Akreditasi LIPI Nomor : 536/D/2007
Tanggal 26 Juni 2007

PENGARUH KANDUNGAN Co TERHADAP SIFAT OPTIK FILM TIPIS TiO_2-Co YANG DITUMBUHKAN DENGAN METODE *MOCVD*

E. Supriyanto[1,2], G. Wiranto[3], I.D.P. Hermida[3], M. Budiman[1], P. Arifin[1], Sukirno[1] dan M.Barmawi[1]

[1]Program Studi Fisika, FMIPA-ITB
Jl. Ganesha No. 10, Bandung 40132
[2]Jurusan Fisika, FMIPA-Universitas Jember
Jl. Kalimantan III/24, Jember 68121
[3]Pusat Penelitian Elektronika dan Telekomunikasi (PPET-LIPI),
Jl. Sangkuriang, Bandung 40135

ABSTRAK

PENGARUH KANDUNGAN Co TERHADAP SIFAT OPTIK FILM TIPIS TiO_2-Co YANG DITUMBUHKAN DENGAN METODE *MOCVD*. Film tipis TiO_2-Co telah ditumbuhkan di atas substrat Si (100) tipe-n dengan metode *metalorganic Chemical Vapor Deposition* (*MOCVD*), menggunakan *Titanium (IV) isopropoxide* ($Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ dan *tris (2,2,6,6-tetra methyl-3, 5-heptanedionato) cobalt (III)* [$Co(TMHD)_3$), masing-masing dengan kemurnian 99,99% dan 99% sebagai prekursor metal organik. *Tetrahydrofuron* (*THF*) digunakan sebagai pelarut bahan prekursor. Sifat optik dari film tipis TiO_2-Co sebagai fungsi dari kandungan Co telah diinvestigasi menggunakan metode spektroskopi reflektansi pada rentang 200 nm hingga 2400 nm. Hasil karakterisasi secara optik menunjukkan bahwa bertambahnya konsentrasi Co akan menurunkan energi *band-gap* (*Eg*) dan indek bias (n) dari film tipis TiO_2-Co tersebut. Kurva histeresis yang diperoleh melalui pengukuran *VSM* memiliki nilai koersivitas dan saturasi magnetik, masing-masing sebesar 100 Oe dan 280 emu/cm^3. Sehingga dapat disimpulkan bahwa film tipis yang dihasilkan pada penelitian ini bersifat *soft ferromagnetic*, yang sangat potensial untuk diaplikasikan dalam teknologi spintronik.

Kata kunci : *Band-gap*, Spintronik, $Ti_{1-x}Co_xO_2$, *MOCVD*, Feromagnetik, Indek bias

ABSTRACT

INFLUENCE OF CO CONCENTRATION ON OPTICAL PROPERTIES OF TIO_2-Co THIN FILMS DEPOSITED BY MOCVD METHOD. The TiO_2-Co thin films were grown on (100) n-type Si substrate by *Metalorganic Chemical Vapor Deposition* (MOCVD) method, using *Titanium (IV) isopropoxide* ($Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ 99.99% and *tris (2,2,6,6- tetra methyl-3, 5-heptanedionato) cobalt (III)* [$Co(TMHD)_3$) 99% as metal organic precursors. *Tetrahydrofuron* (THF) was used as a solvent precursor. The optical properties of the resulting TiO_2-Co thin films have been characterized as a function of Co content using reflectance spectroscopic method in the range of 200-2400 nm. The results showed that the band-gap energy (Eg) and the refractive index (n) of the film decreased with increasing Co concentration. Hysteresis curves, obtained from VSM measurement, have coercive and saturation magnetic fields of 100 Oe and 280 emu/cm^3, respectively. It can be concluded that the TiO_2-Co thin films act as soft ferromagnetic materials, which is very potential for spintronic technology application.

Key words : Bad-gap, Spintronic, $Ti_{1-x}Co_xO_2$, MOCVD, Ferromagnetic, Refractive index

PENDAHULUAN

Spintronik telah muncul sebagai suatu teknologi menarik di mana kedua derajat kebebasan yaitu muatan dan *spin* dimanfaatkan sebagai kemampuan terbarukan di dalam divais yang merupakan kombinasi mikroelektronik standar dengan efek kebergantungan *spin*. Bidang ini telah diusahakan sebagai bidang yang menjanjikan di dalam semikonduktor elektronika [1,2]. Untuk merealisasikan divais spintronik, diperlukan adanya semikonduktor terhibrid dengan material magnetik *spin* terpolarisasinya. Sampai sekarang, heterostruktur berbasis pada logam feromagnetik/ semikonduktor telah secara intensif diteliti [3,4].

Edisi Khusus Oktober 2007, hal : 227 - 231
ISSN : 1411-1098

Berdasarkan hasil penelitian telah dibuktikan adanya kendala untuk mentransfer elektron melewati antar-muka dengan *spin* tetap terpolarisasi, terutama berkaitan dengan ketidaksesuaian konduktivitas elektrik antara dua material tersebut [5]. Oleh karena itu, banyak usaha riset baru-baru ini dipusatkan pada pengembangan semikonduktor feromagnetik yang tidak hanya mudah dapat dipadukan dengan semikonduktor yang telah ada tetapi juga mempunyai *spin* terpolarisasi *highly* [6,7]. Diantara material tersebut adalah GaAs di *doping* Mn telah berhasil ditumbuhkan untuk pertama kali [6]. Material tersebut telah menunjukkan kinerja yang menjanjikan dalam koherensi transfer spin elektron [8], tetapi suhu *Curie* (T_C) dari material ini masih terbatas sekitar 160 K. Terobosan paling utama di dalam bidang ini adalah usaha meninggikan T_C diatas suhu kamar dalam rangka mewujudkan divais yang praktis, dapat dioperasikan pada suhu-kamar. Oleh karena itu, berbagai semikonduktor *host* dan *dopan* dengan elemen logam transisi telah diuji untuk merealisir semikonduktor feromagnetik yang dapat dioperaikan pada suhu kamar.

TiO_2 di *doping* Co dengan fasa *anatase*, telah ditumbuhkan dengan *pulsed laser deposition*, menunjukan sifat feromagnetik sampai dengan 400 K [9] menggunakan teknik *combinatorial Molecular Beam Epitaxy* (MBE) dengan pendadahan sampai disekitar 8 atomik %. Titanium dioksida merupakan semikonduktor dengan celah pita energi lebar dan mempunyai tiga struktur fasa kristal yang berbeda, yaitu *rutile*, *anatase* dan *brookite*. Pada umumnya *rutile* adalah satu-satunya fasa yang stabil, sedangkan *anatase* adalah *metastable* dan berubah bentuk ke *rutile* pada saat dipanaskan. Pada penelitian struktur magnetik yang sebenarnya diamati di dalam TiO_2 *doping* Co adalah *anatase* bukan pada fasa *rutile*, sehingga disimpulkan bahwa magnetisasi sangat bergantung pada impuritas atom lokal yang melingkupi sekitarnya. Baru-baru ini, telah dengan sukses menumbuhkan film tipis TiO_2-Co feromagnetik *rutile* sebagai material *DMS* dengan metode *sputtering* [10]. Atom Co telah dimasukkan sampai 12 atomik % dan suhu *Curie* diperkirakan di atas 400 K.

Sejak fasa *rutile* lebih stabil secara termodinamika dibandingkan dengan fasa *anatase*, maka fasa *rutile* sangat potensial untuk diaplikasi secara teknis. Metode penumbuhan yang berbeda akan dihasilkan film tipis TiO_2-Co dengan sifat yang berbeda pula. Hal ini menunjukkan bahwa lingkungan lokal Co dapat mempengaruhi secara drastis terhadap struktur magnetik dari material tersebut. Struktur lokal di sekitar Co menjadikan film memiliki fasa *anatase*, sedangkan nanomaterials mengalami perubahan fasa *anatase* ke fasa *rutile* dengan *anneling* pada suhu yang berbeda terhadap film tipis TiO_2-Co yang dideposisikan dengan metode *sol gel* [11].

Uraian di atas nampak bahwa karakteristik dari film tipis TiO_2 di *doping* Co sangat bergantung pada teknik dan kondisi penumbuhan. Oleh karena itu, jelas bahwa teknik deposisi TiO_2 di *doping* Co merupakan suatu central isu. *Metal Organic Chemical Vapor Deposition* (*MOCVD*) merupakan suatu teknik paling utama untuk menumbuhkan film tipis dengan kemurnian tinggi, *epitaxial* film dapat diaplikasikan di dalam bidang elektronik dan optoelektronik [12]. Di dalam teknik ini, material metalorganik digunakan sebagai prekursor dan mempunyai banyak keuntungan, seperti stoikiometri film dapat dengan mudah dikendalikan secara *in situ*, laju deposisi tinggi pada suhu rendah, ketebalan seragam pada area yang luas, sesuai untuk sampel dengan permukaan yang tidak beraturan dan permukaan relatif halus.

Teknik ini dapat untuk menumbuhkan oksida dengan biaya rendah dan parameter penumbuhan film tipis dapat dengan mudah dikendalikan. Pada sisi lain, prekursor metal organik mempunyai keunggulan karena mudah diuapkan dan dekomposisi ke dalam oksida pada suhu rendah dan secara komersial tersedia dengan kemurnian tinggi dan harganya murah [13].

Pemakaian dua macam prekursor yang digabungkan dalam satu *bubbler* dan tanpa pemakaian gas O_2 dalam penumbuhan film tipis merupakan nilai baru dari penelitian ini dibandingkan dengan penelitian yang telah dilakukan sebelumnya.

Di dalam makalah ini, film tipis TiO_2-Co ditumbuhkan diatas substrat Si(100) dengan teknik *Metalorganic Chemical Vapor Deposition* (*MOCVD*) vertikal. Pada penelitian ini pengaruh kandungan Co pada struktur, strukturmikro dan sifat optik film tipis TiO_2-Co akan di paparkan.

METODE PERCOBAAN

Film tipis TiO_2-Co ditumbuhkan di atas subtrat Si [100] tipe-n dengan menggunakan suatu sistem reaktor *MOCVD* yang dibangun sendiri di laboratorium Fisika Material Elektronika-Program Studi Fisika- ITB. Sebelum digunakan substrat Si [100] dicuci dengan aseton selama 5 menit, kemudian dengan metanol selama 5 menit, tahap terakhir dimasukkan dalam larutan 10 % HF dicampur dengan *DI-water* (*de-ionized water*) selama 2 menit. Pencucian dengan aseton dan metanol adalah untuk menghilangkan zat-zat organik yang menempel di permukaan subtrat, sementara HF yang dicampur dengan air adalah untuk mengikis lapisan SiO_2 yang mungkin terjadi di permukaan subtrat akibat proses oksidasi selama berada di udara bebas. Kemudian subtrat di semprot dengan gas N_2 dengan tingkat kemurnian 99,999%. Subtrat di tempelkan di permukaan plat pemanas di dalam ruang penumbuhan dengan menggunakan pasta perak yang konduktif.

Prekursor metalorganik yang digunakan pada penelitian ini adalah *titanium (IV) isopropoxide* (TTIP) [$Ti(OCH(CH_3)_2)_4$] 99,99% yang berbentuk cair pada suhu ruang dengan titik leleh 20^{o}C (*Sigma Aldrich Chemical Co., Inc.*) dan *tris (2,2,6,6-tetramethyl-*

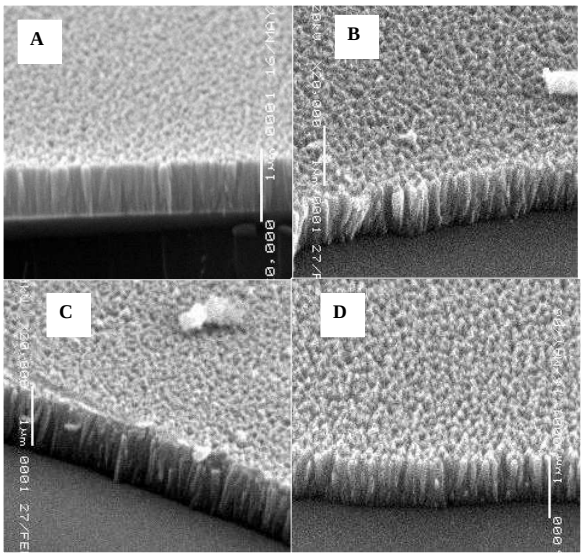
3, 5-heptanedionato) cobalt (III), 99%, $Co(TMHD)_3$ (*Strem Chemical, Inc.*). $Co(TMHD)_3$ berbentuk serbuk. Bahan ini dilarutkan ke dalam pelarut *tetrahydrofuran* (*THF*, C_4H_8O) untuk memperoleh prekursor dalam bentuk cair dengan konsentrasi 0,1 mol per liter. Hasil larutan dan juga bahan cair ($Ti(OCH(CH_3)_2)_4$) kemudian dicampurkan dengan perbandingan 1:5 selanjutnya dimasukkan ke dalam satu *bubbler*.

Bubbler tersebut dihubungkan dengan suatu sistem perpipaan ke ruang deposisi. Bahan prekursor yang telah dimasukkan ke dalam *bubbler*, kemudian diuapkan memakai plat pemanas sesuai dengan titik uap bahan. Uap bahan prekursor dialirkan ke ruang deposisi untuk menghujani permukaan subtrat dengan menggunakan gas argon (Ar) sebagai gas pembawa. Tekanan uap pada *bubbler* dikendalikan memakai suatu katub pengendali. Bersamaan dengan proses pemanasan *bubbler*, ruang deposisi divakumkan sampai ke tekanan 3×10^{-3} Torr dan subtrat yang terletak di dalamnya dipanaskan. Parameter penumbuhan film tipis TiO_2:Co selengkapnya didaftarkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Parameter penumbuhan dari film tipis TiO_2-Co [15]

No	Parameter Penumbuhan	
1	Temperatur Substrat Si(T_s)	(450) ^{0}C
2	Temperatur bubbler prekursor TTIP+ $Co(TMHD)_3$ [$T_{b(Ti+Co)}$]	50 ^{0}C
3	Tekanan uap prekursor TTIP+ $Co(TMHD)_3$ [$P_{b(Ti+Co)}$]	206 Torr
4	Laju aliran gas Ar yang membawa uap TTIP+ $Co(TMHD)_3$ [$Ar_{(Ti+co)}$]	(20-100) sccm
5	Tekanan total penumbuhan (P_{total})	$3x10^{-3}$Torr
6	Lama penumbuhan	2 jam

Film tipis TiO_2-Co yang telah ditumbuhkan selanjutnya dikarakterisasi. Prosentase konsentrasi atom penyusun film diukur dengan *Energy Dispersive Spectroscope* (*EDS*) (Jeol JSM 6360LA). Struktur kristalnya diinvestigasi dengan *X-Ray Diffractometer* (*XRD*) dengan menggunakan radiasi Cu K_α (λ=1,54056Å) (Philips PW3071). Ketebalan dan morfologi butiran penyusun film dianalisis dari hasil citra *Scanning Electron Microscope* (*SEM*) (Jeol JSM 6360LA).



Gambar 1. Citra *SEM* penampang lintang film tipis TiO_2-Co dengan kandungan Co sebesar (A) 3,2% (B) 3,8% (C) 5,9% dan (D) 6,4%

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini film tipis TiO_2:Co yang ditumbuhkan memiliki kandungan Co yang berbeda-beda. Laju aliran gas Ar yang digunakan dalam penumbuhan sangat menentukan besarnya kandungan Co di dalam film tipis. Film yang ditumbuhkan dengan laju aliran Ar = 70 sccm menghasilkan kandungan Co sebesar 3.2%, yang memakai laju Ar = 80 sccm menghasilkan kandungan Co sekitar 3,8 %, memakai laju Ar = 90 sccm menghasilkan kandungan Co sekitar 5,9 % dan yang menggunakan laju Ar = 100 sccm menghasilkan kandungan Co sekitar 6,4 %. Penambahan nilai laju aliran gas Ar akan menambah nilai kandungan Co di dalam film.

Gambar 1 menunjukkan citra *SEM* penampang lintang film tipis TiO_2-Co dengan kandungan Co sebesar (A) 3,2 %, (B)3,8 %, (C) 5,9 % dan (D) 6,4 %. Film tersusun dari sekumpulan butiran yang bentuknya kolumnar dan tegak lurus terhadap permukaan substrat Si [100]. Butiran dan batas-batasnya terlihat sangat jelas, yang secara langsung menyatakan bahwa hubungan antar butir sangat kuat. Atom-atom yang terdapat pada batas antar butir telah dengan baik memposisikan diri sesuai dengan susunan atom butiran induknya. Butiran memiliki bentuk yang relatif seragam, memanjang dari permukaan subtrat sampai ke permukaan film. Hasil ini memperlihatkan bahwa film yang ditumbuhkan bebas dari hadirnya fasa pengotor yang dapat mengganggu proses penumbuhan butiran pada saat penumbuhan.

Ukuran rata-rata butiran setiap film berbeda. Tingkat kekasaran suatu permukaan film dapat dipengaruhi oleh 4 faktor [15]. Faktor dominan yang paling berpengaruh terhadap variasi kekasaran permukaan film tipis TiO_2-Co yang ditunjukkan pada Gambar 1 adalah tingkat kandungan Co dalam membentuk stoikiometri TiO_2-Co. Semakin besar kandungan atom Co maka morfologi permukaan film terdiri dari butiran yang lebih besar. Dalam hal ini atom-atom Co dipandang sebagai pengotor pada bahan TiO_2.

Pengaruh presentasi kandungan Co terhadap sifat optik film tipis TiO_2-Co telah diteliti pada suhu ruang dengan menggunakan *spectroscope reflektance optical NIR-UV*. Gambar 2 memperlihatkan spektrum reflektansi optik dari film tipis TiO_2-Co. Puncak osilasi terakhir dari spektrum reflektansi menunjukkan transisi *band-to band* film tipis yang merupakan nilai energi bandgap dari film itu. Energi gap dari film tipis TiO_2-Co yang ditumbuhkan dengan kandungan Co sebesar (A) 3,2 %, (B) 3,8 % (C) 5,9 % dan (D) 6,4 % adalah 3,52 eV, 3,5 eV, 3,41 eV dan 3,39 eV. Berdasarkan hasil ini dapat disimpulkan bahwa dengan

Edisi Khusus Oktober 2007, hal : 227 - 231
ISSN : 1411-1098

bertambahnya kandungan Co akan menyebabkan berkurangnya energi *gap* film tipis TiO_2-Co.

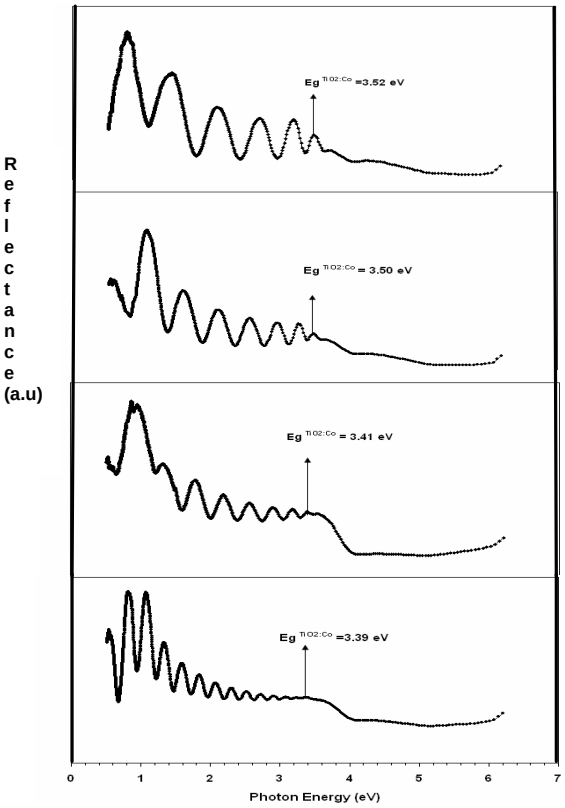
Besarnya indek bias film tipis dapat dihitung memakai rumus [16]

$$\Delta n = \frac{n_{av}\Delta R}{4.4R_s}$$

dimana

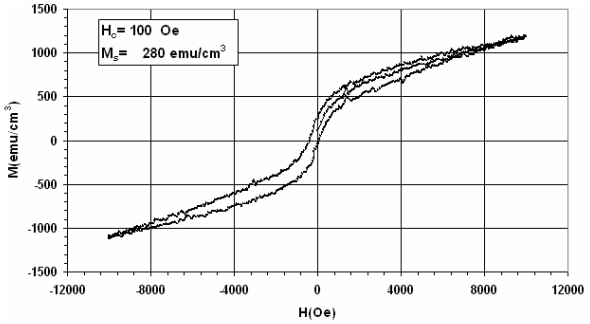
n_{av} = Indek rata-rata film tipis
R_s = Reflektansi subtrat
ΔR = Reflektansi film tipis- reflektansi subtrat

Film tipis TiO_2-Co dengan kandungan Co sebesar (A) 3,2 %, (B) 3,8% (C) 5,9 % dan (D) 6,4 % akan mempunyai indek bias sebesar 2,61; 2,59; 2,52 dan 2,5.



Gambar 2. Spektrum reflektansi optik film tipis TiO_2-Co yang ditumbuhkan diatas subtrat Si [100] dengan presentasi kandungan Co sebesar (A) 3,2 %, (B)3,8% (C)5,9 % dan (D) 6,4 %

Respon feromagnetik dari film tipis TiO_2-Co (salah satu sampel) diuji dengan *VSM* pada suhu ruang. Kurva histeresis ditunjukkan pada Gambar 3. Nilai H_c dan M_s masing-masing sebesar 100 Oe dan 280 emu/cm^3. Dengan demikian konstansta anisotropinya adalah K= 14000 Oe.emu/cm^3. Nilai magnetisasi saturasi (M_s) yang secara implisit menunjukkan respon fluks magnetik ion-ion magnetik film. Sementara, nilai medan magnetik koersif (H_c) film, menunjukkan sifat anisotropi magnetik, terentang pada nilai 80 Oe sampai dengan 1000 Oe. Mengacu pada nilai anisotropi tersebut maka film tipis TiO_2-Co yang dihasilkan pada penelitian ini termasuk



Gambar 3. Kurva histeresis magnetisasi film tipis TiO_2-Co pada suhu ruang (300 K) yang ditumbuhkan pada 4500C.

golongan feromagnetik lembut (*soft ferromagnetic*), sehingga sangat potensial untuk diaplikasikan dalam teknologi spintronik.

Pada kesempatan lain akan dipaparkan tentang karakteristik magnetik film tipis TiO_2-Co dengan kandungan Co yang berbeda-beda. Pada pengukuran itu diharapkan akan diperoleh informasi tentang nilai H_c dan M_s dari setiap film dengan kandungan Co yang berbeda-beda.

KESIMPULAN

Film tipis TiO_2-Co telah berhasil dengan baik ditumbuhkan di atas subtrat Si [100] dengan menggunakan metode *MOCVD*. Pemakaian prekursor *Titanium (IV) isopropoxide* [Ti(OCH(CH_3)$_2$)$_4$ dan *tris (2,2,6,6- tetra methyl-3, 5-heptanedionato) cobalt (III)* (Co(TMHD)$_3$) dan *Tetrahydrofuron* (*THF*) digunakan sebagai pelarut bahan prekursor, selanjutnya kedua prekursor dimasukkan dalam satu bubbler. Film tipis yang diperoleh dalam penelitian ini mempunyai kualitas yang sama dengan penelitian yang pernah dilakukan.

Penelitian yang pernah dilakukan sebelumnya kedua prekursor dipisah dan memakai gas O_2 sebagai sumber O. Semakin besar presentasi kandungan atom Co dalam film tipis TiO_2-Co akan menyebabkan berkurangnya energi *band-gap* dan indek bias dari film. Film tipis yang terdeposisi pada penelitian ini memiliki morfologi dan ketebalan yang sangat homogen untuk ukuran subtrat 3 cm x 3 cm. Dari hasil karakteristik respon magnetik film menunjukkan sifat magnetik lembut, sehingga sangat potensial diaplikasi dalam bidang spintronik.

DAFTAR ACUAN

[1]. B. T. JONKER, Y. D. PARK, B. R. BENNETT, H. D. CHEONG, G. KIOSEOGLOU and A. PETROU, *Phys. Rev. B,* **62** (2000) 8180
[2]. I. MALAJOVICH, J. J. BERRY, N. SARMATH, and D. D. AWSCHALOM, *Nature*, **411** (2001) 770
[3]. M. JOHNSON, *Physica E*, **10** (2001) 472
[4]. J. A. C. BLAND, A. HIROHATA, C. M. GUERTLER, Y. B. XU, and M. TSELEPI, *J. Appl. Phys.*, **89** (2001) 6740

[5]. G. SCHMIDT and L. W. MOLENKAMP, *J. Appl. Phys.*, **89** (2001) 7443

[6]. H. OHNO, A. SHEN, F. MATSUKURA, A. OIWA, A. ENDO, S. KATSUMOTO, and Y. IYE, *Appl. Phys. Lett.*, **69** (1996) 363

[7]. H. AKINAGA, S. NE´METH, J. DE BOECK, L. NISTOR, H. BENDER, G. BORGHS, H. OFUCHI, and M. OSHIMA, *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000) 4378

[8]. Y. OHNO, D. K. YOUNG, B. BESCHOTEN, F. MATSUKURA, H. OHNO, and D. D. AWSCHALOM, *Nature*, **402** (1999) 790

[9]. Y. MATSUMOTO, M. MURAKAMI, T. SHONO, T. HASEGAWA, T. FUKUMURA, M. KAWASAKI, P. AHMET, T. CHIKYOW, S. KOSHIHARA, and H. KOINUMA, *Science*, **291** (2001) 854

[10]. W.K. PARK, R.J. ORTEGA-HERTOGS, J.S. MOODERA, A. PUNNOOSE, and M.S. SEEHRA, *J. Appl. Phys*., **91** (2002) 8093

[11]. N.J. SEONG, S.G. YOON, and C.R. CHO, *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002) 4209

[12]. D.M. DOBKIN, M.K. ZURAW, *Priciples of Chemical Vapor Deposition*, Kluwer Academic Publishers, (2003)

[13]. SANDELL, M.P. ANDERSON, Y. ALFEDSSON, M.K.J. JOHANSSON, J. SCHNEDT, H. RENSMO, H. SIEGBAHN and P. UVDAL, *J. Appl. Phys*., **92** (2002) 3381

[14]. H. SARAGIH, dkk, Studi Pengaruh Konsentrasi Co pada Struktur Kristal dan Respon Photoluminescence Film Tipis $Ti_{1-x}Co_xO_2$ yang Ditumbuhkan dengan Teknik MOCVD, *Proceedings ITB Sains & Teknologi*, **37A** (2005) 117

[15]. EDY SUPRIYANTO, A. SUBAGIO, H. SUTANTO, H. SARAGIH, P.ARIFIN, M. BUDIMAN, M. BARMAWI dan SUKIRNO, Studi Penumbuhan Film Heterostruktur TiO_2-Co/TTIP-Y_2O_3-Eu yang Ditumbuhkan dengan Metode MOCVD, *Seminar Nasional Keramik VI*, Bandung, (2007)

[16]. M. H. SUHALL, G. MOHAN RAO and S. MOHAN, *J. Appl. Phys*., **71** (3) (1992) 1421