



## Studi Pengaruh Konsentrasi Co pada Struktur Kristal dan Respon Photoluminescence Film Tipis $Ti_{1-x}Co_xO_2$ yang Ditumbuhkan dengan Teknik MOCVD

Horasdia Saragih<sup>1,2)</sup>, Pepen Arifin<sup>1)</sup> & Mohamad Barmawi<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Laboratorium Fisika Material Elektronik, Departemen Fisika, Institut Teknologi Bandung

Jl. Ganesa 10 Bandung, Indonesia 40132 Telp./Fax: (022) 2511848

<sup>2)</sup> Jurusan Fisika, FMIPA Universitas Pattimura, Ambon, Indonesia  
email: horas@dosen.fisika.net

**Abstrak.** Film tipis  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  telah ditumbuhkan di atas substrat Si dengan menggunakan teknik MOCVD. Film tipis tumbuh dengan membentuk bidang kristal anatase-213 dan tunggal. Fase kristal tunggal ini terbentuk sampai pada konsentrasi  $Co=5,77\%$ . Respon emisi photoluminescence film tipis memperlihatkan puncak maksimum pada energi 2,8 eV. Penambahan konsentrasi Co tidak memberikan perubahan pada energi puncak maksimum emisi. Suatu perubahan hanya terjadi pada intensitas dan lebar pola emisi. Pelebaran mengarah ke energi yang lebih rendah dari 2,8 eV, sementara intensitas bertambah dengan bertambahnya konsentrasi atom Co.

**Kata kunci:** *Photoluminescence; Film Tipis;  $Ti_{1-x}Co_xO_2$ ; MOCVD.*

**Abstract.**  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  thin films have been deposited on Si substrate by MOCVD technique. Thin films were synthesized by a single plane orientation structure of anatase-213 at various to Co concentrations up to 5,77%. Photoluminescence emission spectra of thin films showed a maximum peak at the energy of 2.8 eV. These energies did not change when increasing Co concentration in the  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  thin films up to 5.77%. The patterns of spectrum emission only differ on the intensity and broadness of spectra. Broadening occurs towards the higher energy of 2.8 eV, while the intensities were increased with increasing of Co concentration.

**Keywords:** *Photoluminescence; Thin Films;  $Ti_{1-x}Co_xO_2$ ; MOCVD.*

### 1 Pendahuluan

Dengan meningkatnya permintaan pasar akan teknologi informasi yang dapat berproses lebih cepat dan penyimpanan data dengan kapasitas yang lebih besar, maka perhatian terhadap pengembangan spin-elektronika (spintronik), yaitu suatu divais yang menggunakan derajat kebebasan spin sebagai pembawa informasi, menjadi sangat besar [1]. Transistor spin dan *magnetic random access memory* (MRAM) adalah contoh divais yang akan dibuat dan

dikembangkan [1]. Untuk tujuan tersebut suatu pencarian bahan semikonduktor yang bersifat feromagnetik menjadi langkah pertama yang harus dilakukan. Film tipis GaAs yang didadah dengan unsur Mn,  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ , adalah bahan semikonduktor yang pertama kali dipelajari [2]. Sifat feromagnetiknya muncul pada temperatur ( $T_c$ ) di bawah 110K. Penemuan ini memberikan suatu terobosan baru yang sangat signifikan. Namun karena temperatur operasinya yang masih jauh di bawah temperatur ruang, penggunaannya untuk aplikasi praktis tidak efisien dan pengembangannya kurang mendapat dukungan. Dengan demikian, meningkatkan nilai  $T_c$  menjadi suatu usaha yang terus dilakukan.

Film tipis  $\text{TiO}_2$  yang didadah dengan unsur magnetik Co,  $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ , memberikan harapan nyata dimana ditemukan sifat feromagnetik di atas temperatur ruang [3]. Sifat ini menjadikan  $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  menarik perhatian banyak peneliti. Berbagai teknik penumbuhan digunakan untuk mendapatkan kualitas film yang baik serta berbagai teknik pengujian dilakukan untuk mengkarakterisasi film tipis yang dihasilkan. Film tipis  $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  telah ditumbuhkan dengan teknik *pulsed laser deposition* (PLD) [3], *plasma-assisted molecular beam epitaxy* (PA-MBE) [4], *reactive cosputtering* [5] dan *sol-gel* [6]. Sifat-sifat film yang dihasilkan telah dikaji dan didapatkan bahwa karakteristik film untuk setiap teknik penumbuhan sangatlah berbeda [3-6]. Film tipis  $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  yang ditumbuhkan dengan teknik PLD pada tekanan parsial oksigen yang tinggi ( $P_{\text{O}_2} > 10^{-6}$  Torr) menghasilkan kluster-kluster Co yang diperkirakan menjadi sumber feromagnetisme. Sementara penumbuhan pada tekanan parsial oksigen yang lebih rendah menghasilkan kekosongan oksigen yang tinggi yang menyebabkan penambahan resistivitas. Penumbuhan dengan teknik PA-MBE juga menghasilkan kluster-kluster logam Co yang berukuran beberapa puluh nanometer. Film yang dihasilkan dengan teknik *reactive cosputtering* dan *sol-gel* menghasilkan permukaan yang sangat kasar. Karena film yang berkualitas baik belum ditemukan, pencarian terhadap teknik penumbuhan dan pengujian karakteristik filmnya, terus dilakukan.

Metode penumbuhan *metal organic chemical vapor deposition* (MOCVD) adalah salah satu metode penumbuhan yang memiliki beberapa keunggulan dalam bidang teknologi pembuatan film tipis. Pengontrolan terhadap aliran bahan yang diuapkan sebagai bahan prekursor yang selanjutnya akan tumbuh membentuk film tipis dapat dilakukan dengan mudah dan akurat sehingga stoikiometri film dapat dikendalikan [7]. Temperatur penumbuhan yang digunakan relatif rendah ( $\sim 300^\circ\text{C}$ ) dan dapat menumbuhkan film dengan ukuran yang luas dengan tingkat homogenitas yang tinggi dan struktur permukaan yang relatif halus [8].

Untuk menjawab sebagian isu seperti yang diterangkan di atas, di dalam makalah ini penumbuhan film tipis  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  di atas substrat Si dengan menggunakan teknik MOCVD dan hasil uji karakteristik photoluminescencenya, dilaporkan.

## 2 Eksperimen

Film tipis  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  ditumbuhkan di atas substrat Si dengan menggunakan suatu sistem reaktor MOCVD. Sebelum digunakan, substrat Si dicuci dengan menggunakan aseton selama 5 menit, kemudian dengan methanol selama 5 menit dan diakhiri dengan 10% HF dicampur dengan air (*de-ionized water*) selama 2 menit. Pencucian dengan aseton dan metanol adalah untuk menghilangkan zat-zat organik yang menempel di permukaan substrat, sementara HF yang dicampur dengan air adalah untuk mengikis lapisan silika ( $SiO_2$ ) yang mungkin terjadi di permukaan substrat akibat proses oksidasi selama berada pada udara bebas. Selanjutnya substrat disemprot dengan gas  $N_2$  dengan tingkat kemurnian 99,999%. Substrat ditempel dengan suatu pasta perak yang konduktif terhadap panas di permukaan plat pemanas di dalam ruang penumbuhan.

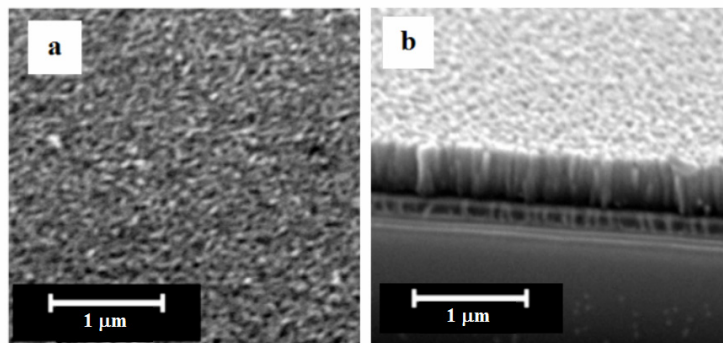
Prekursor metalorganik yang digunakan adalah *titanium tetra-isopropoxide* [ $Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$ ] 99,99% yang berwujud cair pada temperatur ruang dengan titik leleh  $20^\circ C$  (*Sigma Aldrich Chemical Co., Inc.*) dan *tris (2,2,6,6-tetramethyl-3, 5-heptanedionato) cobalt (III)*, 99%,  $Co(TMHD)_3$  (*Strem Chemical, Inc.*) serta gas oksigen sebagai sumber O.  $Co(TMHD)_3$  yang digunakan berbentuk serbuk. Bahan ini dilarutkan kedalam pelarut *tetrahydrofuran* (THF,  $C_4H_8O$ ) dengan konsentrasi 0,1 mol per liter. Hasil larutan, dan juga bahan cair  $Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$ , kemudian dimasukkan kedalam masing-masing *bubbler* yang telah terhubung dengan suatu sistem perpipaan ke ruang penumbuhan. Untuk menguapkan masing-masing bahan, *bubbler* kemudian dipanaskan dengan suatu plat pemanas sesuai dengan titik uap bahan. Uap masing-masing bahan dialirkan ke ruang penumbuhan dengan menggunakan gas argon (Ar) sebagai gas pembawa. Tekanan uap di dalam *bubbler* dikendalikan melalui suatu katup pengendali. Bersamaan dengan proses pemanasan bubbler, ruang penumbuhan divakumkan sampai ke tekanan  $1 \times 10^{-2}$  Torr dan substrat yang terletak di dalamnya dipanaskan. Pada saat penumbuhan dilakukan, gas  $O_2$  dialirkan ke dalam ruang penumbuhan.

Film tipis  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  yang tumbuh selanjutnya dikarakterisasi. Untuk mengetahui persentasi masing-masing atom penyusun film dilakukan uji komposisi dengan menggunakan metode *energy dispersive spectroscopy* (EDS) (Jeol JSM 6360LA). Ketebalan dan morfologi permukaan film dianalisa dari hasil potret *scanning electron microscope* (SEM) (Jeol JSM 6360LA). Struktur

kristal film ditentukan dari hasil uji *X-ray diffraction* (XRD) dengan menggunakan radiasi Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1,54056\text{\AA}$ ) (Philips PW3710) dan respon photoluminescencenya direkam dengan suatu set peralatan photoluminescence spectroscopy.

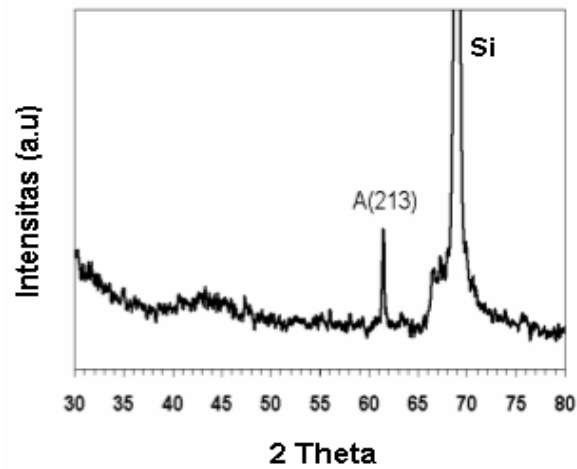
### 3 Hasil dan Diskusi

Film tipis Ti $_{1-x}$ Co $_x$ O $_2$ , dengan harga  $x = 0$  ditumbuhkan di atas substrat Si selama 120 menit. Berbagai parameter penumbuhan digunakan, seperti variasi temperatur substrat, variasi aliran gas Ar ke bubbler Ti{OCH(CH $_3$ ) $_2$ } $_4$ , variasi laju aliran gas O $_2$  dan variasi tekanan total penumbuhan. Parameter penumbuhan optimal didapatkan sebagai berikut: temperatur *bubbler* ( $T_{b(Ti)}$ ) 50°C, temperatur substrat ( $T_s$ ) 450°C, tekanan *bubbler* ( $P_{b(Ti)}$ ) 260 Torr, laju aliran gas Ar $_{(Ti)}$  100 sccm, laju aliran gas O $_2$  60 sccm dan tekanan total penumbuhan ( $P_{Tot}$ ) 2 Torr. Film tipis yang tumbuh memiliki morfologi permukaan dan pola penampang lintang seperti ditunjukkan pada Gambar 1.



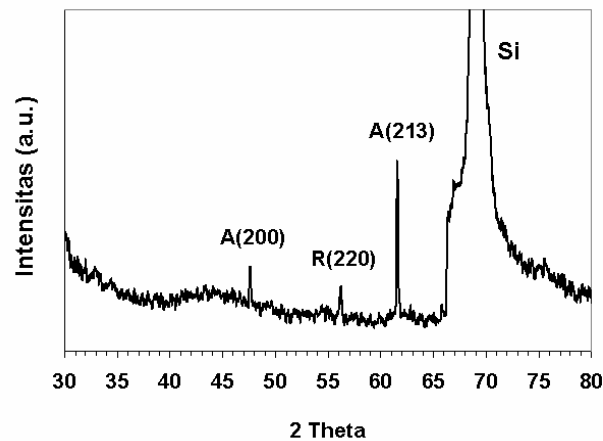
**Gambar 1** Potret SEM permukaan (a) dan penampang lintang (b) film tipis TiO $_2$ /Si:  $T_{b(Ti)} = 50^\circ\text{C}$ ,  $T_s = 450^\circ\text{C}$ ,  $P_{b(Ti)} = 260$  Torr, laju aliran gas Ar $_{(Ti)} = 100$  sccm, laju aliran gas O $_2 = 60$  sccm.

Film tumbuh dengan ketebalan sekitar 0,8  $\mu\text{m}$ . Butiran penyusun film tumbuh berbentuk kolumnar yang relatif homogen dan sangat padat (Gambar 1b). Hubungan antar butir sangat kuat sebagaimana ditunjukkan oleh pola batas butir yang jelas. Sebaran titik-titik nukleasi di permukaan substrat pada awal penumbuhan relatif homogen dan rapat sehingga menghasilkan permukaan film yang relatif rata. Kehadiran atom pengotor di dalam film dengan baik dapat dihindari. Hal tersebut ditunjukkan secara tidak langsung oleh bentuk butiran yang kolumnar dari permukaan substrat hingga ke permukaan film. Di samping itu, penumbuhan butiran *abnormal* tidak terjadi. Dari hasil pengujian dengan EDS, persentasi atom penyusun film adalah Ti:O=34%:66%.

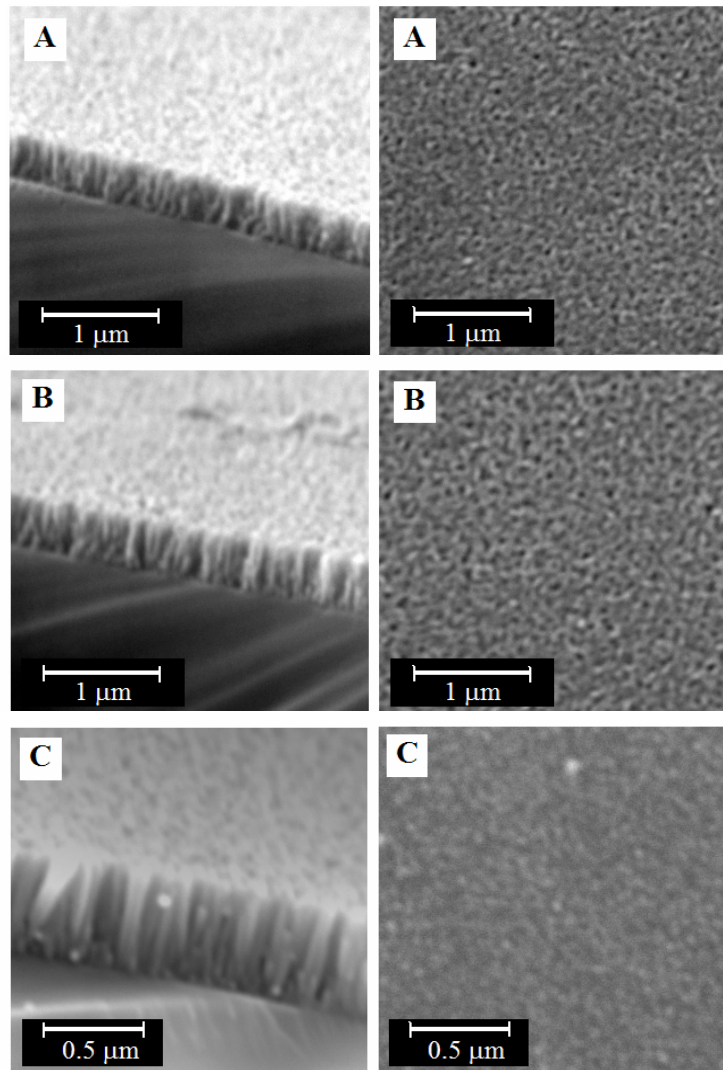


**Gambar 2** Pola XRD film tipis TiO<sub>2</sub> yang ditunjukkan pada Gambar 1.

Pola XRD film tipis yang dihasilkan ditunjukkan pada Gambar 2. Puncak difraksi terjadi pada sudut 61,5° dan tunggal. Butiran penyusun film tumbuh dengan membentuk bidang anatase-213 (A213). Penggunaan tekanan total penumbuhan yang lebih rendah dan yang lebih tinggi dari 2 Torr, menghasilkan puncak fase anatase yang beragam (*polycrystalline*) dan penggunaan temperatur penumbuhan yang lebih tinggi dan yang lebih rendah dari 450°C masing-masing menghasilkan fase anatase disertai fase rutile (R(220)) dan mendekati amorphous. Gambar 3 memperlihatkan pola XRD film tipis TiO<sub>2</sub> yang ditumbuhkan pada temperatur 550°C.



**Gambar 3** Pola XRD film tipis TiO<sub>2</sub>/Si: T<sub>b(Ti)</sub> = 50°C, T<sub>s</sub> = 550°C, P<sub>b(Ti)</sub> = 260 Torr, laju aliran gas Ar<sub>(Ti)</sub> = 100 sccm, laju aliran gas O<sub>2</sub> = 60 sccm.



**Gambar 4** Potret SEM penampang lintang (kiri) dan permukaan (kanan) film tipis  $Ti_{1-x}Co_xO_2/Si$  dengan masing-masing persentase konsentrasi kandungan Co: (A) 0,41% ; (B) 2,97% dan (C) 5,77% .

Film tipis  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  ditumbuhkan dengan menggunakan parameter optimal penumbuhan seperti yang diterangkan di atas dengan suatu prekursor tambahan Co(TMHD). Atom Co disubstitusi secara fraksial ke dalam matrik kisi material induk  $TiO_2$ . Laju aliran gas Ar yang dilewatkan ke dalam *bubbler* Co(TMHD), yang berperan membawa uap Co(TMHD) ke ruang penumbuhan divariasikan, yaitu: (a) 20, (b) 30, (c) 40, (d) 50, (e) 60, (f) 70, dan (g) 90 sccm dengan tekanan uap  $P_{b(Co)}$  yang sama, yaitu 260 Torr dan temperatur *bubbler*  $T_{b(Co)}$

100°C. Dari hasil uji EDS, komposisi persen atom Co yang terkandung di dalam masing-masing film yang dihasilkan adalah (a) 0,41% ; (b) 1,83% ; (c) 2,97% ; (d) 5,77% ; (e) 10,41% ; (f) 10,65% dan (g) 11,01%. Penumbuhan dengan urutan besar laju aliran Ar sebagaimana disebut di atas sebelumnya telah digunakan untuk membawa uap Co(TMHD) yang dihasilkan dari suatu larutan dengan konsentrasi 0,2 mol per liter dan karakteristik film tipis yang dihasilkan telah dilaporkan sebelumnya [9-11]. Komposisi persen atom Co yang terkandung di dalam masing-masing film yang dihasilkan adalah (a) 0,73% ; (b) 2,00% ; (c) 4,10% ; (d) 9,00% ; (e) 11,35% ; (f) 12,01% dan (g) 12,19%. Dibandingkan dengan hasil yang didapatkan pada percobaan ini ditemukan suatu penurunan persen konsentrasi Co pada film yang dihasilkan ketika konsentrasi Co(TMHD) yang dilarutkan di dalam THF diturunkan. Penurunan terjadi pada setiap film dengan laju aliran Ar yang bersesuaian. Hal ini diperkirakan disebabkan oleh kerapatan atom Co yang menumbuk permukaan substrat menjadi berkurang untuk konsentrasi Co(TMHD) yang lebih rendah.

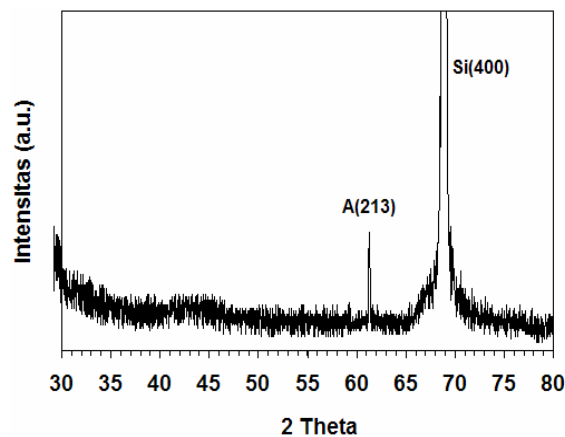
Penggunaan konsentrasi Co(TMHD) yang lebih rendah pada penelitian ini dilakukan atas pertimbangan terhadap hasil karakteristik pola XRD struktur kristal film yang dihasilkan sebelumnya. Penumbuhan yang menggunakan konsentrasi Co(TMHD) sebesar 0,2 mol per liter dengan menggunakan serangkaian urutan besar aliran Ar seperti yang diterangkan di atas menghasilkan film yang polikristalin. Konsentrasi Co diperkirakan menjadi faktor yang sangat berperan sebagai pembangkit terjadinya perubahan struktur kristal butiran yang awalnya berorientasi tunggal (yaitu pada saat  $x=0$ ) ke polikristal (pada saat  $x>0$ ). Usaha untuk menghasilkan film  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  yang memiliki butiran dengan orientasi bidang tunggal didorong oleh kenyataan bahwa anisotropi magnetik yang dihasilkan sangat kecil dan memiliki permeabilitas magnetik yang tinggi sebagaimana diharapkan pada berbagai aplikasi. Dari hasil penelitian sebelumnya film tipis  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  yang memiliki butiran dengan bidang kristal tunggal anatase-213 memiliki medan koersif yang rendah dan magnetisasi remanen yang tinggi masing-masing bernilai,  $H_c=100$  Oe dan  $M_r=250$  emu/cm<sup>3</sup> [10].

Dengan melibatkan uap Co(TMHD) dengan konsentrasi 0,1 mol per liter dalam proses penumbuhan film tipis  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  dihasilkan morfologi permukaan yang lebih halus. Gambar 4 menunjukkan morfologi permukaan film tipis  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  dengan  $x>0$ . Dibandingkan dengan potret permukaan film pada Gambar 1, kehadiran atom Co pada film dapat memperhalus permukaan (Gambar 4). Namun, penambahan konsentrasi Co tidak mengubah morfologi permukaan secara signifikan. Berbeda dengan hasil sebelumnya dengan menggunakan prekursor 0,2 mol per liter Co(TMHD), dimana penambahan konsentrasi Co ke dalam film menghasilkan permukaan yang lebih kasar [9]. Ini menjadi salah

satu efek positif yang didapatkan dengan menggunakan konsentrasi prekursor yang lebih rendah.

Bentuk butiran tidak berubah secara signifikan dengan hadirnya atom Co di dalam film. Butiran yang tumbuh tetap berbentuk kolumnar yang memanjang utuh dari permukaan substrat sampai ke permukaan film. Hasil ini hanya mungkin didapatkan apabila atom Co tersubstitusi secara fraksional mengganti Ti. Apabila suatu pengotoran dalam bentuk kluster logam Co atau pembentukan fase baru terjadi, butiran yang terbentuk tidak akan utuh memanjang dari permukaan substrat sampai ke permukaan film. Di samping itu, oleh karena proses pengotoran dan pembentukan fase baru tidak terjadi hubungan antar butirpun menjadi sangat kuat sebagaimana ditunjukkan oleh batas butir yang sangat jelas.

Struktur kristal film dianalisa dari hasil pola difraksi sinar-X. Perubahan orientasi bidang kristal penumbuhan butiran penyusun film oleh hadirnya atom Co tidak terjadi, minimum sampai pada konsentrasi Co=5,77%. Hasil ini dapat difahami karena jari-jari ion  $\text{Co}^{2+}$  dan  $\text{Ti}^{4+}$  tidak berbeda secara signifikan ( $\text{Co}^{2+} = 0,60$  Angstrom dan  $\text{Ti}^{4+} = 0,65$  Angstrom). Dengan kata lain, jumlah Co yang 5,77% yang tersubstitusi secara fraksional tidak mengacaukan matrik kristal  $\text{TiO}_2$  dengan kondisi penumbuhan yang digunakan. Bidang kristal A-213 tetap menjadi bidang pembentuk butiran, dan tunggal. Perubahan yang terjadi hanya pada nilai intensitas dan lebar kurva difraksi sinar-X -nya. Hal ini lebih disebabkan masing-masing oleh adanya perbedaan ketebalan film dan perbedaan besar butiran pada setiap film sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 4. Gambar 5 menunjukkan pola XRD film tipis  $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  dengan persen kandungan Co = 5,77%.



**Gambar 5** Pola XRD film tipis  $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2/\text{Si}$  dengan persentase kandungan Co = 5,77% .



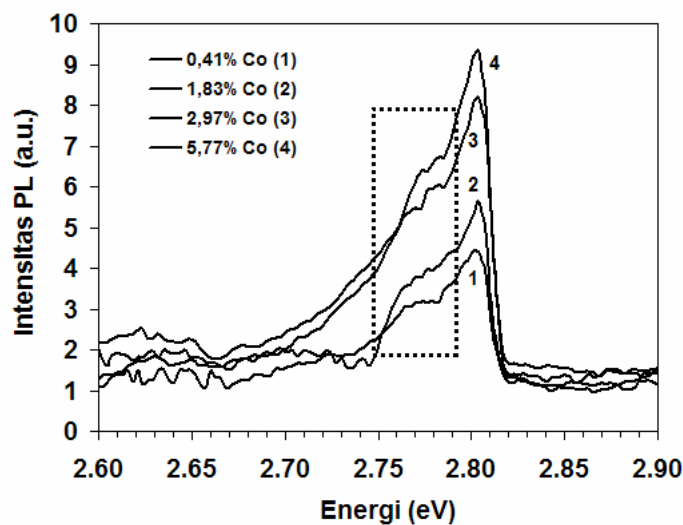
Photoluminescence (PL) film tipis  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  direkam pada temperatur ruang dengan suatu set peralatan luminescence yang terdiri dari suatu pembangkit sinar laser He-Cd yang dieksitasi pada panjang gelombang 3250 Angstrom (Kimmon) dan suatu monokromator dengan panjang fokal 1000 mm (SPEX 1000M).

Photoluminescence hijau kekuning-kuningan dengan energi sekitar 2,8 eV diemisi oleh film dan memiliki intensitas paling tinggi dari setiap pola emisi. Luminescence dengan energi 2,8 eV terjadi pada film dengan konsentrasi Co dari 0,41% sampai 5,77% dan menjadi luminescence utama dari setiap film. Penambahan konsentrasi atom Co untuk mensubstitusi secara fraksional atom Ti tidak memberikan perubahan signifikan pada energi puncak luminescence utamanya (lihat Gambar 6). Hal ini menunjukkan bahwa tidak ada pengaruh signifikan antara energi gelombang elektromagnetik utama yang diemisi dengan jumlah bertetangga atom-atom Co pada matrik  $TiO_2$ , paling tidak pada persen konsentrasi antara 0,41 – 5,77%.

Perbedaan respon luminescence oleh adanya penambahan konsentrasi Co terjadi pada intensitas serta lebar spektrumnya, di mana keduanya bertambah dengan bertambahnya konsentrasi Co di dalam film. Penambahan intensitas emisi disebabkan oleh terjadinya peningkatan kepadatan atom Co yang mensubstitusi posisi atom Ti pada matrik kisi  $TiO_2$ . Sementara pelebaran spektrum emisi disebabkan oleh cacat kristal yang terjadi akibat bertambahnya konsentrasi atom Co sehingga muncul puncak-puncak emisi lain yang energinya berbeda dengan energi puncak emisi utama. Pelebaran pola emisi menunjukkan suatu pola yang tidak simetris. Emisi melebar ke arah panjang gelombang yang semakin besar atau ke arah energi yang lebih kecil. Kenyataan ini memberikan informasi bahwa kehadiran atom Co di dalam matrik  $TiO_2$  menghasilkan radiasi rekombinasi di antara celah pita energinya.

Kehadiran atom Co membangkitkan keadaan-keadaan eksitasi pada celah pita. Sebagaimana telah dilaporkan sebelumnya [11], kehadiran atom Co pada matrik  $TiO_2$ , di samping menghasilkan momen-momen magnetik juga berperan sebagai donor yang menjadikan  $TiO_2$  lebih bersifat negatif. Peran sebagai donor inilah yang membangun keadaan-keadaan eksitasi pada celah pita energi yang dapat menghasilkan puncak emisi tambahan selain puncak emisi utama pada energi 2,8 eV dan hasil tumpang tindihnya terhadap emisi utama memperlebar spektrum total emisi. Di samping itu, puncak emisi tambahan dapat juga dihasilkan dari adanya cacat pada kisi kristal sehingga menghasilkan rekombinasi radiatif di dalam celah pita energi. Cacat dapat dibangkitkan oleh kekosongan suatu posisi atom atau adanya posisi atom yang liar (*interstitial*). Pada material  $TiO_2$  kekosongan oksigen (O) secara fraksional sering terjadi [3]. Kekosongan O menghasilkan tingkat keadaan donor di bawah pita konduksi.

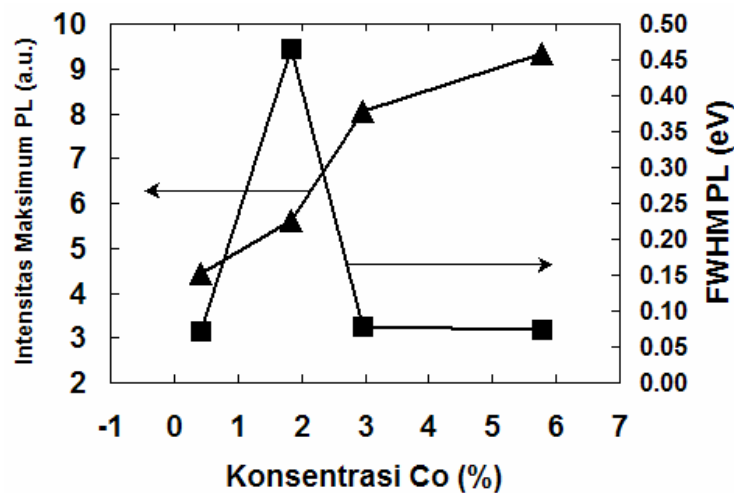
Pendudukan atom Co ke dalam material  $\text{TiO}_2$  dapat menghasilkan proses substitusi antara Co dengan Ti di dalam matrik kisi  $\text{TiO}_2$ . Proses substitusi ini menghasilkan juga tingkat keadaan donor. Oleh akibat suatu kondisi penumbuhan yang digunakan, suatu keadaan dimana atom Co menduduki posisi liar [12] dapat juga terjadi dan menghasilkan cacat pada struktur kristal induk. Semua jenis cacat ini berkontribusi menciptakan pusat rekombinasi radiatif di dalam celah pita energi sehingga menghasilkan puncak emisi tambahan. Dari data emisi PL yang didapatkan (Gambar 6), pelebaran spektrum emisi karena kehadiran atom Co pada kristal  $\text{TiO}_2$  mengarah ke energi yang lebih kecil dari celah pita optiknya. Kondisi ini terjadi pada film tipis  $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  pada berbagai nilai konsentrasi Co.



**Gambar 6** Spektrum photoluminescence film tipis  $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2/\text{Si}$  dengan berbagai persen kandungan Co.

Untuk mengetahui secara kualitatif cacat kristal yang terjadi akibat kehadiran atom Co dan ataupun terjadinya kekosongan atom O pada film tipis  $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  yang ditumbuhkan, dicari perbedaan nilai *full width of half maximum* (FWHM) puncak emisi PL yang dihasilkan, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 6, untuk setiap film yang memiliki konsentrasi Co yang berbeda. Gambar 7 menunjukkan grafik ketergantungan intensitas maksimum dan nilai FWHM puncak PL terhadap konsentrasi atom Co di dalam kisi kristal  $\text{TiO}_2$ . Sebagaimana ditunjukkan, bahwa nilai FWHM spektrum puncak emisi PL pada semua film adalah hampir sama yaitu sekitar 0,0783 eV. Nilai FWHM yang berbeda tajam dihasilkan hanya oleh film yang memiliki konsentrasi Co=1,83%, yaitu suatu pelebaran kurva yang berlebihan, terjadi. Pelebaran kurva yang

berlebihan ini menunjukkan bahwa suatu perbedaan kuantitas cacat telah terjadi pada kisi kristal [13]. Pelebaran kurva PL pada film dengan konsentrasi Co 1,83% ini diperkirakan bukan suatu ketentuan. Bisa saja pada proses penumbuhan terjadi suatu fluktuasi aliran prekursor Co(TMHD) yang luput dari pemantauan sehingga terjadi pula fluktuasi tekanan uap bahan prekursor pada saat penumbuhan yang akhirnya menghasilkan cacat kristal yang lebih banyak. Dibutuhkan suatu pengujian lebih lanjut terhadap penumbuhan film dengan konsentrasi Co = 1,83%.



**Gambar 7** Kebergantungan intensitas maksimum dan nilai FWHM puncak PL terhadap konsentrasi atom Co di dalam kisi kristal TiO<sub>2</sub>.

Mengacu pada kurva intensitas PL sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 6, kurva emisi memiliki pola ketidaksimetrisan yang berbeda. Puncak-puncak emisi tambahan teramati terjadi di antara energi 2,75 eV sampai 2,79 eV (lihat Gambar 6 yang dilingkupi oleh kotak bergaris putus-putus). Perbedaan energi antara puncak utama emisi (2,8 eV) dengan puncak-puncak tambahan ini berada pada kisaran <0,05 eV. Terbangun suatu perbedaan tingkat-tingkat keadaan rekombinasi pada konsentrasi Co yang berbeda yang tersebar maksimum pada beda energi sekitar 0,05 eV. Puncak-puncak emisi tambahan ini merupakan hasil rekombinasi radiatif elektron-hole yang bertransisi di dalam daerah celah pita energi.

Kehadiran atom Co di dalam matrik kisi TiO<sub>2</sub> akan membangun tingkat keadaan donor pada orbital  $d_{z^2}$  dan  $d_{x^2-y^2}$  dari atom Ti [13]. Sementara kekosongan atom O juga akan membangun tingkat keadaan donor akibat adanya konversi

ion  $Ti^{4+}$  ke  $Ti^{3+}$  untuk tujuan netralitas listrik [14]. Kedua jenis pembangkitan tingkat keadaan donor ini menghasilkan puncak-puncak emisi di bawah 2,8 eV. Nilai energi puncak-puncak emisi setiap film tersebut, berbeda. Ini menunjukkan bahwa terjadi perbedaan tingkat keadaan yang terbangun pada daerah tingkat donor pada film dengan konsentrasi Co yang berbeda. Konsentrasi Co = 0,41% dan 1,83% menghasilkan keadaan tingkat donor yang lebih banyak, hal ini ditunjukkan oleh banyaknya puncak-puncak emisi tambahan di bawah energi 2,8 eV yang dihasilkan. Penambahan konsentrasi Co mengurangi jumlah puncak emisi tambahan. Film tipis  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  yang mengandung Co 5,77% menghasilkan 2 puncak emisi tambahan di bawah energi 2,8 eV. Pengurangan jumlah puncak emisi tambahan di bawah 2,8 eV ini menunjukkan suatu kondisi dimana suatu bentuk cacat pada film tipis dapat direduksi. Cacat-cacat kristal yang terbangun akibat kehadiran atom Co ataupun kekosongan atom O yang terjadi akibat proses penumbuhan film yang kurang sempurna dapat saja tidak teramati dengan mengacu hanya pada pola XRD yang dihasilkan. Hal ini bisa saja terjadi karena ukuran cacat yang relatif kecil atau karena bidang kristal yang diganggu oleh kehadiran cacat tidak memiliki probabilitas difraksi yang besar sehingga tidak menghasilkan puncak difraksi sinar-X.

#### 4 Kesimpulan

Film tipis  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  telah berhasil ditumbuhkan dengan teknik MOCVD. Parameter optimum penumbuhan ditemukan sebagai berikut: temperatur *bubler*  $T_{b(Ti)}=50^\circ C$ , temperatur substrat  $T_s=450^\circ C$ , tekanan *bubler*  $P_{b(Ti)}=260$  Torr, laju aliran gas  $Ar_{(Ti)}=100$  sccm, laju aliran gas  $O_2=60$  sccm, tekanan *bubler*  $P_{b(Co)}=260$  Torr, temperatur *bubler*  $T_{b(Co)}=100^\circ C$  dan tekanan total penumbuhan  $P_{Tot}=2$  Torr. Film tipis tumbuh dengan butiran yang memiliki bidang kristal anatase-213 dan tunggal. Kehadiran dan penambahan atom Co sampai pada konsentrasi 5,77% tidak mengubah struktur kristal butiran. Respon emisi PL film tipis teramati memiliki puncak maksimum pada energi 2,8 eV. Terjadi suatu pelebaran pola emisi yang mengarah ke energi yang lebih kecil dari 2,8 eV yang terjadi karena munculnya puncak-puncak emisi tambahan yang energinya lebih rendah dari 2,8 eV. Kehadiran puncak-puncak emisi tambahan ini merupakan suatu bentuk respon yang menunjukkan bahwa terjadi suatu proses rekombinasi radiatif pada celah pita energi material  $Ti_{1-x}Co_xO_2$ . Pusat-pusat rekombinasi radiatif muncul akibat hadirnya atom-atom Co yang berperan sebagai donor dan ditambah oleh kemungkinan adanya kekosongan atom O pada kisi kristal film. Penambahan persentasi atom Co yang tersubstitusi dapat mengurangi jumlah puncak-puncak emisi tambahan. Dari hasil karakteristik film tipis yang ditumbuhkan, telah didapatkan suatu film  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  dengan kualitas yang sangat baik. Permukaan film tipis telah relatif rata. Ukuran butiran penyusun film telah memiliki orde nanometer. Film tipis  $Ti_{1-x}Co_xO_2$  yang

ditumbuhkan memiliki homogenitas yang tinggi dan penumbuhan fase-fase kristal tambahan dengan baik dapat dihindari.

### Daftar Pustaka

1. Chambers, S. A., *A Potential Role in Spintronics*, Materials Today, April 2002, **34** (2002).
2. Ohno, H., Shen, A., Matsukura, F., Oiwa, A., Endo, A., Katsumoto, S. & Iye, Y., *(Ga,Mn)As: A New Diluted Magnetic Semiconductor Based on GaAs*, Appl. Phys. Lett. **69**, 363 (1996).
3. Matsumoto, Y., Murakami, M., Shono, T., Hasegawa, T., Fukumura, T., Kawasaki, M., Ahmet, P., Chikyow, T., Koshihara, S. & Koinuma, H., *Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal-Doped Titanium Dioxide*, Science **291**, 854 (2001).
4. Chambers, S. A., Thevuthasan, S., Farrow, R. F. C., Marks, R. F., Thiele, J. U., Folks, L., Samant, M. G., Kellock, A. J., Ruzycki, N., Ederer, D. L. & Diebold, U., *Epitaxial Growth and Properties of Ferromagnetic Co-doped TiO<sub>2</sub> Anatase*, Appl. Phys. Lett. **79**, 3467 (2001).
5. Punnoose, A., Seehra, M. S., Park, W. K. & Moodera, J. S., *On The Room Temperature Ferromagnetism in Co-doped TiO<sub>2</sub> Films*, J. Appl. Phys. **93**, 7867 (2003).
6. Shim, I. B., An, S. Y., Kim, C. S., Choi, S. Y. & Park, Y. W., *Growth of Ferromagnetic Semiconducting Cobalt-doped Anatase Titanium Thin Films*, J. Appl. Phys. **91**, 7914 (2002).
7. Jones, A. C. & O'Brien, P., *CVD of Compound Semiconductors: Precursors Synthesis, Development and Applications*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Germany, 1997.
8. Lu, Z., Truman, J. K., Johansson, M. E., Zhang, D., Shih, C. F. & Liang, G. C., *Large Area Double-sided YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  Films Grown by Single-source Metal-organic Chemical Vapor Deposition*, Appl. Phys. Lett. **67**, 712 (1995).
9. Saragih, H., Kurniati, M., Maddu, A., Arifin, P. & Barmawi, M., *Penumbuhan Film Tipis Ti<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Dengan Metode MOCVD*, Jurnal Matematika & Sains **9**, 263 (2004).
10. Saragih, H., Arifin, P., Barmawi, M. & Kurniati, M., *Pengaruh Temperatur Penumbuhan Terhadap Karakteristik Magnetik Film Tipis TiO<sub>2</sub>:Co Yang Ditumbuhkan Dengan Metode MOCVD*, Jurnal Matematika & Sains **9**, 301 (2004).
11. Saragih, H., Arifin, P. & Barmawi, M., *Efek Magnetisasi Spontan dan Karakteristik Transpot Listrik Film Tipis TiO<sub>2</sub>:Co Yang Ditumbuhkan Dengan Metode MOCVD*, Jurnal Matematika & Sains **10**, 21 (2005).

12. Hong, N. H., Sakai, J., Prellier, W. & Hassini, A., *Co Distribution in Ferromagnetic Rutile Co-doped TiO<sub>2</sub> Thin Films Grown by Laser Ablation on Silicon Substrate*, Appl. Phys. Lett. **83**, 3129 (2003).
13. Umebayashi, T., Yamaki, T., Itoh, H. & Asai, K., *Analysis of Electronic of 3d Transition Metal-doped TiO<sub>2</sub> based on Band Calculations*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **63**, 1909 (2002).
14. Grant, F. A., *Properties of Rutile (Titanium Dioxide)*, Rev. Mod. Phys. **31**, 646 (1959).