

## BAB III

### METODE PENELITIAN

#### 3.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini mulai dilakukan dari bulan Februari 2024 sampai dengan bulan Juni 2024 dengan bantuan komputer berspesifikasi tinggi (*High Performance Computer*) yang bertempat di Laboratorium Fisika Material Universitas Pendidikan Indonesia dan HPC milik Badan Riset Inovasi Nasional (BRIN) yang diakses secara virtual dengan menggunakan *SSH remote command* melalui komputer penulis.

#### 3.2 Desain Penelitian

Penelitian ini menggunakan pendekatan kuantitatif melalui metode pemodelan komputasi untuk mengevaluasi energi adsorpsi dan energi celah pita pada material sensor gas. Pemodelan struktur material dilakukan menggunakan bantuan perangkat lunak BURAI, sebuah *Graphic User Interface* (GUI) yang memfasilitasi pemodelan secara visual untuk mendapatkan data koordinat atom sebagai data untuk proses kalkulasi DFT dengan menggunakan program Quantum ESPRESSO. Sampai saat ini, QE masih menjadi program open-source yang populer untuk perhitungan struktur elektronik material karena efektivitas dan fleksibilitasnya dalam menangani berbagai perhitungan pada berbagai material (Giannozzi dkk., 2020). QE menggunakan basis set gelombang datar (plane waves) untuk mempresentasikan fungsi gelombang elektron dan pseudopotensial untuk menyederhanakan potensial antar inti atom sehingga baik untuk efisiensi maupun akurasi perhitungan.

Komputer dengan spesifikasi tinggi dibutuhkan untuk menjalankan kalkulasi melalui QE karena software ini memerlukan sumber daya komputasi yang besar untuk melakukan pemodelan dan perhitungan kompleks dalam DFT. Proses komputasi DFT melibatkan penyelesaian persamaan Schrödinger secara numerik untuk sistem dengan banyak partikel, yang membutuhkan kapasitas memori besar dan kecepatan pemrosesan tinggi. Selain itu, kalkulasi yang akurat dan efisien sering kali memerlukan simulasi pada skala atomik dengan jumlah iterasi yang banyak, sehingga komputer berspesifikasi tinggi dengan prosesor multi-core, RAM besar, dan penyimpanan cepat menjadi krusial untuk mengurangi waktu komputasi dan meningkatkan presisi hasil yang diperoleh.

```

mkusumah@trembesi02:~
Windows PowerShell
Copyright (C) Microsoft Corporation. All rights reserved.

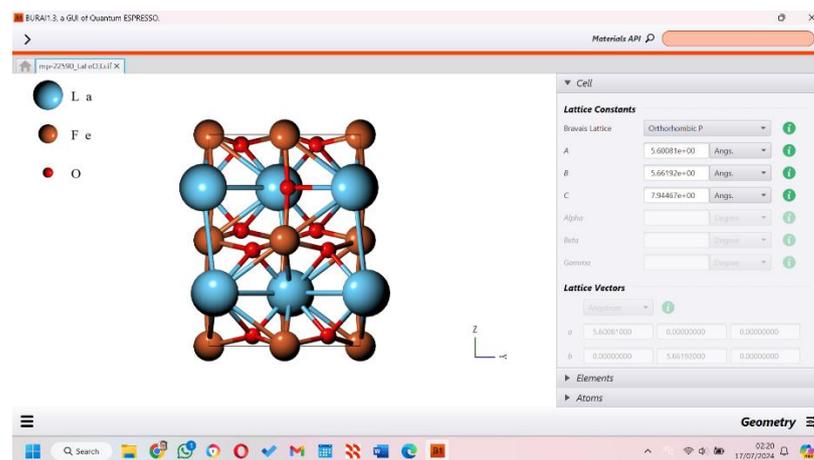
Install the latest PowerShell for new features and improvements! ht
tps://aka.ms/PSWindows

PS C:\Users\alipa> ssh mkusumah@login2.hpc.brin.go.id
Enter passphrase for key 'C:\Users\alipa\.ssh/id_rsa':
MAHAMEGU HPC
4th Gen.

Computational services by BRIN
hpc.brin.go.id
hpc@brin.go.id
-----
Register this system with Red Hat Insights: insights-client --regis
ter
Create an account or view all your systems at https://red.ht/insigh
ts-dashboard
Last login: Tue Jul 16 05:59:44 2024 from 103.139.10.4
[mkusumah@trembesi02 ~]$

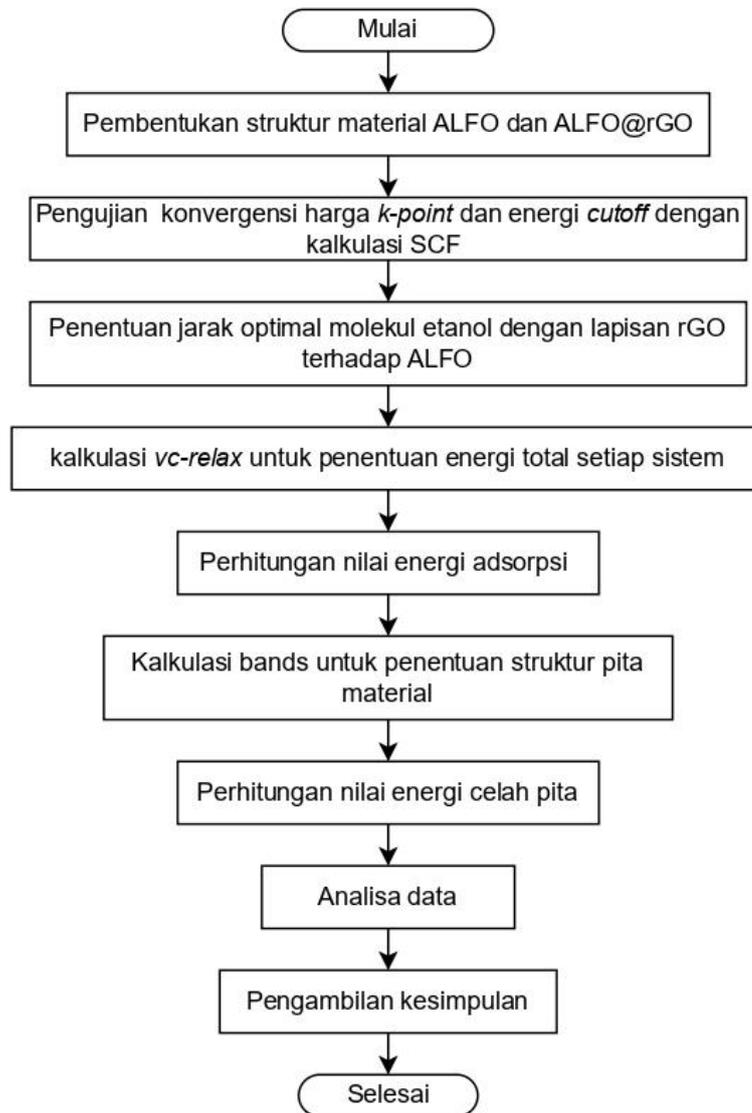
```

Gambar 3. 1 Halaman login pada layanan komputasi HPC BRIN yang diakses melalui Windows PowerShell



Gambar 3. 2 Tampilan halaman BURAI untuk visualisasi struktur material

Pendekatan *Generalized Gradient Approximation* (GGA) menggunakan fungsi korelasi *Perdew-Burke-Ernzerhof* for solids (PBEsol) juga digunakan dalam proses kalkulasi yang dikenal lebih akurat dalam menggambarkan struktur pita dibanding dengan fungsi PBE dan B3LYP (De La Pierre dkk., 2011). Setelah mendapatkan hasil kalkulasi berupa nilai energi total dan *data point*, data tersebut akan diolah dan dianalisis yang melibatkan interpretasi grafik, perbandingan energi adsorpsi, struktur pita energi dan identifikasi karakteristik kritis sensor gas. Lebih jelasnya, alir penelitian ini digambarkan pada diagram gambar 3.3.



Gambar 3. 3 Diagram alir penelitian

### 3.3 Pembangunan Model Komputasi

Pembangunan model komputasi yang dimaksud dalam penelitian ini adalah bagaimana membangun simulasi untuk perhitungan energi adsorpsi dan celah pita yang dituangkan pada *script* (file input) yang dapat dibaca oleh program QE. Langkah tersebut melibatkan pembentukan struktur material yang terlibat, pemilihan jenis pseudopotensial yang tepat, penentuan nilai k-points, pengaturan jumlah basis set gelombang (*ecutwfc*), dan parameter lainnya. Semua ini harus dipertimbangkan dengan cermat untuk memastikan proses komputasi mencapai konvergensi dan menghasilkan data yang akurat.

### 3.3.1 Pembentukan struktur material

Proses pemodelan diawali dengan menyiapkan struktur  $\text{LaFeO}_3$  *orthorombik* yang diperoleh dari situs web *Material Project* dengan format *.cif* (*Crystallographic Information File*). Satu unit sel material  $\text{LaFeO}_3$  memiliki komposisi atom La, Fe dan O berturut-turut sebanyak 4, 4, dan 12 buah. Dengan cara yang sama, struktur etanol diperoleh dari situs web *Crystallography Open Database*. Doping Ag pada  $\text{LaFeO}_3$  akan dilakukan dengan mengganti atom Fe dengan atom Ag. Hal ini dilakukan berdasarkan pertimbangan kesamaan ukuran dan sifat antara atom Ag dengan Fe dibanding dengan atom La maupun O (Azouzi dkk., 2021).

Untuk material rGO struktur monolayer akan dibuat dengan memodifikasi struktur graphene dimana atom oksigen disisipkan antara ikatan karbon sehingga membentuk gugus fungsi epoksida. Bagian tepi pada struktur yang mengandung atom karbon yang berikatan bebas akan disaturasi dengan atom hidrogen (H) agar dapat membuat struktur tersebut lebih stabil terhadap reaksi kimia selama proses komputasi (He dkk., 2014).

### 3.3.2 Konvergensi Parameter Komputasi

Kalkulasi SCF sepenuhnya dijalankan oleh bantuan perangkat lunak QE dengan menggunakan pendekatan DFT. Untuk menjalankan perhitungan tersebut, beberapa data input yang perlu diperhatikan adalah posisi atom, *pseudopotential*, *k-points*, dan nilai energi *cut-off* (*ecutwfc*). Hasil akhir dari perhitungan ini adalah energi total sistem dari model yang dikalkulasi. Untuk mendapat hasil yang stabil dan akurat, konvergensi dari parameter *k-points* dan energi *cut-off* perlu dipenuhi. Hal tersebut dicapai dengan mem-plot energi total sistem dari hasil kalkulasi dengan variasi harga parameter tersebut.

Uji konvergensi k-point menjadi langkah awal yang penting untuk menentukan sampling dari *Brillouin Zone*. Sampling ini memastikan bahwa hasil dari energi total maupun struktur pita sudah stabil dan tidak berubah signifikan dengan peningkatan jumlah k-points. Pengujian k-points untuk melihat perubahan energi total sistem pada penelitian ini dimulai dari mesh k-point  $1 \times 1 \times 1$  kemudian  $2 \times 2 \times 2$  dan seterusnya sampai  $8 \times 8 \times 8$ . Hasil pengujian kemudian diplot untuk

melihat pada harga k-point berapa energi total sudah mulai stabil dan tidak berubah signifikan.

Parameter lainnya yang harus dipastikan agar hasil komputasi akurat dan stabil adalah energi cutoff. Energi cutoff menentukan jumlah gelombang datar (plane wave) yang digunakan untuk merepresentasikan fungsi gelombang elektron pada keadaan ground state. Energi cutoff yang terlalu rendah dapat menghasilkan energi total yang tidak akurat karena basis set tidak cukup untuk mendeskripsikan interaksi elektronik secara tepat. Pada penelitian ini, uji konvergensi energi cut-off dilakukan setelah mendapat harga k-point hasil pengujian. Nilai energi cut-off divariasikan mulai dari 25 sampai 85 Ry.

```
&CONTROL
  calculation='scf',
  restart_mode='from_scratch',
  prefix='si',
  pseudo_dir='../pseudo/',
  outdir='../tmp/',
/
&SYSTEM
 ibrav=2,
  celldm(1)=10.2625,
  nat=2,
  ntyp=1,
  ecutwfc=60.0,
  ecutrho=720.0,
/
&ELECTRONS
  mixing_beta=0.7,
  conv_thr=1d-8,
/
ATOMIC_SPECIES
  Si 28.0855 Si.pbe-rrkj.UPF
ATOMIC_POSITIONS (alat)
  Si 0.00 0.00 0.00
  Si 0.25 0.25 0.25
K_POINTS automatic
  ${n} ${n} ${n} ${s} ${s} ${s}
EOF
```

Gambar 3. 4 Contoh file input QE untuk kalkulasi *SCF* pada material Silikon

### 3.3.3 Optimalisasi jarak molekul etanol dan lapisan rGO terhadap ALFO

Dalam penelitian ini, jarak optimal antara molekul gas etanol dan adsorben ditentukan dengan melakukan variasi jarak antara 1 Å hingga 5 Å, dengan selang 0.25 Å. Pada setiap variasi jarak, dilakukan perhitungan menggunakan metode *SCF*. Melalui kalkulasi *SCF* ini, diperoleh total energi sistem yang mencerminkan interaksi antara molekul gas etanol dan adsorben. Hasil perhitungan tersebut kemudian digunakan untuk membuat plot variasi jarak molekul gas etanol terhadap total energi sistem. Prosedur yang sama juga dilakukan untuk proses optimalisasi jarak optimal lapisan rGO terhadap ALFO.

### 3.4 Perhitungan energi adsorpsi

Setelah model komputasi berhasil dibuat, selanjutnya kita lakukan kalkulasi *vc-relax* untuk mendapatkan nilai energi total minimum pada sistem. Nilai tersebut kemudian disubstitusikan pada persamaan 2.4 untuk memperoleh nilai energi adsorpsi. Kalkulasi *vc-relax* dilakukan pada masing-masing struktur adsorben, adsorbat, dan sistem secara keseluruhan. Energi total yang dihitung meliputi; material Ag-LaFeO<sub>3</sub> sebelum dan ketika terpapar gas etanol, material Ag-LaFeO<sub>3</sub> yang telah dilapisi rGO sebelum dan ketika terpapar gas etanol, dan molekul etanol itu sendiri sebagai adsorbat, sehingga total terdapat lima perhitungan untuk struktur yang berbeda. Besar nilai energi adsorpsi untuk sistem tanpa lapisan rGO akan dibandingkan dengan sistem yang ditambahkan lapisan rGO untuk melihat perbedaan antara keduanya. Perbedaan kemudian dianalisis untuk mengetahui pengaruh lapisan rGO terhadap material sensor gas.

```

the Fermi energy is      -1.9541 ev

!  total energy           = -2333.08250785 Ry
   estimated scf accuracy <  0.00000071 Ry
   smearing contrib. (-TS) = -0.02972922 Ry
   internal energy E=F+TS  = -2333.05277862 Ry

The total energy is F=E-TS. E is the sum of the following terms:
one-electron contribution = -6560.42874848 Ry
hartree contribution      = 3317.75022408 Ry
xc contribution           = -514.55153302 Ry
ewald contribution        = 1547.85681856 Ry
one-center paw contrib.   = -123.67953976 Ry
-> PAW hartree energy AE  = 0.00000000 Ry
-> PAW hartree energy PS  = 0.00000000 Ry
-> PAW xc energy AE       = 0.00000000 Ry
-> PAW xc energy PS       = 0.00000000 Ry
-> total E_H with PAW     = 3317.75022408 Ry
-> total E_XC with PAW    = -514.55153302 Ry

total magnetization       = 11.67 Bohr mag/cell
absolute magnetization    = 12.58 Bohr mag/cell

convergence has been achieved in 106 iterations

```

Gambar 3. 5 Contoh output hasil kalkulasi *SCF*

### 3.5 Perhitungan energi celah pita

Nilai energi celah pita dapat ditentukan dari perbedaan energi antara pita valensi tertinggi dengan pita konduksi terendah dari struktur pita energi. Oleh karena itu, prediksi struktur pita dilakukan dengan menjalankan *Bands Calculation* pada program QE. Perhitungan tersebut melibatkan perhitungan energi eigen di sejumlah titik k-point tertentu pada zona Brillouin sehingga dihasilkan struktur pita dalam selang k-point yang dipilih. Nilai energi celah pita kemudian dianalisis untuk melihat pengaruh paparan etanol dan lapisan rGO terhadap material sensor gas.