



Modifikasi Sifat Elektronik Material Perovskit NaYTiO₄ oleh Variasi Konsentrasi Dopan Lantanum dengan Metode *Density Functional Theory*

Wisanggeni Bayu Aji, Hari Sutrisno*

Prodi Kimia, Jurusan Pendidikan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Yogyakarta
Jalan Colombo No.1, Yogyakarta 55281 Indonesia

*Corresponding author: sutrisnohari@uny.ac.id

DOI: 10.20961/alchemy.18.1.53333.80-94

Received 16 July 2021, Accepted 26 August 2021, Published 01 March 2022

Kata kunci:

DFT;
DOS;
energi celah pita;
NaYTiO₄;
perhitungan awal.

ABSTRAK. Energi celah pita dan *density of state* (DOS) dari NaY_(1-x)La_xTiO₄ (x = 0; 0,25; 0,50 dan 0,75) dapat diprediksi secara teoritis menggunakan pendekatan *density functional theory* (DFT). Perhitungan awal berdasarkan atas pendekatan *local density approximation* (LDA) dan *generalized gradient approximation* dari Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA+PBE) sebagai fungsional tukar-korelasi. Perhitungan awal energi celah pita dan DOS dilakukan pada unit sel konvensional (1×1×1) untuk NaYTiO₄ dan supersel (2×2×1) untuk NaY_(1-x)La_xTiO₄ (x = 0,25; 0,50 dan 0,75) dengan program CASTEP Materials Studio. Hasil perhitungan menunjukkan energi celah pita (E_g) sebesar 3,447; 3,384; 3,356 dan 3,560 eV untuk x = 0; 0,25; 0,50 dan 0,75 dengan metode LDA. Di sisi lain, metode GGA+PBE menunjukkan E_g sebesar 3,039; 2,963 dan 2,930 eV untuk x = 0; 0,25; 0,50 dan 0,75. Hasil perhitungan karakter DOS menunjukkan bahwa seluruh material menunjukkan transisi E_g tersebut dikontribusi oleh transisi elektron antara pita valensi O 2p dan konduksi Ti 3d. Substitusi atom La pada posisi atom Y tidak menghasilkan pita di tengah E_g (*intermediate band*) melainkan hanya memperlebar atau mempersempit celah pita pada NaY_(1-x)La_xTiO₄ akibat distorsi panjang ikatan Ti–O. Penelitian ini menunjukkan peran signifikan dari La terhadap sifat elektronik material NaY_(1-x)La_xTiO₄ untuk aplikasi pada sel surya di masa depan.

Keywords:

DFT;
DOS;
bandgap energy;
NaYTiO₄;
first principle
calculation.

ABSTRACT. Modification of Electronic Properties of NaYTiO₄ Perovskite Material by Variation of Lanthanum Dopants Concentration using Density Functional Theory Method. Bandgap energy and density of state (DOS) of NaY_(1-x)La_xTiO₄ (x = 0; 0.25; 0.50 and 0.75) can be predicted theoretically using density functional theory (DFT) approach. The initial calculation is based on the local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation of Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA+PBE) as exchange-correlation functional. Initial calculations of bandgap energy and DOS were performed on conventional unit cells (1×1×1) for NaYTiO₄ and supercells (2×2×1) for NaY_(1-x)La_xTiO₄ (x = 0.25; 0.50 and 0.75) with the CASTEP Materials Studio program. The calculation results show the bandgap energy (E_g) of 3.447; 3.384; 3.356 and 3.560 eV for x = 0; 0.25; 0.50 and 0.75 with the LDA method. On the other hand, the GGA+PBE method shows an E_g of 3.039; 2.963 and 2.930 eV for x = 0; 0.25; 0.50 and 0.75. DOS character calculation results show that all materials exhibit the E_g transition, which is contributed by the electron transition between the O 2p valence band and Ti 3d conduction band. The substitution of La atoms at the Y atomic position does not produce a band in the middle of E_g (*intermediate band*) but only widens or narrows the bandgap in NaY_(1-x)La_xTiO₄ due to distortion of the Ti–O bond length. This study demonstrates the significant role of La on the electronic properties of NaY_(1-x)La_xTiO₄ materials for future solar cell applications.

PENDAHULUAN

Perovskit merupakan kristal dengan struktur umum yang memiliki formulasi ABX₃. Kristal ini mengandung tiga jenis ion kationik yang sama dan dua ion anionik yang berbeda. A merupakan kation logam tanah berdimensi besar, B merupakan kation logam berdimensi lebih kecil dibandingkan dengan A, dan X merupakan oksigen atau halogen (Park, 2015). Sesuatu yang menarik dari mineral perovskit adalah meskipun struktur dasarnya tampak sederhana, perovskit memiliki karakteristik yang sangat berbeda dalam keadaan khusus, yaitu melawan distorsi struktural. Adanya distorsi struktural tersebut dapat menyebabkan kenaikan atau penurunan pada sifat elektronik dan momen magnetik dari suatu material (Wulandari *et al.*, 2019).

Perovskit telah banyak digunakan dalam berbagai bidang penelitian dan memunculkan berbagai jenis kompleks dengan sifat khusus seperti, sifat dielektrik (Pb(Zr,Ti)O₃, Pb(Mg,Nb)O₃), sifat optik (BaZrO₃) superkonduktivitas (YBa₂Cu₃O₇, La_{0,9}Sr_{0,1}CuO₃), feroelektrik (BaTiO₃), piezoelektrik ((Bi, Na)TiO₃), sifat katalitik (LaCoO₃, LaMnO₃, BaCuO₃), dan elektroda (La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃, La_{0,8}Ca_{0,2}MnO₃) (Assirey, 2019). Material yang

termasuk dalam tipe struktur perovskit dan beberapa struktur yang mirip perovskit menyajikan banyak aplikasi teknologi yang diturunkan dari sifat fisikokimianya yang menarik (Tejuca *et al.*, 1993). Adapun dalam aplikasi sel surya, Miyasaka dan rekannya adalah orang pertama yang menggunakan perovskit dalam produksi panel sel surya yaitu pada tahun 2009. Mereka membuat sel surya dengan elektrolit fase cair TiO₂ mesopori yang disensitisasi dengan CH₃NH₃X₃. Di sini, X dapat digantikan oleh I, Cl, atau Br, tergantung pada tujuan aplikasi (Miyasaka *et al.*, 2009).

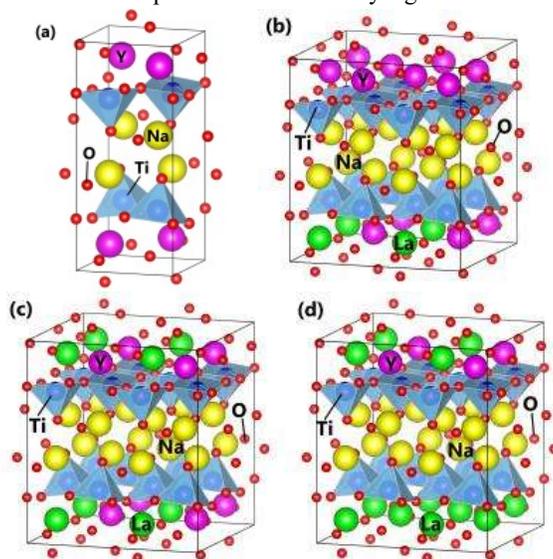
Dalam hal struktur, salah satu klasifikasi dari perovskit adalah dapat membentuk superstruktur perovskit berlapis. Salah satunya yaitu membentuk fase Ruddlesden-Popper dengan rumus umum A_{n+1}B_nO_{3n+1}, di mana blok perovskit dipisahkan oleh blok struktur garam-batuan. Anggota pertama dari seri Ruddlesden-Popper adalah A₂BO₄ atau ABO₃-AO yang isostruktural dengan kalium tetrafluoridnikelat (II) K₂NiF₄, sebagai struktur *prototype* (Ruddlesden, 1958). Di antara perovskit oksida, perovskit yang mengandung logam transisi adalah yang paling diminati, karena mereka menunjukkan sifat yang setara dengan katalis logam mulia dalam aplikasi yang berhubungan dengan energi berkelanjutan (Gibin *et al.*, 2020). NaYTiO₄ merupakan senyawa yang mengandung logam transisi yaitu Ti dan Y. NaYTiO₄ merupakan bagian dari struktur perovskit berlapis fase Ruddlesden Popper dengan rumus AA'BO₄ dan memiliki kelompok ruang *P421m* (Akamatsu *et al.*, 2014). Secara umum, material dengan rumus ALnTiO₄ (A = Ag, K, Na, dan Ln = logam tanah jarang) telah mendapat perhatian khusus untuk sifat baru yang berasal dari distribusi kationik yang teratur di atas situs A, sehingga menimbulkan sifat *luminescent*, *magnet* dan konduktivitas yang menarik (Toda *et al.*, 1995) serta reaksi topokimia yang menarik (Schaak, 2001).

Lantanum dengan simbol La dan nomor atom 57 adalah unsur tanah jarang yang paling melimpah (Morrison *et al.*, 1999). Lantanum memiliki konfigurasi elektron $1s^2 2s^2 2p^2 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ atau dapat ditulis sebagai [Xe] $5d^1 6s^2$. Lantanum memiliki tiga elektron di kulit valensi, satu elektron di *5d* dan dua elektron di subkulit *6s* yang bertanggung jawab atas sifat kimia dan membentuk bilangan oksidasi +3 (Irzaman, 2017). Akamatsu dan rekannya (2019) melakukan penelitian tentang perhitungan prinsip pertama untuk A_AA_RTiO₄ (A_A = Na, K, Rb) yang mengungkapkan bahwa logam alkali dan ion tanah jarang memainkan peran yang sangat berbeda dalam mendorong rotasi oktahedral. Ion tanah jarang menarik ion oksida lebih kuat daripada ion logam alkali karena memiliki valensi yang lebih tinggi dibandingkan dengan ion logam alkali (A³⁺_R vs A⁺_A), optimalisasi lingkungan koordinasi ion tanah jarang adalah kekuatan pendorong utama dari rotasi oktahedral. Ion logam alkali berfungsi untuk memaksakan "regangan ikatan" sejajar dengan lapisan, memainkan peran sekunder dalam rotasi oktahedral. Penggabungan ion logam alkali besar menghasilkan regangan ikatan biaksial dalam bidang yang signifikan pada lapisan A_RO dan TiO₂ melalui lapisan A_AO yang diperluas, dan dengan demikian memfasilitasi rotasi oktahedral karena ikatan yang sangat rendah dari ion tanah jarang (Akamatsu *et al.*, 2019). Pada penelitian ini akan memodifikasi NaYTiO₄ dengan mensubstitusikan Lantanum (La) sebagai pengganti Itrium (Y) yang memiliki radius yang dekat dengan Y. Hal tersebut dapat mengakibatkan perubahan signifikan dalam struktur kristal dan struktur pita (Irzaman, 2017). Melihat fakta tersebut dan masih belum banyaknya studi tentang NaYTiO₄ sebagai kandidat bahan sel surya, maka peneliti bermaksud untuk melakukan penelitian lebih lanjut.

Penelitian dilakukan dengan menggunakan simulasi model suatu material dengan bantuan komputer untuk memudahkan penelitian karena lebih murah dibandingkan analisa laboratorium yang kompleks. Penelitian dengan menggunakan simulasi model material yang bertujuan untuk menunjukkan sifat energi celah pita dan *density of states* (DOS) sebelumnya pernah dilakukan oleh Parker (2013) dan Sutrisno (2015) yang masing-masing menggunakan material β-Ba₂TiO₄ dan Ag-TiO₂-anatas dengan *local density approximation* (LDA) dan *generalized gradient approximation* dari Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA+PBE) sebagai fungsional tukar-korelasi. Pada penelitian ini akan dianalisis energi celah pita dan *density of states* (DOS) dari NaY_(1-x)La_xTiO₄ (x = 0; 0,25; 0,50 dan 0,75) berdasarkan mekanika kuantum. Berbagai variasi konsentrasi dopan La digunakan agar dapat mempengaruhi hasil dari sifat energi celah pita dan DOS pada masing-masing material. Metode perhitungan menggunakan pendekatan *density functional theory* (DFT) dengan *local density approximation* (LDA) dan *generalized gradient approximation* dari Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA+PBE) sebagai fungsional tukar-korelasi. Fungsional tukar-korelasi LDA dan GGA+PBE dipilih karena metode tersebut memiliki kelebihan yaitu lebih cepat dan lebih ringan dalam proses perhitungan apabila dibandingkan dengan metode yang lain. Kedua fungsi tersebut juga memberikan hasil yang sesuai dengan pengukuran eksperimental seperti pada penelitian sebelumnya (Arrigoni, 2018). Diharapkan material tersebut mempunyai performa yang lebih baik untuk digunakan pada komponen sel surya.

METODE PENELITIAN

Dalam artikel ini, semua perhitungan dieksekusi dengan menyelesaikan persamaan Kohn-Sham menggunakan pendekatan *density functional theory* (DFT) (Kohn and Sham, 1965). Perhitungan menggunakan aplikasi CASTEP Materials Studio (Clark *et al.*, 2005) dengan *ultrasoft pseudopotential* (USP) digunakan untuk melakukan perhitungan pada $\text{NaY}_{(1-x)}\text{La}_x\text{TiO}_4$ ($x = 0; 0,25; 0,50$ dan $0,75$). Perhitungan energi celah pita dan *density of states* (DOS) dilakukan dengan pendekatan *local density approximation* (LDA) dan *generalized gradient approximation* dari Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA+PBE) sebagai fungsional tukar-korelasi. Penelitian menggunakan dua struktur dengan jumlah unit sel masing-masing $1 \times 1 \times 1$ untuk NaYTiO_4 memiliki 28 atom dan supersel $2 \times 2 \times 1$ untuk $\text{NaY}_{(1-x)}\text{La}_x\text{TiO}_4$ memiliki 112 atom (Gambar 1). Penerapan pendekatan supersel dilakukan untuk meminimalkan efek batas dan mendapatkan hasil simulasi yang akurat.



Gambar 1. Model Struktur Kristal (a) NaYTiO_4 , (b) $\text{NaY}_{0,75}\text{La}_{0,25}\text{TiO}_4$, (c) $\text{NaY}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_4$, dan (d) $\text{NaY}_{0,25}\text{La}_{0,75}\text{TiO}_4$.

Pembuatan struktur kristal menggunakan *software* VESTA (Momma, 2008) berdasarkan data koordinat atom hasil analisis XRD yang diperoleh dari hasil eksperimen yang dilakukan oleh Akamatsu (2014) yaitu NaYTiO_4 tetragonal dengan *space group* $P4_2/m$ (113) ($a = b = 5,35232 \text{ \AA}$, $c = 12,21753 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) yang ditunjukkan pada Tabel 1. Struktur NaYTiO_4 terdapat La dibuat dengan cara menggantikan 4 atom Y oleh 4 atom La untuk $\text{NaY}_{0,75}\text{La}_{0,25}\text{TiO}_4$, penggantian 8 atom Y oleh 8 atom La untuk $\text{NaY}_{0,50}\text{La}_{0,50}\text{TiO}_4$, dan penggantian 12 atom Y oleh 12 atom La untuk $\text{NaY}_{0,25}\text{La}_{0,75}\text{TiO}_4$ dalam unit supersel $2 \times 2 \times 1$ yang masing-masing berhubungan dengan konsentrasi pendah 3,57%; 7,71%; dan 10,71%.

Tabel 1. Koordinat Atom NaYTiO_4 .

	Atom	Site	x	y	Z	U(Å^2)
NaYTiO_4	Na	4e	0,75918(37)	0,25918(37)	0,41014(17)	0,03187(59)
$P4_2/m$ (113)	Y	4e	0,77179(7)	0,27179(7)	0,10693(4)	0,00515(15)
$a = 5,35232 \text{ \AA}$	Ti	4e	0,75757(16)	0,25757(16)	0,73899(6)	0,00438(21)
$c = 12,21753 \text{ \AA}$	O1	2c	0	0,5	0,80509(52)	0,00573(47)
$R_{wp} = 5,652$	O2	4d	0	0	0,77409(37)	-
$R_p = 4,217$	O3	2c	0	0,5	0,24573(58)	-
$S_{fit} = 1,6714$	O4	4e	0,69689(44)	0,19689(44)	0,93439(23)	-
	O5	4e	0,78877(43)	0,28877(43)	0,60121(23)	-

Pada langkah pertama, perhitungan dilakukan dengan mengoptimasi geometri struktur untuk seluruh material. Interaksi antara elektron valensi dan inti ion menggunakan *ultrasoft pseudopotential*. Parameter kisi awal dari unit sel dioptimalkan dengan metode Broydene-Fletcher-Goldarbe-Shanno (BFGS) menggunakan Hessian awal yang diperbarui selama optimalisasi geometri. Selama optimasi geometri, posisi atom dan parameter kisi

pada unit sel diperpanjang dengan *space group* $P1$ tidak diterapkan pada kendala linear umum. *Plane-wave cutoff energy* yang digunakan sebesar 400 eV dan Monkhorst-Pack *k-point grid* sebesar $3 \times 3 \times 3$ untuk pengambilan material zona Brillouin (Monkhorst and Pack, 1976). Toleransi konvergensi energi maksimum ditetapkan pada 2×10^{-5} eV/atom. Toleransi konvergensi untuk gaya maksimum ditetapkan pada 0,05 eV/Å, perpindahan maksimum ditetapkan pada 0,002 Å, dan maksimum *stress* pada 0,1 GPa. Selanjutnya dilakukan perhitungan untuk mencari struktur pita elektronik dan DOS. Hasil akhir didapatkan grafik struktur pita dan *density of states* (DOS) untuk masing-masing material.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Studi Struktural NaYTiO₄ Murni dan Terdada La

Parameter struktural NaYTiO₄ murni dan terdada La telah dioptimalkan dengan fungsional korelasi perubahan LDA dan GGA+PBE. Tabel 2 dan 3 menunjukkan perbandingan parameter kisi hasil perhitungan parameter struktural hasil eksperimental (Akamatsu *et al.*, 2014) dan teoritis yang telah dihitung menggunakan fungsional tukar-korelasi LDA dan GGA+PBE.

Tabel 2. Parameter kisi fungsional tukar-korelasi LDA.

Parameter Kisi	Material dengan Berbagai Variasi Konsentrasi La				
	NaYTiO ₄ (Akamatsu <i>et al.</i> , 2014)	NaYTiO ₄	NaY _{0,75} La _{0,25} TiO ₄	NaY _{0,5} La _{0,5} TiO ₄	NaY _{0,25} La _{0,75} TiO ₄
Struktur Kristal	Tetragonal	Tetragonal	Monoklinik	Monoklinik	Monoklinik
Space Group	$P4_21m$	$P4_21m$	$C1M1$	$P12_11$	$C1M1$
a	5,35232 Å	5,47975 Å	5,46586 Å	13,27623 Å	5,46881 Å
b	5,35232 Å	5,47975 Å	5,46586 Å	5,48542 Å	5,46881 Å
c	12,21753 Å	12,71200 Å	15,30357 Å	5,47082 Å	15,64562 Å
α	90°	90°	110,99801°	90°	110,47142°
β	90°	90°	110,99801°	89,82405°	110,47142°
γ	90°	90°	89,92408°	90°	89,93987°
Volume Cell (Å³)	349,99964	381,71014	394,23891	398,41478	406,75274

Pada NaYTiO₄ murni untuk parameter struktur yang dihitung, setelah optimasi geometri adalah $a = b = 5,47975$ Å, $c = 12,71200$ Å untuk metode LDA dan $a = b = 5,62542$ Å, $c = 15,83355$ Å untuk metode GGA+PBE. Dengan cara yang sama, NaY_{1-x}La_xTiO₄ dengan pendada La ($x = 0; 0,25; 0,50$ dan $0,75$) supersel $2 \times 2 \times 1$ telah dioptimalkan dan parameter struktural telah dihitung. Atom Y disubstitusi oleh atom La dan memiliki tiga konsentrasi pendada yang berbeda (3,57%, 7,71% dan 10,71%). Dengan konsentrasi pendada 3,57% dan 10,71%, terjadi transformasi fase struktural dari tetragonal menjadi monoklinik. Dalam hal ini parameter kisi c mengalami pemanjangan, terjadi kenaikan pada sudut α dan β , dan kenaikan volume unit sel. Dalam konsentrasi pendada 10,71% terjadi transformasi fase struktural dari tetragonal menjadi monoklinik. Parameter kisi a tertukar dengan c, terjadi sedikit perubahan pada sudut β , dan kenaikan volume unit sel. Perubahan fasa struktural menunjukkan hasil yang sama untuk metode LDA maupun GGA+PBE.

Tabel 3. Parameter kisi fungsional tukar-korelasi GGA+PBE

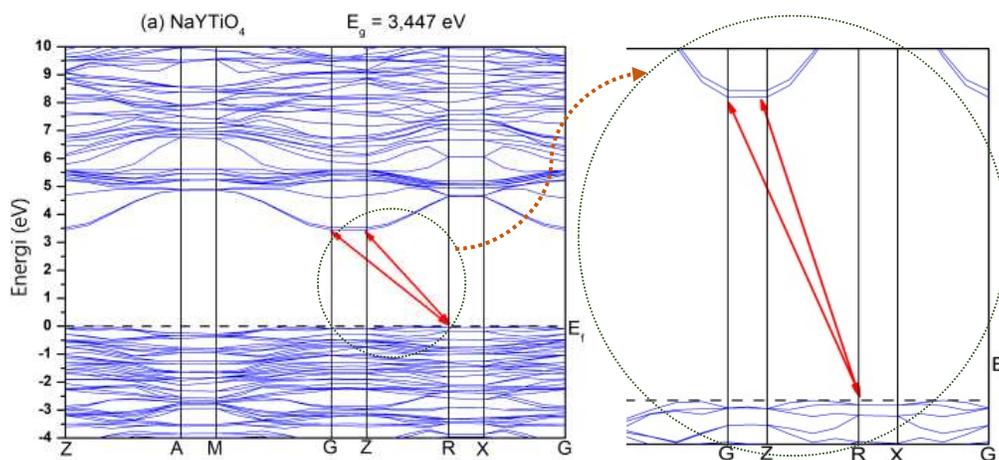
Parameter Kisi	Material dengan Berbagai Variasi Konsentrasi La				
	NaYTiO ₄ (Akamatsu <i>et al.</i> , 2014)	NaYTiO ₄	NaY _{0,75} La _{0,25} TiO ₄	NaY _{0,5} La _{0,5} TiO ₄	NaY _{0,25} La _{0,75} TiO ₄
Struktur Kristal	Tetragonal	Tetragonal	Monoklinik	Monoklinik	Monoklinik
Space Group	$P4_21m$	$P4_21m$	$C1M1$	$P12_11$	$C1M1$
A	5,35232 Å	5,62542 Å	6,17678 Å	15,63092 Å	5,85003 Å
B	5,35232 Å	5,62542 Å	6,17678 Å	5,77756 Å	5,85003 Å
C	12,21753 Å	15,83355 Å	20,39417 Å	5,76078 Å	19,43470 Å
A	90°	90°	110,26475°	90°	109,55522°
B	90°	90°	110,26475°	90,63509°	109,55522°
Γ	90°	90°	87,11466°	90°	87,96094°
Volume Cell (Å³)	349,99964	501,05814	682,60085	520,21649	588,40242

Terlihat terjadi perubahan volume sel untuk NaYTiO₄ terdada La yang dimungkinkan karena terjadi substitusi atom La terhadap atom Y pada struktur kristal. Secara teori, ion Y³⁺ memiliki radius ion sebesar 1,019 Å dan ion La³⁺ sebesar 1,216 Å (Shannon, 1976). Perbedaan radius ion tersebut menyebabkan perubahan struktural dan terjadi peningkatan volume sel untuk kedua jenis metode LDA dan GGA+PBE. Volume sel dengan metode LDA terlihat lebih kecil jika dibandingkan dengan metode GGA+PBE yang disebabkan karena LDA memiliki kecenderungan untuk membuat ikatan kimia menjadi terlalu kuat, yaitu *overbind* LDA sehingga pada LDA ikatan antar atom menjadi lebih pendek yang menyebabkan volume sel cenderung lebih kecil dibandingkan metode GGA+PBE (Rickard, 2005). Transformasi fase struktural ini berdampak lebih besar pada struktur pita dan sifat fisik sistem.

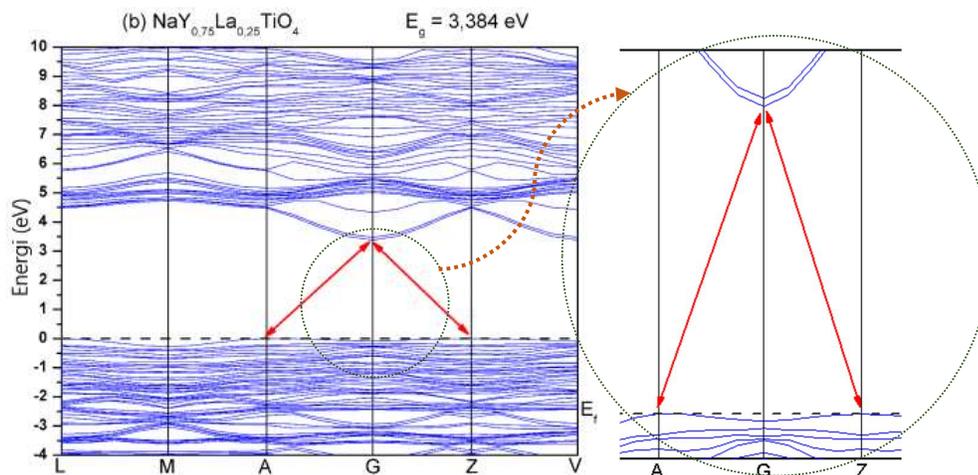
Struktur Pita Elektronik NaYTiO₄ Murni dan Terdada La

Untuk mempelajari dampak perubahan struktural pada struktur elektronik, telah dihitung struktur pita dari NaYTiO₄ murni dan yang didada La. Dalam semikonduktor ada daerah bebas energi antara VB (pita valensi) dan CB (pita konduksi) di mana tidak ada pembawa muatan. Wilayah bebas energi ini disebut energi celah pita (E_g). Energi celah pita diukur dengan menghitung perbedaan VBM (pita valensi maksimum) dan CBM (pita konduksi minimum). Ada dua sifat celah pita berdasarkan titik-titik simetri yaitu celah pita langsung dan tidak langsung. Celah pita langsung terbentuk ketika VBM dan CBM berada pada satu titik simetri (umumnya disebut *k-point*) dan untuk celah pita tidak langsung terbentuk ketika VBM dan CBM berada pada *k-point* yang berbeda. Pada struktur pita terdapat garis putus-putus horizontal pada 0 eV yang mewakili level Fermi (E_f). Tingkat Fermi adalah keadaan mekanik kuantum hipotesis, keadaan terisi paling atas dari sistem pada nol absolut (0 K). Tingkat energi yang berada di bawah dan di atas E_f masing-masing disebut pita valensi dan konduksi (Hamza, 2015).

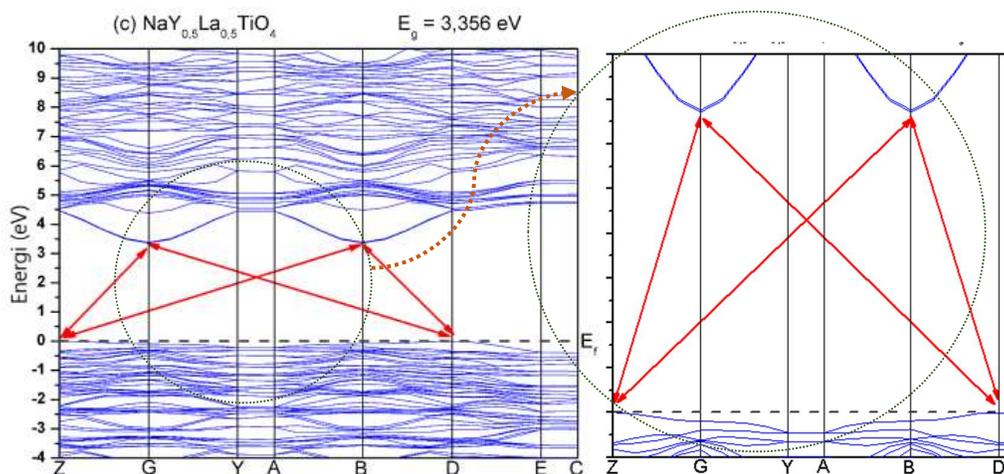
Perhitungan energi celah pita dilakukan dengan menggunakan pendekatan DFT dan LDA atau GGA+PBE sebagai fungsional tukar-korelasi. Hasil perhitungan energi celah pita dengan metode LDA untuk NaYTiO₄ murni dan terdada La ditampilkan pada Gambar 2, 3, 4, dan 5 dan pada Tabel 4 disajikan besaran energi celah pita serta jenis celah pita dari masing-masing material.



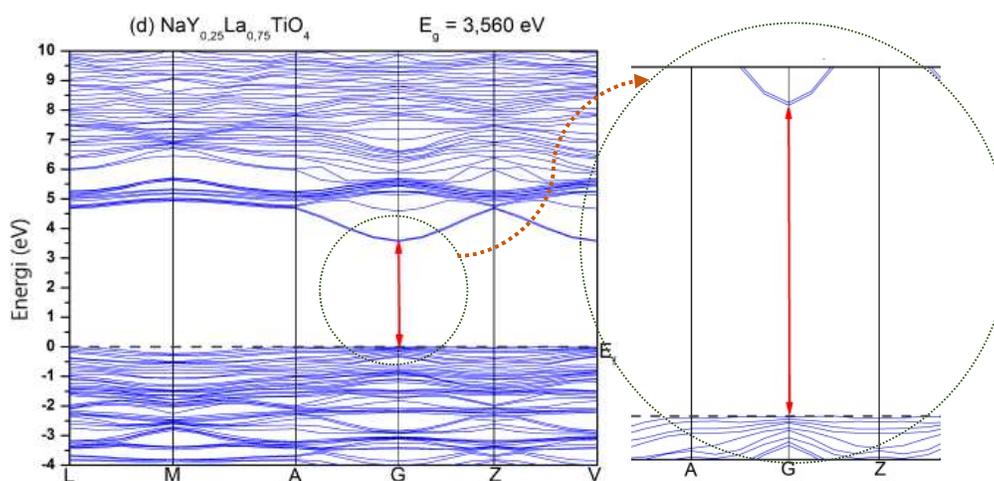
Gambar 2. Struktur pita NaYTiO₄ metode LDA.



Gambar 3. Struktur pita $\text{NaY}_{0,75}\text{La}_{0,25}\text{TiO}_4$ metode LDA.



Gambar 4. Struktur pita $\text{NaY}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_4$ metode LDA.



Gambar 5. Struktur pita $\text{NaY}_{0,25}\text{La}_{0,75}\text{TiO}_4$ metode LDA.

Tabel 4. Energi celah pita metode LDA.

Material	Energi Celah Pita (eV)	Jenis Celah Pita
NaYTiO ₄	3,447	Tidak Langsung
NaY _{0,75} La _{0,25} TiO ₄	3,384	Tidak Langsung
NaY _{0,5} La _{0,5} TiO ₄	3,356	Tidak Langsung
NaY _{0,25} La _{0,75} TiO ₄	3,560	Langsung

Gambar 2 adalah spektrum struktur pita NaYTiO₄ tanpa pendadah dengan struktur tetragonal memiliki celah pita dengan sifat tidak langsung, artinya perpindahan elektron dari pita konduksi minimum ke pita valensi maksimum terletak pada titik simetri yang berbeda, celah pita terbentuk dengan nilai 3,447 eV. Celah pita tidak langsung ditandai dengan adanya perpindahan elektron dari titik R di pita valensi maksimum menuju titik G dan Z di pita konduksi minimum berada pada titik simetri yang berbeda.

Gambar 3 merupakan struktur pita dari NaY_{0,75}La_{0,25}TiO₄ (pendadah La 3,57%) dengan struktur monoklinik. Spektrum struktur pita menunjukkan bahwa pita konduksi bergeser mendekati E_f dan celah pita berkurang (dibandingkan dengan NaYTiO₄). Nilai celah pita adalah 3,384 eV dengan sifat celah pita tidak langsung karena pita valensi maksimum (titik A dan Z) dan pita konduksi minimum (titik G) terletak pada titik simetri yang berbeda.

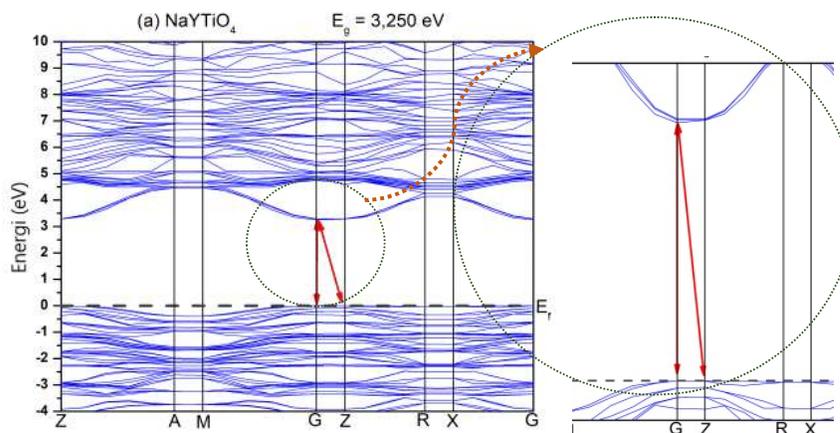
Gambar 4 adalah struktur pita NaY_{0,5}La_{0,5}TiO₄ (pendadah La 7,71%) dengan struktur monoklinik yang menunjukkan bahwa pita konduksi bergeser mendekati E_f dan celah pita berkurang (dibandingkan dengan NaYTiO₄) dan memiliki celah pita dengan sifat tidak langsung yang bernilai 3,356 eV ditandai dengan munculnya pita valensi maksimum (titik Z dan D) dan pita konduksi minimum (titik G dan B) pada titik simetri yang berbeda.

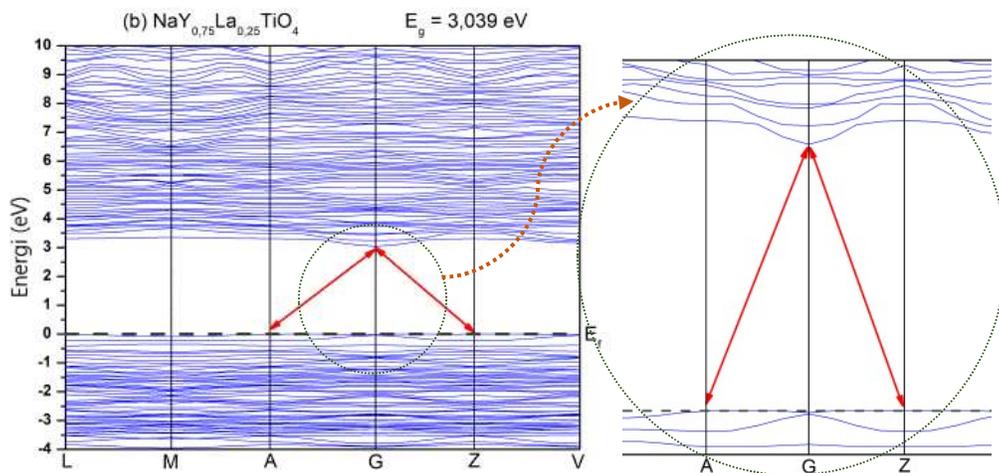
Gambar 5 menunjukkan struktur pita dari NaY_{0,25}La_{0,75}TiO₄ (pendadah La 10,71%) dengan struktur monoklinik. Spektrum struktur pita menunjukkan bahwa pita konduksi bergeser mendekati E_f dan celah pita berkurang (dibandingkan dengan NaYTiO₄). Nilai celah pita adalah 3,560 eV dengan sifat celah pita langsung. Celah pita langsung ditandai oleh munculnya pita valensi maksimum (titik G) dan pita konduksi minimum (titik G) pada titik simetri yang sama.

Tabel 5. Energi celah pita metode GGA+PBE.

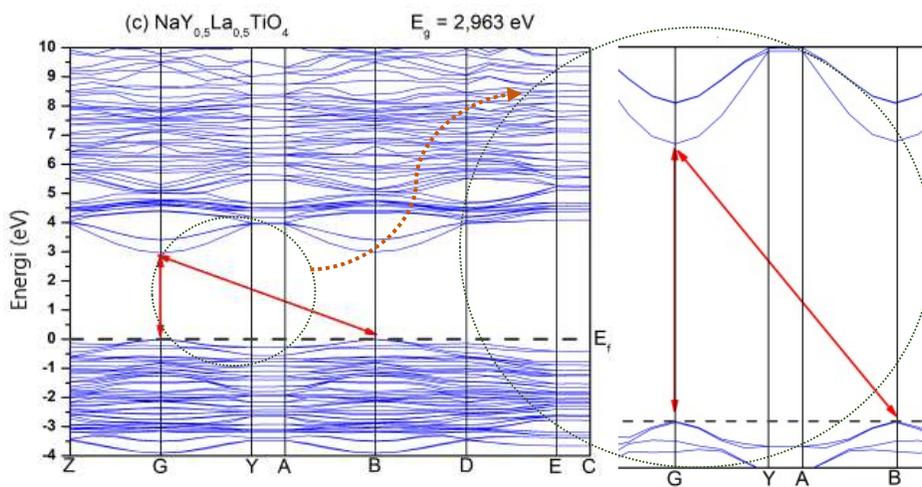
Material	Energi Celah Pita (eV)	Jenis Celah Pita
NaYTiO ₄	3,250	Langsung dan Tidak Langsung
NaY _{0,75} La _{0,25} TiO ₄	3,039	Tidak Langsung
NaY _{0,5} La _{0,5} TiO ₄	2,963	Langsung dan Tidak Langsung
NaY _{0,25} La _{0,75} TiO ₄	2,930	Langsung dan Tidak Langsung

Hasil perhitungan energi celah pita dengan GGA+PBE sebagai fungsional tukar-korelasi untuk NaYTiO₄ murni dan NaYTiO₄ terdada La ditampilkan pada **Gambar 6**, **7**, **8**, dan **9** dan pada **Tabel 5** disajikan besaran energi celah pita serta jenis celah pita dari masing-masing material.

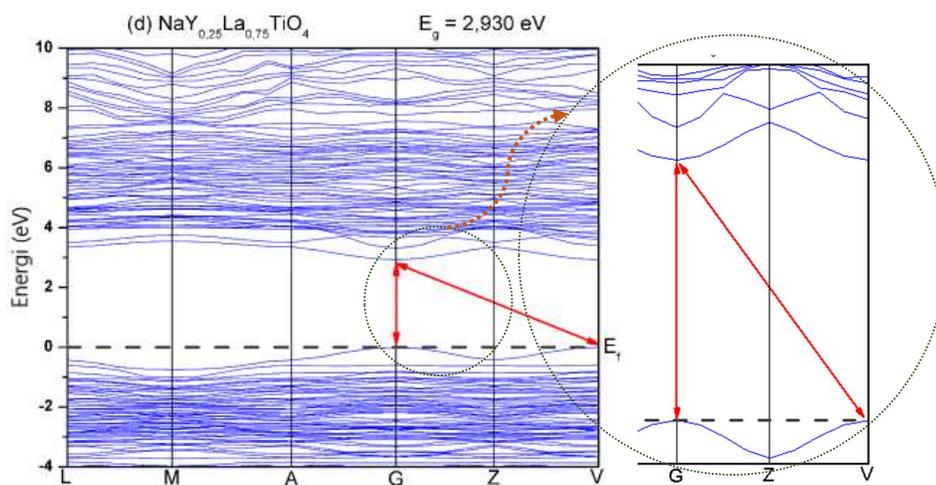
**Gambar 6.** Struktur pita NaYTiO₄ metode GGA+PBE.



Gambar 7. Struktur pita $\text{NaY}_{0,75}\text{La}_{0,25}\text{TiO}_4$ metode GGA+PBE.



Gambar 8. Struktur pita $\text{NaY}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_4$ metode GGA+PBE.



Gambar 9. Struktur pita $\text{NaY}_{0,25}\text{La}_{0,75}\text{TiO}_4$ metode GGA+PBE.

Gambar 6 adalah spektrum struktur pita NaYTiO_4 tanpa pendadah dengan struktur tetragonal memiliki celah pita dengan sifat campuran, artinya perpindahan elektron dari pita konduksi minimum ke pita valensi maksimum dapat bersifat langsung (pada titik simetri yang sama) dan tidak langsung (pada titik simetri yang berbeda), celah pita terbentuk dengan nilai 3,250 eV. Celah pita langsung ditandai oleh munculnya pita valensi maksimum (titik G dan Z) dan pita konduksi minimum (titik G dan Z) pada titik simetri yang sama. Celah pita tidak langsung ditandai dengan adanya perpindahan elektron dari pita valensi maksimum ke pita konduksi minimum dari titik G ke Z maupun sebaliknya dari titik Z ke titik G pada titik simetri yang berbeda.

Gambar 7 menunjukkan struktur pita dari $\text{NaY}_{0,75}\text{La}_{0,25}\text{TiO}_4$ (pendadah La 3,57%) dengan struktur monoklinik. Spektrum struktur pita menunjukkan bahwa pita konduksi bergeser mendekati E_f dan celah pita berkurang (dibandingkan dengan NaYTiO_4). Nilai celah pita adalah 3,039 eV dengan sifat celah pita tidak langsung. Celah pita tidak langsung ditandai dengan adanya perpindahan elektron dari pita valensi maksimum ke pita konduksi minimum dari titik A dan Z ke G pada titik simetri yang berbeda.

Gambar 8 adalah spektrum struktur pita $\text{NaY}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_4$ (pendadah La 7,71%) dengan struktur monoklinik menunjukkan bahwa pita konduksi bergeser mendekati E_f dan celah pita berkurang (dibandingkan dengan NaYTiO_4) dan memiliki celah pita dengan sifat campuran, celah pita terbentuk dengan nilai 2,963 eV. Celah pita langsung ditandai oleh munculnya pita valensi maksimum (titik G dan B) dan pita konduksi minimum (titik G dan B) pada titik simetri yang sama. Celah pita tidak langsung ditandai dengan adanya perpindahan elektron dari pita valensi maksimum ke pita konduksi minimum dari titik G ke B maupun sebaliknya dari titik B ke titik G pada titik simetri yang berbeda.

Gambar 9 menunjukkan struktur pita dari $\text{NaY}_{0,25}\text{La}_{0,75}\text{TiO}_4$ (pendadah La 10,71%) dengan struktur monoklinik. Spektrum struktur pita menunjukkan bahwa pita konduksi bergeser mendekati E_f dan celah pita berkurang (dibandingkan dengan NaYTiO_4). Nilai celah pita adalah 2,930 eV dengan sifat celah pita campuran. Celah pita langsung ditandai oleh munculnya pita valensi maksimum (titik G) dan pita konduksi minimum (titik G) pada titik simetri yang sama. Celah pita tidak langsung ditandai dengan adanya perpindahan elektron dari pita valensi maksimum ke pita konduksi minimum dari titik V ke G pada titik simetri yang berbeda.

Pada perhitungan menggunakan kedua metode yaitu LDA dan GGA+PBE menunjukkan perbedaan hasil dalam pengambilan Zona Brillouin pada celah pita untuk masing-masing variasi konsentrasi dopan La. Hasil tersebut disebabkan karena dengan meningkatnya konsentrasi La pada NaYTiO_4 menyebabkan struktur kristal berubah sehingga Zona Brillouin juga ikut berubah. Zona Brillouin berhubungan dengan kesimetrisan struktur kristal suatu material, semakin tidak simetris struktur kristal, Zona Brillouin akan semakin rapat (Setyawan and Curtarolo, 2010).

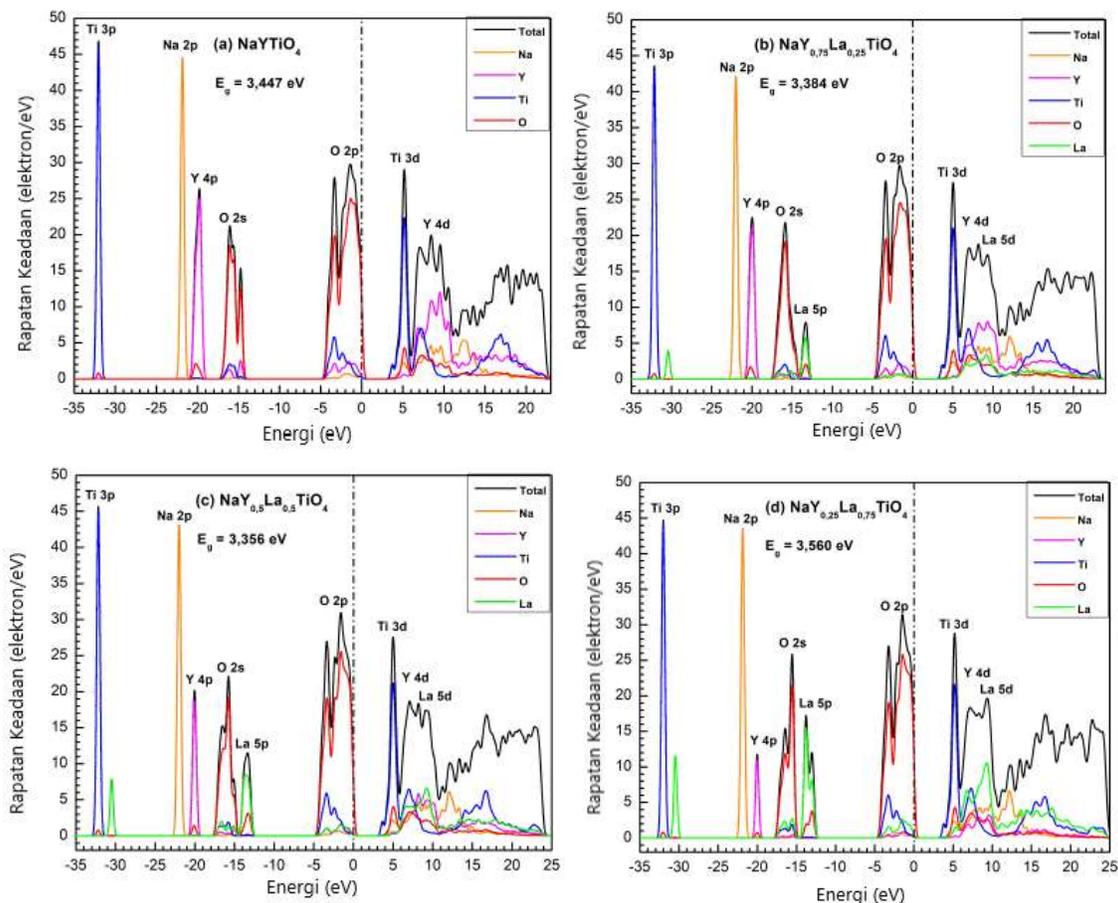
Density of States (DOS) dari $\text{NaY}_{(1-x)}\text{La}_x\text{TiO}_4$ ($x = 0; 0,25; 0,5$ dan $0,75$)

DOS untuk masing-masing material telah dihitung untuk mempelajari efek pendadah pada struktur pita secara lebih rinci. DOS didefinisikan sebagai jumlah keadaan yang berbeda pada tingkat energi tertentu yang diperbolehkan untuk ditempati oleh elektron, yaitu jumlah keadaan elektron per satuan volume per satuan energi. Perhitungan DOS memungkinkan seseorang untuk menentukan distribusi umum keadaan sebagai fungsi energi dan juga dapat menentukan jarak antara pita energi dalam semi konduktor (Sachs, 1963). DOS pada penelitian ini dihitung dengan menggunakan pendekatan LDA dan GGA+PBE sebagai fungsional tukar-korelasi.

Berdasarkan perhitungan untuk karakter DOS, orbital atom: 1s, 2s dari Na, orbital atom: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p dari Y, orbital atom: 1s, 2s, 2p dari Ti, orbital atom: 1s dari O, dan orbital atom 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p dari La sebagai *core state*; orbital atom: 2p dari Na, orbital atom: 3d, 4s, 4p dari Y, orbital atom: 3s, 3p dari Ti, orbital atom: 2s dari O, dan orbital atom 4d, 5s, 5p dari La sebagai *semicore state*; orbital atom: 2p dari Na, orbital atom: 4d, 5s dari Y, orbital atom: 3d, 4s dari Ti, orbital atom: 2p dari O, dan orbital atom 5d, 6s dari La sebagai *valence state*. **Gambar 10** dan **11** menunjukkan karakter DOS berdasarkan tipe orbital penyusun DOS yang menunjukkan bahwa orbital p berkontribusi utama pada pita valensi dan orbital d berkontribusi utama pada pita konduksi sehingga pada material yang dihitung menggunakan metode LDA maupun GGA+PBE merupakan jenis transisi pita $p \rightarrow d$.

Density of states (DOS) pendekatan LDA sebagai fungsional tukar-korelasi untuk NaYTiO_4 murni dan NaYTiO_4 terdada La ditampilkan pada **Gambar 10**. **Gambar 10a** merupakan karakter DOS dari NaYTiO_4 murni dengan LDA sebagai fungsional tukar-korelasi. Daerah sekitar -4,7 eV hingga 0,3 eV yang terletak di bawah Energi Fermi (E_f) utamanya tersusun dari orbital atom O 2p. Sedangkan terdapat dua grup pita yang menyusun pita konduksi yaitu pada daerah sekitar 3,7 eV hingga 9,3 eV yang terletak di atas Energi Fermi (E_f) utamanya

tersusun dari orbital atom Ti 3d dan daerah sekitar 6 eV hingga 11 eV merupakan orbital Y 4d yang sebagian mengalami tumpang tindih dengan orbital atom Ti 3d. Terdapat kekosongan di antara pita valensi maksimum dan pita konduksi minimum yang membentuk celah pita sebesar 3,447 eV.



Gambar 10. DOS tiap elemen LDA (a) NaYTiO_4 ; (b) $\text{NaY}_{0,75}\text{La}_{0,25}\text{TiO}_4$; (c) $\text{NaY}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_4$; dan (d) $\text{NaY}_{0,25}\text{La}_{0,75}\text{TiO}_4$.

Gambar 10b merupakan karakter DOS dari $\text{NaY}_{0,75}\text{La}_{0,25}\text{TiO}_4$ (La 3,57%) dengan LDA sebagai fungsional tukar-korelasi. Daerah sekitar -4,8 eV hingga 0,2 eV yang terletak di bawah Energi Fermi (E_f) tersusun dari orbital atom O 2p. Sedangkan terdapat tiga grup pita yang menyusun pita konduksi yaitu pada daerah sekitar 3,6 eV hingga 9,2 eV yang terletak di atas Energi Fermi (E_f) tersusun dari orbital atom Ti 3d, daerah sekitar 6 eV hingga 11 eV merupakan orbital Y 4d, dan daerah sekitar 6 eV hingga 11 eV merupakan orbital La 5d. Orbital Y 4d dan La 5d terlihat tumpang tindih dengan orbital Ti 3d di daerah sekitar 6 eV hingga 9,2 eV dengan urutan populasi PDOS dari yang terbanyak yaitu Ti 3d kemudian Y 4d dan La 5d. Terdapat kekosongan di antara pita valensi maksimum dan pita konduksi minimum yang membentuk celah pita sebesar 3,384 eV.

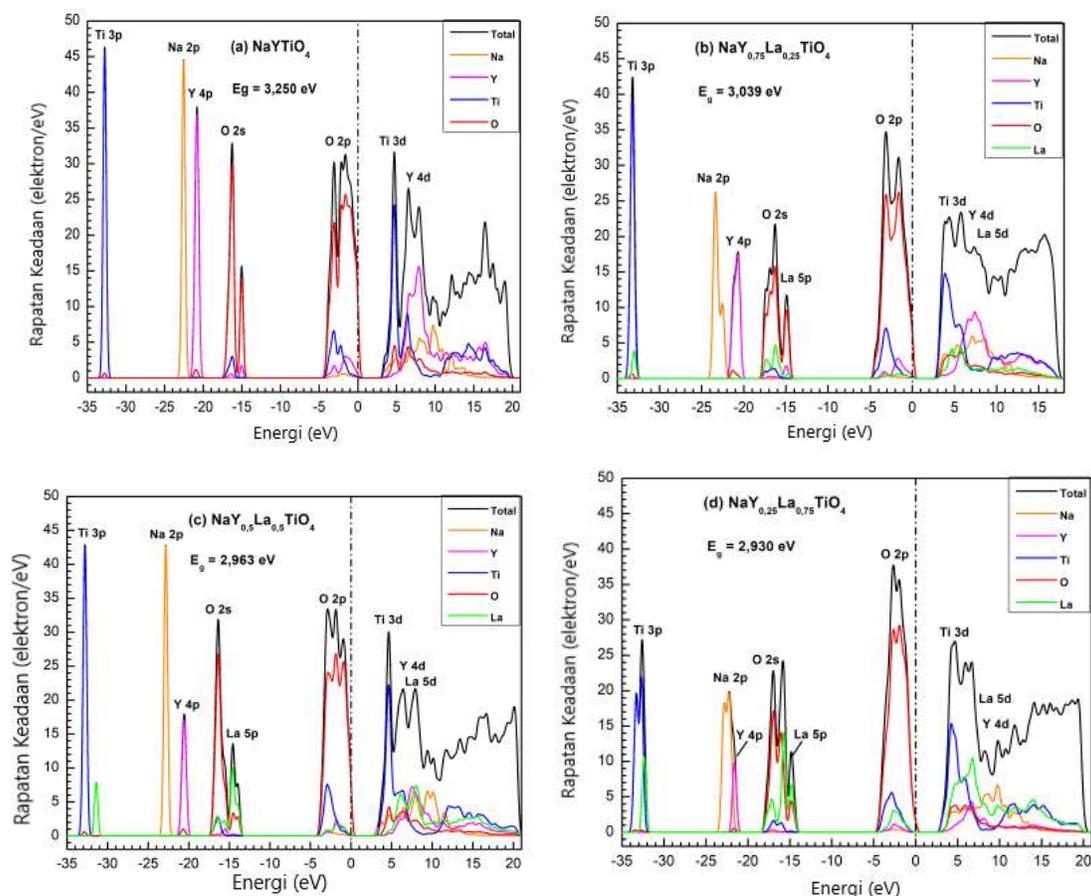
Gambar 10c merupakan karakter DOS dari $\text{NaY}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_4$ (La 7,71%) dengan LDA sebagai fungsional tukar-korelasi. Daerah sekitar -4,8 eV hingga 0,2 eV yang terletak di bawah Energi Fermi (E_f) utamanya tersusun dari orbital atom O 2p. Sedangkan terdapat tiga grup pita yang menyusun pita konduksi yaitu pada daerah sekitar 3,5 eV hingga 9,2 eV yang terletak di atas Energi Fermi (E_f) tersusun dari orbital atom Ti 3d, daerah sekitar 6 eV hingga 11 eV merupakan orbital Y 4d, dan daerah sekitar 6 eV hingga 11 eV merupakan orbital La 5d. Orbital Y 4d dan La 5d terlihat tumpang tindih dengan orbital Ti 3d di daerah sekitar 6 eV hingga 9,2 eV dengan urutan populasi PDOS dari yang terbanyak yaitu Ti 3d kemudian La 5d dan Y 4d. Terdapat kekosongan di antara pita valensi maksimum dan pita konduksi minimum yang membentuk celah pita sebesar 3,356 eV.

Gambar 10d merupakan karakter DOS dari $\text{NaY}_{0,25}\text{La}_{0,75}\text{TiO}_4$ (La 10,71%) dengan LDA sebagai fungsional tukar-korelasi. Daerah sekitar -4,6 eV hingga 0,1 eV yang terletak di bawah Energi Fermi (E_f) utamanya tersusun dari orbital atom O 2p. Sedangkan terdapat tiga grup pita yang menyusun pita konduksi yaitu pada daerah sekitar

3,7 eV hingga 9 eV yang terletak di atas Energi Fermi (E_f) tersusun dari orbital atom Ti 3d, daerah sekitar 5 eV hingga 11 eV merupakan orbital Y 4d, dan daerah sekitar 5 eV hingga 11 eV merupakan orbital La 5d. Orbital Y 4d dan La 5d terlihat tumpang tindih dengan orbital Ti 3d di daerah sekitar 5 eV hingga 9 eV dengan urutan populasi PDOS dari yang terbanyak yaitu Ti 3d kemudian La 5d dan Y 4d. Terdapat kekosongan di antara pita valensi maksimum dan pita konduksi minimum yang membentuk celah pita sebesar 3,560 eV.

Hasil perhitungan DOS dengan metode LDA menunjukkan adanya penurunan energi celah pita pada material yang terdadah La 3,57% dan 7,71% dibandingkan dengan NaYTiO₄ murni yang disebabkan oleh orbital La 5d pada pita konduksi, sedangkan pada material terdadah La 10,71% mengalami peningkatan energi celah pita jika dibandingkan dengan material NaYTiO₄ murni yang disebabkan oleh peningkatan populasi orbital La 5d yang menyusun pita konduksi. Oleh karena itu, material dengan pendadah La 7,71% pada NaYTiO₄ lebih baik dibandingkan material yang lain karena celah pita yang semakin sempit pada suatu material akan semakin baik apabila diaplikasikan pada sel surya (Kibria *et al.*, 2014).

Density of states (DOS) dengan pendekatan GGA+PBE sebagai fungsional tukar-korelasi untuk NaYTiO₄ murni dan NaYTiO₄ terdadah La ditampilkan pada Gambar 11. Gambar 11a merupakan karakter DOS dari NaYTiO₄ murni dengan GGA+PBE sebagai fungsional tukar-korelasi. Daerah sekitar -4,5 eV hingga 0,1 eV yang terletak di bawah Energi Fermi (E_f) utamanya tersusun dari orbital atom O 2p. Sedangkan terdapat dua grup pita yang menyusun pita konduksi yaitu pada daerah sekitar 3,4 eV hingga 8,5 eV yang terletak di atas Energi Fermi (E_f) utamanya tersusun dari orbital atom Ti 3d dan daerah sekitar 4,5 eV hingga 8,5 eV merupakan orbital Y 4d yang sebagian mengalami tumpang tindih dengan orbital atom Ti 3d. Terdapat kekosongan di antara pita valensi maksimum dan pita konduksi minimum yang membentuk celah pita sebesar 3,250 eV.



Gambar 11. DOS tiap elemen GGA+PBE (a) NaYTiO₄; (b) NaY_{0,75}La_{0,25}TiO₄; (c) NaY_{0,5}La_{0,5}TiO₄; dan (d) NaY_{0,25}La_{0,75}TiO₄.

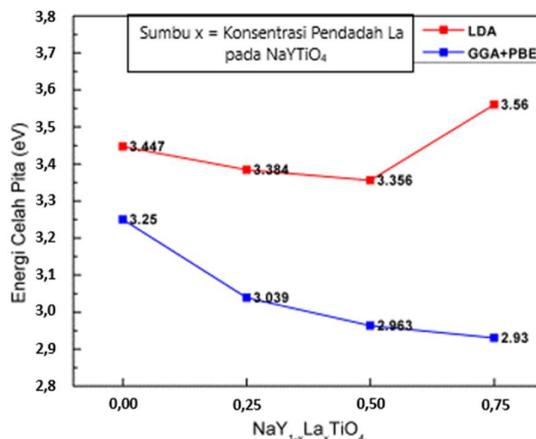
Gambar 11b merupakan karakter DOS dari $\text{NaY}_{0,75}\text{La}_{0,25}\text{TiO}_4$ (La 3,57%) dengan GGA+PBE sebagai fungsional tukar-korelasi. Daerah sekitar -4,8 eV hingga 0,1 eV yang terletak di bawah Energi Fermi (E_f) tersusun dari orbital atom O 2p. Sedangkan terdapat tiga grup pita yang menyusun pita konduksi yaitu pada daerah sekitar 3,1 eV hingga 8 eV yang terletak di atas Energi Fermi (E_f) tersusun dari orbital atom Ti 3d, daerah sekitar 3,1 eV hingga 11 eV merupakan orbital Y 4d, dan daerah sekitar 3,1 eV hingga 11 eV merupakan orbital La 5d. Orbital Y 4d dan La 5d terlihat tumpang tindih dengan orbital Ti 3d di daerah sekitar 3,1 eV hingga 8 eV dengan urutan populasi PDOS dari yang terbanyak yaitu Ti 3d kemudian Y 4d dan La 5d. Terdapat kekosongan di antara pita valensi maksimum dan pita konduksi minimum yang membentuk celah pita sebesar 3,039 eV.

Gambar 11c merupakan karakter DOS dari $\text{NaY}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_4$ (La 7,71%) dengan GGA+PBE sebagai fungsional tukar-korelasi. Daerah sekitar -4,2 eV hingga 0,2 eV yang terletak di bawah Energi Fermi (E_f) utamanya tersusun dari orbital atom O 2p. Sedangkan terdapat tiga grup pita yang menyusun pita konduksi yaitu pada daerah sekitar 3,1 eV hingga 8 eV yang terletak di atas Energi Fermi (E_f) tersusun dari orbital atom Ti 3d, daerah sekitar 3,1 eV hingga 11 eV merupakan orbital Y 4d, dan daerah sekitar 3,1 eV hingga 11 eV merupakan orbital La 5d. Orbital Y 4d dan La 5d terlihat tumpang tindih dengan orbital Ti 3d di daerah sekitar 3,1 eV hingga 8 eV dengan urutan populasi PDOS dari yang terbanyak yaitu Ti 3d kemudian La 5d dan Y 4d. Terdapat kekosongan di antara pita valensi maksimum dan pita konduksi minimum yang membentuk celah pita sebesar 2,963 eV.

Gambar 11d merupakan karakter DOS dari $\text{NaY}_{0,25}\text{La}_{0,75}\text{TiO}_4$ (La 10,71%) dengan GGA+PBE sebagai fungsional tukar-korelasi. Daerah sekitar -4,5 eV hingga 0,1 eV yang terletak di bawah Energi Fermi (E_f) utamanya tersusun dari orbital atom O 2p. Sedangkan terdapat tiga grup pita yang menyusun pita konduksi yaitu pada daerah sekitar 3 eV hingga 8 eV yang terletak di atas Energi Fermi (E_f) tersusun dari orbital atom Ti 3d, daerah sekitar 3 eV hingga 10 eV merupakan orbital Y 4d, dan daerah sekitar 3 eV hingga 10 eV merupakan orbital La 5d. Orbital Y 4d dan La 5d terlihat tumpang tindih dengan orbital Ti 3d di daerah sekitar 3 eV hingga 10 eV dengan urutan populasi PDOS dari yang terbanyak yaitu Ti 3d kemudian La 5d dan Y 4d. Terdapat kekosongan di antara pita valensi maksimum dan pita konduksi minimum yang membentuk celah pita sebesar 2,930 eV.

Hasil perhitungan DOS dengan metode GGA+PBE menunjukkan adanya kecenderungan terjadi penurunan energi celah pita seiring dengan bertambahnya konsentrasi La pada $\text{NaY}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_4$. Penurunan energi celah pita ini disebabkan oleh semakin banyaknya populasi orbital La 5d di pita konduksi sehingga mendesak atom Ti di pita konduksi lebih mendekat dengan atom O di pita valensi yang menyebabkan energi celah pita semakin rapat. Dengan demikian, material NaYTiO_4 yang terdada La memberikan hasil yang lebih baik dibandingkan dengan material NaYTiO_4 murni karena semakin kecil nilai celah pita maka semakin baik apabila diaplikasikan sebagai komponen sel surya (Kibria *et al.*, 2014).

Gambar 12 menunjukkan tren energi celah pita dengan metode yang berbeda, hasil dari perhitungan untuk LDA memiliki jenis celah pita tidak langsung untuk material NaYTiO_4 murni, $\text{NaY}_{0,75}\text{La}_{0,25}\text{TiO}_4$, dan $\text{NaY}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_4$ serta jenis celah pita tidak langsung pada material $\text{NaY}_{0,25}\text{La}_{0,75}\text{TiO}_4$. Pada GGA+PBE memiliki jenis celah pita campuran untuk material NaYTiO_4 murni, $\text{NaY}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_4$, dan $\text{NaY}_{0,25}\text{La}_{0,75}\text{TiO}_4$ serta celah pita tidak langsung pada material $\text{NaY}_{0,75}\text{La}_{0,25}\text{TiO}_4$. Nilai celah pita pada semikonduktor mewakili energi minimum yang dibutuhkan untuk eksitasi elektron.



Gambar 12. Tren energi celah pita dengan metode yang berbeda.

Berdasarkan hasil perhitungan DOS untuk metode LDA dan GGA+PBE menunjukkan bahwa dengan substitusi atom La terhadap atom Y *site* dalam struktur $\text{NaY}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_4$ tidak menyebabkan munculnya pita di tengah E_g (*intermediate band*) pada struktur pita. Hal tersebut dibuktikan pada grafik DOS untuk semua material yang terlihat bahwa orbital Ti *3d* lebih dominan dalam menyusun pita konduksi dibandingkan orbital Y *4d* atau La *5d*. Substitusi atom La tidak terlibat dalam transisi tetapi hanya memperlebar atau mempersempit celah pita bergantung dari metode perhitungan yang digunakan seperti yang telah dijelaskan di atas.

Secara umum, hasil perhitungan energi celah pita yang diprediksi dengan metode LDA memberikan hasil celah pita yang lebih lebar dibandingkan dengan metode GGA+PBE. Hal tersebut berbeda dengan hasil beberapa penelitian sebelumnya yang menunjukkan prediksi dengan metode LDA cenderung menghasilkan celah pita yang lebih sempit dibandingkan dengan metode GGA+PBE (Fabien and Peter, 2017). Untuk membuktikan keakuratan hasil antara perhitungan awal teoretis dari masing-masing metode dan eksperimen diperlukan adanya eksperimen di laboratorium secara langsung untuk mendapatkan data lebar celah pita yang mendekati dengan salah satu metode perhitungan. Menurut teori, perhitungan awal teoretis energi celah pita menggunakan pendekatan DFT dengan LDA dan GGA+PBE sebagai fungsional tukar-korelasi cenderung memberikan hasil celah pita yang lebih kecil dibandingkan dengan hasil eksperimen secara langsung di laboratorium (Dixit *et al.*, 2012). Selain itu, apabila metode pendekatan DFT dibandingkan dengan metode lain yang lebih kompleks juga akan menghasilkan nilai celah pita yang lebih kecil yang disebabkan oleh deskripsi interaksi elektron-elektron, inti-elektron, dan inti-inti yang tidak realistis, karena keterbatasan perhitungan dalam pendekatan DFT. Namun, DFT digunakan dalam penelitian ini karena lebih ringan dan cepat jika dibandingkan dengan pendekatan lain yang lebih kompleks (Sikam *et al.*, 2019).

KESIMPULAN

Perhitungan awal secara komputasi yang membahas perubahan struktural, energi celah pita, dan *density of states* (DOS) dari $\text{NaY}_{(1-x)}\text{La}_x\text{TiO}_4$ ($x = 0; 0,25; 0,50, \text{ dan } 0,75$) telah disajikan. Hasil optimasi geometri menunjukkan jenis struktur kristal yang sama dari masing-masing material untuk LDA maupun GGA+PBE. Perhitungan energi celah pita untuk LDA cenderung memberikan hasil yang lebih tinggi dibandingkan dengan GGA+PBE. Pada LDA terdapat tiga material yang memiliki jenis celah pita tidak langsung dan satu lainnya berjenis langsung. Pada GGA+PBE terdapat tiga material yang memiliki jenis celah pita campuran dan satu lainnya berjenis tidak langsung. Energi celah pita terbentuk dari transisi orbital O *2p* (pita valensi) menuju orbital Ti *3d* (pita konduksi) untuk kedua jenis metode perhitungan. Dengan demikian, material yang dihitung menggunakan metode GGA+PBE memberikan hasil yang lebih baik karena semakin kecil nilai celah pita maka semakin baik.

Hasil optimasi geometri menunjukkan perubahan fasa struktural dari NaYTlO_4 murni yang memiliki struktur tetragonal berubah menjadi struktur monoklinik untuk semua material $\text{NaY}_{(1-x)}\text{La}_x\text{TiO}_4$ ($x = 0,25, 0,50 \text{ dan } 0,75$). Pada perhitungan energi celah pita untuk material yang dihitung dengan metode LDA menghasilkan energi celah pita yang turun pada konsentrasi La 3,57% dan 7,71% kemudian naik pada konsentrasi La 10,71%. Pada perhitungan energi celah pita untuk material yang dihitung dengan metode GGA+PBE menghasilkan energi celah pita yang semakin rendah seiring dengan bertambahnya konsentrasi La. Pendadahan Lanthanum (La) pada NaYTlO_4 tidak membentuk pita di tengah E_g dalam celah pita yang artinya La tidak berperan dalam membentuk celah pita, melainkan hanya memperbesar atau memperkecil celah pita bergantung dari metode yang digunakan. Dengan demikian, dengan adanya substitusi atom La pada NaYTlO_4 diprediksi dapat memberikan hasil yang lebih baik apabila diaplikasikan sebagai komponen sel surya karena memiliki celah pita yang lebih rapat dibandingkan dengan NaYTlO_4 murni.

UCAPAN TERIMA KASIH

Kami mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada Rektor UNY, Dekan FMIPA, dan Ketua Jurusan Pendidikan Kimia membantu kelancaran penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Akamatsu, H., Fujita, K., Kuge, T., Sen Gupta, A., Togo, A., and Lei, S., 2014. Inversion Symmetry Breaking by Oxygen Octahedral Rotations in the Ruddlesden-Popper NaRTiO_4 Family. *Physical Review Letters*, 112(18), 27–51. doi: 10.1103/physrevlett.112.187602.

- Akamatsu, H., Fujita, K., Kuge, T., Sen Gupta, A., Rondinelli, J.M., Tanaka, I., Tanaka, K., and Gopalan, V., 2019. A-Site Cation Size Effect on Oxygen Octahedral Rotations in Acentric Ruddlesden-Popper Alkali Rare Earth Titanates. *Physical Review Letters*, 3(6), 065001. doi: 10.1103/PhysRevMaterials.3.065001.
- Arrigoni, M., and Madsen, G. K. H., 2018. Comparing the Performance of LDA and GGA Functionals in Predicting the Lattice Thermal Conductivity of Semiconductor Materials: The Case of AlAs. *Computational Materials Science* 156, 1–15. doi: 10.1016/j.commatsci.2018.10.005.
- Assirey, E.A.R., 2019. Perovskite Synthesis, Properties and Their Related Biochemical and Industrial Application. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 27(6), 817–829. doi: 10.1016/j.jsps.2019.05.003.
- Clark, S.J., Segall, M.D., Pickard, C.J., Hasnip, P.J., Probert, M.I.J., and Refson, K., 2005. First Principles Methods Using CASTEP. *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*, 220, 567–570.
- Dixit, H., Sainz, R., Cottenier, S., Lamoen, D., and Partoens, B., 2012. Electronic Structure of Transparent Oxides with the Tran-Baha Modified Becke-Johnson Potential. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24, 7–8. doi: 10.1088/0953-8984/24/20/205503.
- Fabien, T., and Peter, B., 2017. Importance of Kinetic Energy Density for Band Gap Calculations in Solids with Density Functional Theory. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 121(17), 3318–3325. doi: 10.1021/acs.jpca.7b02882.
- Gibin G., Sivasankara, R.E., and Zhiping, L., 2020. *Fundamentals of Perovskites Oxides: Synthesis, Structure, Properties and Applications*. Oxford: Taylor & Francis Group.
- Hamza, M., 2015. *Energy Band Theory and Classification Solid*. Cairo: Ains Sham University.
- Irzaman, H.H., 2017. The Effects of Lanthanum Dopant on the Structural and Optical Properties of Ferroelectric Thin Films. *Journal of Rare Earth Element*, 139–140. doi: 10.5772/intechopen.69029.
- Kibria, T.M., Sony M.S.A.A., and Shamsul, H.F., 2014. A Review: Comparative Studies on Different Generation Solar Cells Technology. *Proceedings of 5th International Conference on Environmental Aspects of Bangladesh [ICEAB]*, 51–52.
- Kohn, M., and Sham, L.J., 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review Journals Archive*, 140, 1133.
- Miyasaka, T., Kojima, A., Teshima, K., and Shirai, Y., 2009. Organometal Halide Perovskites as Visible Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 6050–6051.
- Momma, K., and Izumi, F., 2008. VESTA: A Three-Dimensional Visualization System of Electronic and Structural Analysis. *Journal of Applied Crystallography* 41, 653–658. doi: 10.1107/S0021889808012016.
- Monkhorst, H.J., and Pack, J.D., 1976. Special Points for Brillouin-Zone Integrations, *Physical Review. B* 13 1976, 5188. doi: 10.1103/PhysRevB.13.5188.
- Morrison, F.D., Sinclair, D.C., and West, A.R., 1999. Electrical And Structural Characteristics of Lanthanum-Doped Barium Titanate Ceramics. *Journal of Applied Physics*, 86 (11), 6355–6366. doi: 10.1063/1.371698.
- Park, N.G., 2015. Perovskite Solar Cells: An Emerging Photovoltaic Technology. *Materials Today*, 18(2), 65–72. doi: 10.1016/j.mattod.2014.07.007.
- Parker, W. D., 2013. Density Functional Study of the Structural, Electronic, and Vibrational Properties of β -Ba₂TiO₄. *Physical Review B*, 88(24), 245108.
- Rickard, A., 2005. *The many electron energi in density functional theory*. Stockholm: Linkoping University.
- Ruddlesden, S.N., and Popper, P., 1958. The Compound Sr₃Ti₂O₇ and Its Structure. *Acta Crystallographica*, 11, 54–55.
- Sachs, M., 1963. *Solid state theory*. New York: McGraw-Hill Book Company.
- Schaak, R. E., and Mallouk, T. E., 2001. KLnTiO₄ (Ln=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy): A New Series of Ruddlesden–Popper Phases Synthesized by Ion-Exchange of HLnTiO₄. *Journal of Solid State Chemistry*, 161(2), 225–232. doi: 10.1006/jssc.2001.9303.
- Setyawan, W., and Curtarolo, S., 2010. High-Throughput Electronic Band Structure Calculations: Challenges and Tools. *Computational Materials Science*, 49(2), 0–312. doi: 10.1016/j.commatsci.2010.05.010.
- Shannon, R. D., 1976. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5), 751–767. doi: 10.1107/s0567739476001551.
- Sikam, P., Moontragoon, P., Ikonik, Z., Kaewmaraya, T., and Thongbai, P., 2019. The Study of Structural, Morphological and Optical Properties of (Al, Ga)-Doped ZnO: DFT and Experimental Approaches. *Applied Surface Science*, 480, 621–635. doi: 10.1016/j.apsusc.2019.02.255.
- Sutrisno, H., 2015. Prediksi Energi Celah Pita dalam TiO₂-Anatas dan TiO₂ Anatas Terdadah Perak (Ag). *Chemistry Progress*, 8(2), 55–60.

- Tejuca, L.J., and Fierro, J.L.G., 1993. *Properties and Applications of Perovskite Type Oxides*. New York: Marcel Dekker.
- Toda, K., Kurita, S., and Sato, M., 1995. Synthesis and Ionic Conductivity of Novel Layered Perovskite Compounds, AgLaTiO₄ and AgEuTiO₄. *Solid State Ionics*, 81(3–4), 267–271. doi: 10.1016/0167-2738(95)00184-8.
- Wulandari, R.D., Muhammady, S., Darma, Y., 2019. Tuning Spin State of Ru⁴⁺ Ion and Jahn-Teller Distortion in Cubic SrRuO₃ System by Controlling In-Plane Strain: A First-Principle Study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1–5. doi: 10.1016/j.jpics.2019.109225.