



Studi Penumbuhan Film Tipis $Ti_{1-x}Co_xO_2$ dengan Teknik MOCVD Menggunakan Prekursor *Titanium (IV) Isopropoxide* dan *Tris (2,2,6,6-tetramethyl-3, 5-heptanedionato) Cobalt (III)*

Horasdia Saragih, Edy Supriyanto, Pepen Arifin & Mohammad Barmawi

Laboratorium Fisika Material Elektronika, Program Studi Fisika, Institut Teknologi Bandung, Jalan Ganesa 10 Bandung, Jawa Barat 40132, Indonesia
email: horas@dosen.fisika.net

Abstrak. Penumbuhan film tipis $Ti_{1-x}Co_xO_2$ telah dilakukan dengan teknik MOCVD menggunakan prekursor *titanium (IV) isopropoxide* (TTIP) dan *tris (2,2,6,6-tetramethyl-3, 5-heptanedionato) Cobalt (III)* [$Co(TMHD)_3$]. *Tetrahydrofuran* (THF) digunakan sebagai pelarut untuk menghasilkan prekursor $Co(TMHD)_3$ berfase cair. Karakteristik uap prekursor dan parameter penumbuhan, diinvestigasi. Film tipis $Ti_{1-x}Co_xO_2$ dengan berbagai kandungan Co, dihasilkan. Sifat feromagnetik film teramati pada temperatur ruang. Solubilitas atom Co diperoleh sekitar 11% di dalam film tipis TiO_2 . Morfologi permukaan film tipis $Ti_{1-x}Co_xO_2$ yang dihasilkan relatif halus dan homogen.

Kata kunci: *Film tipis; $Ti_{1-x}Co_xO_2$, MOCVD; feromagnetik.*

Abstract. The $Ti_{1-x}Co_xO_2$ thin films have been grown by MOCVD technique using *titanium (IV) isopropoxide* (TTIP) and *tris (2,2,6,6-tetramethyl-3, 5-heptanedionato) Cobalt (III)* [$Co(TMHD)_3$] powder precursors. The *tetrahydrofuran* (THF) were used as a solvent to get a $Co(TMHD)_3$ solution. Characteristics of precursor and growth parameters were investigated. The Co concentration in thin films were varied. The room temperature ferromagnetic properties of $Ti_{1-x}Co_xO_2$ thin films were obtained. Solubility of Co atom in TiO_2 lattice were found at about 11%. The surface morphology of films are homogen and relatively smooth.

Keywords: *Thin film; $Ti_{1-x}Co_xO_2$, MOCVD; ferromagnetic.*

1 Pendahuluan

Pengembangan teknologi elektronika semikonduktor saat ini difokuskan pada pembuatan divais spin-elektronika (spintronika), yaitu suatu divais yang menggunakan spin sebagai derajat kebebasan baru yang digunakan sebagai media pembawa informasi [1]. Divais spintronika lebih atraktif dibanding dengan divais elektronika konvensional, yaitu: (i) memiliki respon lebih cepat dan (ii) konsumsi energi lebih kecil [2].

Pengembangan spintronika membutuhkan suatu bahan yang bersifat semikonduktif sekaligus feromagnetik. Bahan TiO_2 yang didadah dengan elemen magnetik Co dapat memenuhi kebutuhan itu. $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ bersifat semikonduktif sekaligus feromagnetik pada atau di atas temperatur ruang [3]. Dengan demikian, $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ berpotensi diterapkan secara praktis pada pembuatan divais spintronika.

Fabrikasi divais spintronika melibatkan suatu proses penumbuhan untuk membentuk struktur berlapis dari beberapa jenis film tipis. Penumbuhan dapat dilakukan dengan metode fisika maupun dengan metode kimia. Penumbuhan dengan metode fisika, seperti: *pulsed laser deposition* (PLD), *molecular beam epitaxy* (MBE) dan *sputtering*, dan dengan metode kimia, seperti: *plasma enhanced chemical vapor deposition* (PECVD) dan *metalorganic chemical vapor deposition* (MOCVD), telah dikembangkan secara intensif [4].

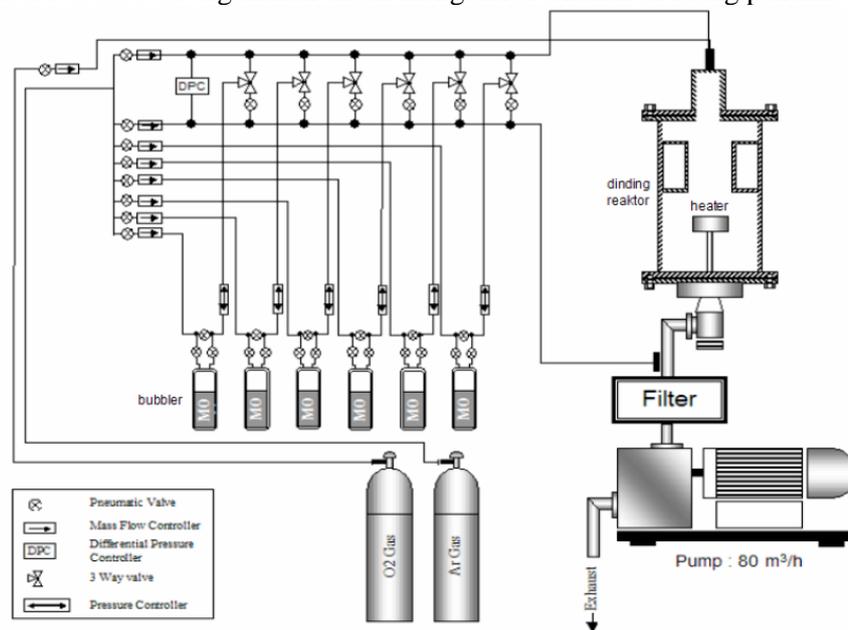
MOCVD adalah salah satu teknik penumbuhan film tipis yang menggunakan bahan *metal organic* (MO) sebagai bahan prekursor. Prekursor MO diuapkan, dan kemudian didekomposisi. Sebahagian dari material hasil dekomposisi tumbuh di atas substrat membentuk suatu material padatan dalam bentuk film tipis [4]. Teknik MOCVD memiliki beberapa kelebihan dibandingkan dengan teknik penumbuhan film tipis yang lain, antara lain mencakup: (i) pengontrolan yang baik terhadap komposisi kimia film, (ii) homogenitas komposisi kimia dan morfologi butir film yang tinggi, (iii) temperatur penumbuhan relatif rendah, dan (iv) dapat menumbuhkan film dengan ukuran yang relatif luas [4-5].

Untuk menghasilkan suatu film dengan kualitas yang baik, pemahaman terhadap proses penumbuhan film tipis $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ dengan teknik MOCVD sangat dibutuhkan, mencakup: (i) karakteristik bahan prekursor yang digunakan dan (ii) proses penumbuhan dan fenomena yang dihasilkan. Oleh karena itu, di dalam paper ini penumbuhan film tipis $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ dengan teknik MOCVD yang menggunakan prekursor metalorganik *titanium (IV) isopropoxide* (TTIP) $[\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4]$ 99,99% sebagai sumber Ti dan *tris (2,2,6,6-tetramethyl-3, 5-heptanedionato) cobalt (III)*, 99%, $\text{Co}(\text{TMHD}, \text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ sebagai sumber Co dengan pelarut *tetrahydrofuran* (THF, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), diuraikan.

2 Eksperimen

Penumbuhan film tipis $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ dilakukan dengan menggunakan suatu reaktor MOCVD tipe *cold-wall cylindrical vertical* yang lebih dahulu dibangun. Skema reaktor hasil bangunannya ditunjukkan pada gambar 1. Beberapa tabung penguap (*bubbler*) digunakan sebagai wadah penguap bahan MO yang digunakan.

Ruang penumbuhan dilengkapi dengan suatu dinding (*wall*) yang dapat didinginkan dengan suatu pendingin air untuk menghindari terjadinya reaksi kimia antara bahan prekursor dan dinding reaktor. Suatu sistem pemanas (*heater*) logam molybdenum (Mo) berbentuk lempeng (*disk*) digunakan sebagai tempat di mana substrat ditempelkan dan sekaligus berguna untuk memanaskan dan mengendalikan temperatur substrat. Alat ukur tekanan dan suatu termokopel dipasang masing-masing untuk mengukur tekanan ruang dan mengukur temperatur substrat pada saat penumbuhan. Gas Ar digunakan sebagai gas pembawa bahan uap prekursor, dan gas O_2 digunakan untuk mensuplai kekurangan O pada stoikiometri film $Ti_{1-x}Co_xO_2$. Pompa vakum digunakan untuk mengevakuasi ruang penumbuhan sampai ke tekanan sekitar 10^{-3} Torr. Beberapa *mass flow controller* dan *valve* (katub) digunakan masing-masing untuk mengontrol laju aliran massa bahan dan mengendalikan arah aliran. *Pressure controller* digunakan untuk mengontrol tekanan di ruang penumbuhan.



Gambar 1 Skema reaktor MOCVD tipe *cold-wall cylindrical vertical* yang digunakan dalam menumbuhkan film tipis $Ti_{1-x}Co_xO_2$. (MO = *metal organic*).

Film tipis $Ti_{1-x}Co_xO_2$ ditumbuhkan di atas substrat Si(100). Sebelum digunakan, substrat Si dicuci dengan *acetone* selama 5 menit, kemudian dengan *methanol* selama 5 menit dan diakhiri dengan 10% HF dicampur dengan air (*de-ionized water*) selama 2 menit. Setelah pencucian selesai dilakukan, substrat disemprot dengan gas N_2 dengan tingkat kemurnian 99%. Substrat ditempel dengan suatu

pasta perak yang konduktif terhadap panas di permukaan plat pemanas Mo di dalam ruang penumbuhan. Prekursor TTIP dan larutan Co(TMHD)_3 0,1 mol/liter yang dilarutkan di dalam THF dimasukkan ke dalam 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 pembawa Ar.

Parameter penumbuhan, mencakup: temperatur *bubbler* TTIP ($T_{b(\text{Ti})}$), temperatur substrat (T_s), tekanan *bubbler* TTIP ($P_{b(\text{Ti})}$) dan Co(TMHD) ($P_{b(\text{Co})}$), laju aliran gas argon yang membawa uap TTIP $\text{Ar}_{(\text{Ti})}$, laju aliran gas argon yang membawa uap Co(TMHD) ($\text{Ar}_{(\text{Co})}$), temperatur *bubbler* Co(TMHD) ($T_{b(\text{Co})}$), laju aliran gas O_2 , dan tekanan total penumbuhan (P_{Tot}), dioptimasi untuk menghasilkan suatu film tipis $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ yang baik.

Untuk menginvestigasi karakteristik prekursor dan film tipis yang ditumbuhkan, beberapa teknik karakterisasi dilakukan, yaitu: *thermogravimetry-differential thermal analysis* (TG-DTA merek Setaram) yang digunakan untuk menginvestigasi karakteristik termodinamik prekursor TTIP, serbuk Co(TMHD)_3 dan larutan Co(TMHD)_3 . TG-DTA dilakukan pada lingkungan atmosfer gas Ar dengan tekanan udara terbuka, laju pemanasan (*heating rate*) $5^\circ\text{C}/\text{menit}$. *Scanning electron microscope* (SEM) (Jeol JSM 6360LA) digunakan untuk menginvestigasi bentuk butiran dan morfologi permukaan film. *Energy dispersive spectroscope* (EDS) (Jeol JSM 6360LA) diperlukan untuk mengetahui komposisi kimia film. Dan respon magnetik film diinvestigasi dengan *vibrating sample magnetometer* (VSM) (Oxford 1.2T).

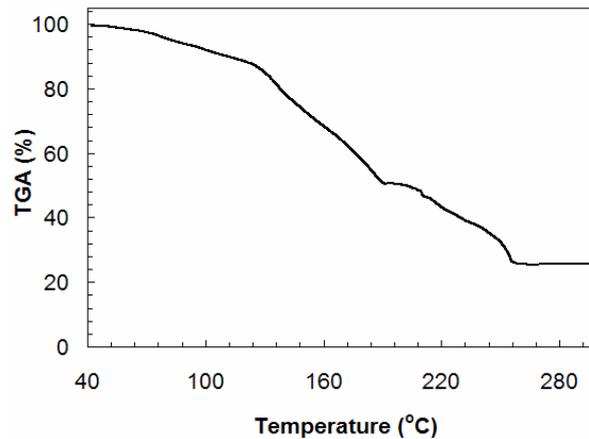
3 Hasil dan Diskusi

3.1 Thermogravimetry analysis (TGA) dan differential thermal analysis (DTA) prekursor TTIP

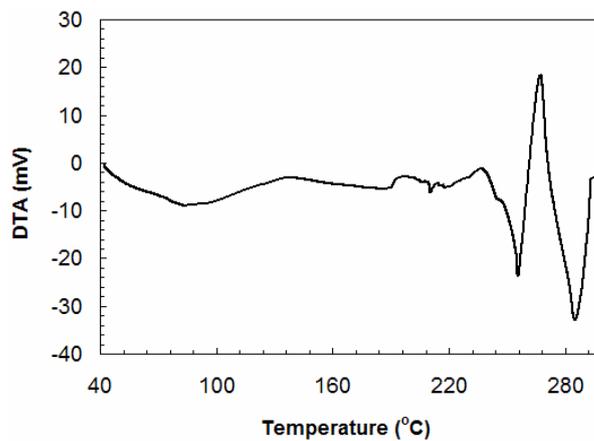
Titanium (IV) isopropoxide (TTIP) $[\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4]$ digunakan sebagai prekursor sumber Ti pada penumbuhan film tipis $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$. Karakteristik evaporasi prekursor TTIP diinvestigasi melalui hasil analisis termogravimetri (TGA) dan analisis diferensial termal (DTA) yang dilakukan pada lingkungan gas Ar bertekanan atmosfer. Pola kurva yang dihasilkan ditunjukkan pada gambar 2 dan gambar 3.

Suatu penurunan massa akibat penguapan pada TTIP terjadi secara landai pada selang temperatur $40\text{-}125^\circ\text{C}$ (gambar 2). Penurunan massa yang lebih tajam terjadi pada selang temperatur $125\text{-}190^\circ\text{C}$ dan antara $200\text{-}260^\circ\text{C}$. Penurunan

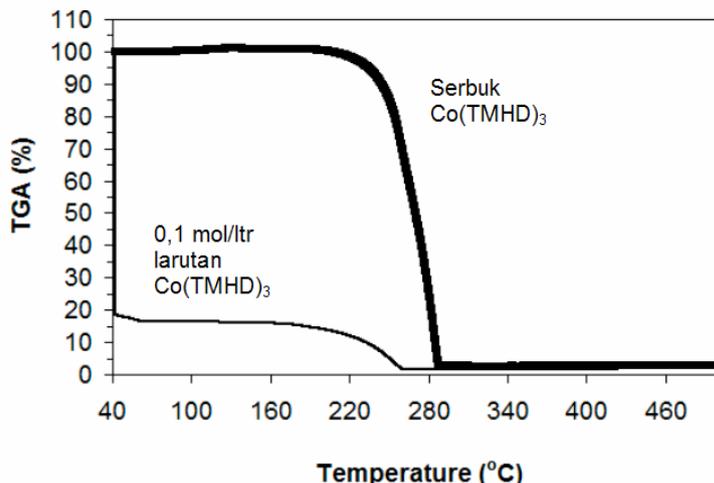
awal massa TTIP pada temperatur 40°C sebagai efek proses endoterm sebagaimana ditunjukkan pada kurva DTA gambar 3. Proses ini menghasilkan suatu disosiasi bahan prekursor TTIP. Cho, dkk. [6] melaporkan peristiwa yang sama, bahwa prekursor TTIP terdisosiasi pada temperatur di bawah 50°C . Penurunan massa TTIP pada interval temperatur $125\text{-}190^\circ\text{C}$ yang juga terjadi pada interval temperatur $240\text{-}295^\circ\text{C}$ menunjukkan terjadinya suatu proses dekomposisi pada senyawa TTIP. Hasil akhir dari proses ini menyisakan suatu residu padatan yang berwarna hitam. Residu tersebut diduga sebagai endapan oksida logam titanium dan campuran senyawa organik lain yang tidak menguap.



Gambar 2 Kurva *thermogravimetry analysis* (TGA) prekursor TTIP.



Gambar 3 Kurva *differential thermal analysis* (DTA) prekursor TTIP.



Gambar 4 Kurva *thermogravimetry analysis* (TGA) prekursor serbuk Co(TMHD)_3 dan 0,1 mol/ltr larutan Co(TMHD)_3 dalam THF.

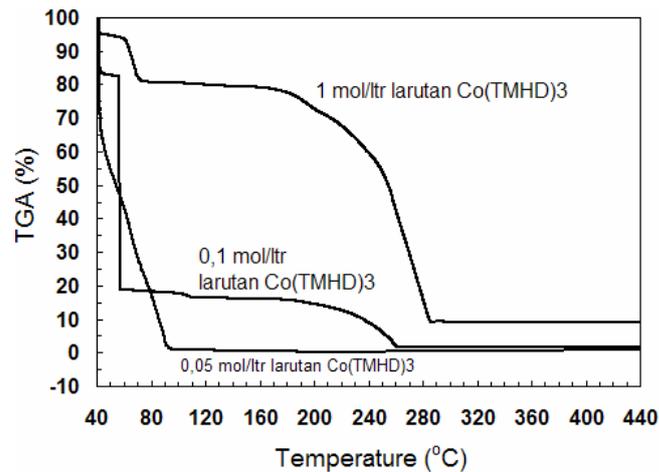
3.2 Thermogravimetry analysis (TGA) dan differential thermal analysis (DTA) prekursor Co(TMHD)_3

Pengukuran TGA dan DTA pada lingkungan yang sama juga dilakukan pada prekursor serbuk Co(TMHD)_3 dan 0,1 mol/ltr larutan Co(TMHD)_3 dalam THF. Kurva TGA-nya ditunjukkan pada gambar 4. Serbuk Co(TMHD)_3 tidak mengalami penguapan sampai pada temperatur 210°C. Pengurangan massa akibat penguapan mulai terjadi dan tajam pada temperatur 220°C sampai temperatur 295°C. Pada temperatur 295°C penguapan sebesar 97,97% telah terjadi. Pemanasan selanjutnya, sebagaimana ditunjukkan oleh kurva TGA yang datar, tidak menunjukkan pengurangan massa yang berarti.

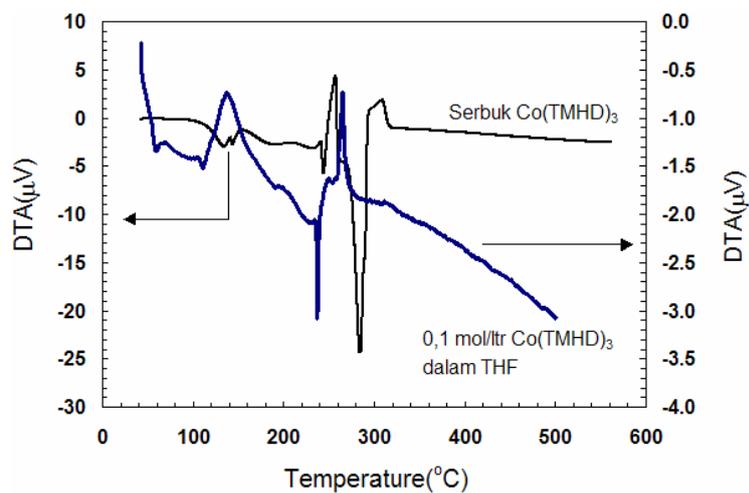
Berbeda dengan kurva TGA serbuk Co(TMHD)_3 yang datar pada pemanasan awal, kurva TGA 0,1 mol/ltr larutan Co(TMHD)_3 telah mengalami pengurangan massa yang sangat tajam pada temperatur 42°C. Hal ini terjadi karena pelarut THF memiliki titik uap yang sangat rendah. Sebagian molekul pelarut THF yang tidak berikatan dengan molekul Co(TMHD)_3 menguap pada temperatur di bawah 50°C. Penguapan pelarut THF terjadi sampai pada temperatur 60°C. Pemanasan dari 60°C sampai ke 170°C tidak menyebabkan penurunan massa yang berarti. Pengurangan massa mulai kembali terjadi pada temperatur di atas 170°C dan berlanjut sampai ke 260°C. Pada interval ini prekursor Co(TMHD)_3 yang berikatan dengan THF mengalami penguapan.

Mengacu pada kurva TGA sebagaimana ditunjukkan pada gambar 4, temperatur uap larutan Co(TMHD)_3 +THF lebih rendah dibanding dengan serbuk

$Co(TMHD)_3$. Kehadiran pelarut THF menurunkan temperatur uap prekursor $Co(TMHD)_3$. Lane, dkk. [7] melaporkan bahwa pelarut THF dapat mengganggu ikatan antara ion logam Co^{3+} dengan ligan TMHD-nya. Gangguan ini akan menghasilkan suatu senyawa baru $Co(TMHD)_3(THF)_2$ yang memiliki titik uap yang lebih rendah dari serbuk $Co(TMHD)_3$. Hal ini terjadi, oleh Lane, dkk., dinyatakan bahwa substitusi THF sebagai ligan tambahan pada $Co(TMHD)_3$, dapat membantu mereduksi kekuatan ikat antar atom logam Co pada prekursor $Co(TMHD)_3$.



Gambar 5 Kurva *thermogravimetry analysis* (TGA) larutan $Co(TMHD)_3$ THF pada berbagai konsentrasi.



Gambar 6 Kurva *differential thermal analysis* (DTA) prekursor $Co(TMHD)_3$ dan larutan 0,1 mol/ltr $Co(TMHD)_3$ di dalam pelarut THF.

Pengukuran TGA juga dilakukan pada konsentrasi Co(TMHD)_3 yang berbeda. Kurva TGA larutan Co(TMHD)_3 pada berbagai konsentrasi ditunjukkan pada gambar 5. Diperoleh bahwa, pengurangan konsentrasi Co(TMHD)_3 di dalam pelarut THF menghasilkan temperatur uap larutan yang lebih rendah.

Kurva DTA prekursor serbuk Co(TMHD)_3 dan larutan 0,1 mol/ltr Co(TMHD)_3 di dalam pelarut THF ditunjukkan pada gambar 6. Puncak endoterm dan eksoterm serbuk Co(TMHD)_3 lebih tinggi dari pada puncak endoterm dan eksoterm larutannya. Hal ini disebabkan oleh perbedaan massa keduanya pada saat pengukuran. Dalam bentuk serbuk, Co(TMHD)_3 tidak mengandung senyawa lain, sedangkan dalam bentuk larutan, hadir senyawa pelarut THF, sehingga massa Co(TMHD)_3 per volum dalam bentuk serbuk lebih besar dibanding dengan larutannya, akibatnya, energi yang diperlukan pada reaksi endoterm dan energi yang dilepaskan pada reaksi eksoterm pada prekursor serbuk akan lebih besar.

Awal kurva DTA untuk larutan Co(TMHD)_3 langsung mengalami penurunan yang tajam yang menunjukkan terjadinya penguapan pelarut THF yang memerlukan energi lebih kecil. Hal ini didukung oleh data pola kurva TGA yang menurun tajam pada awal pemanasan (gambar 4). Pola DTA serbuk Co(TMHD)_3 menyerupai pola DTA larutannya, keduanya menunjukkan tiga puncak reaksi endoterm dan dua puncak eksoterm. Perbedaan dari keduanya hanyalah nilai temperatur dari setiap proses. Pola DTA serbuk bergeser ke nilai temperatur yang lebih tinggi dibanding dengan larutannya. Seperti telah diterangkan di atas pada pola kurva TGA, hal ini disebabkan oleh adanya pengaruh dari THF. Reaksi endoterm pertama untuk larutan Co(TMHD)_3 terjadi pada temperatur 60-70°C, sedangkan pada serbuk terjadi pada 120-150°C. Reaksi endoterm selanjutnya untuk larutan terjadi pada temperatur 100-110°C, sedangkan untuk serbuk terjadi pada 230-240°C. Reaksi endoterm ini menghasilkan proses dekomposisi sebagian prekursor larutan Co(TMHD)_3 . Menurut Jiang dkk [8], pada temperatur 200°C, terjadi pemutusan secara fraksial ikatan C-O dari molekul TMHD dan pemutusan secara fraksial ikatan Co dengan ligan TMHD atau ikatan Co-O.

3.3 Penumbuhan Film Tipis $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ dan Karakterisasinya

Setelah analisis TGA dan DTA dilakukan pada prekursor, selanjutnya dilakukan proses penumbuhan film tipis $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$. Mengacu pada hasil karakterisasi TGA terhadap serbuk dan larutan Co(TMHD)_3 , penggunaan Co(TMHD)_3 dalam bentuk serbuk padatan sebagai prekursor membutuhkan temperatur penguapan yang lebih tinggi yang secara praktis kurang ekonomis untuk dilakukan. Di samping itu, penggunaan prekursor dalam bentuk padatan menghasilkan laju penguapan yang tidak konstan sehingga sulit mengendalikan stoikiometri film

[9]. Sementara, prekursor larutan dengan konsentrasi $Co(TMHD)_3$ lebih kecil dari 0,1 mol/ltr memiliki interval temperatur penguapan yang sangat sempit sebagaimana ditunjukkan (sebagai salah satu contoh) oleh 0,05 mol/ltr larutan $Co(TMHD)_3$, yang secara praktis membatasi keleluasaan pemanasan prekursor. Oleh karena itu larutan dengan konsentrasi $Co(TMHD)_3$ sebesar 0,1 mol/ltr dipilih sebagai prekursor penumbuhan film tipis $Ti_{1-x}Co_xO_2$.

Pada penumbuhan film tipis $Ti_{1-x}Co_xO_2$, prekursor TTIP dan larutan 0,1 mol/ltr $Co(TMHD)_3$ dipanaskan pada temperatur masing-masing $50^\circ C$ dan $100^\circ C$. Masing-masing temperatur ini relatif lebih rendah dibandingkan dengan temperatur penguapan masing-masing prekursor dari hasil pengujian TGA di atas. Nilai masing-masing temperatur ini dipilih karena penumbuhan film tipis dilakukan pada tekanan prekursor yang lebih rendah yaitu pada 260 Torr, sedangkan pengujian TGA dilakukan pada tekanan atmosfer 760 Torr, sehingga temperatur uap dari kedua prekursor akan mengalami penurunan dari nilai yang didapatkan pada pengukuran TGA.

Tabel 1 Besar laju aliran gas pembawa Ar yang dilewatkan melalui *bubbler* prekursor larutan $Co(TMHD)_3$ dan hubungannya dengan kandungan Co di dalam film tipis $Ti_{1-x}Co_xO_2$.

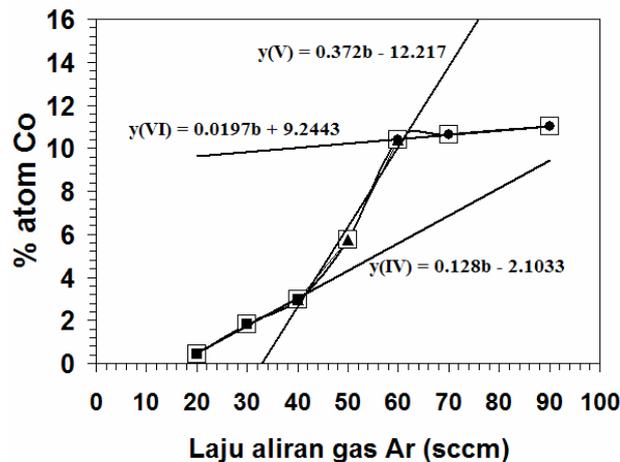
Laju aliran gas Ar yang dilewatkan melalui <i>bubbler</i> prekursor Co	Prosentase atom Co yang terkandung pada film tipis $Ti_{1-x}Co_xO_2$ yang dihasilkan
(a) 20 sccm	(a) 0,41%
(b) 30 sccm	(b) 1,83%
(c) 40 sccm	(c) 2,97%
(d) 50 sccm	(d) 5,77%
(e) 60 sccm	(e) 10,41%
(f) 70 sccm	(f) 10,65%
(g) 90 sccm	(g) 11,01%

Selengkapnya, penumbuhan film tipis $Ti_{1-x}Co_xO_2$ dilakukan dengan parameter sebagai berikut: temperatur *bubbler* ($T_{b(Ti)}$) $50^\circ C$, temperatur substrat (T_s) $450^\circ C$, tekanan *bubbler* ($P_{b(Ti)}$) 260 Torr, laju aliran gas $Ar_{(Ti)}$ 100 sccm, $P_{b(Co)}$ 260 Torr dan temperatur *bubbler* $T_{b(Co)}$ $100^\circ C$, laju aliran gas $Ar_{(Co)}$ 20-90 sccm, laju aliran gas O_2 60 sccm, tekanan awal 1×10^{-3} Torr. Waktu penumbuhan dilakukan selama 120 menit.

Konsentrasi atom Co yang diuji dengan teknik EDS pada berbagai film tipis yang ditumbuhkan dengan menggunakan berbagai laju aliran gas Ar yang membawa uap prekursor larutan $Co(TMHD)_3$ 0,1 mol/ltr, ditemukan berbeda-beda. Hubungan antara besar laju aliran gas Ar dengan prosentase konsentrasi atom Co yang dihasilkan dirangkum pada tabel 1. Grafik hubungan antara laju

aliran gas Ar yang dilewatkan melalui *bubbler* prekursor larutan $\text{Co}(\text{TMHD})_3$ dengan prosentase kandungan Co di dalam film ditunjukkan pada gambar 7.

Teramati bahwa dengan memperbesar laju aliran gas Ar, kandungan Co di dalam film juga bertambah (gambar 7). Ada 3 tingkat laju penambahan Co berkaitan dengan besar laju aliran gas Ar. Ketiga tingkat ini dibedakan oleh gradien kemiringan grafik pada interval pertambahan laju aliran gas Ar. Pada laju aliran gas Ar dari 20 sampai 30 sccm, yang menghasilkan tekanan total penumbuhan dari $2,02 \times 10^{-3} - 2,36 \times 10^{-3}$ Torr, menghasilkan gradien pertambahan Co sebesar 0,128 (ditunjukkan oleh grafik linier y(IV)), pada laju aliran gas Ar dari 40 sampai 50 sccm, yang menghasilkan tekanan total penumbuhan dari $2,43 \times 10^{-3} - 2,64 \times 10^{-3}$ Torr, gradien pertambahan Co adalah sebesar 0,372 (ditunjukkan oleh grafik linier y(V)). Pada laju aliran gas Ar dari 70 sampai 90 sccm, yang menghasilkan tekanan total penumbuhan dari $2,71 \times 10^{-3} - 3,29 \times 10^{-3}$ Torr, gradien pertambahan Co adalah sebesar 0,019 (ditunjukkan oleh grafik linier y(VI)). Nilai laju pertambahan Co yang paling kecil diperoleh pada selang interval laju gas Ar dari 70 – 90 sccm. Pertambahan unsur Co di dalam film tipis menjadi tidak signifikan pada saat laju aliran gas Ar yang membawa uap prekursor $\text{Co}(\text{TMHD})_3$ melebihi 70 sccm. Artinya bahwa solubilitas atom-atom Co menemukan batasnya untuk dapat larut ke dalam kisi kristal TiO_2 .

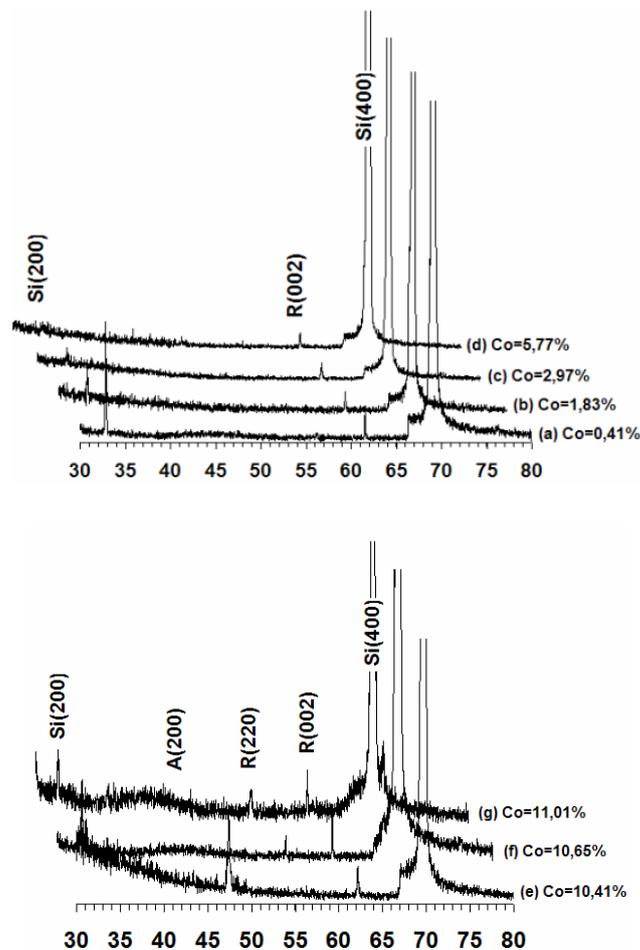


Gambar 7 Hubungan laju aliran gas Ar yang dilewatkan pada *bubbler* prekursor Co dengan variasi prosentase kandungan Co di dalam film tipis $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$. 0,1 mol per liter serbuk $\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ yang dilarutkan ke dalam THF, digunakan sebagai prekursor Co.

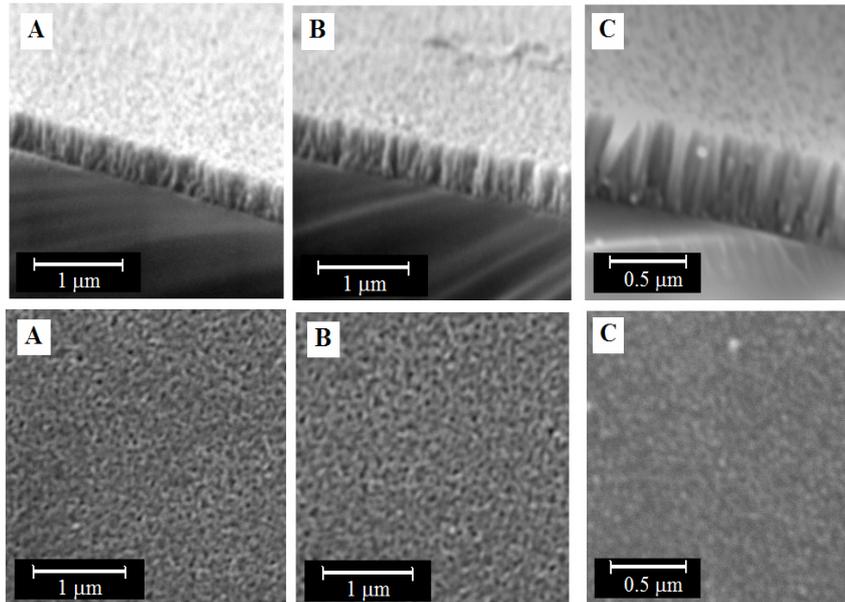
Struktur kristal film diinvestigasi dengan suatu difraktometer sinar-X. Pola difraksi yang dihasilkan ditunjukkan pada gambar 8. Film dengan kandungan

prosentase atom Co sampai 5,77% memiliki struktur kristal rutil berbidang tunggal (002), dan suatu campuran bidang kristal rutil dan anatase terjadi pada kandungan Co antara 10,41 sampai 11,01%.

Dari hasil potret SEM (gambar 9, atas), tebal film $Ti_{1-x}Co_xO_2$ yang dihasilkan rata-rata 0,7 μm . Oleh karena itu, laju rata-rata penumbuhan diperoleh sekitar $5,84 \times 10^{-3} \mu m / \text{menit}$. Morfologi permukaan film relatif sangat halus (gambar 9, bawah) dengan bentuk butir menyerupai batang.

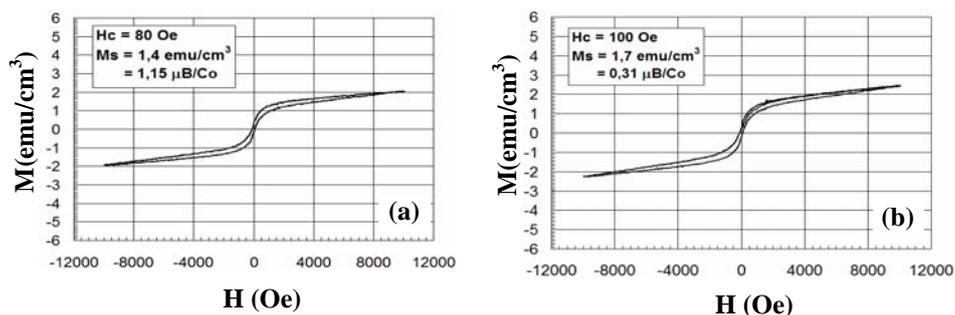


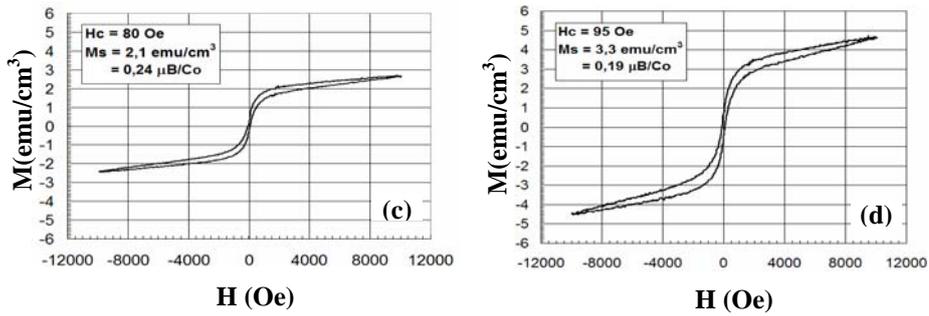
Gambar 8 Pola difraksi sinar-X film tipis $Ti_{1-x}Co_xO_2$ dengan berbagai prosentase kandungan Co. (R = rutil dan A = anatase).



Gambar 9 Potret SEM penampang lintang (atas) dan permukaan (bawah) film tipis $Ti_{1-x}Co_xO_2/Si$ dengan masing-masing prosentase konsentrasi kandungan Co: (A) 0,41% ; (B) 2,97% dan (C) 5,77% .

Kurva histeresis magnetisasi film tipis $Ti_{1-x}Co_xO_2$ yang mengandung prosentase kandungan atom Co sampai 5,77% yang diukur pada temperatur ruang ditunjukkan pada gambar 10. Nilai karakteristik magnetik H_c (koersifitas magnetik) dan M_s (magnetisasi saturasi) yang dimiliki oleh masing-masing film sebagai hasil respon magnetiknya, diperoleh berbeda-beda. Nilai H_c yang paling rendah, sebesar 80 Oe ditunjukkan oleh film tipis yang masing-masing mengandung prosentase atom Co = 0,41% dan 2,97%. Sementara nilai M_s yang paling tinggi, sebesar $3,3 \text{ emu/cm}^3$ ditunjukkan oleh film tipis yang mengandung prosentase atom Co = 5,77%.



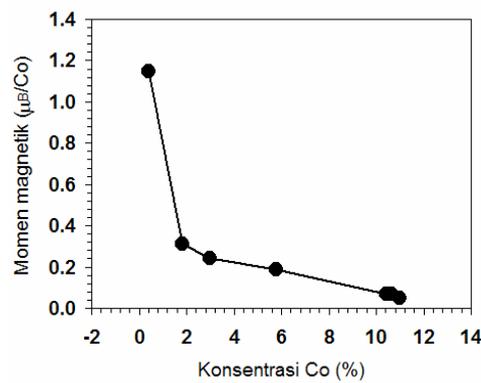


Gambar 10 Kurva histeresis film tipis $Ti_{1-x}Co_xO_2$ yang memiliki prosentase kandungan Co (a) 0,41%, (b) 1,83%, (c) 2,97% dan (d) 5,77%.

Besar momen magnetik rata-rata per atom Co film tipis $Ti_{1-x}Co_xO_2$ yang dihasilkan dengan berbagai konsentrasi Co didaftarkan pada tabel 2, dan grafik hubungannya ditunjukkan pada gambar 11.

Tabel 2 Besar momen magnetik rata-rata per atom Co film tipis $Ti_{1-x}Co_xO_2$ dan konsentrasi kandungan Co di dalamnya.

No.	Kandungan Co di dalam film tipis $Ti_{1-x}Co_xO_2$ (%)	Besar momen magnetik (μ_B/Co)
1.	0,41	1,15
2.	1,83	0,31
3.	2,97	0,24
4.	5,77	0,19
5.	10,41	0,07
6.	10,65	0,07
7.	11,01	0,05



Gambar 11 Hubungan momen magnetik film tipis $Ti_{1-x}Co_xO_2$ per atom Co dengan konsentrasi kandungan Co di dalamnya.

Nilai momen magnetik rata-rata per atom Co film tipis $Ti_{1-x}Co_xO_2$ yang paling tinggi dihasilkan oleh film tipis dengan kandungan Co = 0,41%, yaitu : 1,15 μ_B/Co dan yang paling rendah, yaitu : 0,05 μ_B/Co dihasilkan oleh film dengan konsentrasi Co = 11,01%.

Hubungan antara besarnya kandungan Co di dalam film dengan besar momen magnetik rata-rata per atom Co, sebagaimana ditunjukkan pada gambar 11, memperlihatkan bahwa nilai momen magnetik rata-rata atom Co di dalam film tipis $Ti_{1-x}Co_xO_2$ semakin menurun dengan naiknya konsentrasi Co. Hal ini diduga sebagai akibat dari keadaan distribusi Co di dalam kisi kristal TiO_2 yang seluruhnya tidak larut secara substitusional, khususnya pada konsentrasi Co yang lebih tinggi. Kehadiran atom Co secara liar (*interstitial*) pada matrik kisi kristal TiO_2 dapat mereduksi momen magnetik Co tetangganya, sebagaimana telah diinvestigasi oleh Geng, dkk. [10].

4 Kesimpulan

Penumbuhan film tipis $Ti_{1-x}Co_xO_2$ telah dilakukan dengan teknik MOCVD yang menggunakan prekursor TTIP dan $Co(TMHD)_3$. $Co(TMHD)_3$ yang berbentuk serbuk padatan dilarutkan ke dalam THF untuk mendapatkan suatu prekursor cair yang memiliki laju penguapan yang stabil. Konsentrasi $Co(TMHD)_3$ pada larutan mempengaruhi temperatur uapnya. Konsentrasi $Co(TMHD)_3$ yang lebih kecil memiliki temperatur uap yang lebih rendah dengan interval temperatur penguapan yang lebih sempit.

Prekursor TTIP dan larutan 0,1 mol/ltr $Co(TMHD)_3$ telah dapat diuapkan pada temperatur masing-masing 50°C dan 100°C. Film tipis $Ti_{1-x}Co_xO_2$ dengan berbagai nilai konsentrasi Co telah dihasilkan. Perubahan konsentrasi Co di dalam film dapat dikendalikan dengan mengatur laju aliran gas Ar sebagai gas pembawa. Batas kelarutan (solubilitas) atom-atom Co di dalam film tipis TiO_2 diperoleh sekitar 11% yang dihasilkan oleh laju alir gas Ar sebesar 90 sccm.

Respon feromagnetik film tipis $Ti_{1-x}Co_xO_2$ teramati pada temperatur ruang. Nilai H_c terendah diperoleh 80 Oe yang dihasilkan oleh film dengan konsentrasi Co = 0,41%. Nilai M_s tertinggi 3,3 emu/cm³ dihasilkan oleh film tipis dengan konsentrasi Co = 5,77%. Nilai magnetisasi rata-rata per atom Co diperoleh bervariasi pada setiap film dengan kandungan Co yang berbeda-beda. Nilai magnetisasi rata-rata per atom Co yang tertinggi diperoleh sebesar 1,15 μ_B yang dihasilkan oleh film dengan konsentrasi Co = 0,41%, sementara yang terendah diperoleh sebesar 0,05 μ_B yang dihasilkan oleh film dengan konsentrasi Co = 11,01%. Morfologi film tipis yang dihasilkan secara keseluruhan relatif halus dengan bentuk butiran menyerupai batang.

Daftar Pustaka

1. Tanaka, M., *Spintronics: Recent Progress and Tomorrow's Challenges*, Journal of Crystal Growth **278**, 25 (2005).
2. Schmidt, G., *Concepts for Spin Injection into Semiconductors: A Review*, J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, R107 (2005).
3. Han, G.C., Wu, Y.H., Tay, M., Guo, Z.B., Li, K.B. & Chong, C.T., *Growth and magnetic properties of $TiO_2:Co$ anatase thin films by sputtering technique*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **272-276**, e1537 (2004).
4. Ohring, M., *Materials science of thin films: deposition and structure*, 2nd Edition, Academic Press, London UK, 2002.
5. Jones, A.C. & O'Brien, P., *CVD of Compound Semiconductors: Precursors Synthesis, Development and Applications*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Germany, 1997.
6. Cho, S.I., Chung, C.H. & Moon, S.H., [Temperature-programmed desorption study on the decomposition mechanism of \$Ti\(OC_3H_7\)_4\$ on \$Si\(100\)\$](#) , Journal of The Electrochemical Society **148**, 599 (2001).
7. Lane, P.A., Wright, P.J., Crosbie, M.J., Pitt, A.D., Reeves, C.L., Cockayne, B., Jones, A.C. & Leedham, T.J., *Liquid Injection Metal Organic Chemical Vapour Deposition of Nickel Zinc Ferrite Thin Films*, Journal of Crystal Growth **192**, 423, (1998).
8. Jiang, Y., Song, H., Li, L., Bao, W. & Meng, G., *Synthesis and characterization of $Sm(DPM)_3$ used as precursor for MOCVD*, Journal of Crystal Growth **267**, 256, (2004).
9. Taul, J.T., Burk, P. & Tuulmets, A., *Theoretical study of magnesium compound: the Schlenk equilibrium in the gas phase and in the presence of Et_2O and THF molecules*, J. Phys. Chem. A **108**, 133 (2004).
10. Geng, W.T. & Kim, S.K., *Structural, Electronic and Magnetic Properties of A Ferromagnetic Semiconductor: Co-Doped TiO_2 Rutile*, Phys. Rev. B **68**, 125203 (2003).