
**Analisis Sifat Elektronik LaFeO₃ co-doping Gd dan Co
menggunakan *Density Functional Theory* dengan *Generalized
Gradient Approximation-Perdew--Burkew--Ernzerhof revised for
solids* untuk Aplikasi Sensor Gas Aseton**

Hendi Haryadi¹, Edi Suprayoga², Endi Suhendi^{1*}

¹ Program Studi Fisika, Universitas Pendidikan Indonesia, Jl. Dr. Setiabudhi 229 Bandung
40154, Indonesia

² Badan Riset dan Inovasi Nasional, Jl. Raya Puspiptek - Kota Tangerang Selatan - Banten
Telp. 021-7560562, Indonesia

* Corresponding author. E-mail: endis@upi.edu

No. hp/WA: +62 815-6194694

ABSTRAK

Telah dilakukan analisis sifat elektronik dari LaFeO₃ couple doping (co-doping) Gd dan Co untuk sensor gas aseton menggunakan *Density Functional Theory* dengan *Generalized Gradient Approximation-Perdew—Burkew—Ernzerhof revised for solids* (GGA-PBESol). Perubahan sifat elektronik hasil mekanisme adsorpsi didiskusikan di sini. Hasil simulasi menunjukkan bahwa energi celah pita untuk LaFeO₃ co-doping Gd dan Co sebelum dan saat terpapar molekul gas aseton secara berturut-turut adalah ± 0.501 eV dan ± 0.103 eV dengan energi adsorpsi 0.458 eV. Perubahan nilai celah energi ini menunjukkan bahwa telah terjadi mekanisme adsorpsi-oksidasi pada sistem yang didukung oleh adanya data energi adsorpsi. Mekanisme adsorpsi-oksidasi merupakan mekanisme dasar untuk sensor gas dapat bekerja. Dengan adanya mekanisme ini, LaFeO₃ co-doping Gd dan Co dapat dijadikan kandidat untuk aplikasi sensor gas, terutama untuk gas aseton.

Kata Kunci: LaFeO₃; Co-Doping; *Density Functional Theory*; Sensor Gas; Aseton

ABSTRACT

An analysis of the electronic properties of the LaFeO_3 couple doping Gd and Co for acetone gas sensors has been carried out using Density Functional Theory with Generalized Gradient Approximation-Perdew-Burkew-Ernzerhof revised for solids (GGA-PBEsol). Changes in the electronic properties resulting from the adsorption mechanism are discussed here. The simulation results show that the band gap energy for LaFeO_3 co-doped Gd and Co before and when exposed to acetone gas molecules are ± 0.501 eV and ± 0.103 eV respectively, with adsorption energy of 0.458 eV. This change in band gap energy indicates that an adsorption-oxidation mechanism has occurred in the system, which is supported by the adsorption energy data. This mechanism is the basic mechanism for gas sensors to work. With this mechanism, LaFeO_3 co-doping Gd and Co can be used as candidates for gas sensor applications, especially for acetone gas.

Keywords: LaFeO_3 ; Co-Doping; Density Functional Theory; Gas Sensor; Acetone

1. Pendahuluan

LaFeO_3 merupakan salah satu bahan penyusun sensor gas, yang memiliki sensitivitas terhadap keberadaan gas tertentu [1]. Namun, untuk dapat mendeteksi keberadaan gas dalam rentang yang besar, diperlukan rekayasa material dengan pemberian *doping*. *Doping* merupakan metode yang sering digunakan untuk mengubah sifat material dimana satu atau lebih elemen atau senyawa ditambahkan ke dalam substrat untuk menghasilkan sifat material yang berbeda dengan yang sebelumnya, sebelum diberi *doping* [2].

Sebagai contoh, LaFeO_3 dengan Pd sebagai *doping*-nya, memiliki sensitivitas 1.9 untuk aseton 1 ppm [3]. Selain itu, $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2-x}\text{Pb}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15$ and 0.20) memiliki sensitivitas 110 untuk etanol 500 ppm [1]. Dibandingkan dengan yang tanpa *doping*, sensor gas hanya mampu mencapai 1.75 dengan etanol 165 ppm [4].

Beberapa referensi di atas menunjukkan bahwa performa LaFeO_3 setelah diberi *doping*, mengalami peningkatan performa. Oleh karena itu, simulasi yang dilakukan pada penelitian

ini akan melibatkan LaFeO_3 dengan *couple doping (co-doping)* Gd dan Co. *Co-doping* merupakan pemberian dua dopan, yang masing-masing merupakan unsur yang berbeda dengan tujuan untuk meningkatkan performa dari sifat elektronik dan magnetiknya [5]. Gd dan Co sebagai *doping* dapat meningkatkan performa sensor [6].

Pada penelitian ini akan dilakukan simulasi mekanisme adsorpsi LaFeO_3 *co-doping* Gd dan Co dengan molekul gas aseton. Gas aseton dipilih karena sensornya memiliki banyak manfaat, seperti untuk mendeteksi penyakit diabetes secara tidak langsung. Mengetahui rumus kimia dari aseton sendiri, ialah $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, maka unsur oksigen darinya diharapkan dapat mempengaruhi konduktivitas material LaFeO_3 sebagai material penyusun sensor gas.

Pendeteksian gas oleh suatu material pada sensor, salah satu caranya didasarkan pada perubahan sifat elektronik material setelah berinteraksi dengan molekul gas. Oksigen pada udara bebas akan teradsorpsi pada material sensor. Kerapatan pembawa muatan *hole* pada material sensor berubah saat oksigen teradsorpsi karena elektron pada material sensor akan ditarik oleh oksigen. Alhasil, elektron

yang bergerak akan meninggalkan *hole* pada pita valensi. Semakin banyak oksigen, semakin banyak *hole* yang terbentuk. Saat dipaparkan dengan molekul gas, kerapatan pembawa muatan *hole* juga berubah. Hal ini terjadi karena molekul gas akan menarik oksigen dan sebagai konsekuensinya, melepaskan elektron ke material sensor [3]. Banyaknya oksigen yang teradsorpsi, dipengaruhi oleh permukaan material sensor dan keberadaan *doping* akan mempengaruhi permukaan material sensor [6]. Dengan kata lain, kecenderungan oksigen teradsorpsi juga dipengaruhi oleh adanya *doping* pada permukaan material sensor dan hal ini dapat direpresentasikan oleh besar energi adsorpsi yang dihitung. Selain itu, keberadaan *doping* dapat mengubah nilai pita celah energi. Energi celah pitaini didapatkan dari perhitungan jarak antara pita valensi dan pita konduksi yang didapatkan dari struktur pita. Interaksi molekul gas dengan material sensor akan mengganggu struktur pita dari material sensor karena oksigen yang dibawanya. Dengan begitu, akan ada pergeseran atau perubahan pada struktur pita yang akan menyebabkan pergerakan dari elektron dari pita valensi dan pita konduksi dari

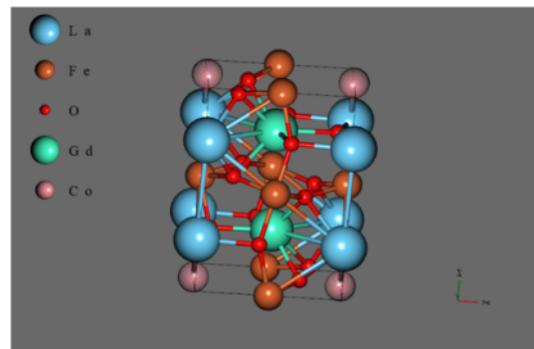
material sensor berubah. Perubahan ini yang akan digunakan sebagai sinyal bagi sensor gas [7].

Sinyal dari sensor gas sendiri berasal dari perhitungan besar data energi celah pitadari LaFeO_3 *co-doping* Gd dan Co sebelum dan saat dilakukan simulasi mekanisme adsorpsi dengan molekul gas aseton. Perhitungan ini akan dilakukan menggunakan program Quantum ESPRESSO dengan pendekatan matematis *Density Functional Theory* dengan *Generalized Gradient Approximation of Perdew-Burke-Ernzerhof revised for solids* (GGA-PBEsol). Perhitungan ini akan menghitung energi adsorpsi, struktur pita (*Band Structure*), dan berujung pada energi celah pita setelah struktur pita didapatkan. Penelitian ini diharapkan dapat menentukan nilai energi celah pita dan menganalisis sifat elektronik dari LaFeO_3 *co-doping* Gd dan Co saat dilakukan simulasi mekanisme adsorpsi dengan gas aseton.

2. Bahan dan Metode

LaFeO_3 yang digunakan dalam penelitian ini adalah LaFeO_3 (001) dengan ketebalan 2 lapis sel dalam sel ortorombik dengan parameter kisi dalam angstrom: $a = 5.60081$, $b = 5.66192$, dan $c = 7.94467$. Struktur

molekulnya memiliki 4 atom La, 2 atom Gd, 8 atom Fe, 4 atom Co, dan 12 atom oksigen, dengan catatan Gd menggantikan atom La yang seharusnya 6 dan Co menggantikan atom Fe yang seharusnya 12. Lebih lengkapnya ditunjukkan oleh Gambar 1.



Gambar 1 Konfigurasi Awal LaFeO_3 *co-doping* Gd dan Co.

Program Quantum ESPRESSO digunakan dalam perhitungan DFT pada penelitian ini. GGA-PBEsol digunakan dalam penelitian ini karena lapisan sel yang terbentuk dari struktur menunjukkan struktur zat padat dengan ukuran yang *bulk*, sehingga diperlukan GGA-PBEsol alih-alih GGA-PBE. Koreksi Hubbard ditambahkan pada perhitungan dalam penelitian ini, sehingga nilai dari energi celah pita tidak menyimpang terlalu jauh. Besar nilai koreksi yang digunakan pada penelitian ini ialah 4 eV, yang diberikan pada orbital d atom Fe [8].

Koordinat atom yang diperlukan

untuk membentuk struktur LaFeO_3 *co-doping* Gd dan Co, didapatkan dari *material project database* [9] dan gas aseton dari *Crystallography Open Database* [10]. Selain itu, untuk membuat *file* masukan sehingga dapat dihitung dengan program Quantum ESPRESSO, digunakan program BURAI. Setiap pseudopotential yang digunakan dalam penelitian ini, digunakan jenis *ultrasoft* dengan *Projected Augmented Wave* (PAW) sebagai set basis nya. Dari hasil konvergensi, penelitian ini menggunakan nilai *k-points* $4 \times 4 \times 4$, nilai energi *cut-off* 64 Ry, dan jarak molekul gas ke LaFeO_3 2 Å.

Perhitungan yang pertama dilakukan pada perhitungan energi adsorpsi, yaitu perhitungan energi adsorpsi pada adsorbat (molekul gas). Adsorbat harus dihitung dalam keadaan vakum dan terelaksasi. Hal ini didasarkan pada asumsi bahwa jika sel terbatas, akan ada interaksi antara molekul yang sama sehingga akan mempengaruhi hasil perhitungan. Oleh karena itu, sel untuk adsorbat pada penelitian ini berukuran $20 \times 20 \times 20$ Å.

Untuk perhitungan energi adsorben, sama halnya dengan adsorbat; harus terelaksasi. Namun untuk ukuran sel,

untuk sumbu z diberikan nilai lebih besar sehingga terbentuk struktur *slab*. Oleh karena itu, untuk parameter kisi pada perhitungan energi adsorpsi, terdapat perubahan pada nilai c nya, yaitu menjadi 11.42667. Hal ini bertujuan untuk memberikan efek bahwa struktur itu berlapis-lapis, tidak hanya terdiri dari satu bagian (seperti halnya pada dunia nyata). Begitu pula dengan energi sistem. Selain itu, molekul gas aseton bagian atom oksigen diletakkan berhadapan dengan atom Fe pada material sensor. Untuk perhitungan energi adsorpsinya, digunakan Equation (1) berikut [11].

$$E_a = -[E_{sistem} - (E_{adsorbat} + E_{adsorben})] \quad (1)$$

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Energi Adsorpsi

Pada perhitungan energi adsorpsi, dilakukan perhitungan pada sistem LaFeO_3 tanpa doping dan LaFeO_3 *co-doping* Gd dan Co. Hal ini dilakukan untuk dapat melihat kecenderungan bagaimana energi adsorpsi yang didapatkan setelah diberikan *co-doping* pada sistem dibandingkan dengan tanpa doping. Hasil perhitungan energi adsorpsi ditunjukkan pada Table 1.

Tabel 1 Energi Adsorpsi sistem LaFeO_3 dengan molekul gas aseton.

Sistem	E_{ads} (eV)
LaFeO_3 <i>co-doping</i> Gd dan Co	0.45748
LaFeO_3	4.90561

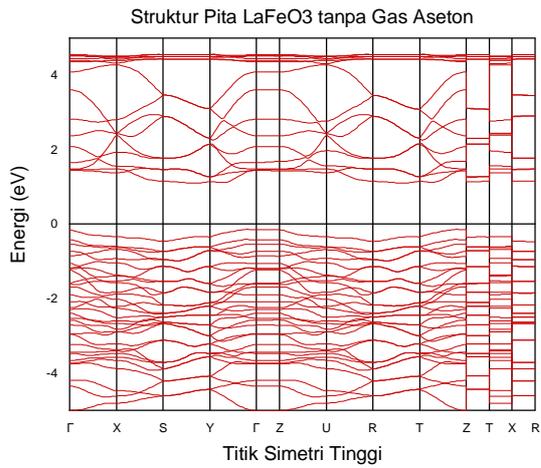
Dalam konsep energi adsorpsi, nilai positif menunjukkan bahwa adsorbat dan adsorben cenderung repulsif satu sama lain dan berlaku sebaliknya pada nilai negatif. Maka, semakin besar nilai positif, semakin repulsif interaksi antara keduanya [12]. LaFeO_3 *co-doping* Gd dan Co memiliki nilai energi yang lebih kecil dibandingkan dengan LaFeO_3 tanpa *doping*. Hal ini menunjukkan bahwa adsorbat cenderung teradsorpsi pada permukaan material sensor yang terdapat *doping co-doping* Gd dan Co. Dalam konteks ini, adsorbat merupakan molekul gas aseton.

3.2 Struktur Pita Energi

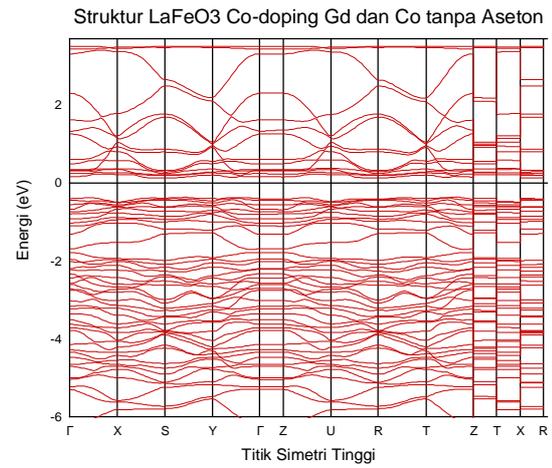
Perhitungan untuk mendapatkan struktur pita energi dilakukan ketika sebelum dan saat terpapar oleh molekul gas aseton. Saat sebelum terpapar dengan molekul gas aseton, *pseudopotensial* yang digunakan berdasarkan atom yang terdapat pada material LaFeO_3 *co-doping* Gd dan Co.

Saat terpapar, digunakan *pseudopotensial* berdasarkan atom yang terdapat pada material LaFeO_3 *co-doping* Gd dan Co dan aseton, yang mana rumus kimianya ialah $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$.

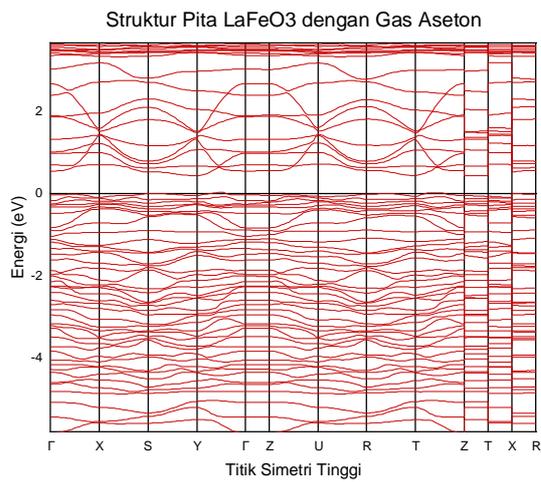
Hasil dari perhitungan struktur pita energi terdiri dari titik simetri tinggi di zona Brillouin kristal ortorombik yang dimiliki oleh LaFeO_3 dan nilai eigen energi dari setiap titik simetri tinggi tersebut. Gambar 2a, 2b, 2c, dan 2d merupakan hasil plot struktur pita energi dari kedua keadaan tersebut untuk LaFeO_3 dan LaFeO_3 *co-doping* Gd dan Co.



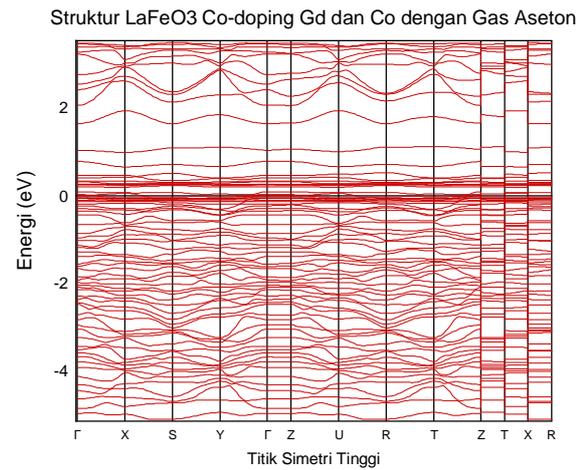
Gambar 2a Plot Struktur Pita LaFeO_3 Tanpa Molekul Gas Aseton.



Gambar 2c Plot Struktur Pita LaFeO_3 *co-doping* Gd dan Co tanpa Molekul Gas Aseton.



Gambar 2b Plot Struktur Pita LaFeO_3 dengan Molekul Gas Aseton.



Gambar 2d Plot Struktur Pita LaFeO_3 *co-doping* Gd dan Co dengan Molekul Gas Aseton.

Jika dilihat secara keseluruhan, kedua struktur setiap keadaan menunjukkan kecenderungan adsorpsi-oksidasi pada struktur pita. Molekul gas aseton mengganggu LaFeO_3 dari sisi pembawa muatan dan reaksi kimia yang terjadi. Dengan begitu, ada pergeseran atau perubahan pada struktur pita. Hal ini ditegaskan pada penelitian sebelumnya bahwa fenomena adsorpsi-oksidasi, merupakan mekanisme dasar untuk sensor gas dapat bekerja. Perubahan sifat material dari materialnya itu sendiri akan digunakan sebagai sinyal bagi sensor gas [7].

3.3 Energi Celah Pita

Plot struktur pita didapatkan dari hasil perhitungan rapat keadaan terlebih dahulu. Rapat keadaan merupakan kerapatan muatan pada *ground state* dengan titik k tertentu. Dalam struktur pita, keadaan tersebut diberi label oleh k dan indeks pita n. Sebagai contoh, energi di mana pita sangat datar pada k hingga, rapat keadaan akan menjadi besar. Hal ini dikarenakan ada banyak nilai keadaan k yang berbeda untuk energi yang sama [13]. Oleh karena itu, kondisi awal untuk membuat plot struktur pita, ialah dari hasil perhitungan rapat keadaan. Di dalam penelitian ini, analisis mengenai rapat keadaan tidak

akan dikaji lebih jauh.

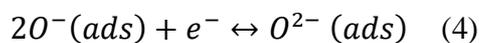
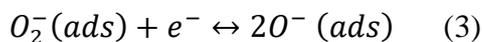
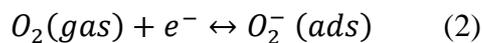
Untuk energi celah pita didapatkan ± 0.501 eV untuk LaFeO_3 *co-doping* Gd dan Co sebelum terpapar molekul gas aseton dan ± 0.103 eV untuk LaFeO_3 *co-doping* Gd dan Co saat terpapar molekul gas aseton. Nilai-nilai di atas merupakan hasil pengukuran dari jarak pita celah tidak langsung yang terbentuk pada gambar 2c dan 2d.

Dengan metode yang sama dalam penelitian ini, jika dibandingkan dengan LaFeO_3 tanpa *doping* sebelum terpapar gas aseton didapatkan energi celah pita ± 1.242 eV (ditunjukkan pada Gambar 2a). Hal ini menunjukkan bahwa *doping* yang dimasukkan ke dalam sistem telah mempengaruhi energi celah pita. *Doping* Gd dan Co memberikan tingkat energi baru di atas pita valensi, sehingga energi celah pita menjadi lebih sempit [14]. Begitu pula dengan LaFeO_3 *co-doping* Gd dan Co saat dibandingkan dengan LaFeO_3 saat terpapar gas aseton, energi celah pita pada LaFeO_3 memiliki nilai ± 0.511 eV (Gambar 2b).

Saat LaFeO_3 *co-doping* Gd dan Co dipaparkan dengan molekul gas aseton, perubahan pada nilai energi celah pita dapat teramati. Hal ini dapat dijelaskan dengan mempertimbangkan adanya *hole* akibat *doping* Gd dan Co. Hal ini dimanfaatkan oleh gas pereduksi, dalam

hal ini aseton, untuk mengubah konduktansi dari LaFeO_3 , sehingga mengubah rapat keadaan sistem. Energi adsorpsi yang kecil hasil perhitungan sebelumnya, menunjukkan molekul gas aseton dapat mempengaruhi konduktansi material sensor [14].

Elektron pada material sensor akan bergerak ke arah oksigen pada gas pereduksi, yang mana akan meninggalkan *hole* pada material sensor. Pada oksigen, terjadi reaksi yang ditunjukkan pada Equation (2)-(4) sebagai berikut:



Dengan begitu, akan ada perubahan pada jumlah *hole* dan juga struktur pita yang terbentuk sedemikian rupa sehingga energi celah pita menjadi kecil akibat banyaknya *hole* yang terbentuk [3].

Meskipun terdapat jarak antara molekul gas dengan LaFeO_3 , perubahan jumlah *hole* akibat keberadaan gas yang mempengaruhi struktur pita dan besar nilai pita celah energi, dapat terukur. Hal ini dikarenakan muatan elektron valensi dari molekul gas, memiliki potensial listrik fungsi jarak yang

diwakili oleh penggunaan masukan *pseudopotensial*, sehingga perubahan masih dapat terukur dengan adanya jarak tersebut.

4. Simpulan

Telah dilakukan analisis sifat elektronik dari data energi adsorpsi dan energi celah pita menggunakan *Density Functional Theory* dengan *Generalized Gradient Approximation-Perdew—Burkew—Ernzerhof revised for solids* (GGA-PBESol) pada LaFeO_3 *couple doping* (*co-doping*) Gd dan Co (001) untuk sensor gas aseton menggunakan Quantum ESPRESSO. LaFeO_3 *couple doping* (*co-doping*) Gd dan Co memberikan nilai energi celah pita yang berbeda saat terpapar gas aseton dengan jarak 2 Å. Energi adsorpsi yang kecil memungkinkan molekul gas aseton cenderung teradsorpsi pada material sensor. Dilihat dari besar nilai energi celah pita dari setiap keadaan, ditunjukkan bahwa pada LaFeO_3 *couple doping* (*co-doping*) Gd dan Co, terjadi mekanisme adsorpsi-oksidasi, yang mana merupakan mekanisme yang ditemukan pada sensor gas untuk bekerja. Mekanisme tersebut digunakan sebagai sinyal untuk sensor gas, sehingga LaFeO_3 *couple doping* (*co-doping*) Gd dan Co dapat menjadi

kandidat untuk aplikasi sensor gas, terutama untuk gas aseton.

Ucapan Terima Kasih

Kami mengucapkan terimakasih atas penggunaan fasilitas *High Performance Computing* (HPC) yang tersedia di Badan Riset dan Inovasi Nasional (BRIN).

6. Referensi

- [1] Benali, A. and Azizi, S. (2014). Structural, electrical and ethanol sensing properties of double-doping LaFeO₃ perovskite oxides. *Ceramics International*, 40 (9): 14367–14373.
- [2] Zhou, Q., Fang, Z., Li, J., and Wang, M. (2015). Applications of TiO₂ nanotube arrays in environmental and energy fields: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 202 22–35.
- [3] Wang, X., Qin, H., Pei, J., Chen, Y., Li, L., Xie, J., et al. (2016). Sensing performances to low concentration acetone for palladium doped LaFeO₃ sensors. *Journal of Rare Earths*, 34 (7): 704.
- [4] Witra (2017). *Characteristics of a thick film ethanol gas sensor made of mechanically treated LaFeO₃ powder*.
- [5] Zhang, J., Tse, K., Wong, M., Zhang, Y., and Zhu, J. (2016). A brief review of co-doping. *Frontiers of Physics*, 11 (6).
- [6] Zhou, T., Zhang, T., Deng, J., Zhang, R., Lou, Z., and Wang, L. (2017). P-type Co₃O₄ nanomaterials-based gas sensor: Preparation and acetone sensing performance. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 242.
- [7] Ji, H., Zeng, W., and Li, Y. (2019). Gas sensing mechanisms of metal oxide semiconductors: a focus review. *Royal Society of Chemistry*, 11 (22664).
- [8] Haryadi, H., Suprayoga, E., and Suhendi, E. (2022). An Analysis of Electronic Properties of LaFeO₃ using Density Functional Theory with Generalized Gradient Approximation-Perdew-Burke-Ernzerhof Method for Ethanol Gas Sensors. *Materials Research*, 25.
- [9] Jain, A., Hautier, G., and Chen, W. (2013). The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials*, 1 (1): 011002.
- [10] Vaitkus, A., Merkys, A., and

- Gražulis, S. (2021). Validation of the Crystallography Open Database using the Crystallographic Information Framework. *Journal of Applied Crystallography*, 54 (2).
- [11] Sorescu, D.C. (2006). First-principles calculations of the adsorption and hydrogenation reactions of CH_x(x=0,4) species on a Fe(100) surface. *Physical Review B*, 73 (155420).
- [12] Sorescu, D., Thompson, D., Hurley, M., and Chabalowski, C. (2002). First-principles calculations of the adsorption, diffusion, and dissociation of a CO molecule on the Fe (100) surface. *Physical Review B*, 66 (3).
- [13] Harrison, W.A. (1989). *Electronic Structure and the Properties of Solids*. Dover Publications.
- [14] Walsh, A., Silva, J.L.F. Da, and Wei, S.-H. (2008). Origins of band-gap renormalization in degenerately doped semiconductors. *Physical Review B*, 78 (075211).