



## KALKULASI NUMERIK RAPAT KEADAAN $WS_2$ MONOLAYER DENGAN PENDEKATAN IKATAN KUAT MENGGUNAKAN METODE PERAMBATAN WAKTU

I Wayan Windu Sara<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Program Studi S1 Fisika, Universitas Jember, Jember  
e-mail: [wyn.windu@unej.ac.id](mailto:wyn.windu@unej.ac.id)

### Abstrak

Tungsten Disulfida merupakan salah satu varian *Transition Metal Dichalcogenide* yang memiliki potensi besar untuk diaplikasikan pada berbagai teknologi seperti sel surya, transistor, dan optoelektronika lainnya. Dalam penelitian ini dikaji rapat keadaan Tungsten Disulfida *monolayer* dalam keadaan murni maupun dengan variasi vakansi atom penyusunnya. Penelitian ini dilakukan secara komputasi menggunakan metode perambatan waktu dengan pustaka TBPLaS. Kalkulasi dalam penelitian ini dapat berjalan dengan baik pada komputer personal dan waktu yang diperlukan bersifat linier terhadap peningkatan ukuran sistem yang dikaji. Diperoleh bahwa Tungsten Disulfida *monolayer* dalam keadaan murni memiliki sifat semikonduktor dengan celah pita energi yang bernilai sekitar 1,7 eV. Sementara itu, Tungsten Disulfida *monolayer* dengan variasi konsentrasi atom-atom penyusunnya dari 1 - 5% menunjukkan sifat semikonduktor tipe N, tipe P dan terkompensasi.

**Kata kunci:** Tungsten Disulfida *monolayer*, Ikatan Kuat, Metode Perambatan Waktu, Rapat Keadaan, Vakansi

### Abstract

*Tungsten Disulfide is one of the Transition Metal Dichalcogenides with significant potential for applications in various technologies, such as solar cells, transistors, and other optoelectronic devices. This study examines the density of states of monolayer Tungsten Disulfide in its pure state and with variations in its atomic vacancies. The computational research used the time propagation method with the TBPLaS library. Calculations were performed efficiently on a personal computer, with computation time increasing linearly with the system size. The results show that pure monolayer Tungsten Disulfide exhibits semiconductor properties with an energy band gap of approximately 1.7 eV. In contrast, monolayer Tungsten Disulfide with varying atomic vacancy concentrations from 1% to 5% displays characteristics of N-type, P-type, and compensated semiconductors.*

**Keywords :** *Tungsten Disulfide monolayer, Tight-Binding, Time Propagation Method, Density of States, Vacancy*

## 1. Pendahuluan

Transisi penggunaan energi fosil menuju energi hijau merupakan langkah yang bermanfaat bagi keberlangsungan dan keberlanjutan kehidupan di Bumi (Androniceanu & Sabie, 2022). Penggunaan energi hijau lebih ramah lingkungan dibandingkan energi fosil karena berasal langsung dari sumber-sumber energi terbarukan (Nguyen *et al.*, 2023). Salah satu sumber energi terbarukan adalah matahari. Energi gelombang elektromagnetik matahari dapat dikonversi langsung menjadi energi listrik menggunakan teknologi sel surya (Al-Ezzi & Ansari, 2022) dan selanjutnya disimpan ke dalam baterai agar dapat digunakan setiap saat (Dada & Popoola, 2023). Semakin baik efisiensi sel surya dan baterai, semakin banyak pula energi dari matahari yang dapat dimanfaatkan menjadi energi listrik yang siap digunakan dalam memenuhi kebutuhan rumah tangga maupun industri (Dhilipan *et al.*, 2022).

Namun, saat ini efisiensi sel surya komersial masih tergolong rendah di bawah 30% dan sebagian besar masih diproduksi menggunakan material semikonduktor seperti silikon (Dale & Scarpulla, 2023). Berbagai upaya telah dilakukan untuk meningkatkan efisiensi sel surya, di antaranya dengan memanfaatkan atau menambahkan jenis material yang lain. Salah satunya adalah material *transition metal dichalcogenides* (TMDCs) seperti Tungsten Disulfida ( $WS_2$ ). Material  $WS_2$  banyak diteliti karena sifatnya yang potensial untuk aplikasi sel surya (Rafiq *et al.*, 2020), transistor (Jung *et al.*, 2022), dan aplikasi optoelektronika lainnya (Li *et al.*, 2024).

Umumnya  $WS_2$  dalam keadaan *bulk* menunjukkan sifat semikonduktor dengan celah pita energi tak langsung, yang nilainya semakin berkurang saat jumlah lapisannya meningkat (Shlyakhov *et al.* 2021). Namun, dalam keadaan *monolayer* menunjukkan sifat semikonduktor dengan celah pita energi langsung yang nilainya 1,8 eV (Muoi *et al.*, 2019). Nilai celah pita energi dari  $WS_2$  *monolayer* tersebut masih dapat direkayasa melalui cacat vakansi (Zhao *et al.*, 2023), penambahan atom lain (Siao *et al.*, 2021), pemberian strain (Wang *et al.*, 2020), serta medan listrik dan medan magnet (Muoi *et al.*, 2020).

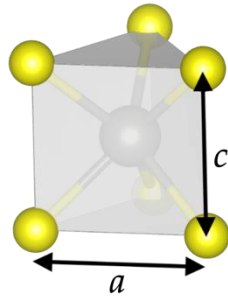
Saat ini kajian  $WS_2$  *monolayer* banyak dilakukan melalui eksperimen maupun komputasi (Ding *et al.*, 2021). Secara komputasi, salah satu model yang digunakan adalah *Density Functional Theory* (DFT). Model ini digunakan untuk mempelajari struktur elektronik material dan rapat keadaan dengan akurat (Singh & Harbola, 2021). Namun, saat menangani cacat kristal seperti vakansi dengan konsentrasi yang kecil perhitungan DFT memerlukan ukuran super sel yang cenderung besar (Wang *et al.*, 2018). Hal ini akan membuat ongkos komputer yang diperlukan meningkat secara signifikan, bahkan tidak dapat ditangani dengan penggunaan komputer personal melainkan menggunakan komputer kluster (Hu *et al.*, 2021).

Selain DFT, model lain yang sering digunakan adalah pendekatan ikatan kuat. Pendekatan ini berbasis sistem elektron tunggal serta melibatkan parameter *on-site* dan parameter *hopping* (Spiegelman *et al.*, 2020). Umumnya pendekatan ini diselesaikan dengan metode diagonalisasi matriks. Saat ukuran sistem yang dikaji semakin besar, proses diagonalisasi memerlukan biaya komputasi yang tinggi (Yuan *et al.*, 2010). Untuk mengatasi hal tersebut, pendekatan yang digunakan adalah menggunakan matriks hamiltonian sebagai bagian dari operator evolusi waktu dalam solusi persamaan Schrödinger. Metode ini dikenal dengan metode perambatan waktu. Penelitian yang menggunakan metode tersebut sudah cukup banyak dilakukan (Logemann *et al.*, 2015; Ariasoca *et al.*, 2019) dan yang terbaru adalah menggunakan rutin program di dalam pustaka TBPLaS (Li *et al.*, 2023).

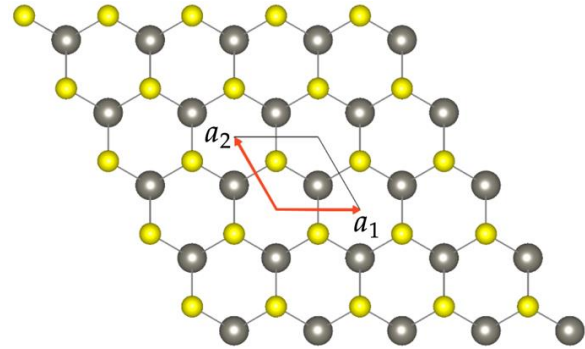
Pada penelitian ini digunakan pendekatan ikatan kuat dan parameter-parameter dari  $WS_2$  *monolayer*. Pendekatan tersebut selanjutnya diselesaikan menggunakan metode perambatan waktu dengan implementasi pustaka TBPLaS. Penelitian ini dimaksudkan untuk mempelajari rapat keadaan dari  $WS_2$  *monolayer*, baik dalam keadaan murni maupun cacat vakansi dengan biaya komputasi yang dapat terakomodasi oleh komputer personal. Meskipun dengan sumber daya komputasi yang terbatas, melalui penelitian ini dapat dipelajari konsentrasi cacat vakansi atom W, S<sub>2</sub>, dan  $WS_2$  yang tergolong rendah, yaitu masing-masing dari 1-5%. Dengan demikian, penelitian ini diharapkan dapat menjembatani antara kebutuhan kajian awal sistem bervakansi rendah dan sumber komputasi yang minimum sebelum dilakukan kajian yang lebih kompleks dan akurat dengan metode DFT.

Tungsten Disulfida merupakan material dua dimensi yang termasuk ke dalam kelompok *Transition Metal Dichalcogenides* (TMDC) karena terdiri dari atom logam transisi Tungsten

(W) dan atom non logam Sulfur (S). Kedua jenis atom ini dapat membentuk tiga jenis struktur yang berbeda, seperti tetragonal (1T), heksagonal (2-H), atau Rhombohedral (3R) (Gultom *et al.*, 2023). Namun, sifat semikonduktor hanya ditunjukkan oleh WS<sub>2</sub> dalam struktur heksagonal dan rhombohedral (Kumar *et al.*, 2018). Kedua jenis struktur tersebut memiliki kesamaan koordinasi logam, yaitu trigonal pramatik yang memuat 1 buah atom W di pusat dan 6 buah atom S di setiap titik sudutnya (Toh *et al.*, 2017). Dimensi dari trigonal pramatik ditunjukkan pada gambar 1. Besaran  $a$  merupakan parameter kisi dari WS<sub>2</sub> *monolayer* yang memiliki nilai sebesar 3,18 Å (Guan *et al.*, 2021). Sementara itu,  $c$  merupakan jarak vertikal antara atom S yang nilainya sebesar 3,142 Å (Roldan *et al.*, 2014).



Gambar 1. Koordinasi logam trigonal pramatik pada WS<sub>2</sub> *monolayer*



Gambar 2. Sel satuan dan vektor kisi pada WS<sub>2</sub> *monolayer*

Berdasarkan bingkai heksagonal, sel satuan dari WS<sub>2</sub> *monolayer* memuat 1 buah atom W dan 2 buah atom S (Ursi *et al.*, 2023). Gambar 2 menunjukkan vektor kisi yang merepresentasikan sel satuan tersebut, dinyatakan sebagai  $\mathbf{a}_1 = (a, 0, 0)$  dan  $\mathbf{a}_2 = (-\frac{a}{2}, \frac{a\sqrt{3}}{2}, 0)$ . Tampak atas dari susunan atom-atom pada WS<sub>2</sub> *monolayer* serupa dengan pola heksagonal yang teramati pada graphene. Sudut antara kedua vektor kisi tersebut sebesar 120°. Dalam sistem koordinat fraksional  $(a_1, a_2, c)$ , posisi atom W diwakili dengan  $\mathbf{r}_W = (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ . Sementara itu, atom S bawah (S1) dan atas (S2) masing-masing diwakili dengan  $\mathbf{r}_{S1} = (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0)$  dan  $\mathbf{r}_{S2} = (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 1)$ .

Model ikatan kuat merupakan model yang disusun berdasarkan asumsi bahwa elektron terikat cukup kuat pada sebuah atom sehingga interaksi elektron dengan sekelilingnya terbatas (Fyta, 2016). Berdasarkan model ikatan kuat, hamiltonian dari elektron pada persamaan Schrödinger dapat dinyatakan sebagai (Szulakowska, 2020),

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \Sigma\hat{V}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (1)$$

$\hat{V}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  merupakan potensial atom-atom terdekat. Nilai potensial dari atom-atom yang cukup jauh diabaikan dalam model ikatan kuat.

Fungsi gelombang elektron  $|\psi\rangle$  dalam model ikatan kuat dapat diwakili oleh orbital atom (Veen, 2019). Sebuah sistem yang mengandung  $N_a$  atom dan tiap atom memuat  $N_o$  orbital memiliki fungsi gelombang  $|\psi\rangle$  yang dapat dinyatakan sebagai (Fyta, 2016),

$$|\psi\rangle = \sum_i^{N_a \times N_o} c_i |\phi_i\rangle \quad (2)$$

Suku  $|\phi_i\rangle$  merupakan basis orbital yang berukuran  $N_a \times N_o$  dan  $c_i$  merupakan koefisien ekspansi yang berupa bilangan kompleks yang sudah ternormalisasi. Salah satu model ikatan kuat yang dikembangkan untuk WS<sub>2</sub> *monolayer* terdiri dari 11 basis orbital, yaitu (Roldan *et al.*, 2014),

$$|\phi_i\rangle = |p_{i,x,t}, p_{i,y,t}, p_{i,z,t}, d_{i,3z^2-r^2}, d_{i,x^2-y^2}, d_{i,xy}, d_{i,xz}, d_{i,yz}, p_{i,x,b}, p_{i,y,b}, p_{i,z,b}\rangle \quad (3)$$

indeks  $t$  dan  $b$  masing-masing mengindikasikan atom S di atas dan di bawah relatif terhadap atom W.

Matriks hamiltonian model ikatan kuat terdiri dari parameter *on-site*  $\epsilon_i = \langle \phi_i | \hat{\mathcal{H}} | \phi_i \rangle$  dan parameter *hopping*  $t_{ij} = \langle \phi_i | \hat{\mathcal{H}} | \phi_j \rangle$  yang dapat dinyatakan sebagai (Ridolfi, 2017),

$$\mathcal{H} = \sum_i \epsilon_i c_i^\dagger c_i + \sum_{\langle i,j \rangle} t_{ij} c_i^\dagger c_j + H.c. \quad (4)$$

Suku  $c_{i(j)}^\dagger$  dan  $c_{i(j)}$  masing-masing merupakan operator kreasi dan operator penghancur pada orbital  $\phi_{i(j)}$ . Sementara itu,  $H.c.$  merupakan suku konjugat hermitiannya. Parameter *on-site* dan *hopping* pada  $WS_2$  *monolayer* menggunakan parameter Slater-Koster (Cappelluti *et al.*, 2013). Berikut ini adalah daftar parameter ikatan kuat  $WS_2$  *monolayer* yang dibutuhkan untuk kalkulasi parameter Slater-Koster (Roldan *et al.*, 2014),

Tabel 1. Parameter ikatan kuat untuk  $WS_2$  *monolayer*

Jenis	Nilai	Jenis	Nilai
Medan Kristal $d_{3z^2-r^2}$	-1,550	W-S $V_{pd\sigma}$	-2,619
Medan Kristal $d_{x^2-y^2}$	-3,090	W-S $V_{pd\pi}$	-1,396
Medan Kristal $d_{xy}$	-3,090	W-W $V_{dd\sigma}$	-0,983
Medan Kristal $d_{xz}$	0,851	W-W $V_{dd\pi}$	-0,478
Medan Kristal $d_{yz}$	0,851	W-W $V_{dd\delta}$	-0,442
Medan Kristal $p_x$	-1,176	S-S $V_{pp\sigma}$	0,696
Medan Kristal $p_y$	-1,176	S-S $V_{pp\pi}$	0,278
Medan Kristal $p_z$	-7,836		

Solusi dari persamaan Schrödinger dapat berupa solusi tak gayut waktu maupun gayut waktu. Persamaan gayut waktu Schrödinger dapat dinyatakan dengan persamaan berikut (Dijk, 2023),

$$|\psi(t + \Delta t)\rangle = e^{-i\mathcal{H}\Delta t/\hbar} |\psi(t)\rangle \quad (5)$$

pada umumnya pendekatan numerik memiliki asumsi bahwa konstanta-konstanta empiris bernilai 1 dan kondisi awal terjadi saat  $t = 0$ . Hal tersebut bertujuan untuk menyederhanakan persamaan yang dikaji. Persamaan (5) selanjutnya dapat dituliskan sebagai,

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\mathcal{H}t} |\psi(0)\rangle \quad (6)$$

$t$  merupakan kelipatan dari langkah waktu  $\Delta t$ . Untuk banyak atom, operator perambatan waktu  $e^{-i\mathcal{H}\Delta t}$  tidak dapat dioperasikan secara langsung pada fungsi gelombang, melainkan perlu didekomposisi terlebih dahulu. Beberapa metode dekomposisi yang umum digunakan adalah metode Trotter-Suzuki, iterasi Lanczos, Runge-Kutta, dan polinomial Chebyshev (Jin *et al.*, 2020).

Berdasarkan metode polinomial Chebyshev, operator perambatan waktu  $e^{-i\mathcal{H}t}$  dapat diaproksimasi menggunakan bentuk berikut (Veen, 2019),

$$e^{-i\tilde{\mathcal{H}}\tilde{t}} = J_0(\tilde{t})T_0(\tilde{H}) + 2 \sum_{m=1}^{\infty} J_m(\tilde{t})T_m(\tilde{H}) \quad (7)$$

Suku  $\tilde{H}$  dan  $\tilde{t}$  masing-masing dapat dinyatakan sebagai  $\tilde{\mathcal{H}} = \frac{\mathcal{H}}{\|\mathcal{H}\|}$  dan  $\tilde{t} = \|\mathcal{H}\|t$ , yang mana  $\|\mathcal{H}\|$  merupakan faktor normalisasi matriks  $\mathcal{H}$ ,  $J_m(x)$  merupakan fungsi Bessel jenis pertama berorde  $m$ , dan  $T_m$  merupakan polinomial Chebyshev. Hubungan rekursi polinomial Chebyshev dapat dinyatakan sebagai (Li *et al.*, 2023),

$$T_{k+1}(\tilde{H}) = 2\tilde{H}T_k(\tilde{H}) + T_{k-1}(\tilde{H}) \tag{8}$$

yang mana generatornya dapat dinyatakan sebagai  $T_0(\tilde{H}) = 1$  dan  $T_1(\tilde{H}) = \tilde{H}$ .

Sifat elektronik material dapat direpresentasikan dengan rapat keadaan. Umumnya rapat keadaan merupakan jumlah tingkat energi yang dapat ditempati oleh elektron tiap interval energinya (Basu, 2022). Beberapa informasi yang dapat diperoleh dari rapat keadaan seperti ukuran celah pita energi dan jenis materialnya (Hofmann, 2022). Material logam tidak memiliki celah pita energi, material semi-logam memiliki celah pita energi yang negatif, material semikonduktor memiliki celah pita energi yang berkisar antara 0 sampai 4 eV, dan celah pita energi pada isolator lebih dari 4 eV (Owens, 2019).

Pada pendekatan ikatan kuat, rapat keadaan  $D(E)$  suatu sistem material yang besar dapat diperoleh melalui transformasi Fourier fungsi korelasi yang bergantung waktu (Zhang *et al.*, 2020). Fungsi korelasi merupakan produk dalam dari fungsi gelombang awal dan fungsi gelombang pada waktu tertentu yang dapat dinyatakan sebagai (Veen, 2019),

$$C(t) = \langle \psi(0) | \psi(t) \rangle \tag{9}$$

Fungsi korelasi pada persamaan (9) dikenakan *windowing* untuk menanggulangi dampak penggunaan waktu yang terbatas, selanjutnya melalui proses transformasi Fourier yang dapat dinyatakan sebagai (Li *et al.*, 2023),

$$D(E) = \frac{1}{S} \sum_{p=1}^S \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iEt} C(t) dt \tag{10}$$

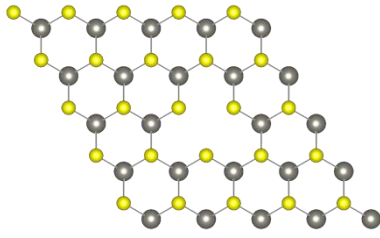
yang mana  $S$  merupakan jumlah sampel sistem yang dikaji.

## 2. Metode

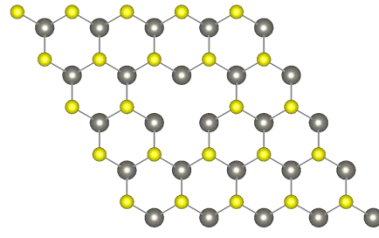
Penelitian ini menggunakan implementasi pustaka TBPLaS yang tersedia secara *open source*. Pustaka TBPLaS memuat berbagai rutin program yang diperlukan untuk perhitungan model ikatan kuat, baik melalui diagonalisasi maupun metode perambatan waktu (Li *et al.*, 2023). Instalasi TBPLaS beserta kalkulasinya dilakukan pada sebuah laptop dengan spesifikasi prosesor Intel core i5-13420H (12 CPUs, ~2,1 GHz) dan RAM (4267 MT/s) 16 GB. Semua proses instalasi dan *running* skrip kode dilakukan melalui terminal *Windows Subsystem for Linux* (WSL). Penggunaan WSL dilakukan karena pustaka TBPLaS hanya dapat berjalan dengan baik pada sistem operasi Linux maupun Unix.

Penelitian ini menggunakan metode perambatan waktu yang sudah terintegrasi pada pustaka TBPLaS untuk menghitung rapat keadaan sistem  $WS_2$  *monolayer*. Semua proses kalkulasi yang dilakukan menggunakan 4 buah sampel. Hal ini bertujuan untuk meningkatkan akurasi dalam penyelidikan sistem  $WS_2$  *monolayer* yang murni maupun dengan cacat (Li *et al.*, 2023). Mula-mula sampel yang digunakan berukuran  $10 \times 10$ . Skala peningkatan ukuran sampel ditentukan sedemikian rupa untuk memperlihatkan dengan jelas pengaruh pemilihan ukuran sampel terhadap rapat keadaan sistem. Peningkatan ukuran sampel dilakukan sampai hasil yang diperoleh dianggap konvergen. Kondisi tersebut menunjukkan bahwa ukuran sistem yang dipilih sudah mewakili keadaan sistem yang sesungguhnya di ruang riil. Ukuran sampel terkecil yang menghasilkan nilai konvergen selanjutnya digunakan dalam mempelajari struktur rapat keadaan  $WS_2$  *monolayer* dalam keadaan cacat vakansi.

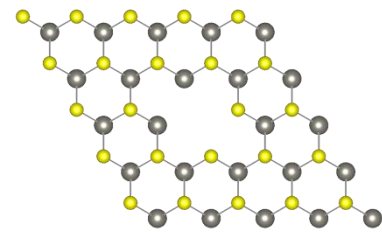
Jenis cacat vakansi yang dikaji adalah cacat vakansi atom W, cacat vakansi atom  $S_2$ , serta cacat vakansi atom W dan S dalam sel satuan yang sama. Ketiga jenis cacat vakansi tersebut ditunjukkan pada gambar 3, 4, dan 5. Konsentrasi cacat vakansi merupakan rasio antara jumlah atom yang hilang dengan jumlah keseluruhan atom yang berjenis sama di dalam suatu sistem (Rai *et al.*, 2020). Pada penelitian ini, ukuran konsentrasi vakansi yang dipelajari memiliki variasi nilai 1%, 2%, 3%, 4%, dan 5%. Hasil yang diperoleh selanjutnya dibandingkan dengan beberapa referensi yang sudah ada.



Gambar 3. Vakansi sebuah atom W pada  $WS_2$  monolayer



Gambar 4. Vakansi sebuah atom S pada  $WS_2$  monolayer



Gambar 5. Vakansi atom W dan S dalam satu sel satuan pada  $WS_2$  monolayer

### 3. Hasil dan Pembahasan

Telah dilakukan penelitian  $WS_2$  monolayer menggunakan variasi sampel dengan super sel yang berukuran  $10 \times 10$ ,  $25 \times 25$ ,  $50 \times 50$ ,  $75 \times 75$ , dan  $100 \times 100$  dalam keadaan murninya. Tabel 2 menunjukkan jumlah atom pada setiap sampel, jumlah orbital, dan waktu yang diperlukan untuk kalkulasi. Terdapat hubungan yang cukup linier antara waktu dengan jumlah atom atau jumlah orbital yang dikaji dalam kalkulasi menggunakan metode perambatan ikatan kuat. Hal tersebut serupa dengan penelitian lainnya (Li *et al.*, 2023).

Tabel 2. Profil kalkulasi  $WS_2$  monolayer dengan model ikatan kuat 11 orbital/sel satuan

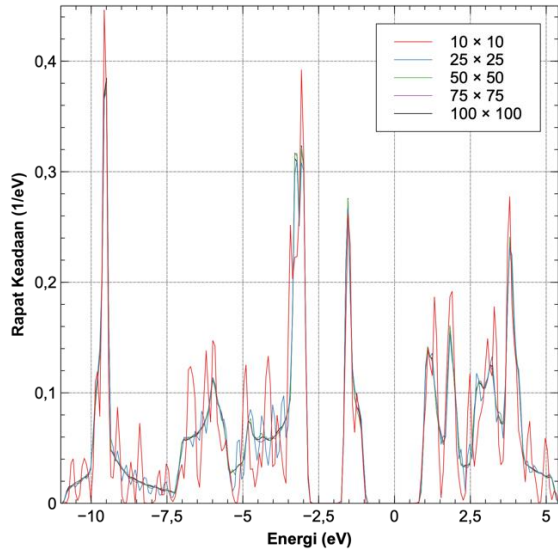
Sampel	Atom (W & S)	Orbital Atom	Waktu (s)	Waktu / Sample (s)
$10 \times 10$	300	1.100	0,83	0,21
$25 \times 25$	1.875	6.875	4,40	1,10
$50 \times 50$	7.500	27.500	10,54	2,64
$75 \times 75$	16.875	61.875	22,84	5,71
$100 \times 100$	30.000	110.000	47,46	11,87

Visualisasi rapat keadaan  $WS_2$  monolayer terdapat pada gambar 6. Sampel yang berukuran  $10 \times 10$  menghasilkan rapat keadaan yang sangat fluktuatif dan belum layak untuk digunakan dalam menggambarkan keadaan  $WS_2$  monolayer. Ukuran sampel ditingkatkan sehingga diperoleh tren data rapat keadaan yang konvergen. Sampel dengan ukuran  $100 \times 100$  dianggap sudah cukup karena menghasilkan rapat keadaan dengan fluktuasi yang minimum dengan konvergensi yang baik relatif terhadap ukuran sampel yang sebelumnya. Selain hal tersebut, rapat keadaan yang dihasilkan dari kalkulasi sampel berukuran  $100 \times 100$  dalam penelitian ini mendekati hasil penelitian secara eksperimen (Liu *et al.*, 2018).

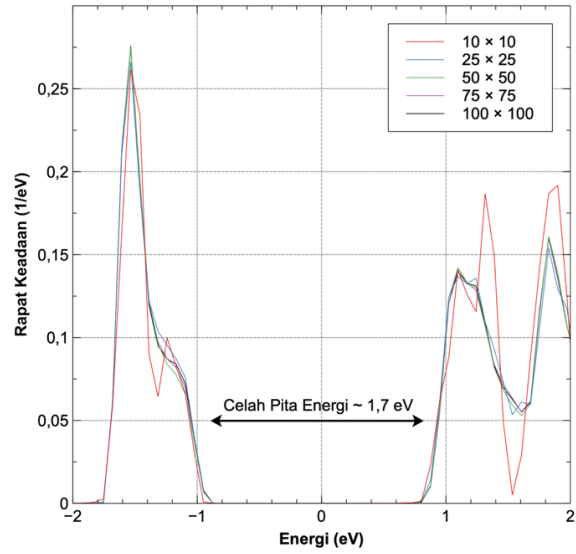
Pada gambar 7 menunjukkan rapat keadaan di sekitar tingkat Fermi. Sampel  $WS_2$  monolayer dengan ukuran  $10 \times 10$  menghasilkan celah pita energi yang relatif lebih besar dibandingkan sampel yang lain. Celah pita energi yang dihasilkan oleh sampel yang berukuran lebih besar berkisar pada nilai  $\sim 1,7 eV$ . Nilai tersebut menjadikan  $WS_2$  monolayer termasuk ke dalam material semikonduktor. Hasil penelitian ini sesuai dengan penelitian lain secara eksperimen (Thakur *et al.*, 2021) dan komputasi (Bera & Sahu, 2019).

Profil cacat vakansi dari  $WS_2$  monolayer disajikan pada tabel 3. Dalam keadaan murninya, sampel  $WS_2$  monolayer yang berukuran  $100 \times 100$  memuat 10.000 atom W dan 20.000 atom S. Vakansi atom W sebesar 1% menandakan bahwa terdapat 100 atom W yang hilang dari sampel sedangkan vakansi atom S sebesar 1% menunjukkan bahwa 200 atom S yang hilang. Semakin besar konsentrasi vakansi, semakin banyak atom yang hilang dari sampel. Posisi berbagai jenis vakansi pada penelitian ini dihasilkan melalui generator bilangan

acak. Waktu yang diperlukan dalam kalkulasi tahap ini tidak berbeda signifikan dengan waktu untuk kalkulasi  $WS_2$  *monolayer* dalam keadaan murninya.



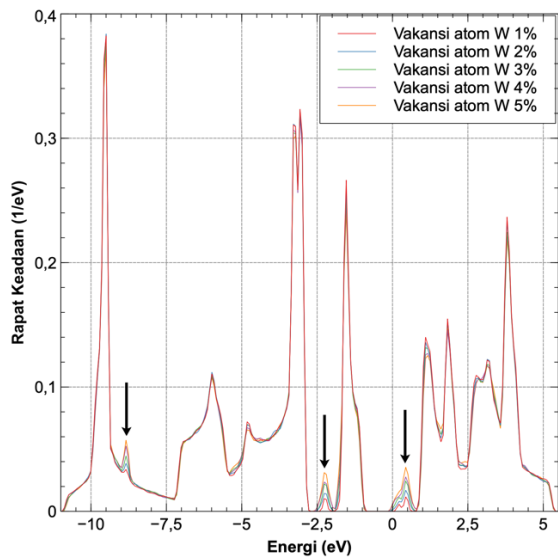
Gambar 6. Rapat keadaan  $WS_2$  *monolayer* murni



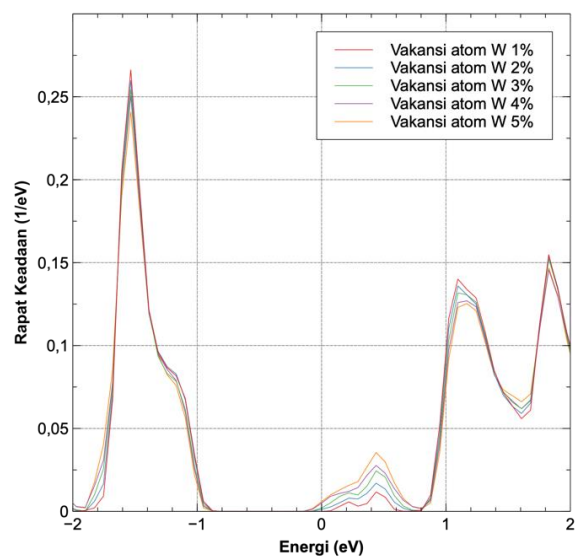
Gambar 7 Rapat keadaan  $WS_2$  *monolayer* di sekitar tingkat Fermi

Tabel 3. Hubungan konsentrasi dan jumlah atom vakansi pada  $WS_2$  *monolayer*

Jumlah Atom W (S)	Konsentrasi	Vakansi Atom W (S)
10.000 (20.000)	1%	100 (200)
	2%	200 (400)
	3%	300 (600)
	4%	400 (800)
	5%	500 (1.000)



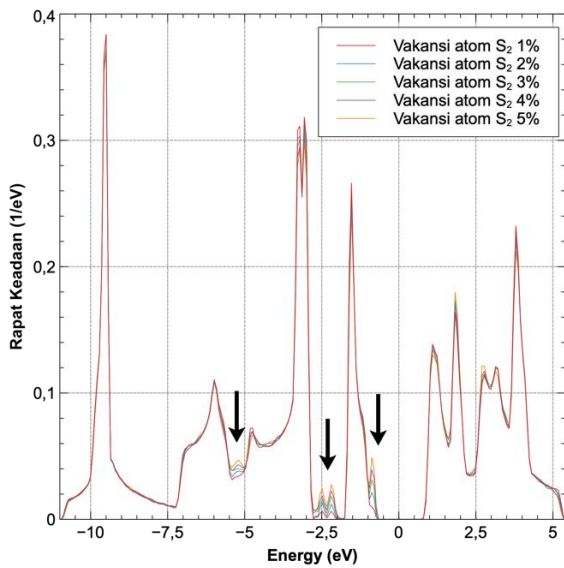
Gambar 8. Rapat keadaan  $WS_2$  *monolayer* dengan berbagai konsentrasi vakansi atom W



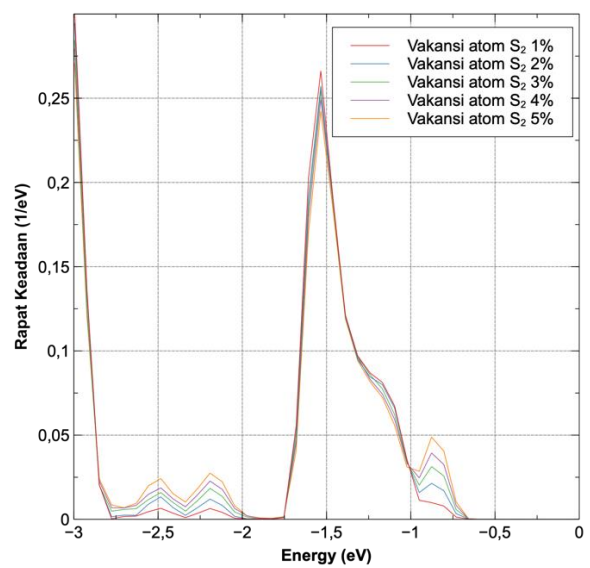
Gambar 9. Rapat keadaan  $WS_2$  *monolayer* dengan berbagai konsentrasi vakansi atom W di sekitar tingkat Fermi



Pengaruh vakansi atom W dengan berbagai nilai konsentrasi terhadap rapat keadaan  $WS_2$  *monolayer* disajikan pada gambar 8. Muncul beberapa keadaan baru dominan yang ditunjukkan oleh tanda panah berwarna hitam. Keadaan baru tersebut muncul di sekitar energi -8,75 eV, -2,5 eV, dan 0,5 eV. Hal yang menarik adalah munculnya keadaan baru di sekitar energi 0,5 eV. Hasil tersebut menandakan bahwa  $WS_2$  *monolayer* memiliki karakteristik semikonduktor bertipe N saat mengalami vakansi atom W dengan konsentrasi 1-5%. Hal tersebut serupa dengan penelitian lain yang menggunakan jumlah orbital atom yang lebih sedikit (Yuan *et al.*, 2014). Kondisi ini dapat terjadi karena elektron dari atom-atom S yang sebelumnya membentuk ikatan kovalen dengan atom W menjadi elektron dengan tingkat energi yang lebih tinggi saat atom W mengalami vakansi. Hal tersebut membuat elektron dengan energi yang lebih tinggi berperilaku seolah-olah seperti elektron donor dan menghasilkan semikonduktor tipe N. Pada penelitian ini juga didapatkan bahwa meningkatnya konsentrasi vakansi atom W menghasilkan keadaan yang lebih banyak di sekitar energi 0,5 eV, seperti yang ditunjukkan pada gambar 9.



Gambar 10. Rapat keadaan  $WS_2$  *monolayer* dengan berbagai konsentrasi vakansi atom  $S_2$



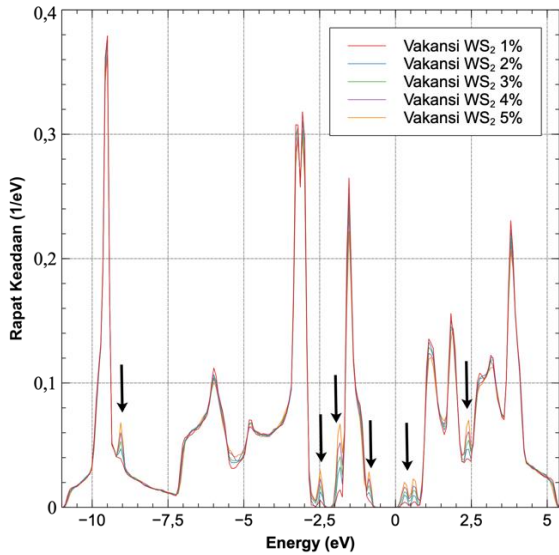
Gambar 11. Rapat keadaan  $WS_2$  *monolayer* dengan berbagai konsentrasi vakansi atom  $S_2$  di -3 hingga 0 eV

Gambar 10 dan 11 masing-masing menunjukkan rapat keadaan  $WS_2$  *monolayer* yang mengalami berbagai konsentrasi vakansi atom  $S_2$  yang disajikan dengan rentang energi -11 sampai 5,4 eV dan -3,0 sampai 0 eV. Terdapat 3 keadaan baru yang dominan, yaitu di sekitar -5 eV, -2,5 eV, dan -0,75 eV. Kemunculan keadaan baru di sekitar energi -0,75 eV menjadi  $WS_2$  *monolayer* seolah-olah berperilaku seperti semikonduktor tipe P. Hal tersebut serupa dengan penelitian lainnya (Yang *et al.*, 2020). Dalam penelitian ini juga diperoleh bahwa semakin tinggi konsentrasi vakansi atom  $S_2$  dalam rentang 1-5%, semakin banyak pula keadaan baru yang muncul. Pada konsentrasi vakansi  $S_2$  yang rendah, keadaan kuantum yang awalnya ditempati oleh elektron-elektron atom S akan menjadi kosong saat vakansi atom  $S_2$  dan seolah-olah berperilaku seperti akseptor elektron dengan energi yang sedikit lebih tinggi dari pita valensi sehingga menghasilkan semikonduktor tipe P.

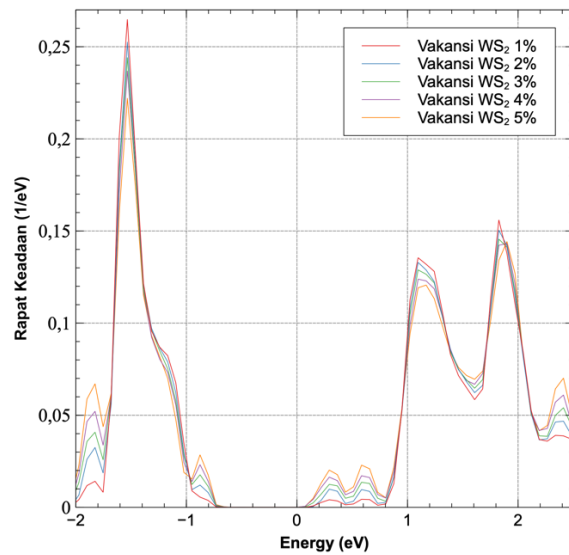
Vakansi atom W dan S dalam sel satuan yang sama menghasilkan rapat keadaan yang disajikan pada gambar 12. Terdapat lebih banyak keadaan baru yang dominan muncul. Keadaan-keadaan baru tersebut muncul di sekitar energi -9,0 eV, -2,5 eV, -2,0 eV, -0,8 eV, 0,5 eV, dan 2,5 eV. Kemunculan keadaan baru di sekitar -0,8 eV dan 0,5 eV menunjukkan bahwa  $WS_2$  *monolayer* memiliki karakter semikonduktor terkompensasi. Pada gambar 13 disajikan informasi bahwa semakin tinggi konsentrasi vakansi  $WS_2$  maka jumlah keadaan yang tersedia lebih banyak dibandingkan dengan keadaan  $WS_2$  *monolayer* murni. Mekanisme yang terjadi pada proses vakansi atom W dan S dalam sel satuan yang sama merupakan kombinasi



mekanisme yang dijelaskan sebelumnya sehingga memunculkan perilaku elektron donor dengan energi yang sedikit lebih rendah dari energi pita konduksi dan akseptor elektron dengan energi yang sedikit lebih tinggi dari pita valensi. Hal tersebut memunculkan sifat semikonduktor terkompensasi pada  $WS_2$  *monolayer*. Namun, dalam penelitian ini jenis kompensasi yang terjadi belum dikaji lebih lanjut karena keterbatasan metode yang digunakan.



Gambar 12. Rapat keadaan  $WS_2$  *monolayer* dengan berbagai konsentrasi vakansi  $WS_2$



Gambar 13. Rapat keadaan  $WS_2$  *monolayer* dengan berbagai konsentrasi vakansi  $WS_2$  di sekitar tingkat Fermi

#### 4. Simpulan dan Saran

Sifat elektronik  $WS_2$  *monolayer* dapat disimulasikan menggunakan model ikatan kuat dengan metode perambatan waktu yang terdapat pada pustaka TBPLaS.  $WS_2$  *monolayer* dalam keadaan murninya menunjukkan sifat semikonduktor dengan celah pita energi sekitar 1,7 eV. Selanjutnya diperoleh bahwa  $WS_2$  *monolayer* dapat berperilaku seperti semikonduktor tipe N, tipe P, dan terkompensasi saat mengalami cacat vakansi W,  $S_2$ , dan  $WS_2$ . Jumlah keadaan pada rapat keadaan di sekitar celah pita energi meningkat saat  $WS_2$  *monolayer* mengalami ketiga jenis vakansi tersebut dari 1% sampai 5%. Perhitungan rapat keadaan menggunakan pustaka TBPLaS memerlukan waktu yang relatif singkat sehingga baik dan efisien digunakan untuk keperluan penelitian lanjutan dan pengajaran.

#### Ucapan Terimakasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Dr. Yunhai Li atas bantuan dan diskusinya dalam proses instalasi dan implementasi pustaka TBPLaS.

#### Daftar Pustaka

- Al-Ezzi, A. S., & Ansari, M. N. M. (2022). Photovoltaic solar cells: a review. *Applied System Innovation*, 5(4), 67.
- Androniceanu, A., & Sabie, O. M. (2022). Overview of green energy as a real strategic option for sustainable development. *Energies*, 15(22), 8573.
- Ariasoca, T. A., & Santoso, I. (2019). Trotter-Suzuki-time propagation method for calculating the density of states of disordered graphene. *Computational Materials Science*, 156, 434-440.

- Basu, P. K., & Dhasmana, H. (2022). *Solid state engineering physics 2nd edition*. Springer International Publishing.
- Bera, J., & Sahu, S. (2019). Strain induced valley degeneracy: a route to the enhancement of thermoelectric properties of monolayer WS<sub>2</sub>. *RSC advances*, 9(43), 25216-25224.
- Bin Rafiq, M. K. S., Amin, N., Alharbi, H. F., Luqman, M., Ayob, A., Alharthi, Y. S., Alharthi, N. H., Bais, B., & Akhtaruzzaman, M. (2020). WS<sub>2</sub>: a new window layer material for solar cell application. *Scientific reports*, 10(1), 771.
- Cappelluti, E., Roldán, R., Silva-Guillén, J. A., Ordejón, P., & Guinea, F. (2013). Tight-binding model and direct-gap/indirect-gap transition in single-layer and multilayer MoS<sub>2</sub>. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 88(7), 075409.
- Dada, M., & Popoola, P. (2023). Recent advances in solar photovoltaic materials and systems for energy storage applications: a review. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, 12(1), 1-15.
- Dale, P. J., & Scarpulla, M. A. (2023). Efficiency versus effort: A better way to compare best photovoltaic research cell efficiencies?. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 251, 112097.
- Dhilipan, J., Vijayalakshmi, N., Shanmugam, D. B., Ganesh, R. J., Kodeeswaran, S., & Muralidharan, S. (2022). Performance and efficiency of different types of solar cell material—A review. *Materials Today: Proceedings*, 66, 1295-1302.
- Ding, J., Feng, A., Li, X., Ding, S., Liu, L., & Ren, W. (2021). Properties, preparation, and application of tungsten disulfide: A review. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 54(17), 173002.
- Fyta, M. (2016). *Computational approaches in physics*. Morgan & Claypool Publishers.
- Guan, Y., Yao, H., Zhan, H., Wang, H., Zhou, Y., & Kang, J. (2021). Optoelectronic properties and strain regulation of the 2D WS<sub>2</sub>/ZnO van der Waals heterostructure. *RSC advances*, 11(23), 14085-14092.
- Gultom, P., Chiang, J. Y., Huang, T. T., Lee, J. C., Su, S. H., & Huang, J. C. A. (2023). Structural and optical properties of tungsten disulfide nanoscale films grown by sulfurization from W and WO<sub>3</sub>. *Nanomaterials*, 13(7), 1276.
- Hofmann, P. (2022). *Solid state physics: an introduction*. John Wiley & Sons.
- Hu, W., Qin, X., Jiang, Q., Chen, J., An, H., Jia, W., ... & Yang, J. (2021). High performance computing of DGDFT for tens of thousands of atoms using millions of cores on Sunway TaihuLight. *Science Bulletin*, 66(2), 111-119.
- Jin, F., Willsch, D., Willsch, M., Lagemann, H., Michielsen, K., & De Raedt, H. (2021). Random state technology. *Journal of the Physical Society of Japan*, 90(1), 012001.
- Jung, D. H., Oh, G. H., Kim, S. I., & Kim, T. (2022). Top-gate field-effect transistor based on monolayer WS<sub>2</sub> with an ion-gel gate dielectric. *Japanese Journal of Applied Physics*, 61(3), 034001.
- Kumar, P., Singh, B., Kumar, P., & Balakrishnan, V. (2018). Competing thermal expansion mismatch and lattice strain engineered growth of crack free WS<sub>2</sub> in-plane heterostructures. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(42), 11407-11415.
- Li, C., Sang, D., Ge, S., Zou, L., & Wang, Q. (2024). Recent Excellent Optoelectronic Applications Based on Two-Dimensional WS<sub>2</sub> Nanomaterials: A Review. *Molecules*, 29(14).
- Li, Y., Zhan, Z., Kuang, X., Li, Y., & Yuan, S. (2023). TBPLaS: A tight-binding package for large-scale simulation. *Computer Physics Communications*, 285, 108632.

- Liu, H. L., Yang, T., Tatsumi, Y., Zhang, Y., Dong, B., Guo, H., Zhang, Z., Kumamoto, Y., Li, M. Y., Li, L. J., Saito, R., & Kawata, S. (2018). Deep-ultraviolet Raman scattering spectroscopy of monolayer WS<sub>2</sub>. *Scientific reports*, 8(1), 11398.
- Logemann, R., Reijnders, K. J. A., Tudorovskiy, T., Katsnelson, M. I., & Yuan, S. (2015). Modeling Klein tunneling and caustics of electron waves in graphene. *Physical Review B*, 91(4), 045420.
- Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of applied crystallography*, 44(6), 1272-1276.
- Muoi, D., Hieu, N. N., Phuc, H. V., Nguyen, C. V., Bui, H. D., & Le, P. T. T. (2020). Low-energy bands and optical properties of monolayer WS<sub>2</sub>. *Optik*, 209, 164581.
- Muoi, D., Hieu, N. N., Phung, H. T., Phuc, H. V., Amin, B., Hoi, B. D., Hieu, N. V., Nhan, L. C., Nguyen, C. V., & Le, P. T. T. (2019). Electronic properties of WS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub> monolayers with biaxial strain: a first-principles study. *Chemical Physics*, 519, 69-73.
- Nguyen, T. T. H., Phan, G. Q., Tran, T. K., & Bui, H. M. (2023). The role of renewable energy technologies in enhancing human development: Empirical evidence from selected countries. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 8, 100496.
- Owens, A. (2019). *Semiconductor radiation detectors*. CRC Press.
- Rai, D. P., Vu, T. V., Laref, A., Ghimire, M. P., Patra, P. K., & Srivastava, S. (2020). Electronic and optical properties of 2D monolayer (ML) MoS<sub>2</sub> with vacancy defect at S sites. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 21, 100404.
- Ridolfi, E. (2017). *Electronic structure, transport and optical properties of MoS<sub>2</sub> monolayers and nanoribbons* (Doctoral dissertation, PhD thesis. Universidade Federal Fluminense, Niterói).
- Roldan, R., López-Sancho, M. P., Guinea, F., Cappelluti, E., Silva-Guillén, J. A., & Ordejón, P. (2014). Momentum dependence of spin-orbit interaction effects in single-layer and multi-layer transition metal dichalcogenides. *2D Materials*, 1(3), 034003.
- Shlyakhov, I., Iakoubovskii, K., Banerjee, S., Gaur, A., Lin, D., Asselberghs, I., Radu, I., Chai, J., Yang, M., Wang, J., Houssa, M., Stesmans, A., & Afanas'ev, V. (2021). Measurement of direct and indirect bandgaps in synthetic ultrathin MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> films from photoconductivity spectra. *Journal of Applied Physics*, 129(15).
- Siao, M. D., Lin, Y. C., He, T., Tsai, M. Y., Lee, K. Y., Chang, S. Y., Lin, K. I., Lin, Y. F., Chou, M. Y., Suenaga, K., & Chiu, P. W. (2021). Embedment of multiple transition metal impurities into ws<sub>2</sub> monolayer for bandstructure modulation. *Small*, 17(17), 2007171.
- Singh, P., & Harbola, M. K. (2021). Density-functional theory of material design: fundamentals and applications-I. *Oxford open materials science*, 1(1), itab018.
- Spiegelman, F., Tarrat, N., Cuny, J., Dontot, L., Posenitskiy, E., Martí, C., Simon, A., & Rapacioli, M. (2020). Density-functional tight-binding: basic concepts and applications to molecules and clusters. *Advances in physics: X*, 5(1), 1710252.
- Szulakowska, L. (2020). *Electron-electron interactions and optical properties of two-dimensional nanocrystals* (Doctoral dissertation, Université d'Ottawa/University of Ottawa).
- Thakur, D., Kumar, P., Sabarigresan, M., Ramadurai, R., & Balakrishnan, V. (2021). Layer number dependent optical and electrical properties of CVD grown two-dimensional anisotropic WS<sub>2</sub>. *Surfaces and Interfaces*, 26, 101308.
- Toh, R. J., Sofer, Z., Luxa, J., Sedmidubský, D., & Pumera, M. (2017). 3R phase of MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> outperforms the corresponding 2H phase for hydrogen evolution. *Chemical Communications*, 53(21), 3054-3057.

- Ursi, F., Virga, S., Pipitone, C., Sanson, A., Longo, A., Giannici, F., & Martorana, A. (2023). Modelling the structural disorder in trigonal-prismatic coordinated transition metal dichalcogenides. *Journal of Applied Crystallography*, 56(2), 502-509.
- van Dijk, W. (2023). On numerical solutions of the time-dependent Schrödinger equation. *American Journal of Physics*, 91(10), 826-839.
- van Veen, E. N. W. (2019). *Large-Scale Tight-Binding Simulations of Two-Dimensional Materials and Self-Similar Systems* (Doctoral dissertation, [SI]:[Sn]).
- Wang, F., Li, S., Bissett, M. A., Kinloch, I. A., Li, Z., & Young, R. J. (2020). Strain engineering in monolayer WS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> nanocomposites. *2D Materials*, 7(4), 045022.
- Wang, W., Bai, L., Yang, C., Fan, K., Xie, Y., & Li, M. (2018). The electronic properties of O-doped pure and sulfur vacancy-defect monolayer WS<sub>2</sub>: A first-principles study. *Materials*, 11(2), 218.
- Yang, J., Bussolotti, F., Kawai, H., & Goh, K. E. J. (2020). Tuning the conductivity type in monolayer WS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub> by sulfur vacancies. *physica status solidi (RRL)—Rapid Research Letters*, 14(9), 2000248.
- Yuan, S., De Raedt, H., & Katsnelson, M. I. (2010). Modeling electronic structure and transport properties of graphene with resonant scattering centers. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 82(11), 115448.
- Yuan, S., Roldán, R., Katsnelson, M. I., & Guinea, F. (2014). Effect of point defects on the optical and transport properties of MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 90(4), 041402.
- Zhang, Y., Zhan, Z., Guinea, F., Silva-Guillén, J. Á., & Yuan, S. (2020). Tuning band gaps in twisted bilayer MoS<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 102(23), 235418.
- Zhao, Y., Yan, B., Liang, X., Liu, S., Shi, X., & Zhao, H. (2023). Engineering of vacancy defects in WS<sub>2</sub> monolayer by rare-earth (Er, Tm, Lu) doping: a first-principles study. *physica status solidi (b)*, 260(7), 2300055.