

PENGARUH PENGOTOR Co PADA STRUKTUR DAN KONDUKTIVITAS FILM TIPIS TiO₂

Aip Saripudin, Tjetje Gunawan, Yuda Muladi

Jurusan Pendidikan Teknik Elektro
FPTK Universitas Pendidikan Indonesia
Jl. Dr. Setiabudhi 207 Bandung
E-mail: aipsaripudin@yahoo.com

Diterima : 25 Februari 2013

Disetujui : 10 Maret 2013

Dipublikasikan : Maret 2013

ABSTRAK

Film tipis TiO₂ (titanium dioksida) dan Co:TiO₂ (titanium dioksida yang dikotori oleh atom kobal) telah ditumbuhkan di atas substrat Si(100) menggunakan teknik MOCVD (*metal organik chemical vapor deposition*). Film masing-masing ditumbuhkan pada suhu substrat 450°C selama 120 menit dengan tekanan kamar reaktor 2×10^{-3} torr. Film TiO₂ dan Co:TiO₂ yang dihasilkan memiliki struktur kristal tetragonal ($a = b = 4,7172 \text{ \AA}$, $c = 3,0063 \text{ \AA}$) berfase rutil dengan orientasi dominan pada (002) dan ukuran bulir rata-rata 170 nm. Permukaan film cukup halus dan merata. Berdasarkan hasil pengukuran menggunakan metode Hall van der Pauww, terjadi perbedaan konduktivitas antara film TiO₂ dan Co:TiO₂.

Kata Kunci: Titanium dioksida, MOCVD, struktur kristal, konduktivitas

ABSTRACT

TiO₂ (titanium dioxide) and Co:TiO₂ (cobalt-doped titanium dioxide) thin films have been grown on Si(100) substrate using MOCVD (*metal organik chemical vapor deposition*) technique. Each films was grown at substrate temperature of 450°C as long as 120 minutes with reactor chamber pressure of 2×10^{-3} torr. The resulting TiO₂ and Co:TiO₂ films have a rutile-phase tetragonal crystal structure ($a = b = 4,7172 \text{ \AA}$, $c = 3,0063 \text{ \AA}$) with dominant orientation on (002) and average grains size of 170 nm. Surface morphology of films are smooth and homogen. According to the resulting measurement using Hall van der Pauww method, there is conductivity difference between TiO₂ and Co:TiO₂ films.

Keywords: Titanium dioxide, MOCVD, crystal structure, conductivity

PENDAHULUAN

TiO₂ (titanium dioksida) memiliki banyak sifat yang menarik, di antaranya adalah indeks bias yang tinggi, konstanta dielektrik yang tinggi, sifat-sifat semikonduktor, dan kestabilan kimia. TiO₂ umumnya digunakan sebagai pigmen, penyerap, pendukung katalis, penyaring, pelapis, fotokonduktor, dan bahan dielektrik.

Dewasa ini, TiO₂ dikenal pula sebagai semikonduktor dengan aktivitas fotokatalis dan memiliki potensi tinggi untuk aplikasi seperti pemurnian lingkungan, dekomposisi gas asam karbon, dan pembangkitan gas hidrogen [1] [2]. Selain itu, TiO₂ yang didadah dengan kobal telah menunjukkan sifat sebagai semikonduktor feromagnetik pada suhu kamar yang memungkinkan untuk digunakan sebagai devais spintronika [3].

Titanium dioksida terdiri dari tiga jenis struktur kristal, yaitu *rutile*, *anatase*, dan *brookite*. Struktur *rutile* memiliki indeks bias paling tinggi, struktur termodinamika lebih stabil, dan struktur kristal yang relatif sederhana. Struktur *rutile* dapat dihasilkan mulai dari suhu 400°C sampai suhu cukup tinggi. Struktur *anatase* dihasilkan pada suhu rendah sekitar 350°C. Struktur *brookite* dihasilkan pada tekanan dan suhu tinggi dan secara termodinamik sangat tidak stabil dibandingkan dengan dua struktur lainnya. Karena kestabilannya dan struktur kristal yang relatif sederhana, penelitian tentang TiO₂ umumnya difokuskan pada struktur *rutile*.

Film tipis dapat diperoleh dengan berbagai teknik penumbuhan, misalnya, *atomic layer deposition*, MBE (*molecular beam epitaxy*), PLD (*pulsed layer deposition*), DC dan RF *Sputtering*, dan MOCVD (*metal organic chemical vapor deposition*). Teknik-teknik tersebut mengendalikan laju nukleisasi dan sifat-sifat fisika dan kimia [4].

Penelitian ini difokuskan pada penyelidikan mengenai pengaruh pengotor Co pada struktur dan konduktivitas film tipis TiO₂ yang ditumbuhkan menggunakan metode MOCVD.

METODE

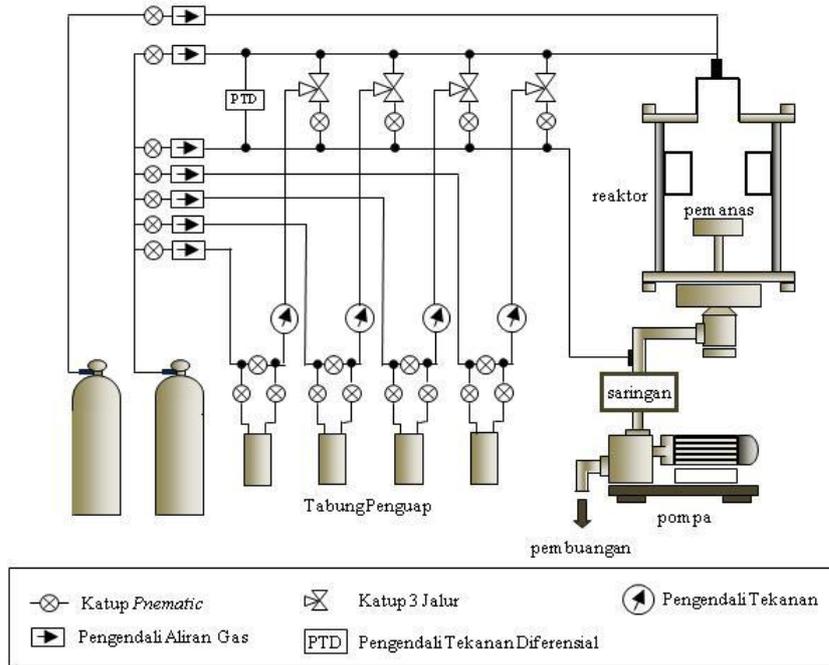
Penumbuhan film tipis TiO₂ dan Co:TiO₂ dilakukan menggunakan metode MOCVD vertikal. Film ditumbuhkan di atas substrat Si(100). Sumber TiO₂ adalah logam organik *titanium (IV) isopropoxide* [TTIP, Ti(OC₃H₇)₄] 99,99% produksi *Sigma Aldrich Chemical Co., Incorporation*. Sementara itu, sumber Co adalah Co(C₁₁H₁₉O₂)₃ [tris (2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato cobalt (III), disingkat Co(TMHD)₃], produksi *Strem Chemical Incorporation*.

Skema reaktor MOCVD tipe *cold-wall cylindrical vertical* diperlihatkan pada Gambar 1. Dinding reaktor dilengkapi pendingin dari air untuk menghindari reaksi kimia antara bahan prekursor dan dinding reaktor. Substrat ditempelkan pada keping cakram dari logam *molybdenum*. Keping cakram ini juga berfungsi sebagai pemanas dan pengendali suhu substrat. Di dalam tabung reaktor juga terdapat termokopel untuk mengukur tekanan dan suhu substrat pada saat penumbuhan.

Sistem reaktor MOCVD dilengkapi oleh beberapa tabung penguap dan pompa vakum. Tabung penguap ini terhubung dengan reaktor melalui sistem pemipaan. Tabung penguap ini berfungsi sebagai wadah prekursor dan dilapisi oleh lempeng pemanas untuk menguapkan prekursor. Uap prekursor nantinya didorong oleh gas argon melalui pipa menuju reaktor. Sementara itu, pompa vakum digunakan untuk memvakumkan ruang penumbuhan sampai ke tekanan sekitar 10⁻³ torr.

Pada eksperimen ini, tabung penguap yang berisi TTIP dipanaskan hingga mencapai suhu konstan 100°C. Uap TTIP bertekanan 0,3 kg/cm² didorong oleh gas argon pada laju 70 sccm menuju reaktor melalui pipa penghubung. Di dalam reaktor, substrat Si(100) telah terpasang untuk proses penumbuhan film pada suhu 450°C dengan tekanan total reaktor 2 × 10⁻³ torr. Waktu penumbuhan adalah 120 menit. Parameter-parameter ini dirangkum dalam Tabel 1.

Struktur dan orientasi kristal TiO₂ yang dihasilkan dikarakterisasi dengan *X-Ray Diffraction (XRD)* menggunakan radiasi Cu K_α pada panjang gelombang 1,54060 angstrom (Philips PW3710). Komposisi atom penyusun film dikarakterisasi menggunakan *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)*. Sementara itu, morfologi permukaan dan penampang lintang film dikarakterisasi dengan *scanning electron microscope (SEM)*.



Gambar 1. Skema sistem reaktor MOCVD tipe *cold-wall cylindrical vertical*.

Tabel 1 Parameter penumbuhan film tipis TiO₂

Parameter	Film TiO ₂	Film Co:TiO ₂
Suhu bubbler TTIP	50°C	100°C
Suhu substrat Si (100)	450°C	450°C
Tekanan uap TTIP	0,3 kg/cm ²	0,3 kg/cm ²
Laju gas argon	70 sccm	70 sccm
Tekanan total reaktor	2 × 10 ⁻³ torr	2 × 10 ⁻³ torr
Waktu penumbuhan	120 menit	120 menit

sccm = *standard cubic centimeter per minute*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada Gambar 2 diperlihatkan hasil XRD film TiO₂ dan Co:TiO₂. Kedua film memiliki struktur kristal tetragonal dengan fase rutil dengan tiga orientasi, yaitu (200), (220), dan (002). Fase rutil dengan orientasi (002) memiliki intensitas yang jauh lebih tinggi dibandingkan orientasi (200) dan (220). Dengan kata lain, film yang terbentuk memiliki fase rutil dengan orientasi dominan pada (002).

Konstanta kisi kristal diperoleh dengan perhitungan struktur kristal. Oleh karena TiO₂ memiliki struktur kristal tetragonal, berlaku persamaan

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{1}$$

dengan d diperoleh dari hukum Bragg:

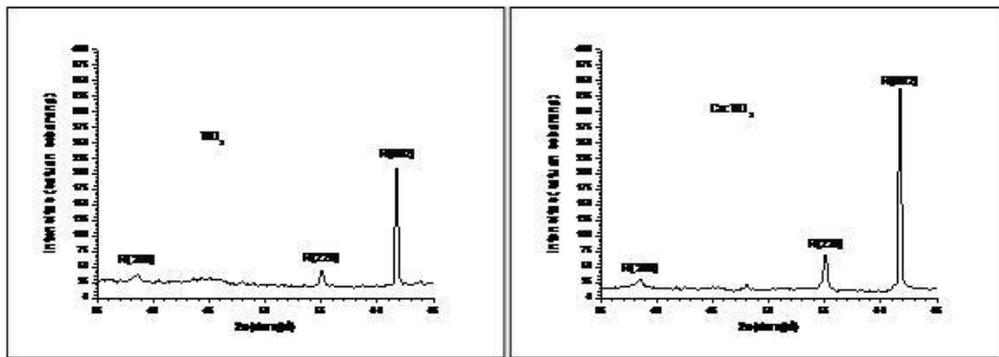
$$2d \sin \theta = \lambda \quad (2)$$

Dengan memasukkan $(hkl) = (002)$ dan (220) , masing-masing pada sudut $2\theta = 55,1^\circ$ dan $2\theta = 61,7^\circ$, diperoleh konstanta kisi $a = b = 4,7172 \text{ \AA}$, $c = 3,0063 \text{ \AA}$.

Selanjutnya, ukuran bulir penyusun film dihitung menggunakan persamaan Scherrer [5]

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (3)$$

dengan D = ukuran (diameter) bulir, λ = panjang gelombang sinar-X yang digunakan pada XRD, B = FWHM (*Full Width at Half-Maximum*), dan θ = sudut difraksi. Dalam hal ini, ukuran bulir dihitung menggunakan data untuk fase rutil (002): $2\theta = 61,7^\circ$, $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$, dan $B = 0,00094043 \text{ rad}$. Hasilnya adalah $D = 170 \text{ nm}$.

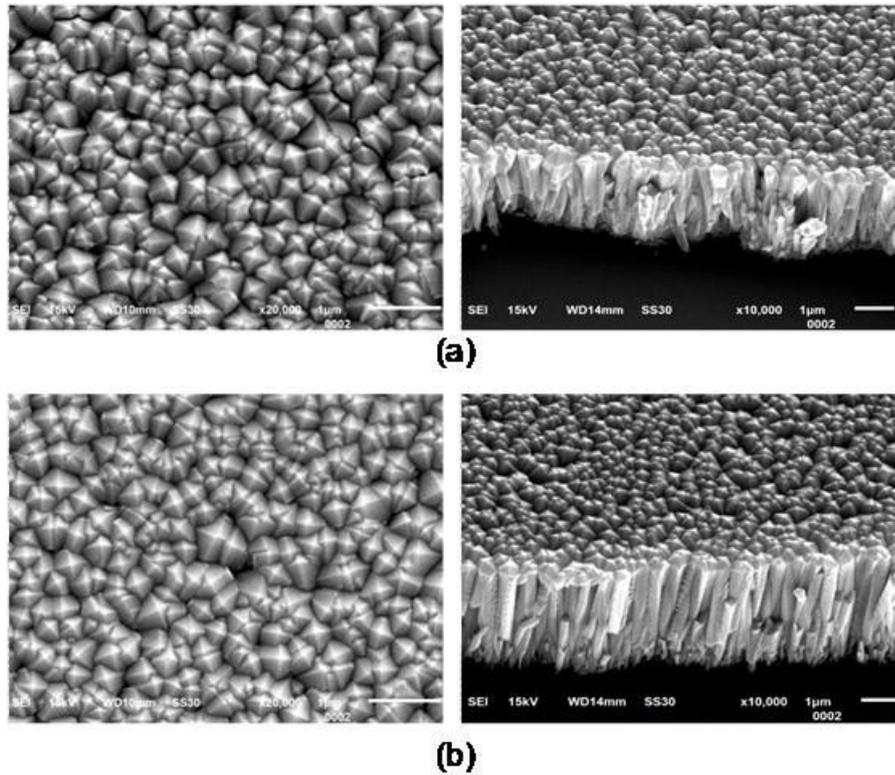


Gambar 2 Hasil XRD film TiO₂ (kiri) dan Co:TiO₂ (kanan)

Citra SEM morfologi permukaan dan penampang lintang film diperlihatkan pada Gambar 3. Butir-butir kristal pada permukaan terlihat berukuran cukup seragam dan halus. Pada permukaan substrat, tampak bahwa film TiO₂ tersusun oleh butir-butir yang bentuknya menyerupai huruf V. Bentuk ini terletak pada daerah zona T yang berbatasan dengan zona I dengan tingkat pengotoran rendah. Zona ini terjadi karena penumbuhan kristal yang bersifat kompetitif dan bergantung pada proses difusi permukaan atom-atom preskursor (sumber) [6]. Muka kristal yang lebih reaktif akan menghasilkan muka butir yang lebih lebar sehingga akhirnya membentuk butiran berpola V yang berakibat pada pengurangan penumbuhan butir tetangganya. Akan tetapi, seiring dengan lamanya waktu penumbuhan, kompetisi penumbuhan kristal menjadi berkurang. Hal ini ditunjukkan oleh butir-butir kristal yang membentuk batang ke arah ketebalan film.

Dengan membandingkan hasil XRD dan SEM, film TiO₂ dan Co:TiO₂, tidak terlihat perbedaan yang signifikan. Di lain pihak, hasil EDS menunjukkan bahwa atom Co telah terinkorporasikan pada TiO₂ sebanyak 0,2%. Hasil ini menunjukkan bahwa Co, sebagai pengotor, tidak mengubah struktur maupun morfologi dari TiO₂. Akan tetapi, atom Co hanya menggantikan sebagian kecil dari atom Ti.

Sifat semikonduktor dari film TiO₂ dan Co:TiO₂ diperoleh melalui pengukuran menggunakan metode Hall van der Pauw. Hasilnya diperlihatkan pada Tabel 2. Pada tabel tersebut terlihat bahwa kedua film merupakan semikonduktor tipe-n (elektron sebagai pembawa muatan mayoritas). Pemberian atom pengotor Co telah mengurangi konduktivitas dan, di lain pihak, memperbesar mobilitas Hall dari TiO₂.



Gambar 3 Citra SEM morfologi permukaan dan penampang lintang: (a) film TiO₂ dan (b) Co:TiO₂.

Penurunan konduktivitas yang disertai peningkatan mobilitas Hall dari TiO₂ setelah dikotori atom Co terjadi karena adanya penurunan konsentrasi pembawa muatan mayoritas. Dengan kata lain, pengotor Co telah menurunkan konsentrasi pembawa muatan mayoritas sehingga peningkatan mobilitas Hall tidak disertai peningkatan konduktivitas film, melainkan sebaliknya.

Tabel 2 Hasil pengukuran Hall van der Pauw pada film tipis TiO₂ dan Co:TiO₂

	Film TiO ₂	Film Co:TiO ₂
Pembawa muatan mayoritas	Elektron (tipe-n)	Elektron (tipe-n)
Konsentrasi Pembawa Muatan	$1,8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	$3,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Konduktivitas	$0,18 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-2}$	$0,06 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-2}$
Mobilitas Hall	$0,14 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	$0,25 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$

KESIMPULAN

Pada penelitian ini telah dihasilkan film TiO₂ murni dan film TiO₂ yang dikotori atom kobal (Co:TiO₂). Pemberian pengotor Co tidak mengubah struktur maupun morfologi dari film TiO₂. Hasil pengukuran Hall van der Pauw menunjukkan bahwa terdapat perbedaan konduktivitas antara TiO₂ murni dan Co:TiO₂. Konduktivitas Co:TiO₂ lebih rendah dibandingkan dengan konduktivitas TiO₂.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Bernardi, M.I.B., Lee, E.J.H., Lisboa-Filho, P.N., Leite, E.R., Longo, E., and Varela, J.A., (2001), *TiO₂ Thin Film Growth Using the MOCVD Method*, Materials Research, Vol. 4, No. 3, 223-6.
- [2] Thamapat, K., Limsuwan, P., and Ngotawornchai, B., (2008), *Phase Characterization of TiO₂ Powder by XRD and TEM*, Kasetsart J. (Nat. Sci.) 42 : 357 – 361.
- [3] Matsumoto, Y., Murakami, M., Shono, T., Fukumura, T., Kawasaki, M., Ahmet, P., Chikyow, C., Koshihara, S., and Koinuma, H., (2001), *Room Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal-Doped Titanium Dioxide*, Science 291, 854.
- [4] Saragih, H., (2006), *Penumbuhan Film Tipis Semikonduktor Ti_{1-x}Co_xO₂ Rutil Feromagnetik dengan Metode Metal Organic Chemical Vapor Deposition dan Karakterisasinya*, Disertasi ITB.
- [5] Abdullah, M., dan Khairurrijal, *Karakterisasi Nanomaterial (Teori, Terapan, dan Pengolahan Data)*, CV Rezeki Putera Bandung, 2010.
- [6] Barna, P.B. and Adamik, M., (1998), *Fundamental Structure Forming Phenomena of Polycrystalline Films and The Structure of Zone Models*, Thin Solid Films, 317, 27.