

BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Krisis energi global dan meningkatnya kesadaran akan dampak lingkungan dari penggunaan bahan bakar fosil telah mendorong pengembangan teknologi energi alternatif yang ramah lingkungan dan berkelanjutan. Material termoelektrik muncul sebagai solusi menjanjikan karena kemampuannya mengkonversi energi panas yang terbuang (*waste heat*) menjadi energi listrik secara langsung melalui efek *Seebeck*, tanpa menghasilkan emisi gas rumah kaca atau memerlukan komponen mekanik bergerak (Baskaran & Rajasekar, 2024). Efisiensi material termoelektrik dinyatakan dalam parameter *dimensionless figure of merit* (ZT), yang didefinisikan sebagai $ZT = \frac{S^2 \sigma T}{(\kappa_e + \kappa_l)}$, dimana S adalah koefisien *Seebeck*, σ adalah konduktivitas listrik, T adalah temperatur absolut, dan κ_e serta κ_l masing-masing adalah konduktivitas termal elektronik dan kisi. Material termoelektrik dengan nilai $ZT > 1$ dianggap layak untuk aplikasi komersial, dan peningkatan ZT hingga nilai 2-3 telah menjadi target utama penelitian material termoelektrik modern (Dhariwal, *et al.*, 2025).

Zinc Oxide (ZnO) merupakan semikonduktor oksida yang memiliki keunggulan signifikan dibandingkan material termoelektrik konvensional berbasis telluride atau antimonide, yaitu kelimpahan tinggi di kerak bumi, non-toksisitas, stabilitas kimia dan termal yang sangat baik hingga temperatur operasi tinggi (>1000 K), serta biaya produksi yang relatif rendah (Benkrima, *et al.*, 2023). Pada kondisi tekanan dan temperatur *ambient*, ZnO mengkristal dalam struktur *wurtzite* heksagonal dengan celah pita energi langsung (*direct bandgap*) sekitar 3.37 eV dan menunjukkan sifat *n-type* intrinsik karena adanya defek oksigen vakansial (Sugihartono, *et al.*, 2022). Namun, celah pita yang terlalu lebar menyebabkan rendahnya konsentrasi pembawa muatan intrinsik pada temperatur ruang, sehingga membatasi aplikasi termoelektriknya pada temperatur rendah hingga menengah.

Studi eksperimental menggunakan teknik *diamond anvil cell* (DAC) dan difraksi sinar-X *in-situ* telah mengidentifikasi bahwa ZnO mengalami transisi fase struktural dari *wurtzite* (B4) ke *rock salt* (B1) pada tekanan kritis sekitar 9-10 GPa (Dłuzewski, et al., 2021). Fase *rock salt* ZnO memiliki struktur kubik dengan grup ruang Fm-3m dan koordinasi oktahedral, berbeda dengan koordinasi tetrahedral pada fase *wurtzite*. Transisi fase ini disertai dengan pengurangan celah pita energi menjadi sekitar 2.0-2.6 eV dan perubahan dari *direct* menjadi *indirect bandgap*, yang secara teoritis dapat meningkatkan konsentrasi pembawa muatan termal dan mobilitas elektron pada temperatur tinggi. Meskipun demikian, karakterisasi sifat termoelektrik ZnO *rock salt* masih sangat terbatas karena kesulitan teknis dalam mempertahankan fase ini pada kondisi *ambient* dan kompleksitas pengukuran properti transportasi pada tekanan tinggi (Baranov, et al., 2022).

Strain engineering telah terbukti sebagai strategi yang sangat efektif untuk memodulasi sifat elektronik dan transportasi material semikonduktor tanpa mengubah komposisi kimianya. Aplikasi *strain Biaxial*—deformasi mekanik simultan dalam dua arah bidang kristal—dapat mengubah secara signifikan *overlap* orbital atomik, lebar celah pita, dan kurva dispersi pita energi (Yanga, et al., 2022). Penelitian teoretik menggunakan DFT pada berbagai material termoelektrik seperti Bi₂Te₃, SnSe, dan GeTe menunjukkan bahwa *strain Biaxial tensile* maupun *compressive* dapat meningkatkan koefisien *Seebeck* melalui modifikasi asimetri densitas keadaan di sekitar level Fermi, serta mengurangi konduktivitas termal kisi melalui penurunan kecepatan fonon akustik (Zhang, et al., 2021).

Metode *Density Functional Theory* (DFT) telah menjadi pendekatan komputasi standar dalam prediksi sifat elektronik, struktural, termodinamika, dan termoelektrik material pada skala atomistik dengan akurasi yang sebanding dengan eksperimen, namun dengan biaya dan waktu yang jauh lebih efisien (Hasan, et al., 2022). Kombinasi DFT dengan teori transportasi semi-klasik Boltzmann—yang diimplementasikan dalam perangkat lunak BoltzTraP2—memungkinkan perhitungan kuantitatif koefisien *Seebeck*, dan konduktivitas listrik, sebagai fungsi temperatur dan konsentrasi pembawa

muatan berdasarkan struktur pita elektronik yang dihitung dari prinsip pertama (Kumar, *et al.*, 2021).

Meskipun ZnO *wurtzite* telah dipelajari secara ekstensif baik secara eksperimental maupun komputasional sebagai material termoelektrik untuk aplikasi temperatur menengah, penelitian tentang fase *rock salt* ZnO—khususnya pengaruh *strain Biaxial* terhadap sifat termoelektriknya—masih sangat langka dalam literatur. Sebagian besar studi teoretik DFT pada ZnO *rock salt* hanya fokus pada karakterisasi transisi fase, parameter elastis, dan sifat optik pada kondisi tekanan hidrostatik tanpa eksplorasi lebih lanjut terhadap properti transportasi elektron (Zarhri, *et al.*, 2022). Hanya sedikit penelitian yang mengeksplorasi potensi termoelektrik fase *rock salt*, dan belum ada studi sistematis yang mengkaji pengaruh *strain Biaxial* terhadap koefisien *Seebeck* dan *figure of merit* ZnO *rock salt* pada tekanan tinggi.

Oleh karena itu, penelitian ini bertujuan mengisi celah pengetahuan tersebut dengan mengkaji secara komprehensif dan sistematis pengaruh *strain Biaxial* dalam rentang -5% hingga +5% terhadap struktur elektronik (celah pita energi, struktur pita, densitas keadaan) dan sifat termoelektrik (koefisien *Seebeck*, konduktivitas listrik, konduktivitas termal elektronik, *figure of merit* ZT) material ZnO *rock salt* pada tekanan tinggi (~10 GPa) menggunakan metode DFT dengan koreksi GGA+U dan teori transportasi Boltzmann (Sheng Chu, *et al.*, 2011). Penelitian ini diharapkan dapat memberikan pemahaman fundamental mengenai mekanisme pengaruh deformasi struktural terhadap modifikasi pita elektronik dan parameter termoelektrik, serta mengidentifikasi kondisi *strain* optimal untuk memaksimalkan performa termoelektrik ZnO *rock salt*. Hasil penelitian ini dapat menjadi dasar teoretik bagi pengembangan material termoelektrik oksida untuk aplikasi khusus pada lingkungan tekanan tinggi seperti sensor *geothermal deep-earth*, sistem konversi energi pada kondisi ekstrem, atau material film tipis dengan tekanan internal tinggi yang diinduksi melalui *lattice mismatch* dengan substrat.

1.2. Rumusan Masalah

Berdasarkan uraian latar belakang yang telah dikemukakan, permasalahan yang akan dikaji dalam penelitian ini dapat dirumuskan sebagai berikut:

1. Bagaimana deformasi mekanik *Biaxial* (*Biaxial strain*) memengaruhi *property* elektronik meliputi struktur pita energi (*band structure*) dan celah pita (*bandgap*) pada material ZnO *rock salt*?
2. Bagaimana modifikasi struktur elektronik yang disebabkan oleh *Biaxial strain* berdampak terhadap parameter termoelektrik yang mencakup koefisien *Seebeck*, konduktivitas listrik, dan konduktivitas termal elektronik pada ZnO *rock salt*?
3. Apakah terdapat kondisi *strain* tertentu yang secara teoritis mampu mengoptimalkan sifat termoelektrik ZnO *rock salt* dibandingkan dengan kondisi tanpa deformasi mekanik?
4. Apakah stabilitas dan ketidakstabilan kristal memengaruhi secara dinamis pada rentang *strain* yang dikaji?

1.3. Tujuan Penelitian

Berdasarkan rumusan masalah yang telah ditetapkan, tujuan yang ingin dicapai dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Mendapatkan bukti empiris deformasi mekanik *Biaxial* (*Biaxial strain*) dalam memengaruhi struktur pita energi (*band structure*) dan celah pita (*bandgap*) pada material ZnO *rock salt*.
2. Mendapatkan bukti empiris mengenai modifikasi struktur elektronik yang disebabkan oleh *Biaxial strain* yang berdampak terhadap parameter termoelektrik yang mencakup koefisien *Seebeck*, konduktivitas listrik, dan konduktivitas termal elektronik pada ZnO *rock salt*.

3. Mendapatkan bukti empiris kondisi *strain* tertentu yang secara teoretis mampu mengoptimalkan sifat termoelektrik ZnO *rock salt* dibandingkan dengan kondisi tanpa deformasi mekanik.
4. Mendapatkan bukti empiris mengenai kestabilan dan ketidakstabilan kristal secara dinamis pada rentang *strain* yang dikaji.

1.4. Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan kontribusi dan manfaat sebagai berikut:

1.4.1. Manfaat Akademis dan Ilmiah

1. Memperluas basis literatur ilmiah mengenai material ZnO *rock salt* melalui pendekatan rekayasa deformasi struktural (*strain engineering*) sebagai alternatif metode konvensional seperti *doping* atau rekayasa nanostruktur.
2. Memperdalam pemahaman fundamental tentang korelasi antara geometri kristal, distribusi keadaan elektronik, dan sifat transportasi termoelektrik, khususnya dalam konteks pengaruh deformasi mekanik terhadap material oksida semikonduktor.
3. Menyediakan database komputasi yang komprehensif meliputi struktur pita energi, densitas keadaan, dan data transportasi elektron yang dapat dimanfaatkan oleh peneliti lain sebagai acuan atau landasan untuk investigasi lanjutan.

1.4.2. Manfaat Aplikatif dan Teknologi

1. Apabila hasil prediksi komputasi menunjukkan adanya peningkatan performa termoelektrik melalui rekayasa *strain*, hal ini membuka peluang pengembangan desain material ZnO *rock salt* (atau material oksida sejenis) untuk aplikasi konversi energi termal menjadi energi listrik menggunakan pendekatan

modifikasi mekanik atau struktural, tanpa bergantung pada modifikasi komposisi kimia yang berpotensi lebih stabil dan ramah lingkungan.

2. Memberikan arahan baru dalam riset material termoelektrik berbasis senyawa oksida yang memiliki keunggulan ekonomis, ketahanan pada temperatur tinggi, dan karakteristik non-toksik, sejalan dengan kebutuhan pengembangan teknologi energi bersih dan peningkatan efisiensi termal.

1.4.3. Manfaat bagi Pengembangan Kompetensi Peneliti

1. Memberikan pengalaman riset komputasi menggunakan metode *Density Functional Theory* (DFT) yang diintegrasikan dengan metodologi perhitungan transportasi modern dalam bidang fisika material komputasi.
2. Melatih kemampuan analisis kritis terhadap struktur pita elektronik, dampak deformasi kristal, serta pemahaman terhadap hubungan timbal-balik (*trade-off*) antar parameter termoelektrik (koefisien *Seebeck* S , konduktivitas listrik σ , dan konduktivitas termal κ).
3. Menyediakan topik penelitian tugas akhir yang memiliki ruang lingkup yang terdefinisi dengan jelas, realistis untuk diselesaikan, serta memiliki potensi kontribusi kebaruan dalam literatur ilmiah.