

# Efek Doping Co Pada Konstanta Kisi Film Tipis polikristal TiO<sub>2</sub> yang Dideposisikan dengan Teknik MOCVD

Aip Saripudin\*

Program Studi Teknik Elektro FPTK, Universitas Pendidikan Indonesia

Email: asaripudin1604@gmail.com

## Abstrak

Pendeposisian sejumlah film tipis Co:TiO<sub>2</sub> telah selesai dilakukan. Film dideposisikan pada substrat Si(100) tipe-n menggunakan teknik MOCVD. Konsentrasi doping Co bervariasi dari 0,1 % sampai dengan 1,1 %. Penelitian ini difokuskan pada efek doping Co pada konstanta kisi film tipis polikristal TiO<sub>2</sub>. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pemberian doping Co pada film TiO<sub>2</sub> menyebabkan penyusutan konstanta kisi film tersebut.

**Kata kunci:** Thin Film, Co:TiO<sub>2</sub>, Lattice's constant, MOCVD.

## PENDAHULUAN

Titanium dioksida (TiO<sub>2</sub>) merupakan bahan semikonduktor yang banyak memiliki sifat-sifat menarik. TiO<sub>2</sub> memiliki indeks bias dan konstanta dielektrik yang tinggi (Bernardi et al, 2001). Secara kimia, TiO<sub>2</sub> juga stabil. TiO<sub>2</sub> banyak dimanfaatkan pada berbagai bidang, di antaranya untuk pigmen, katalis, penyaring, dan pelapis (Thamapat et al, 2008). Dewasa ini TiO<sub>2</sub> juga banyak digunakan pada pemurnian lingkungan, dekomposisi gas asam karbon, dan pembuatan gas hidrogen (Thamapat et al, 2008). Selain sebagai semikonduktor, TiO<sub>2</sub> yang didoping oleh atom Co (Co:TiO<sub>2</sub>) menunjukkan sifat feromagnetik pada suhu kamar (Matsumoto et al, 2001; Chambers et al, 2001; Seong et al, 2002). Sifat feromagnetik ini memungkinkan penggunaan Co:TiO<sub>2</sub> sebagai devais spintronik (Seong et al, 2002).

TiO<sub>2</sub> dapat ditemukan dalam tiga jenis fase kristal, yaitu rutil, anatase, dan *brookite*. Fase rutil memiliki struktur tetragonal ( $a = 4,584 \text{ \AA}$  dan  $c = 2,953 \text{ \AA}$ ) dengan celah pita 3,0 eV. Fase anatase juga memiliki struktur tetragonal ( $a = 3,784 \text{ \AA}$  dan  $c = 9,9515 \text{ \AA}$ ) dengan celah pita 3,2 eV. Sementara itu, fase *brookite* memiliki struktur orthorhombic dengan  $a = 9,184 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,447 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,145 \text{ \AA}$ . (Jeong et al, 2003; Nam et al, 2012).

Beberapa teknik telah dilakukan untuk menumbuhkan film tipis TiO<sub>2</sub> dengan doping

Co. Teknik-teknik tersebut di antaranya adalah molecular beam epitaxy – MBE (Matsumoto et al, 2001; Chambers et al, 2001; Li et al, 2003), pulsed layer deposition – PLD (Shinde et al, 2003; Stampe et al, 2002), RF-Sputtering (Heo et al, 2005; Jeong et al, 2005; Roberts et al, 2008), dan metal organik chemical vapor deposition – MOCVD (Jung et al, 2002; Seong et al, 2002; Nam et al, 2012). Setiap teknik penumbuhan film tipis memiliki keunggulan tersendiri. Akan tetapi, dibandingkan teknik lainnya, MOCVD merupakan teknik yang mumpuni, yakni memungkinkan penumbuhan film secara epitaksi, pendeposisian film secara selektif, dan pengendalian parameter penumbuhan yang mudah (Nam et al, 2012).

Baik TiO<sub>2</sub> maupun Co:TiO<sub>2</sub> dapat dideposisikan pada substrat LaAlO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>2</sub>, atau Si. Co:TiO<sub>2</sub> yang dideposisikan pada LaAlO<sub>3</sub> dan SrTiO<sub>2</sub> banyak dikaji secara intensif karena ketaksesuaian kisinya yang kecil. Akan tetapi, meskipun ketaksesuaian kisinya relatif lebih besar, substrat Si memiliki keunggulan dalam hal harga yang lebih murah, ukuran diameternya yang lebih besar, dan kemudahannya dalam pengkarakterisasian sifat termal maupun sifat listriknya. Oleh karena itu, banyak peneliti yang mendeposisikan TiO<sub>2</sub> atau Co:TiO<sub>2</sub> di atas substrat Si (Bernardi et al, 2001; Thamapat et al, 2008; Jeong et al, 2003; Lee et al, 2006).

Penelitian tentang sifat-sifat struktur Co:TiO<sub>2</sub> telah banyak dilakukan (Seong et al,

2002; Jeong et al, 2005; Nam et al, 2012). Akan tetapi, bagaimana efek doping Co pada konstanta kisi film tipis TiO<sub>2</sub> belum dilakukan, terutama untuk TiO<sub>2</sub> yang dideposisikan di atas substrat Si(100) tipe-n dengan teknik MOCVD. Oleh karena itu, penelitian ini difokuskan pada ada tidaknya pengaruh doping Co pada konstanta kisi film tipis TiO<sub>2</sub> yang dideposisikan di atas substrat Si(100) tipe-n dengan teknik MOCVD.

## METODE

Pada penelitian ini digunakan metode eksperimen. Film tipis Co:TiO<sub>2</sub> ditumbuhkan di atas substrat Si(100) tipe-n dengan teknik MOCVD (Lab MOCVD, Fisika Material Elektronik, Fisika ITB). Prekursor logam organik *titanium tetraisopropoxide* (TTIP, Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> 99,99%, produksi Sigma Aldrich Chemical Co., Incorporation digunakan sebagai sumber TiO<sub>2</sub>. Sementara itu, Co(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub> atau tris 2,2,6,6-*tetramethyl-3,5-heptanedionato cobalt* (III) atau Co(TMHD)<sub>3</sub>, produksi Strem Chemical Incorporation digunakan sebagai sumber Co.

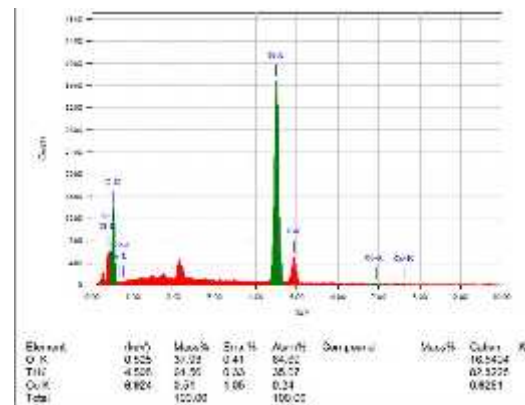
Pada eksperimen ini, TTIP sebanyak 20 mL TTIP dicampurkan dengan 900 mg Co(TMHD)<sub>3</sub> yang terlarut dalam 20 mL THF. Campuran ini kemudian dimasukkan ke dalam sebuah tabung penguap. Tabung penguap dipanaskan pada suhu konstan 100°C (suhu uap TTIP dan Co(TMHD)<sub>3</sub>). Uap TTIP dan Co(TMHD)<sub>3</sub> bertekanan 0,3 kg/cm<sup>2</sup> (tekanan parsial) kemudian didorong oleh gas argon dengan laju 70 sccm menuju reaktor. Di dalam reaktor, substrat silikon telah direkatkan pada cakram pemanas. Cakram pemanas ini dipanaskan sampai mencapai suhu konstan.

Struktur film tipis TiO<sub>2</sub> yang diperoleh dikarakterisasi menggunakan X-Ray Diffraction (XRD) dengan radiasi Cu Kα pada panjang gelombang 1,54060 angstrom (Philips PW3710). Komposisi atom-atom penyusun film dikarakterisasikan menggunakan Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) (JEOL tipe JSM-6510LA).

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil EDS salah satu sampel film tipis Co:TiO<sub>2</sub> diperlihatkan pada **Gambar**

1. Pada gambar terlihat bahwa perbandingan atom O, Ti, dan Co berturut-turut adalah 64.69 : 35.07 : 0.24. Ini menunjukkan bahwa konsentrasi atom Co di dalam TiO<sub>2</sub> adalah 0,7 %. Dari lima sampel yang diukur, diperoleh konsentrasi Co dalam TiO<sub>2</sub> masing-masing adalah 0,1 %, 0,2 %, 0,3 %, 0,7 %, dan 1,1 %.



**Gambar 1** Hasil EDS salah satu sampel film tipis Co:TiO<sub>2</sub>.

**Gambar 2** memperlihatkan hasil XRD film tipis Co:TiO<sub>2</sub> untuk setiap sampel. Film Co:TiO<sub>2</sub> yang terbentuk adalah polikristal anatase. Ini terlihat dari munculnya puncak-puncak difraksi pada beberapa sudut yang berbeda. Mengacu pada pola XRD standar untuk TiO<sub>2</sub>, puncak-puncak difraksi tersebut adalah A(101), A(112), A(200), dan A(211).

Jika dibandingkan dengan pola XRD standar untuk TiO<sub>2</sub>, hampir semua lokasi puncak difraksi film Co:TiO<sub>2</sub> mengalami pergeseran ke arah yang lebih besar. Pergeseran lokasi puncak tersebut bervariasi, berkisar dari 0,024° sampai dengan 0,121°. Pergeseran tersebut dapat terjadi karena doping Co pada film TiO<sub>2</sub> dapat mengubah konstanta kisi film.

Efek konsentrasi doping Co pada struktur film tipis Co:TiO<sub>2</sub> dapat dilihat dari konstanta kisinya.

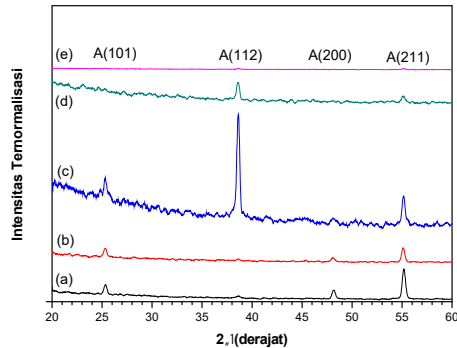
Konstanta kisi film dapat dihitung menggunakan persamaan (Suryanarayana, et al, 1998):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} \quad (1)$$

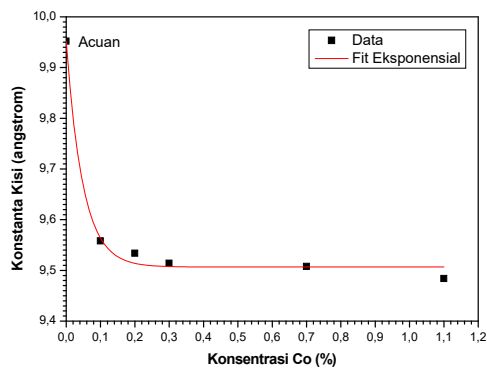
dengan  $d$  diperoleh dari hukum Bragg:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (2)$$

Dengan menggunakan Persamaan (1) dan (2) dan mengacu pada hasil XRD, diperoleh konstanta kisi film Co:TiO<sub>2</sub>.



Gambar 2 Pola XRD film tipis Co:TiO<sub>2</sub> untuk konsentrasi Co dalam TiO<sub>2</sub>: (a) 0,1 %, (b) 0,2 %, (c) 0,3 %, (d) 0,7 %, dan (e) 1,1 %.



Gambar 3 Konstanta kisi film tipis Co:TiO<sub>2</sub> sebagai fungsi konsentrasi Co. (Konstanta kisi TiO<sub>2</sub> acuan: Jeong et al, 2003)

Pada **Gambar 3** diperlihatkan grafik konstanta kisi film sebagai fungsi dari konsentrasi doping Co. Konstanta kisi TiO<sub>2</sub> anatase tanpa doping Co adalah  $c = 9,9515 \text{ \AA}$  (Jeong et al, 2003). Ketika doping Co diberikan pada film TiO<sub>2</sub>, terjadi perubahan konstanta kisi yang cukup signifikan. Dengan *fitting* eksponensial, tampak bahwa perubahan konstanta kisi cukup besar hingga konsentrasi Co sebesar 0,3%. Selanjutnya, konstanta kisi berubah sangat kecil, cenderung relatif konstan untuk konsentrasi Co lebih dari 0,3%. Secara umum dapat dikatakan bahwa pemberian doping Co pada TiO<sub>2</sub> telah menyebabkan penyusutan konstanta kisi TiO<sub>2</sub>.

Penyusutan konstanta kisi film TiO<sub>2</sub> ketika didoping oleh Co mengindikasikan bahwa film TiO<sub>2</sub> bersifat elastik. Penyusutan konstanta kisi tersebut juga mengindikasikan bahwa ion Co telah masuk menggantikan atom Ti secara acak dalam matriks kisi TiO<sub>2</sub>. Fenomena penggantian ion Ti oleh ion Co secara acak tersebut disebabkan oleh perbedaan jari-jari ionik antara ion Co, yaitu 0,75 Å, dan ion Ti, yaitu 0,81 Å (Geng et al, 2003).

## PENUTUP

Film-film tipis Co:TiO<sub>2</sub> telah berhasil dideposisikan di atas substrat silikon (100) tipe-n dengan menggunakan metode MOCVD. Semua film yang dihasilkan merupakan polikristal berfase anatase. Konsentrasi doping Co bervariasi dari 0,1 % sampai dengan 1,1%. Pemberian doping Co pada film TiO<sub>2</sub> telah menyebabkan perubahan konstanta kisi film tersebut. Selain menunjukkan sifat elastik film, hasil tersebut juga menunjukkan bahwa ion-ion Co telah masuk ke dalam matriks kisi TiO<sub>2</sub>.

## DAFTAR PUSTAKA

- B.S. Jeong, D.P. Norton, and J.D. Budai, Conductivity in Transparent Anatase TiO<sub>2</sub> Films Epitaxially Grown by Reactive Sputtering Deposition, *Solid-State Electronics* 47 (2003) 2275-2278.
- C.H. Heo, S.B. Lee, J.H. Boo, Deposition of TiO<sub>2</sub> thin films using RF magnetron sputtering method and study of their surface characteristics, *Thin Solid Films* 475 (2005) 183-188.
- C.K. Jung, B.C. Kang, H.Y. Chae, Y.S. Kim, M.K. Seo, S.K. Kim, S.B. Lee, J.H. Boo, Y.J. Moon, J.Y. Lee, Growth of TiO<sub>2</sub> Thin Films on Si(100) and Si(111) Substrates Using Single Molecular Precursor by High Vacuum MOCVD and Comparison of Growth Behavior and Structural Properties, *Journal of Crystal Growth* 235 (2002) 450-456.
- K. Thamapat, P. Limsuwan, and B. Ngotawornchai, Phase Characterization of TiO<sub>2</sub> Powder by

- XRD and TEM, Kasetsart J. (Nat. Sci.) 42 (2008) 357-361.
- K. G. Roberts, M. Varela, S. Rashkeev, S.T. Pantelides, S. J. Pennycook, and K. M. Krishnan, (2008), Defect-mediated Ferromagnetism in Insulating Co-doped Anatase TiO<sub>2</sub> Thin Films, *Physical review B* 78, 014409.
- M.I.B. Bernardi, E.J.H. Lee, P.N. Lisboa-Filho, E.R. Leite, E. Longo, and J.A. Varela, TiO<sub>2</sub> Thin Film Growth Using the MOCVD Method, *Material Research* 4 (2001) 223-236.
- Lee, J.Y., Lee, W.Y., Choi, D.K., and Oh, Y.J., Structure and Properties of Co doped TiO<sub>2</sub> Thin Films on Si(100) by Pulsed Laser Deposition Method, *Journal of Ceramic Processing Research* (2006) Vol. 7, No. 1, pp. 58-61.
- N.J. Seong, S.G. Yoon, and C.R. Cho, (2002), Effect of Co-doping Level on The Microstructural and Ferromagnetic Properties of Liquid-delivery Metal-Organic-Vapor-Deposited Ti<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Thin Films, *Applied Physics Letter* 81, 4209.
- P.A. Stampe, R.J. Kennedy, Y. Xin, and J.S. Parker (2002), Investigation of The Cobalt Distribution in TiO<sub>2</sub>:Co Thin Films, *Journal of Applied Physics* Vol. 92 No. 12: 7114 – 7121.
- S.H. Nam, J.S. Hyun, J.H. Boo, Synthesis of TiO<sub>2</sub> thin films using single molecular precursors by MOCVD method for dye-sensitized solar cells application and study on film growth mechanism, *Materials Research Bulletin* 47 (2012) 2717-2721.
- S.A. Chambers and S. Thevuthasan (2001), Epitaxial Growth and Properties of Ferromagnetic Co-doped TiO<sub>2</sub>Anatase, *Applied Physics Letter* 79 (21), 3467 – 3469.
- S.R. Sinde and S.B. Ogale (2003), Ferromagnetism in Laser Deposited Anatase Ti<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> Films, *Physical Review B* 67, 115211.
- W.T. Geng and S.K. Kim (2003), Structural, Electronic, and Magnetic Properties of a Ferromagnetic Semiconductor: Co-doped Rutile, *Phys. Rev. B* 68, 125203.
- Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, C. Chikyow, S. Koshihara, and H. Koinuma, Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal-Doped Titanium Dioxide, *Science* 291 (2001) 854-856.

