\ \left. + k_z c'_1 \sin(\theta) \sin(\phi) \right) \\ + \cos \left(-k_x (0,5c - c) \right) \\ + \cos \left(+k_y c'_1 \sin(\theta) \cos(\phi) \right) \\ - k_z c'_1 \sin(\theta) \sin(\phi) \end{array} \right) \\
& + \left[\left\langle \phi_1 \left(\vec{r} - \vec{R}_o \right) \right| \hat{H} \left| \phi_2 \left(\vec{r} - \vec{R}_{Zn} \right) \right\rangle \right]_{c_1} \cos(k_x c_1)
\end{aligned} \tag{17}$$

dengan $\phi_1(\vec{r} - \vec{R}'_o)$ dan $\phi_2(\vec{r} - \vec{R}_{Zn})$ merupakan orbital $2p$ atom O dan orbital $3d$ atom Zn.

Dengan cara yang sama dengan perhitungan *integral overlap* H_{12} , diperoleh nilai *integral overlap* untuk H_{21} sebagaimana ditunjukkan dalam persamaan (18)

$$\begin{aligned}
H_{12} = & \left[\left\langle \phi_2 \left(\vec{r} - \vec{R}_{Zn} \right) \right| \hat{H} \left| \phi_1 \left(\vec{r} - \vec{R}_o \right) \right\rangle \right]_{c'_1} \left(\begin{array}{l} \cos \left(k_x (0,5c - c) \right) + \cos \left(k_x (0,5c - c) \right. \\ \left. - k_y c'_1 \tan(\theta) \right) + \cos \left(+k_y c'_1 \sin(\theta) \cos(\phi) \right. \\ \left. + k_z c'_1 \sin(\theta) \sin(\phi) \right) \\ + \cos \left(k_x (0,5c - c) \right) \\ + \cos \left(+k_y c'_1 \sin(\theta) \cos(\phi) \right) \\ - k_z c'_1 \sin(\theta) \sin(\phi) \end{array} \right) \\
& + \left[\left\langle \phi_2 \left(\vec{r} - \vec{R}_{Zn} \right) \right| \hat{H} \left| \phi_1 \left(\vec{r} - \vec{R}_o \right) \right\rangle \right]_{c_1} \cos(k_x c_1)
\end{aligned} \tag{18}$$

dengan perhitungannya mirip dengan perhitungan untuk Persamaan (17).

Secara analitis, *integral Coloumb* dan *integral overlap* didasarkan pada fungsi gelombang radial orbital $2p$ atom O dan orbital $3d$ atom Zn seperti ditunjukkan dalam persamaan (19) dan (20)

$$R_{2p(O)} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{8}{a_o} \right)^{\frac{5}{2}} |\vec{r} - \vec{R}_o|^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{4|\vec{r} - \vec{R}_o|}{a_o}} \tag{19}$$

$$R_{3d(Zn)} = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{30}{a_o} \right)^{\frac{7}{2}} |\vec{r} - \vec{R}_{Zn}|^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{10|\vec{r} - \vec{R}_{Zn}|}{a_o}} \tag{20}$$

Hamiltonian total pada sistem kristal ZnO, diaproksimasi hanya akibat pengaruh dua atom yang berinteraksi dalam *integral overlap* ditunjukkan dalam Persamaan (21)

$$\hat{H} \cong -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{30e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}_{Zn}|} - \frac{8e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}_o|} \tag{21}$$

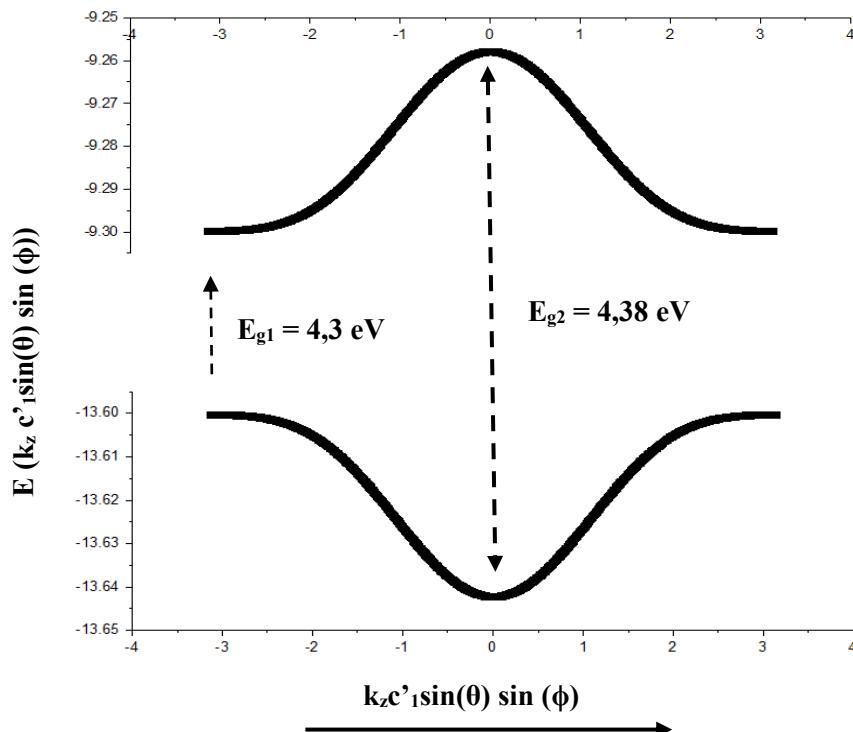
Approksimasi ini menyebabkan perhitungan *integral overlap* menjadi lebih sederhana sebagaimana pada persamaan (22) dan (23)

$$H_{12} = \epsilon_{Zn} - \frac{8e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{R_{2p(O)} R_{3d(Zn)}}{|\vec{r} - \vec{r}_O|} dV \quad (22)$$

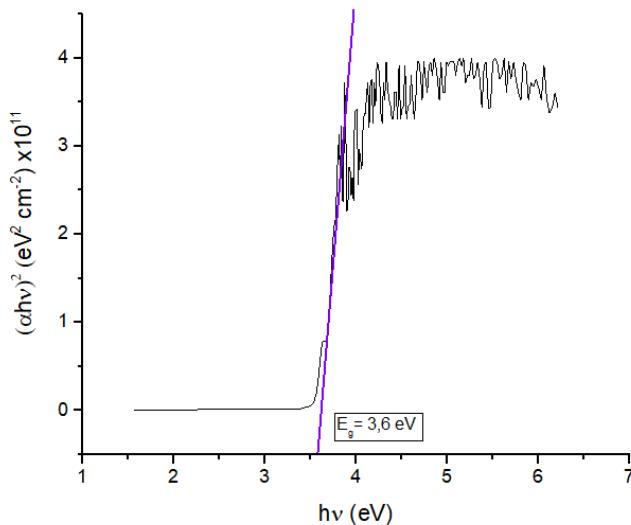
$$H_{12} = \epsilon_O - \frac{30e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{R_{2p(O)} R_{3d(Zn)}}{|\vec{r} - \vec{r}_{Zn}|} dV \quad (23)$$

dengan elemen integral volumenya merupakan elemen integral volume ellipsoid $dV = \frac{|\vec{r}_O - \vec{r}_{Zn}|^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi$, dengan $\mu = \frac{|\vec{r} - \vec{r}_{Zn}| + |\vec{r} - \vec{r}_O|}{|\vec{r}_O - \vec{r}_{Zn}|}$ dan $\nu = \frac{|\vec{r} - \vec{r}_{Zn}| - |\vec{r} - \vec{r}_O|}{|\vec{r}_O - \vec{r}_{Zn}|}$.

Berdasarkan seluruh batasan perhitungan di atas, melalui kalkulasi analitis diperoleh dua pita energi dalam zona Brillouin pertama yang memberikan nilai celah energi pada rentang 4,30 - 4,38 eV sebagaimana yang divisualisasikan pada Gambar 4. Perhitungan energi band gap ini cukup berbeda dengan perhitungan secara teoritis pada penelitian sebelumnya [19-21]. Hal ini disebabkan pendekatan teoritis yang dilakukan pada kajian ini adalah berdasar nilai energi ionisasi atom pada partikel nano ZnO, dengan perhitungan nilai energi ionisasinya masih cukup kasar. Perhitungan nilai energi ionisasi yang baik sebenarnya bisa dilakukan dengan pendekatan *N-body problem*. Akan tetapi, walaupun hasil ini cukup berbeda dengan hasil hitung teoritis pada penelitian sebelumnya, hasil perhitungan dua pita energi dari partikel nano ZnO ini hampir sama dengan hasil eksperimen yang telah dilakukan, dengan hasil karakterisasi UV-Vis menunjukkan nilai 3,6 eV untuk celah energi bagi partikel nano ZnO sebagaimana data yang ditampilkan pada Gambar 5. Selain itu, hasil eksperimen ini juga dikonfirmasi dengan hasil eksperimen sebelumnya yang menunjukkan angka yang tidak jauh berbeda [26].



Gambar 4. Hasil perhitungan 2 pita energi kristal ZnO berdasarkan *ionization energy-tight binding mode*



Gambar 5. Hasil karakterisasi UV-Vis dari partikel nano ZnO

Nilai hitung komputasi dan juga eksperimen celah energi yang berada dalam kisaran 3 - 4 eV ini menunjukkan bahwa kristal ZnO memiliki sifat semikonduktor. Sifat semikonduktor ini akan lebih terlihat ketika partikel ukurannya semakin besar, hal ini disebabkan *quantum size effect* yang menunjukkan bahwa pertambahan ukuran partikel akan mengurangi nilai celah energi.

4 Kesimpulan

Berdasarkan hasil analisis data XRD, dapat disimpulkan bahwa partikel nano ZnO berhasil disintesis dalam fase tunggal. Selain itu, berdasarkan pada perhitungan *ionization energy-tight binding model* diperoleh bahwa celah energi maksimum untuk partikel nano ZnO berkisar pada angka 4,4 eV, dengan hasil ini dengan sedikit kesalahan sudah mendekati hasil pengukuran celah energi berdasar pada eksperimen yang berkisar pada angka 3,0 - 3,6 eV. Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa perhitungan dengan *ionization energy-tight binding model* sudah mampu mendekati hasil eksperimen.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terimakasih disampaikan kepada Kemenristekdikti RI yang telah memberi dana hibah penelitian strategis nasional untuk AT dan AH pada tahun 2017-2018.

Daftar Rujukan

- [1] M. Kahouli, A. Barhoumi, A. Bouzid, A. Al-Hajry, and S. Guermazi, “Structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by direct precipitation method,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 85, pp. 7–23, Sep. 2015.
- [2] D. A. Keszler, “Borates for optical frequency conversion,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 1, no. 2, pp. 204–211, Apr. 1996.
- [3] M. Cardona and P. Y. Yu, “Optical Properties of Semiconductors,” in *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*, Elsevier, 2011, pp. 125–195.
- [4] M. N. Hoda, *3rd International Conference on Computing for Sustainable Global Development: (16th-18th March, 2016)*. Piscataway, NJ: IEEE, 2016.
- [5] S. Bhatia, N. Verma, and R. K. Bedi, “Optical application of Er-doped ZnO nanoparticles for photodegradation of direct red - 31 dye,” *Opt. Mater.*, vol. 62, pp. 392–398, Dec. 2016.
- [6] N. Srinatha, P. Raghu, H. M. Mahesh, and B. Angadi, “Spin-coated Al-doped ZnO thin films for optical applications: Structural, micro-structural, optical and luminescence studies,” *J. Alloys Compd.*, vol. 722, pp. 888–895, Oct. 2017.
- [7] W. Hu, Z. Li, and J. Yang, “Electronic and optical properties of graphene and graphitic ZnO nanocomposite structures,” *J. Chem. Phys.*, vol. 138, no. 12, p. 124706, Mar. 2013.
- [8] L. Xu, G. Zheng, Y. Liu, J. Su, W. Kuang, and W. Rao, “The optical properties of Ag/ZnO nanocomposite thin films with different thickness,” *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 147, pp. 6–13, Oct. 2017.

- [9] C. V. Reddy, B. Babu, and J. Shim, “Synthesis, optical properties and efficient photocatalytic activity of CdO/ZnO hybrid nanocomposite,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 112, pp. 20–28, Jan. 2018.
- [10] M. Alam, N. M. Alandis, A. A. Ansari, and M. R. Shaik, “Optical and Electrical Studies of Polyaniline/ZnO Nanocomposite,” *J. Nanomater.*, vol. 2013, pp. 1–5, 2013.
- [11] M. Tanveer, A. Habib, and M. B. Khan, “Structural and optical properties of electrospun ZnO nanofibres applied to P3HT:PCBM organic photovoltaic devices,” *J. Exp. Nanosci.*, vol. 10, no. 8, pp. 640–650, May 2015.
- [12] P. Viswanathamurthi, N. Bhattacharai, H. Y. Kim, and D. R. Lee, “The photoluminescence properties of zinc oxide nanofibres prepared by electrospinning,” *Nanotechnology*, vol. 15, no. 3, pp. 320–323, Mar. 2004.
- [13] J. Fan, T. Li, and H. Heng, “Hydrothermal growth and optical properties of ZnO nanoflowers,” *Mater. Res. Express*, vol. 1, no. 4, p. 045024, Nov. 2014.
- [14] R. A. Wahyuono *et al.*, “ZnO nanoflowers-based photoanodes: aqueous chemical synthesis, microstructure and optical properties,” *Open Chem.*, vol. 14, no. 1, Jan. 2016.
- [15] X. Liu *et al.*, “Growth mechanism, optical and photocatalytic properties of ZnO nanorods@nanoflowers (quantum dots) hybrid nanostructures,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 9, pp. 12258–12266, Nov. 2015.
- [16] J. Jiménez Reinoso, P. Leret, C. M. Álvarez-Docio, A. del Campo, and J. F. Fernández, “Enhancement of UV absorption behavior in ZnO–TiO₂ composites,” *Bol. Soc. Esp. Cerámica Vitr.*, vol. 55, no. 2, pp. 55–62, Mar. 2016.
- [17] A. Zak, A. Hashim, and M. Darroudi, “Optical properties of ZnO/BaCO₃ nanocomposites in UV and visible regions,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, p. 399, 2014.
- [18] Y. Liu *et al.*, “Synergistic Effect of Surface Plasmonic particles and Surface Passivation layer on ZnO Nanorods Array for Improved Photoelectrochemical Water Splitting,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, Sep. 2016.
- [19] K.-F. Lin, C.-J. Pan, and W.-F. Hsieh, “Calculations of electronic structure and density of states in the wurtzite structure of Zn_{1-x}Mg_xO alloys using sp³ semi-empirical tight-binding model,” *Appl. Phys. A*, vol. 94, no. 1, pp. 167–171, Jan. 2009.
- [20] C. Fisker and T. G. Pedersen, “Density-functional based tight-binding modelling of ZnO structures,” *Phys. Status Solidi B*, vol. 246, no. 2, pp. 354–360, Feb. 2009.
- [21] A. Kobayashi, O. F. Sankey, S. M. Volz, and J. D. Dow, “Semiempirical tight-binding band structures of wurtzite semiconductors: AlN, CdS, CdSe, ZnS, and ZnO,” *Phys. Rev. B*, vol. 28, no. 2, pp. 935–945, Jul. 1983.
- [22] J. Linderberg and Y. Öhrn, “Tight-binding model for the energy bands in solids,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 3, no. 3, pp. 119–121, Mar. 1969.
- [23] Y. B. Malykhanov and M. V. Gorshunov, “Energies of Atoms and Ions Calculated by the Hartree–Fock Method,” *J. Appl. Spectrosc.*, vol. 80, no. 5, pp. 631–636, Nov. 2013.
- [24] Collaboration: Authors and editors of the volumes III/17B-22A-41B, “Zinc oxide (ZnO) crystal structure, lattice parameters,” in *II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds*, vol. 41B, O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz, Eds. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1999, pp. 1–5.
- [25] S. Fraga, K. M. S. Saxena, and J. Karwowski, “Hartree–Fock Ionization Potentials of Atoms,” *Can. J. Phys.*, vol. 51, no. 19, pp. 2063–2074, Oct. 1973.
- [26] S. Talam, S. R. Karumuri, and N. Gunnam, “Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of ZnO Nanoparticles,” *ISRN Nanotechnol.*, vol. 2012, pp. 1–6, 2012.