

Pengaruh Temperatur Penumbuhan Terhadap Karakteristik Magnetik Film Tipis $\text{TiO}_2:\text{Co}$ yang ditumbuhkan dengan Metode *Metalorganic Chemical Vapor Deposition* (MOCVD)

Horasdia Saragih^{1,2)}, Pepen Arifin¹⁾, Moehamad Barmawi¹⁾ dan Mersi Kurniati³⁾

¹⁾Laboratorium Fisika Material Elektronik, Institut Teknologi Bandung, Bandung, Indonesia

²⁾Jurusan Fisika, Universitas Pattimura, Ambon, Indonesia

³⁾Jurusan Fisika, Institut Pertanian Bogor, Bogor, Indonesia

e-mail : horas@dosen.fisika.net

Diterima Oktober 2004, disetujui untuk dipublikasikan Desember 2004

Abstrak

Film tipis $\text{TiO}_2:\text{Co}$ telah ditumbuhkan di atas substrat Si (100) tipe-p dengan menggunakan metode MOCVD. Film tipis ditumbuhkan dengan menggunakan parameter sebagai berikut: temperatur substrat (T_s) = 450 °C-550 °C, temperature bubbler (T_b) = 50 °C, tekanan uap bahan campuran (P_b) = 260 Torr, laju aliran gas O_2 = 60 sccm, laju aliran gas Ar = 100 sccm, tekanan total penumbuhan (P_T) = 2 Torr dan waktu penumbuhan 2 jam. Temperatur penumbuhan sangat mempengaruhi struktur kristal dan bentuk butiran yang selanjutnya mempengaruhi sifat magnetik film. Penumbuhan pada temperatur 400 °C dan 450 °C menghasilkan film yang memiliki bidang kristal tunggal anatase-(213) dengan bentuk butiran kolomnar. Terjadi suatu perbaikan susunan atom di batas butir pada temperatur penumbuhan 450 °C. Penambahan temperatur penumbuhan ke 500 °C menghasilkan bidang kristal tambahan anatase-(301) dengan bentuk butiran kerucut dengan batas butir yang jelas. Fase pengotor TiCoO_3 dengan bidang kristal (310) hadir pada temperatur penumbuhan 550 °C dan menghasilkan bentuk butiran kolomnar yang membentuk sudut sekitar -45° terhadap normal bidang permukaan substrat. Film tipis yang ditumbuhkan pada temperatur 450 °C dan 500 °C menghasilkan sifat magnetik lembut (soft magnetic) dengan nilai H_c masing-masing 100 Oe dan 80 Oe dan M_r masing-masing 250 emu/cm^3 dan 220 emu/cm^3 . Penumbuhan pada temperatur 550 °C, dengan menghasilkan fase TiCoO_3 yang berperan sebagai pengotor magnetik, menghasilkan respon magnetik yang lebih bersifat anisotropik sehingga meningkatkan nilai H_c yang akhirnya menghasilkan karakteristik magnetik yang mengarah ke magnetik keras (hard magnetic). Ketebalan film yang tumbuh berada pada kisaran 0,7 μm sampai 0,9 μm .

Kata kunci: MOCVD; semikonduktor magnetik; $\text{TiO}_2:\text{Co}$.

Abstract

$\text{TiO}_2:\text{Co}$ thin films have been grown on p-type Si(100) substrates by MOCVD method. The films were grown at substrate temperature of 450 °C to 500 °C, and the temperature of precursor bubbler was kept constant at 50 °C with vapor pressure of 260 Torr. Flow rate of O_2 and Ar are 60 sccm and 100 sccm, respectively. The crystal structure, grain shape and magnetic properties of the films depend significantly on the substrate temperature. The anatase-213 structure with columnar grain was formed for the films grown at temperatures of 400 °C and 450 °C. The arrangement of atoms at grain boundary is improved at growth temperature of 450 °C. Anatase-301 structure with cone grain shape as additional component appears at growth temperature of 500 °C. The TiCoO_3 phase with 310 plane was found at growth temperature of 550 °C. The grains grow at direction of -45° from normal substrate. Films that grown at 450 °C and 500 °C exhibit soft magnetic properties with H_c of 100 Oe and 80 Oe; and M_r of 250 emu/cm^3 and 220 emu/cm^3 , respectively. The hard magnetic properties of the films are shown for the films grown at 550 °C. The films were grown for 2 hours producing the films with thickness of about 0.7 to 0.9 μm .

Keywords: MOCVD; magnetic semiconductor; $\text{TiO}_2:\text{Co}$.

1. Pendahuluan

Kebutuhan yang terus meningkat terhadap divais pemroses yang lebih cepat dan divais penyimpanan data dengan kapasitas yang lebih besar pada bidang teknologi informasi, membuat perkembangan teknologi spin-elektronik (spintronik) meningkat dengan pesat¹⁾. Untuk memenuhi kebutuhan tersebut, divais struktur hetero yang berbasis pada logam feromagnetik-semikonduktor, dipelajari secara intensif. Namun, ditemukan suatu kendala yang berkaitan dengan ketidakefisienan

dalam mentransfer spin elektron melintasi batas antar-muka logam feromagnetik-semikonduktor. Hal ini disebabkan oleh besarnya perbedaan konduktivitas listrik antara kedua bahan²⁻⁴⁾. Untuk mengatasi permasalahan tersebut, digunakanlah bahan semikonduktor feromagnetik sebagai pengganti logam feromagnetik. Film tipis semikonduktor GaAs yang didadah dengan atom Mn (GaAs:Mn) dikembangkan pertama kali⁵⁾. Temperatur Currie (T_c) tertinggi dari GaAs:Mn adalah 110 K, masih sangat jauh di bawah temperatur

ruang, sehingga belum memenuhi kebutuhan aplikasi praktis. Oleh karenanya, pencarian terhadap material baru terus dilakukan⁶⁾.

Dilaporkan bahwa film tipis semikonduktor TiO₂:Co yang ditumbuhkan dengan metode *pulsed laser deposition* menunjukkan sifat feromagnetik di atas temperatur ruang⁷⁾. Berawal dari hasil tersebut, material TiO₂:Co mendapat banyak perhatian. Film tipis TiO₂:Co telah ditumbuhkan dengan metode *plasma-assisted molecular beam epitaxy*⁸⁾, *reactive cosputtering*⁹⁾, dan *sol-gel*¹⁰⁾. Respon magnetik setiap film tipis yang dihasilkan untuk setiap metode penumbuhan sangatlah berbeda⁷⁻¹⁰⁾. Dengan kata lain kondisi penumbuhan memiliki peranan yang sangat penting¹¹⁾.

Di dalam makalah ini, dibicarakan pengaruh temperatur penumbuhan terhadap karakteristik magnetik film tipis TiO₂:Co yang ditumbuhkan dengan menggunakan metode *metalorganic chemical vapor deposition* (MOCVD).

2. Eksperimen

Film tipis TiO₂:Co ditumbuhkan di atas substrat Si(100) tipe-p dengan menggunakan suatu sistem reaktor MOCVD. Sebelum digunakan, substrat Si(100) tipe-p 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. Selanjutnya substrat disemprot dengan gas N₂ dengan tingkat kemurnian 99,999%. Substrat kemudian ditempelkan pada suatu pasta perak yang konduktif terhadap panas di permukaan plat pemanas di dalam ruang penumbuhan.

Prekursor metalorganik yang digunakan adalah *titanium (IV) isopropoxide* [Ti{OCH(CH₃)₂}₄] 99,99% yang berbentuk cair pada temperatur ruang dengan titik leleh 20°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 berbentuk serbuk. Bahan ini dilarutkan ke dalam pelarut *tetrahydrofuran* (THF, C₄H₈O) dengan konsentrasi 0,2 mol per liter. Hasil larutan, dan juga bahan cair Ti{OCH(CH₃)₂}₄, kemudian dicampur dengan perbandingan 1:5 dan dimasukkan ke dalam suatu *bubbler* yang telah terhubung dengan suatu sistem perpipaan ke ruang penumbuhan. Untuk menguapkan bahan campuran, *bubbler* kemudian dipanaskan dengan suatu plat pemanas pada temperatur 50°C. Uap dialirkan ke ruang penumbuhan dengan menggunakan gas argon (Ar) sebagai gas pembawa. Tekanan uap di dalam *bubbler* dikendalikan melalui suatu katub pengendali. Bersamaan dengan proses pemanasan bubbler, ruang penumbuhan divakumkan sampai ke tekanan 1x10⁻² Torr dan substrat yang terletak di dalamnya dipanaskan. Pada saat penumbuhan dilakukan, gas O₂ dialirkan ke dalam ruang penumbuhan. Parameter penumbuhan selengkapnya didaftarkan pada Tabel 1.

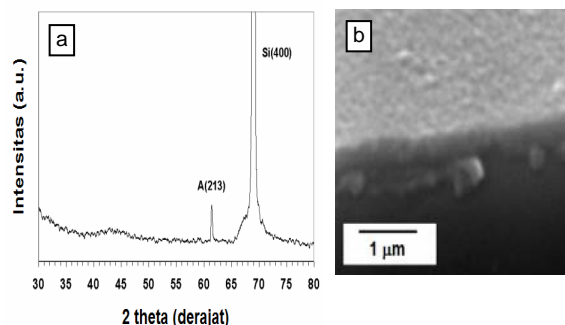
Tabel 1. Parameter penumbuhan film tipis TiO₂:Co.

No.	Parameter Penumbuhan	
1.	Temperatur substrat (T _s)	400°C-550°C
2.	Temperature <i>bubbler</i> (T _b)	50°C
3.	Tekanan uap bahan campuran (P _b)	260 Torr
4.	Laju aliran gas O ₂	60 sccm
5.	Laju aliran gas Ar	100 sccm
6.	Tekanan total penumbuhan (P _r)	2 Torr
7.	Lama penumbuhan	2 jam

Film tipis TiO₂:Co yang tumbuh selanjutnya dikarakterisasi. Ketebalan dan modulus penumbuhan film tipis ditentukan 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_α (λ=1,54056Å) (Philips PW3710). Sedangkan sifat magnetik film diukur dengan menggunakan suatu sistem *vibrating sample magnetometer* (VSM) (Oxford). Bentuk sampel yang diukur adalah persegi dengan panjang sisi 0,156 cm. Sisi-sisi sampel masing-masing paralel dengan sumbu kristal substrat Si masing-masing pada arah <010> dan <001>. Respon magnetik diukur pada temperatur ruang dalam arah sumbu mudah (*easy-axis*) yang sejajar bidang film.

3. Hasil dan Diskusi

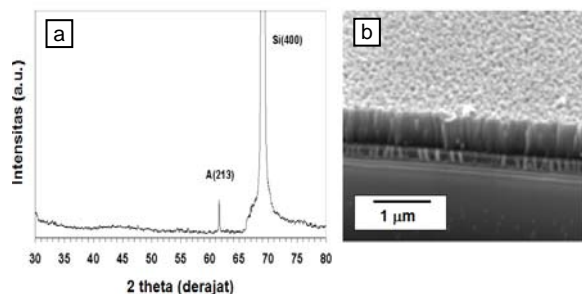
Gambar 1 menunjukkan pola XRD dan potret SEM penampang lintang film tipis TiO₂:Co yang ditumbuhkan pada temperatur 400°C. Film tumbuh membentuk bidang tunggal anatase-(213) dan memiliki ketebalan sekitar 0,7 μm. Film tersusun dari butiran yang memiliki bentuk kolumnar, namun batas antar butir belum terlihat dengan jelas, yang secara tidak langsung menyatakan bahwa hubungan antar butir belum terbentuk dengan baik, atau atom-atom yang terdapat pada batas butir belum tersusun dengan baik. Hal ini dapat dikonfirmasi dari hasil intensitas latar belakang difraksi sinar-X (Gambar 1a) yang menunjukkan masih adanya fase amorf pada film. Fase amorf tersebut terbentuk pada batas antar butir.



Gambar 1. Pola XRD (a) dan potret SEM penampang lintang (b) film tipis TiO₂:Co yang ditumbuhkan pada temperatur 400°C.

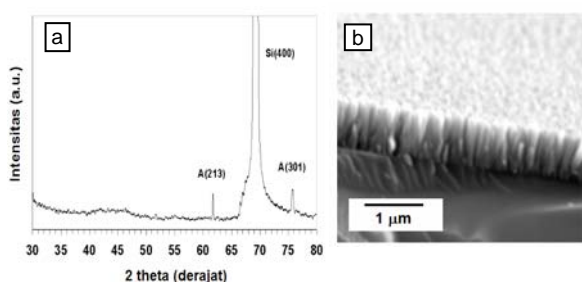
Gambar 2 menunjukkan pola XRD dan potret SEM penampang lintang film tipis TiO₂:Co yang ditumbuhkan pada temperatur 450°C. Film

tumbuh membentuk bidang tunggal anatase-(213) yang memiliki ketebalan sekitar 0,9 μm . Film yang terdiri dari butiran kolomnar memiliki batas antar butir yang sangat jelas dengan bentuk yang relatif seragam. Hal ini sesuai dengan hasil pola XRD-nya di mana butiran memiliki orientasi penumbuhan yang sama yaitu membentuk bidang anatase-(213) dengan intensitas latar belakang yang relatif lebih rendah, yang menyatakan bahwa atom-atom yang terdapat pada batas antar butir telah dengan baik memposisikan diri sesuai dengan susunan atom butiran induknya.



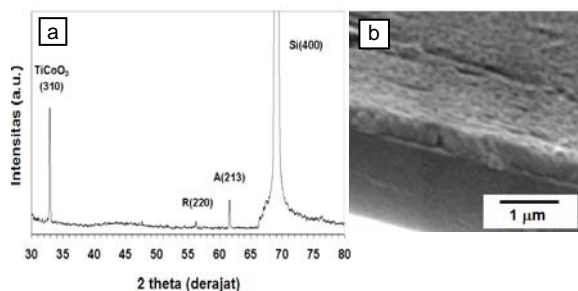
Gambar 2. Pola XRD (a) dan Potret SEM penampang lintang (b) film tipis $\text{TiO}_2\text{:Co}$ yang ditumbuhkan pada temperatur 450°C .

Penambahan temperatur penumbuhan ke 500°C menghasilkan bidang tambahan anatase-(301) sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 3. Penambahan energi dalam bentuk termal ini menyebabkan terjadinya keragaman proses nukleasi pada permukaan substrat. Nukleasi, untuk membentuk butiran yang memiliki domain anatase-(301) di samping butiran yang berdomain anatase-(213), terjadi. Sebagai akibatnya, bentuk butiran berubah dari kolomnar menjadi berbentuk kerucut (Gambar 3b).



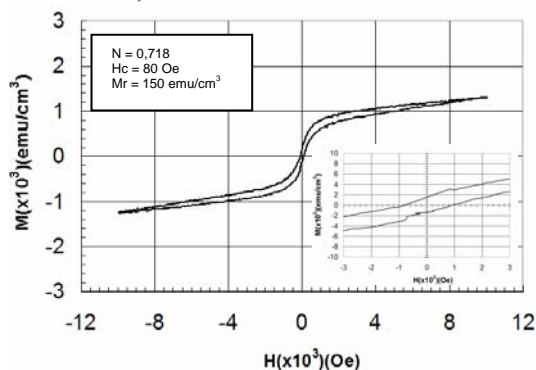
Gambar 3. Pola XRD (a) dan Potret SEM penampang lintang (b) film tipis $\text{TiO}_2\text{:Co}$ yang ditumbuhkan pada temperatur 500°C .

Penumbuhan film pada temperatur 550°C (Gambar 4) menghasilkan fase tambahan TiCoO_3 yang membentuk bidang (310). Sementara $\text{TiO}_2\text{:Co}$ tumbuh membentuk bidang anatase-(213) disertai bidang rutile-(220). Butiran penyusun film memiliki bentuk kolomnar yang membentuk sudut sekitar -45° terhadap arah normal permukaan substrat. Hal ini terjadi karena adanya dominasi fase TiCoO_3 pada saat proses penumbuhan butiran berlangsung.



Gambar 4. Pola XRD (a) dan Potret SEM penampang lintang (b) film tipis $\text{TiO}_2\text{:Co}$ yang ditumbuhkan pada temperatur 550°C .

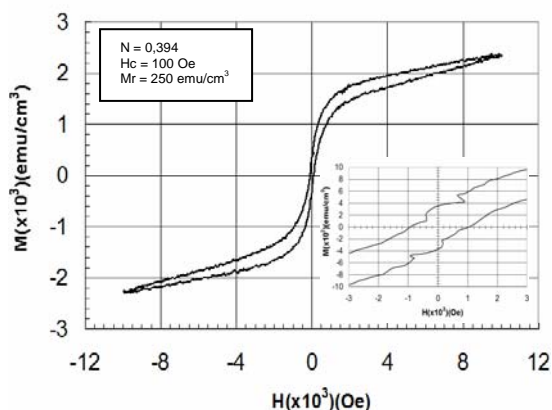
Gambar 5 menunjukkan kurva histeresis magnetisasi film tipis $\text{TiO}_2\text{:Co}$ yang tumbuh pada temperatur 400°C . Besar medan magnet koersifnya, $H_c = 80 \text{ Oe}$ dan besar magnetisasi remanennya, $M_r = 150 \text{ emu/cm}^3$. Gradien kemiringan kurva linier magnetisasinya ($1/N$) (sisipan pada Gambar 5) adalah 1,3915. Ketiga parameter magnetik ini merupakan karakteristik respon magnetik material yang unik. Besaran H_c menunjukkan tingkat kesulitan suatu material dimagnetisasi. Besaran M_r dan gradien kemiringan kurva linier ditentukan oleh faktor demagnetisasi (N) yang besarnya dipengaruhi oleh bentuk sampel dan ukurannya. Pada sample film tipis, bentuk dan ukuran tersebut erat kaitannya dengan bentuk dan ukuran butiran penyusun film¹²⁾. Faktor demagnetisasi yang terjadi pada film tipis $\text{TiO}_2\text{:Co}$ yang ditumbuhkan pada temperatur 400°C adalah $N = 0,718$.



Gambar 5. Kurva histeresis magnetisasi film tipis $\text{TiO}_2\text{:Co}$ pada temperatur ruang (300K) yang ditumbuhkan pada temperatur 400°C .

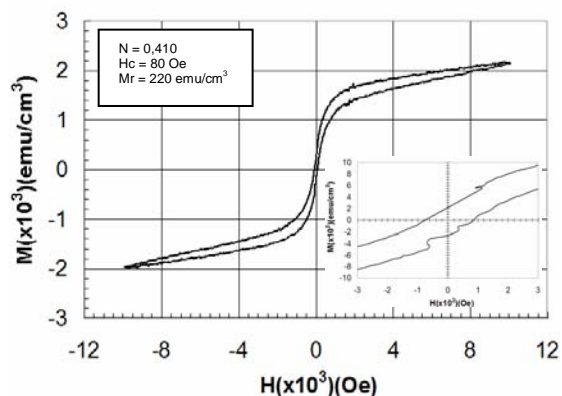
Gambar 6 menunjukkan kurva histeresis magnetisasi film tipis $\text{TiO}_2\text{:Co}$ yang ditumbuhkan pada temperatur 450°C . Terjadi suatu perubahan pada bentuk butiran (Gambar 2b). Faktor demagnetisasinya menurun menjadi, $N = 0,394$. Sementara medan koersif dan magnetisasi remanennya bertambah, masing-masing bernilai, $H_c = 100 \text{ Oe}$ dan $M_r = 250 \text{ emu/cm}^3$. Menurunnya nilai N adalah karena bentuk butiran menjadi relatif lebih seragam dan hubungan antar butir semakin kuat sehingga fluk magnetik yang keluar dari permukaan suatu butiran ditangkap secara sempurna oleh butiran tetangganya pada arah yang relatif sama sehingga kuat medan

demagnetisasi menjadi kecil. Bertambahnya nilai M_r adalah konsekuensi dari menurunnya nilai N (nilai N yang lebih kecil menunjukkan kurva magnetisasi lebih tegak) dan menunjukkan bahwa tingkat kelulusan (*permeability*) arah momen magnetik atom mengikuti arah medan luar (H) yang semakin tinggi. Bertambahnya nilai H_c disebabkan oleh bertambah besarnya ukuran butiran yang memungkinkan terbentuknya domain magnetik yang berukuran lebih besar sehingga lebih bersifat anisotropik.



Gambar 6. Kurva histeresis magnetisasi film tipis $\text{TiO}_2\text{:Co}$ pada temperatur ruang (300K) yang ditumbuhkan pada temperatur 450°C .

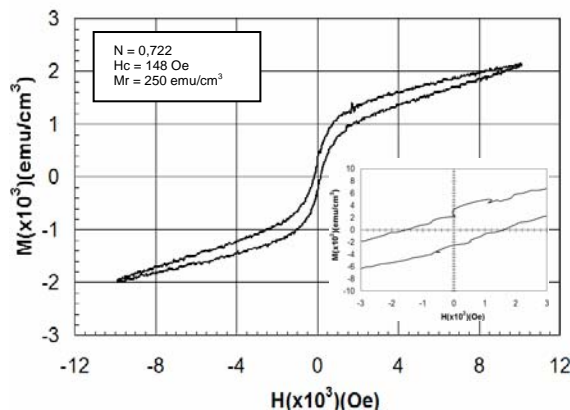
Penambahan bidang kristal yang terjadi pada film yang ditumbuhkan pada temperatur 500°C mengubah bentuk butiran menjadi kerucut yang selanjutnya mempengaruhi sifat magnetik film (Gambar 7). Faktor demagnetisasinya, $N = 0,410$. H_c dan M_r -nya masing-masing bernilai 80 Oe dan 220 emu/cm^3 . Terjadi suatu penurunan H_c dari 100 Oe (film yang tumbuh pada temperatur 450°C) ke 80 Oe (film yang tumbuh pada temperatur 500°C). Hal ini menunjukkan bahwa sifat magnetik film menjadi lebih lembut (*soft-magnetic*) sehingga kuat medan magnetik luar yang dibutuhkan semakin kecil untuk mengubah polarisasi magnetik film.



Gambar 7. Kurva histeresis magnetisasi film tipis $\text{TiO}_2\text{:Co}$ pada temperatur ruang (300K) yang ditumbuhkan pada temperatur 500°C .

Penumbuhan pada temperatur yang lebih tinggi, yaitu: 550°C menghasilkan pembesaran pada nilai N , H_c dan M_r (Gambar 8). Kurva histeresis

menjadi lebih miring ($N = 0,722$) dengan medan H_c dan M_r masing-masing bernilai 148 Oe dan 250 emu/cm^3 . Kehadiran fase TiCoO_3 memiliki kontribusi yang besar terhadap perubahan ini. Peranan fase TiCoO_3 adalah sebagai pengotor magnetik yang dapat menjepit momen magnetik atom sehingga menghambat laju pergerakan perubahan polarisasi (*domain wall*) sehingga memperbesar sifat keanisotropian film yang selanjutnya mempertinggi nilai H_c . Terjadinya peningkatan nilai N disebabkan oleh adanya perubahan bentuk butiran penyusun film yang memungkinkan mempertinggi rapat fluks magnetik yang meninggalkan permukaan butiran yang tidak tertangkap oleh permukaan butiran tetangga terdekatnya pada arah yang sama sehingga medan demagnetisasi semakin besar. Akibatnya dibutuhkan medan luar (H) yang lebih besar untuk mencapai magnetisasi ke tingkat saturasi. Sifat magnetik film menuju ke arah magnetik keras (*hard-magnetic*) dan *permeability*-nya menurun.



Gambar 8. Kurva histeresis magnetisasi film tipis $\text{TiO}_2\text{:Co}$ pada temperatur ruang (300K) yang ditumbuhkan pada temperatur 550°C .

4. Kesimpulan

Telah berhasil ditumbuhkan film tipis $\text{TiO}_2\text{:Co}$ di atas substrat Si (100) tipe-p dengan menggunakan metode MOCVD. Prekursor yang digunakan adalah *titanium (IV) isopropoxide* $[\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4]$ 99,99% dan *tris (2,2,6,6-tetramethyl-3, 5-heptanedionato) cobalt (III)*, 99%, $\text{Co}(\text{TMHD})_3$. Temperatur penumbuhan sangat mempengaruhi struktur kristal, bentuk butiran dan sifat magnetik film. Penumbuhan pada temperatur 400°C dan 450°C menghasilkan film dengan bidang kristal tunggal anatase-(213) dengan bentuk butiran kolumnar, sementara susunan atom pada batas butir lebih baik pada temperatur penumbuhan 450°C . Penambahan temperatur penumbuhan ke 500°C menghasilkan bidang kristal tambahan anatase-(301) dengan bentuk butiran kerucut dengan batas butir yang jelas. Fase pengotor TiCoO_3 dengan bidang kristal (310) hadir pada penumbuhan 550°C dan menghasilkan bentuk butiran kolumnar yang membentuk sudut sekitar -45° terhadap normal bidang permukaan substrat. Film tipis yang tumbuh

pada temperatur 450°C dan 500°C menghasilkan sifat magnetik lembut (*soft magnetic*) dengan nilai H_c masing-masing 100 Oe dan 80 Oe dan M_r masing-masing 250 emu/cm³ dan 220 emu/cm³. Penumbuhan pada temperatur 550°C dengan menghasilkan fase TiCoO₃ yang berperan sebagai pengotor magnetik menjadikan respon magnetik film lebih bersifat anisotropik sehingga meningkatkan nilai H_c yang akhirnya menghasilkan karakteristik magnetik yang mengarah ke magnetik keras (*hard magnetic*). Dari data tersebut di atas menunjukkan bahwa temperatur penumbuhan 450°C merupakan temperatur penumbuhan yang terbaik karena menghasilkan film yang memiliki bidang kristal tunggal dan sifat magnetik lembut, sebagaimana dibutuhkan dalam aplikasi spintronik.

Daftar Pustaka

1. Salis, G., Kato, Y., Ensslin, K., Driscoll, D.C., Gossard, A.C., & Awschalom, D.D., "Electrical control of spin coherence in semiconductor nanostructures", *Nature (London)* **414**, 619 (2001).
2. Young, D.K., Johnston-Halperin, E., Awschalom, D.D., Ohno, Y. & Ohno, H., "Anisotropic electrical spin injection in ferromagnetic semiconductor heterostructures", *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1598 (2002).
3. Bland, J.A.C., Hirohata, A., Guertler, C.M., Xu, Y.B., & Tselepi, M., "Spin-polarized electron transport in ferromagnet/semiconductor hybrid structures", *J. Appl. Phys.* **89**, 6740 (2001).
4. Schmidt, G., & Molenkamp, L.W., "Dilute magnetic semiconductors in spin-polarized electronics", *J. Appl. Phys.* **89**, 7443 (2001).
5. Onno, 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).
6. Manivannan, A., Seehra, M.S., Majumder, S.B., & Katiyar, R.S., "Magnetism of Co-doped titania thin films prepared by spray pyrolysis", *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 111 (2003).
7. 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).
8. Chambers, S.A., Thevuthasan, S., Farrow, R.F.C., Marks, R.F., Thiele, J.U., Folks, L., Samant, M.G., Kellock, A.J., Ruzycski, N., Ederer, D.L., & Diebold, U., "Epitaxial growth and properties of ferromagnetic Co-doped TiO₂ anatase", *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3467 (2001).
9. Punnoose, A., Seehra, M.S., Park, W.K., & Moodera, J.S., "On the room temperature ferromagnetism in Co-doped TiO₂ films", *J. Appl. Phys.* **93**, 7867 (2003).
10. 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).
11. Han, G.C., Wu, Y.H., Tay, M., Guo, Z.B., Li, K.B. & Chong, C.T., "Growth and magnetic properties of TiO₂:Co anatase thin films by sputtering technique", *J. Magnetism & Magnetic Mat.* **272-276**, e1537 (2004).
12. O'Handley, R.C., "Modern Magnetic Materials: Principles and Applications", John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 2000.