



## Studi investigasi adsorpsi oksigen pada permukaan ZnO[111]

Listra Yehezkiel Ginting <sup>\*a</sup>, Andam Deatama Refino <sup>a</sup>, Lukman Nulhakim <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Engineering Physics Department, Institut Teknologi Sumatera, Lampung Selatan, Indonesia 35365

\* Corresponding E-mail: [listra.yehezkiel@tf.itera.ac.id](mailto:listra.yehezkiel@tf.itera.ac.id)

Received 30th 2019  
Accepted 17th Mei 2020  
Published 15th Mei 2020

Open Access

DOI: 10.35472/jsat.v4i1.221

**Abstract:** The growth of ZnO is an interesting case in the study of functional materials. Adsorption of molecular oxygen onto the surface of Zn-terminated ZnO can be used as a sample case of ZnO crystal growth with its precursors. In this study, we want to see the tendency of molecular oxygen adsorption: whether it is adsorbed as a whole molecule or it is dissociated into the two constituting oxygen atoms before being adsorbed on oxygen adsorption sites for the growth of the crystal. Potential energy surface survey has been carried out on the three configuration of molecular oxygen based on their translational degree of freedom. The configuration of the oxygen molecule with O=O bond axis being normal to the surface tends to be adsorbed wholly as molecule with adsorption energy of 4.11 eV, while the configuration of bond perpendicular to the surface have the tendency to dissociate into individual atoms.

**Keywords:** *crystal growth, potential energy surface, ZnO*

**Abstrak:** Pertumbuhan ZnO merupakan permasalahan menarik dalam studi material fungsional. Adsorpsi molekul oksigen ke permukaan ZnO Zn-terminated dapat digunakan sebagai contoh kasus pertumbuhan ZnO melalui prekursor yang ada. Pada studi ini kami ingin melihat kecenderungan molekul oksigen untuk teradsorpsi langsung pada permukaan atau mengalami disosiasi terlebih dahulu sebelum teradsorpsi pada situs-situs pertumbuhan oksigen. Energi potensial permukaan dari tiga konfigurasi berdasarkan derajat kebebasan translasi molekul oksigen kemudian diuji. Konfigurasi molekul oksigen dengan sumbu ikatan O=O yang normal terhadap bidang permukaan cenderung teradsorpsi sebagai molekul oksigen dengan energi adsorpsi -4.11 eV. Sedangkan pada kasus konfigurasi sumbu ikatan sejajar bidang permukaan, terjadi disosiasi molekul oksigen.

**Kata Kunci :** energi potensial permukaan, pertumbuhan kristal, ZnO

### Pendahuluan

ZnO banyak digunakan dalam material fungsional dengan fungsi yang beragam [1] [2]. ZnO dalam bentuk lapisan tipis telah digunakan sebagai lapisan penghalang *hole* pada sel surya [3], dapat juga digunakan sebagai sensor gas beracun [4]. Penggunaan ZnO pada kedua kasus tersebut bergantung pada area permukaan sebagai tempat terjadinya interaksi langsung dengan gas beracun ataupun antarmuka dengan bagian lain dari sel surya. Untuk kasus sensor gas, luas permukaan ZnO dapat menentukan sensitivitas terhadap gas yang akan diindera. Oleh sebab itu, pertumbuhan ZnO merupakan permasalahan yang menarik [5].

Morfologi pertumbuhan ZnO dapat berupa berbagai bentuk, salah satunya adalah nanorod yang memiliki salah satu luas permukaan terbesar. Perbedaan

morfologi ini terjadi karena berbagai faktor dan metode sintesis. Pada studi sebelumnya [6] kami sudah melihat efek dari adsorbant KCl pada permukaan ZnO, di mana keberadaan ion Cl<sup>-</sup> akan mengakibatkan rekonstruksi pada permukaan ZnO yang dapat menghambat pertumbuhan ke arah tersebut.

Dalam studi ini kami ingin mengamati mekanisme adsorpsi oksigen pada permukaan ZnO untuk mengetahui bagaimana adsorpsi molekul oksigen pada permukaan ZnO berkontribusi pada pertumbuhan kristal ZnO. Melalui simulasi ini kita dapat melihat apakah dua atom oksigen pada molekul oksigen akan cenderung saling melekat satu dengan yang lain atau memiliki tendensi disosiasi agar kedua atom oksigen dapat bergerak menuju lokasi adsorpsi oksigen untuk pertumbuhan ZnO.

Dengan mengetahui lokasi awal adsorpsi oksigen, kita dapat melakukan studi lanjutan untuk adsorpsi prekursor lapisan Zn dan material tambahan seperti agen pasivasi permukaan. Dengan memahami proses pertumbuhan kristal ZnO, kita dapat mengetahui faktor-faktor yang mengakibatkan pertumbuhan kristal ke arah tertentu. Arah pertumbuhan kristal dapat mempengaruhi morfologi dari permukaan yang kemudian mempengaruhi luas permukaan dan kinerja permukaan sebagai lapisan tipis.

## Metode

Kalkulasi dalam artikel ini dilakukan menggunakan *PWscf package* dari *Quantum Espresso* [7]. Kami melakukan investigasi pada interaksi oksigen di permukaan ZnO dengan indeks Miller [111]. Permukaan dibangun dengan menggunakan  $3 \times 2 \times 2$  unit sel ZnO. Posisi dari dua lapis ZnO terbawah dikunci untuk mewakili perilaku *bulk* dari permukaan.

Fungsi *exchange correlation* dihitung dengan menggunakan *Generalized Gradient Approach* menggunakan fungsi Perdew, Burke, dan Ernzerhof [8]. Faktor spin dan magnetisasi tidak dipertimbangkan dalam perhitungan ini karena tidak terkait dengan adsorpsi oksigen. Persamaan gelombang yang digunakan adalah persamaan dengan *plane wave basis set* dengan *cut-off* untuk energi kinetik pada 25 Ry (340.14 eV) dan energi potensial serta kerapatan muatan pada 300 Ry (4081.71 eV).

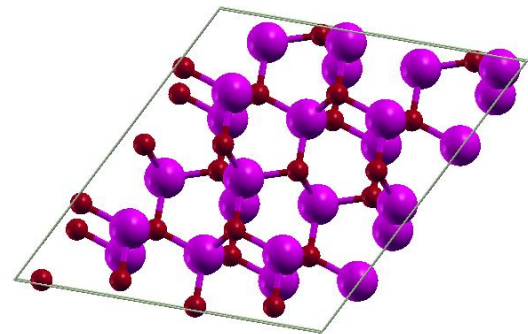
Kalkulasi energi dilakukan dengan pencacahan ruang momentum menggunakan *Monkhorst-Pack* [9] grid berukuran  $2 \times 2 \times 1$ .

Setelah permukaan dioptimasi, molekul oksigen didekatkan dengan permukaan ZnO pada titik-titik grid berjarak 1 Å berbentuk persegi untuk memetakan potensial di permukaan ZnO. Molekul oksigen merupakan molekul diatomik, sehingga konfigurasi pada permukaan ZnO dapat terjadi dalam 3 dimensi searah sumbu ikatan O=O maka pemetaan energi di permukaan ZnO harus dilakukan dengan konfigurasi arah molekul oksigen pada 3 arah berbeda yang diberi notasi searah x, y, z sesuai dengan sistem koordinat yang digunakan. Jarak antar permukaan dengan atom oksigen terdekat diberikan sebesar 1.5 Å. Energi potensial permukaan dihitung dengan menggunakan persamaan (1).

$$E_{pot} = E_{total} - E_{permukaan} - E_{Oksigen} \quad (1)$$

Dalam persamaan ini,  $E_{pot}$  adalah energi potensial permukaan (PES) yang menunjukkan besaran energi bebas dari konfigurasi sistem dengan parameter tertentu (dalam hal ini posisi atom oksigen). Besaran energi bebas ini dihitung dari selisih energi sistem total (energi oksigen adsorbat dengan sistem ZnO/  $E_{total}$ ) yang dikurangi dengan besaran energi yang dimiliki oleh oksigen saja dan energi yang dimiliki oleh sistem permukaan ZnO saja ( $E_{permukaan}$ ). Pemetaan energi bebas di permukaan ZnO ini cukup berguna untuk memahami lokasi adsorpsi oksigen dengan kemungkinan tinggi.

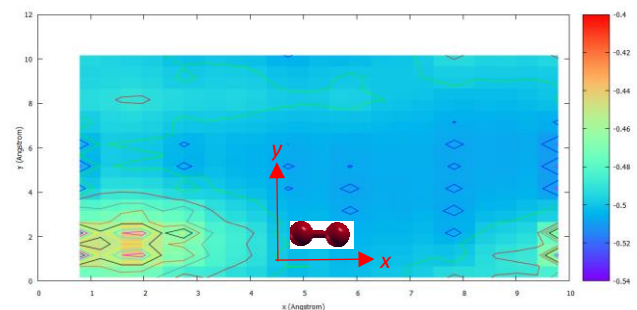
Hasil optimasi melalui mekanisme relaksasi gaya antar atom menghasilkan struktur ZnO seperti pada **Gambar 1** berikut (ungu untuk atom Zn dan merah untuk atom O):



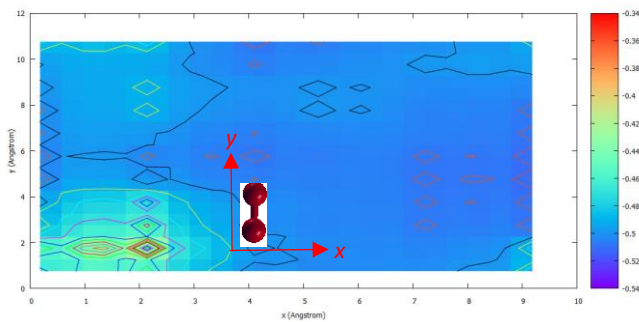
**Gambar 1.** Struktur permukaan ZnO yang digunakan dalam studi

## Hasil dan Diskusi

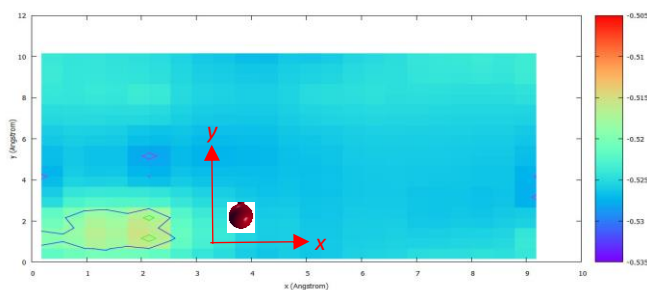
Pemetaan energi dilakukan dengan 3 konfigurasi molekul oksigen. Hasil pemetaan ditunjukkan pada **Gambar 2, 3, dan 4**.



**Gambar 2.** Pemetaan konfigurasi energi pada permukaan dengan konfigurasi molekul oksigen dengan sumbu ikatan searah x



**Gambar 3.** Pemetaan konfigurasi energi pada permukaan dengan konfigurasi molekul oksigen dengan sumbu ikatan searah y



**Gambar 4.** Pemetaan konfigurasi energi pada permukaan dengan konfigurasi molekul oksigen dengan sumbu ikatan searah z

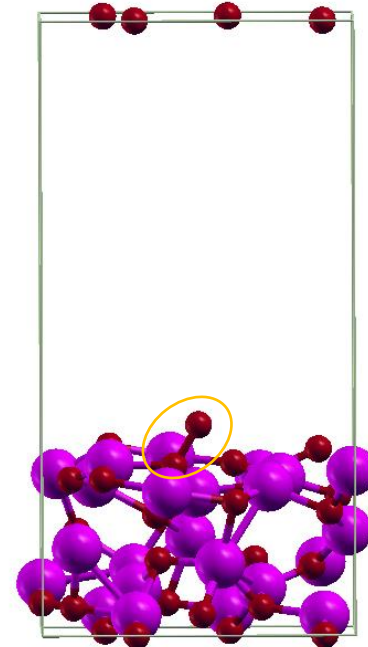
Besarnya energi potensial di permukaan ditabulasi dalam **Tabel 1**.

**Tabel 1.** Besarnya energi potensial maksimum dan minimum pada permukaan ZnO dengan 3 konfigurasi molekul oksigen

Konfigurasi Molekul Oksigen	Energi Potensial Maksimum (eV)	Energi Potensial Minimum (eV)
Searah sumbu x	-0.20	-0.54
Searah sumbu y	-0.20	-0.54
Searah sumbu z	-0.49	-0.54

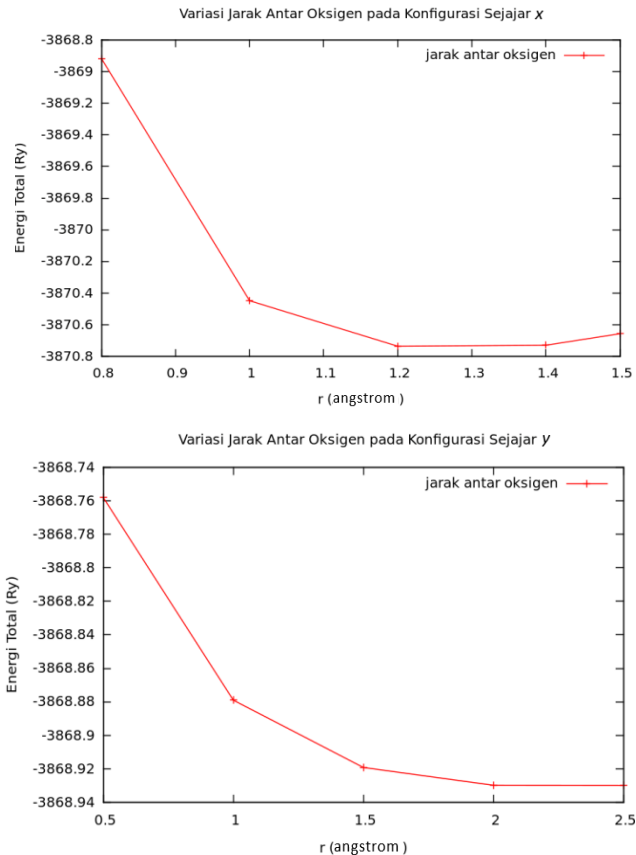
Berdasarkan data di **Tabel 1**, kita dapat melihat bahwa besar energi potensial permukaan selalu bernilai negatif di permukaan ZnO. Hal ini menunjukkan bahwa molekul oksigen yang bergerak di sekitar permukaan ZnO akan selalu teradsorpsi. Kita dapat melihat pada pemetaan dengan sumbu ikatan molekul oksigen searah dengan sumbu z memiliki selisih antara energi potensial minimum dan maksimum paling rendah. Kita dapat menyimpulkan bahwa ketika molekul oksigen memiliki kecenderungan untuk teradsorpsi pada permukaan ZnO dengan konfigurasi tersebut.

Dengan melakukan perhitungan relaksasi oksigen di permukaan ZnO kita dapat melihat bahwa oksigen teradsorpsi dengan minima energi terendah pada posisi celah antara Zn-Zn atom seperti pada **Gambar 5** dengan energi adsorpsi -4.11 eV.



**Gambar 5.** Lokasi adsorpsi molekul oksigen setelah relaksasi. Bagian dilingkari adalah pasangan atom Oksigen yang berasal dari molekul adsorbant

Setelah teradsorpsi, jarak antara atom oksigen pada molekul oksigen mengalami elongasi dari jarak awal 1.2 Å menjadi 1.43 Å dengan tendensi sumbu ikatan antar molekul menuju konfigurasi sejajar sumbu z. Terjadinya elongasi ini mengindikasikan kemungkinan molekul oksigen mengalami disosiasi saat mendekati permukaan ZnO. Kami kemudian melakukan tes disosiasi dengan memperjauh jarak antara kedua atom oksigen pada lokasi minima adsorpsi untuk konfigurasi sejajar x dan sejajar y untuk melihat apakah keberadaan permukaan ZnO dapat mengakibatkan disosiasi oksigen. Dua kurva berikut merupakan peta energi total sistem dibandingkan dengan jarak antar dua atom oksigen pada ketinggian 1.5 Å di atas titik minima adsorpsi pada konfigurasi sejajar x dan sejajar y.



**Gambar 6.** Kurva energi dibandingkan dengan jarak antar atom oksigen pada molekul oksigen di permukaan ZnO dengan konfigurasi sejajar x (atas), dan sejajar y (bawah)

Dari tes elongasi ini kita dapat melihat bahwa pada konfigurasi sejajar x, jarak antar atom oksigen dapat mengalami elongasi dengan jarak 1.2 Å hingga 1.4 Å dengan energi yang relatif sama sebelum mengalami peningkatan di 1.5 Å. Hal ini menunjukkan bahwa pada konfigurasi ini jarak antar atom oksigen cenderung akan beresilasi antara 1.2-1.4 Å, yaitu jarak awal antar molekul oksigen bebas dan jarak antar molekul oksigen teradsorpsi di permukaan. Tetapi, pada konfigurasi sejajar y, kita bisa melihat bahwa total energi terus menerus menurun hingga jarak 2 Å dan mendatar hingga jarak 2.5 Å. Pada jarak tersebut, ikatan antar atom oksigen sudah terputus, sehingga bisa disimpulkan pada konfigurasi ini kemungkinan terjadi disosiasi cukup besar. Hal ini menunjukkan bahwa adsorpsi oksigen pada permukaan ZnO dapat mengalami disosiasi dan kedua atom oksigen kemudian teradsorpsi di lokasi-lokasi yang seharusnya diisi oleh oksigen pada pertumbuhan kristal ZnO.

## Kesimpulan

Pada studi ini, kami menemukan bahwa molekul oksigen memiliki kecenderungan untuk teradsorpsi pada permukaan ZnO dengan minima energi potensial permukaan sebesar 0.54 eV pada jarak 1.5 Å dari permukaan. Setelah teradsorpsi jarak antar atom oksigen mengalami elongasi, sehingga ada indikasi dapat terjadinya disosiasi pada permukaan ZnO.

Setelah perhitungan elongasi jarak antar atom oksigen pada permukaan ZnO, ditemukan bahwa pada salah satu konfigurasi tersebut (sejajar y) terjadi elongasi signifikan sehingga molekul oksigen mengalami disosiasi dan mulai mendekati titik energi terendah pada jarak 2 Å. Terjadinya disosiasi ini menunjukkan bahwa dengan arah datang yang tepat, atom-atom pada molekul oksigen cenderung terdisosiasi dan teradsorpsi sebagai atom-atom individu di lokasi pertumbuhan ZnO yang seharusnya ditumbuhi oleh atom oksigen.

Dengan menggunakan informasi yang sudah didapatkan di studi ini, ke depannya studi yang lebih komprehensif dapat dilakukan dengan menggunakan tambahan prekursor Zn dan agen pasivasi permukaan seperti KCl.

## Konflik Kepentingan

Penulis menyatakan tidak ada konflik kepentingan pada penelitian ini.

## Acknowledgements

Penelitian ini dibiayai penuh oleh LP3 ITERA melalui hibah penelitian no 134p/IT9.C1/PP/2018. Sebagian kalkulasi dilakukan di Cluster Komputer KRESNA di Laboratorium Computational Material Design Teknik Fisika ITB.

## Daftar Pustaka

- [1] L. Nulhakim, and H. Makino, "Change of scattering  $n$  and annealing out of defects on Ga-doped ZnO films de radio-frequency magnetron sputtering," *Journal of Physics*, vol. 119, pp. 235302, 2016.
- [2] J. Huang, Z. Yin and Q. Zheng, "Applications of ZnO in O<sub>2</sub> Hybrid Solar Cells," *Energy and Environmental Science* 3861, 2011.
- [3] J. M. Downing, M. P. Ryan and M. A. Mclachlan, "Hyd Growth of ZnO Nanorods: The Role of KCl in Contr Morphology," *Thin Solid Films*, vol. 539, pp. 18-22, 2011.

- [4] S. Julia, B. Yulianto and Nugraha, "Synthesis o Nanopatterns of ZnO Thing Film using Sol-Gel Me Proceeding of the 3rd Nanoscience and Nanot Symposium, 2010.
- [5] B. N. Illy, A. C. Cruickshank, S. Schumann, R. Da Campo, S. Heutz, M. A. Mclachlan, D. W. Mccomb, D. J. Riley Ryan , "Electrodeposition of ZnO Layers for Ph Applications: Controlling Fulm Thickness and Ori Journal of Materials Chemistry, vol. 21, no. 34, pp. 129.
- [6] L. Y. Ginting, A. D. Refino and L. Nulhakim, "DFT Invest the Adsorption of KCl on the Surface of ZnO," in IOP C Series: Earth and Environmental Science, Volume 258, Bandar Lampung, 2019.
- [7] P. G. e. al, "QUANTUM ESPRESSO: a modular and op software project for quantum simulations of material: of Physics: Condensed Matter, vol. 21, no. 39, pp. 39550 2009.
- [8] J. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, "Generalizer approximation made simple," Phys. Rev. Lett., vol. 77, 3868, 1996.
- [9] H. Monkhorst and A. Paxton, "On Special Points for Brill Integrations," Physical Review B., vol. 40, pp. 3616-362
- [10] L. Nulhakim and H. Makino, "Control of microstructur self-buffer layer and its effects on properties of Ga-d thin films deposited by radio frequency magnetron sput Thin Solid Films, vol. 615, pp. 158-164, 2016.
- [11] D. M. D'alessandro, B. Smit and J. R. Long., "Carbo Capture: Prospects for New Materials.," Angewandt International Edition, vol. 49, no. 35, pp. 6058-082, 201