

Studi Sifat Termal Prekursor $\text{In}(\text{TMHD})_3$ Untuk Menumbuhkan Lapisan Tipis In_2O_3 dengan Teknik MOCVD

Horasdia Saragih^{1,2}, Hasniah¹, Euis Sustini¹, dan Sukirno¹

¹ Kelompok Keahlian Fisika Material Elektronik, FMIPA, Institut Teknologi Bandung
Jln. Ganesa No. 10 Bandung 40132, INDONESIA

² Fakultas Teknik Informatika, Universitas Advent Indonesia
Jln. Kolonel Masturi No. 288, Parongpong, Bandung 40067, INDONESIA
E-mail: horas@dosen.fisika.net

Abstract

The In_2O_3 thin films have been deposited on quartz substrate by MOCVD technique using $\text{In}(\text{TMHD})_3$ as a metal organic precursor. Thermal properties of $\text{In}(\text{TMHD})_3$ material have been investigated by analyses of TG-DTA curve and FTIR spectrum to determine the value of In_2O_3 deposition parameters. Based on TG-DTA curve and FTIR spectrum analyses, we find that: (1) melting point of $\text{In}(\text{TMHD})_3$ powder is 175°C ; (2) $\text{In}(\text{TMHD})_3$ powder starts to evaporate at 184°C ; (3) partial oxidation of $\text{In}(\text{TMHD})_3$ in Ar/atmosfer occur at 260°C ; and (4) dissociation of TMHD ligand from indium metal element happened in the temperature range $300^\circ\text{C} - 400^\circ\text{C}$. According to these results, we maintained growth condition for deposition of In_2O_3 : the temperature of $\text{In}(\text{TMHD})_3$ bubbler (T_b) = 200°C ; the pressure of $\text{In}(\text{TMHD})_3$ bubbler (P_b) = 260 Torr; the rate of argon gas flow to carried out the vapor of $\text{In}(\text{TMHD})_3$ = 50 sccm; the rate of oxygen gas = 50 sccm; and temperature of substrate = 300°C . In 120 minutes, the thickness of deposited In_2O_3 thin films, the rate of deposition, and the roughness of film surface are about $0.2 \mu\text{m}$, $1.6 \times 10^{-3} \mu\text{m}/\text{menit}$ and 70 nm, respectively.

Keywords: $\text{In}(\text{TMHD})_3$ precursor, In_2O_3 , thin films, thermal properties, MOCVD.

Abstrak

Penumbuhan lapisan tipis In_2O_3 telah dilakukan dengan teknik MOCVD. Prekursor metal organik yang digunakan adalah $\text{In}(\text{TMHD})_3$. Sifat termal bahan $\text{In}(\text{TMHD})_3$ telah diinvestigasi melalui analisis kurva TG-DTA dan analisis spektrum FTIR. Investigasi sifat termal dibutuhkan untuk menetapkan besaran-besaran parameter penumbuhan yang akan digunakan untuk menumbuhkan lapisan tipis In_2O_3 . Quartz digunakan sebagai substrat dimana lapisan tipis In_2O_3 akan ditumbuhkan. Dari hasil analisis kurva TG-DTA dan spektrum FTIR didapatkan bahwa: (1) serbuk $\text{In}(\text{TMHD})_3$ meleleh pada temperatur 175°C ; (2) $\text{In}(\text{TMHD})_3$ mulai menguap pada temperatur 184°C ; (3) $\text{In}(\text{TMHD})_3$ mengalami oksidasi parsial di lingkungan Ar/atmosfer pada temperatur 260°C . Dari hasil analisis spektrum FTIR didapatkan bahwa disosiasi ligan TMHD dari elemen metal In secara sempurna berawal pada temperatur 300°C sampai 400°C . Mengacu kepada hasil-hasil tersebut, maka besaran parameter penumbuhan ditetapkan sebagai berikut: temperatur bubbler $\text{In}(\text{TMHD})_3$ (T_b) = 200°C ; tekanan di dalam bubbler (P_b) = 260 Torr; laju aliran gas Ar untuk membawa uap $\text{In}(\text{TMHD})_3$ = 50 sccm; laju aliran gas O_2 = 50 sccm; dan temperatur substrat = 300°C . Dengan menggunakan interval waktu penumbuhan selama 120 menit, lapisan tipis In_2O_3 tumbuh dengan ketebalan sekitar $0,2 \mu\text{m}$. Laju penumbuhan diperoleh sekitar $1,6 \times 10^{-3} \mu\text{m}/\text{menit}$. Dan tingkat kekasaran permukaan lapisan sekitar 70 nm.

Kata-Kata Kunci: Prekursor $\text{In}(\text{TMHD})_3$, In_2O_3 lapisan tipis, sifat termal, dan MOCVD.

PENDAHULUAN

In_2O_3 adalah suatu material oksida yang dapat digunakan pada berbagai bidang terapan, seperti : *flat-panel display*, *smart window*, *light-emitting diode*, *optical waveguide*, dan sel surya [1]. Pada seluruh terapan tersebut, In_2O_3 digunakan sebagai *transparent conducting oxide* (TCO). In_2O_3 juga berpotensi digunakan sebagai material baru spintronika bertemperatur tinggi melalui suatu proses pendadahan dengan elemen

magnetik seperti V, Cr atau Ti [2]. Karena penerapannya yang begitu luas, penelitian terhadap material ini intensif dilakukan [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8],[9], [10], [11].

Lapisan tipis TCO yang dibutuhkan pada berbagai terapan seperti diterangkan di atas adalah lapisan yang memiliki mobilitas listrik dan transparansi optik pada daerah *near IR* atau ultraviolet (UV) yang tinggi. Sejauh ini, usaha meningkatkan mobilitas listrik lapisan selalu

mengorbankan transparansi optiknya, dan sebaliknya. Transparansi optik lapisan akan semakin tinggi pada saat tebal lapisan dikurangi, namun pada saat yang sama mobilitas listrik akan berkurang [6], [7], [10]. Homogenitas butir penyusun dan stoikiometri lapisan ditemukan sangat berperan menentukan sifat-sifat tersebut [3]. Penerapan pada spintronika, In_2O_3 sebagai material induk, harus dapat ditumbuhkan dalam bentuk lapisan tipis yang homogen dengan kontrol konsentrasi dopan yang ketat [2]. Khusus untuk terapan sebagai *flat-panel display*, lapisan tipis In_2O_3 harus ditumbuhkan pada bidang yang relatif lebar untuk memenuhi kebutuhan akan *flat-panel display* yang lebar yang sangat tinggi saat ini dan masa mendatang [1]. Beberapa hal tersebut menjadi permasalahan pada bidang pengembangan teknologi penumbuhan lapisan tipis In_2O_3 . Dari beberapa hasil penelitian menunjukkan bahwa sifat listrik, sifat optik, ketebalan, homogenitas butir dan lebar lapisan In_2O_3 yang dapat ditumbuhkan sangat bergantung pada teknik penumbuhan yang digunakan [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9], [10], [11].

Lapisan tipis In_2O_3 telah ditumbuhkan dengan menggunakan beberapa teknik penumbuhan, seperti : *sputtering* [4], [5], [6], [7], [8], [9], [10], [11] Lapisan tipis yang ditumbuhkan dengan menggunakan teknik *sputtering*, *spray pyrolysis*, *sol-gel* dan PLD menghasilkan struktur permukaan yang relatif kasar yang terutama disebabkan oleh ukuran butiran lapisan yang tidak homogen. Khusus untuk teknik *spray pyrolysis* dan *sol-gel*, lapisan yang dihasilkan sangat tebal sehingga transparansi optiknya sangat rendah (<80%). Di lain pihak, lapisan tipis yang dihasilkan dengan teknik penumbuhan *atomic layer deposition* dan *ultrasonic spray chemical vapor deposition* menghasilkan lebar lapisan yang relatif terbatas. Dengan demikian teknik-teknik penumbuhan di atas belum dapat mengatasi masalah yang ada.

Dibandingkan dengan beberapa teknik penumbuhan yang telah disebut di atas, teknik *metal organic chemical vapor deposition* (MOCVD) memiliki beberapa kelebihan [3], [12], [13], [14], [15], [16] yaitu : (1) memiliki produktivitas yang tinggi, (2) memiliki laju penumbuhan yang tinggi, (3) dapat menumbuhkan film pada berbagai bentuk permukaan, (4) leluasa memanipulasi stoikiometri film pada saat penumbuhan, (5) dapat menumbuhkan film secara uniform dan tipis pada area yang luas dengan permukaan yang sangat halus, dan (6) dapat melakukan penumbuhan pada tekanan yang relatif tinggi. Mengacu pada

beberapa kelebihan ini, maka penumbuhan lapisan In_2O_3 dengan teknik MOCVD dipandang dapat mengatasi permasalahan [19], [20], [21], [22], [23], [24], [25], [26], [27], [28].

Lapisan tipis In_2O_3 , dengan teknik MOCVD, dapat ditumbuhkan dengan menggunakan beberapa jenis prekursor. Saat ini, prekursor metal organik indium yang tersedia secara komersial adalah: trimethylindium (TMIn), triethylindium (TEIn), dan $\text{In}(\text{TMHD})_3$. Wang, et.al. telah menumbuhkan lapisan tipis In_2O_3 dengan teknik MOCVD dengan menggunakan prekursor *trimethylindium* (TMIn) [3]. Dari ketiga jenis prekursor tersebut, penggunaan $\text{In}(\text{TMHD})_3$ lebih menguntungkan dari dua prekursor lainnya [17], [18]. Prekursor $\text{In}(\text{TMHD})_3$ lebih stabil sebagai suatu monomer karena setiap β -diketonate ligananya ($\text{TMHD}=\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2$) dihubungkan oleh dua titik koordinasi (O) terhadap unsur logamnya (In). Prekursor $\text{In}(\text{TMHD})_3$ memiliki titik uap yang relatif lebih rendah. Ikatan In-O secara termal lebih labil dari yang lainnya sehingga sangat menguntungkan dimana dalam proses dekomposisinya ligan β -diketonate dapat lebih cepat diuapkan secara sempurna dan menghasilkan suatu atom logam In. Prekursor $\text{In}(\text{TMHD})_3$ tidak memiliki ikatan langsung In-C, hal ini memungkinkan untuk mendapatkan suatu lapisan tipis dengan tingkat kontaminasi C yang sangat rendah. Di samping itu, paduan ini relatif stabil terhadap udara dan dapat dengan mudah diolah dan dipurifikasi.

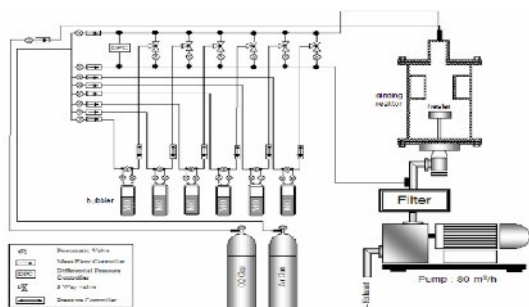
Didasarkan pada permasalahan dan alternatif penyelesaian sebagaimana diuraikan di atas, penumbuhan lapisan tipis In_2O_3 menggunakan prekursor $\text{In}(\text{TMHD})_3$ dengan teknik MOCVD, telah dilakukan. Pada paper ini studi sifat termal prekursor $\text{In}(\text{TMHD})_3$ dan parameter penumbuhan lapisan, akan dilaporkan.

METODE EKSPERIMEN

Penumbuhan lapisan tipis In_2O_3 dilakukan dengan menggunakan suatu reaktor MOCVD tipe *cold-wall cylindrical vertical*. Skema reaktor ditunjukkan pada gambar 1. Beberapa tabung penguap (*bubbler*) digunakan sebagai wadah penguap bahan metal organik 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 sistim 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 lapisan In_2O_3 . Pompa vakum digunakan untuk mengevakuasi ruang penumbuhan sampai ke tekanan sekitar 10^{-3} Torr. Beberapa pengontrol aliran massa (*mass flow controller*) dan katub (*valve*) digunakan masing-masing untuk mengontrol laju aliran massa bahan dan mengendalikan arah aliran. Pengontrol tekanan (*pressure controller*) digunakan untuk mengontrol tekanan di ruang penumbuhan. Sistem reaktor ini telah berhasil dengan baik digunakan menumbuhkan lapisan tipis oksida $Ti_{1-x}Co_xO_2$ dengan kualitas yang sangat baik, dan telah dilaporkan pada paper yang lain.

Lapisan tipis In_2O_3 ditumbuhkan di atas substrat quartz. Sebelum digunakan, substrat quartz 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 . Substrat ditempel dengan suatu pasta perak yang konduktif terhadap panas di permukaan plat pemanas Mo di dalam ruang penumbuhan.



Gambar 1. Skema reaktor MOCVD tipe *cold-wall cylindrical vertical* yang digunakan dalam menumbuhkan lapisan tipis In_2O_3 . (MO = *metal organic*).

Sebelum digunakan untuk menumbuhkan lapisan tipis In_2O_3 , sifat termal prekursor $In(TMHD)_3$ terlebih dahulu diinvestigasi melalui pengujian *thermogravimetry-differential thermal analysis* (TG-DTA merek Setaram) dan *fourier transform infra red* (FTIR). TG-DTA dilakukan pada lingkungan atmosfer gas Ar dengan tekanan udara terbuka pada laju pemanasan (*heating rate*) $5^\circ\text{C}/\text{menit}$. Pengukuran spektrum FTIR

$In(TMHD)_3$ dilakukan pada temperatur ruang. Hasil TG-DTA dan FTIR prekursor dianalisis, hasilnya digunakan sebagai acuan untuk menentukan nilai temperatur *bubbler*, dimana *bubbler* ini digunakan sebagai tempat penguapan prekursor. Uap prekursor dialirkan ke ruang penumbuhan dengan menggunakan gas pembawa Ar. Selengkapnya parameter-parameter penumbuhan yang digunakan dan dikontrol adalah: (1) temperatur *bubbler* $In(TMHD)_3$ (T_b), (2) temperatur substrat (T_s), (3) tekanan di dalam *bubbler* (P_b), (4) laju aliran gas Ar yang membawa uap $In(TMHD)_3$, (5) laju aliran gas O_2 , (6) tekanan total penumbuhan (P_{Tot}), dan (7) waktu penumbuhan (t). Lapisan tipis In_2O_3 yang dihasilkan selanjutnya diinvestigasi melalui pengukuran *scanning electron microscope* (SEM) (Jeol JSM 6360LA) dan *atomic force microscopy* (AFM) untuk mendapatkan informasi tentang ketebalan dan morfologi permukaan lapisan. Stoikiometri kimia residu penguapan $In(TMHD)_3$ diukur dengan *energy dispersive spectroscopy* (EDS) (Jeol JSM 6360LA).

HASIL DAN PEMBAHASAN

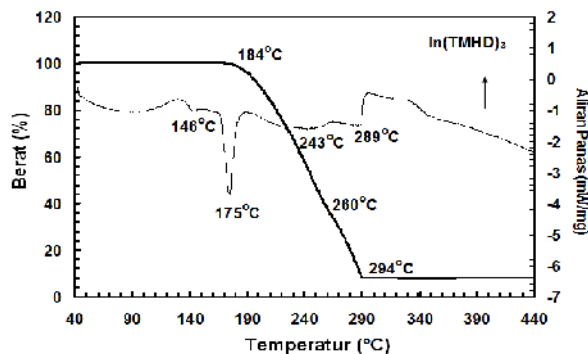
Analisis TG-DTA

Analisis sifat termal prekursor $In(TMHD)_3$ melalui hasil TG-DTA akan memberikan pengetahuan tentang karakteristik penguapan dan stabilitas termal bahan selama proses pemanasan. Gambar 2 menunjukkan kurva TG-DTA prekursor $In(TMHD)_3$ pada lingkungan atmosfer gas Ar dengan tekanan udara terbuka pada laju pemanasan $5^\circ\text{C}/\text{menit}$. Kurva ini menunjukkan karakteristik penguapan dan karakteristik dekomposisi.

Dari kurva TGA yang dihasilkan menunjukkan bahwa bahan prekursor $In(TMHD)_3$ tidak mengalami penurunan berat sampai pada temperatur sekitar 174°C . Hal ini sesuai dengan yang telah dilaporkan di literatur dimana $In(TMHD)_3$ menguap pada temperatur 184°C [29]. Kemudian prekursor kehilangan beratnya secara signifikan di atas temperatur 184°C oleh karena proses penguapan. Teramati adanya dua karakter penguapan yang terbedakan pada interval 184°C sampai 260°C dan pada interval 260°C sampai 294°C . Di atas temperatur 294°C , penurunan berat secara signifikan tidak terjadi. Dua karakter penguapan tersebut disebabkan oleh terjadinya proses oksidasi parsial dari prekursor pada temperatur 260°C yang menghasilkan oksida tambahan baru yang memiliki karakter penguapan yang berbeda. Proses oksidasi ini terjadi dibangkitkan oleh O_2 yang bersumber dari

atmosfer. Hal yang sama juga diamati oleh Bedoya, et.al. pada prekursor $\text{La}(\text{TMHD})_3$ [30]. Proses oksidasi ini didukung oleh data kurva DTA yang menunjukkan bahwa terjadi proses eksotermik pada temperatur 259°C , namun tidak dominan.

Residu akhir dari proses pemanasan menghasilkan material sekitar 9% dari berat awal. Rendahnya persen berat residu ini menunjukkan bahwa penguapan kompleks ligan TMHD ($\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2$) dari logam In terjadi hampir sempurna pada tekanan atmosfer gas Ar. Kenyataan yang menunjukkan terjadinya proses oksidasi parsial prekursor pada temperatur 260°C memberikan informasi tentang jendela temperatur penguapan bahan yang berada pada interval 174°C sampai 260°C sebelum pembentukan oksida baru tambahan terjadi yang akan mempersulit pengendalian stoikiometri lapisan tipis yang akan ditumbuhkan.



Gambar 2. Kurva TG-DTA prekursor $\text{In}(\text{TMHD})_3$ pada lingkungan atmosfer gas Ar dengan tekanan udara terbuka pada laju pemanasan (*heating rate*) $5^\circ\text{C}/\text{menit}$.

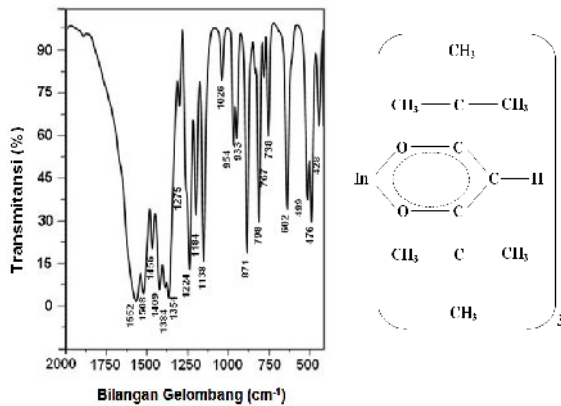
Kurva DTA menunjukkan ada sebanyak 4 puncak proses endotermik pada temperatur 146°C , 175°C , 243°C , dan 289°C . Puncak endotermik pertama (146°C) dapat diasosiasikan sebagai proses perubahan struktur kristal bahan, karena pada temperatur tersebut tidak terjadi proses pengurangan berat (penguapan) sebagaimana ditunjukkan oleh kurva TGA. Puncak endotermik yang kedua (175°C) merepresentasikan pencairan bahan prekursor, yang awalnya dalam bentuk serbuk. Pada temperatur yang lebih tinggi, analisis DTA menunjukkan suatu puncak endotermik yang melebar ($\sim 243^\circ\text{C}$) yang dapat diasosiasikan sebagai proses karakter pertama penguapan bahan dari fase cair. Puncak endotermik yang juga lebar, dengan puncak di sekitar 289°C diasosiasikan sebagai karakter kedua penguapan bahan. Proses pencairan prekursor pada temperatur 175°C sebelum proses penguapan, akan memberikan

efek positif terhadap homogenitas lapisan tipis yang akan ditumbuhkan. Penguapan prekursor dari fase cair akan mengeliminasi permasalahan distribusi ukuran butiran yang tidak homogen yang sering terjadi pada lapisan yang ditumbuhkan dari uap yang dibangkitkan dari suatu bahan padatan.

Spektrum FTIR

Untuk menginvestigasi karakteristik ikatan pada $\text{In}(\text{TMHD})_3$, suatu pengujian FTIR dilakukan pada temperatur ruang di lingkungan udara. Spektroskopi IR yang dihasilkan dan struktur kompleks molekulnya ditunjukkan pada gambar 3. Puncak-puncak transmisi IR yang teridentifikasi dapat dibagi ke dalam lima bagian, yaitu : (1) puncak-puncak yang berada di antara 1400 cm^{-1} sampai 1600 cm^{-1} merepresentasikan moda vibrasi (*vibration*) dan peregangan (*stretching*) ikatan C-O dan C-C dari struktur lingkaran ligan TMHD; (2) puncak-puncak yang berada di antara 1300 cm^{-1} sampai 1400 cm^{-1} dan antara 900 cm^{-1} dan 1100 cm^{-1} merepresentasikan moda vibrasi CH_3 pada grup *tertiary butyl*-nya; (3) puncak-puncak di antara 1100 cm^{-1} sampai 1300 cm^{-1} dan antara 700 cm^{-1} sampai 900 cm^{-1} merepresentasikan moda vibrasi ikatan C-C(CH_3); (4) puncak-puncak di sekitar 800 cm^{-1} merepresentasikan moda vibrasi ikatan C-H dari dua grup *carbonil*-nya; dan (5) puncak-puncak yang berada di antara 475 cm^{-1} sampai 602 cm^{-1} disebabkan oleh peregangan ikatan In-O. Selengkapnya hasil identifikasi ini ditunjukkan pada tabel 1.

Puncak-puncak intensitas ini identik dengan yang diamati oleh Jiang, et.al. (Jiang, et.al., 2004) pada prekursor $\text{Sm}(\text{TMHD})_3$ yang memiliki struktur molekul dan ligan yang sama dengan $\text{In}(\text{TMHD})_3$. Untuk mendapatkan suatu residu Sm_2O_3 pada pekerjaan Jiang, et.al., suatu pemutusan ikatan antara logam Sm dengan ligan (TMHD) harus sempurna. Hal yang sama juga harus terjadi untuk mendapatkan oksida In_2O_3 dengan prekursor $\text{In}(\text{TMHD})_3$. Jiang, et.al. menyatakan bahwa ligan TMHD terdisosiasi secara parsial dari logamnya berawal pada temperatur 200°C dan semua ikatan kimia dari grup organik akan terdisosiasi secara sempurna pada selang temperatur dari 300°C sampai 400°C . Dari hasil pengukuran EDS, hal yang sama juga diperoleh pada $\text{In}(\text{TMHD})_3$ bahwa residu $\text{In}(\text{TMHD})_3$ setelah dipanaskan sampai pada temperatur 300°C menghasilkan oksida In_2O_3 .



Gambar 3. (a) Spektrum IR prekursor In(TMHD)₃ pada temperatur ruang. (b) Struktur kompleks molekuler In(TMHD)₃.

Tabel 1. Bilangan gelombang dan moda vibrasi ikatan struktur kompleks In(TMHD)₃

No.	Moda Ikatan	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)
1	γ (C-C)	1552
2	γ (C-O) + γ (C-C) + δ (C-H)	1508
3	γ (C-C) + δ (C-H)	1456
4	δ_d (C-H ₃)	1409
5	γ (In-O) + γ (C-O)	1384
6	δ_s (CH ₃)	1354
7	γ [C-C(CH ₃) ₃] + δ (C-C)	1275, 1224, 1184
8	γ [C-C(CH ₃) ₃] + δ (C-H)	1138
9	ρ_r (CH ₃)	1026, 954, 933
10	γ [C-C(CH ₃) ₃] + γ (C-O)	871
11	π (C-H)	798
12	γ [C-C(CH ₃) ₃] + γ (C-C-O) + γ (In-O)	767, 738
13	Ring + γ (In-O)	602
14	γ (In-O)	499, 476, 428

Penumbuhan Lapisan Tipis In₂O₃

Penumbuhan lapisan tipis In₂O₃ dengan teknik MOCVD dilakukan mengacu pada hasil-hasil yang didapatkan dari pengukuran TG-DTA dan FTIR prekursor In(TMHD)₃ sebagaimana diterangkan di atas. Prekursor In(TMHD)₃ dari hasil pengukuran TG-DTA pada lingkungan gas Ar mulai menguap pada temperatur 184°C. Dengan demikian, temperatur *bubbler* yang akan digunakan saat penumbuhan harus berada pada kisaran nilai 184°C. Karena prekursor akan mulai mengalami oksidasi parsial pada temperatur 260°C, maka untuk menghindarinya saat transport

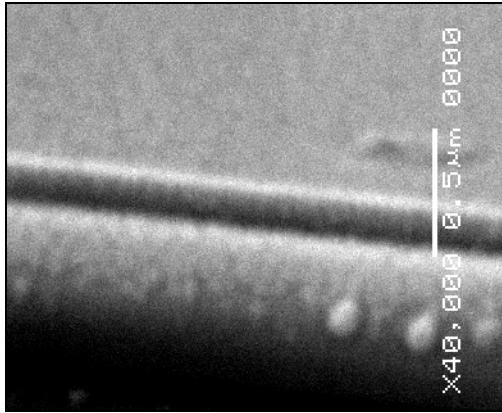
massa ke ruang penumbuhan sebelum terdekomposisi di daerah permukaan substrat, temperatur uap harus dipertahankan pada selang antara 184°C sampai lebih kecil 260°C. Sebagaimana dari hasil analisis FTIR, dimana semua ikatan kimia grup organik TMHD akan terdisosiasi secara sempurna dari logamnya (In) pada temperatur dari 300°C sampai 400°C, maka temperatur substrat yang digunakan pada saat penumbuhan lapisan harus berada pada kisaran temperatur tersebut. Merangkum keseluruhan hasil-hasil tersebut, maka parameter penumbuhan yang digunakan adalah sebagaimana ditunjukkan pada tabel 2.

Tabel 2. Parameter penumbuhan lapisan tipis In₂O₃ dari prekursor In(TMHD)₃

Parameter Penumbuhan	Besaran Satuan
Temperatur In(TMHD) ₃ (T _b)	200°C
Tekanan di dalam <i>bubbler</i> (P _b)	260 Torr
Temperatur substrat (T _s)	300°C
Laju aliran gas Ar untuk membawa uap In(TMHD) ₃	50 sccm
Laju aliran gas O ₂	50 sccm
Tekanan total penumbuhan (P _{Tot})	2x10 ⁻³ Torr
Waktu penumbuhan (t)	120 Menit

Lapisan Tipis In₂O₃

Lapisan tipis In₂O₃ ditumbuhkan dengan menggunakan parameter sebagaimana diuraikan pada tabel 2. Citra SEM lapisan tipis yang tumbuh ditunjukkan pada gambar 4. Dengan menggunakan waktu penumbuhan selama 120 menit, lapisan tumbuh dengan tebal sekitar 0,2 µm. Dengan demikian laju penumbuhan dapat diestimasi sekitar 1,6x10⁻³ µm/menit. Ukuran butiran penyusun lapisan terlihat relatif homogen dengan bentuk memanjang vertikal dari permukaan substrat ke permukaan lapisan. Pada eksperimen yang dilakukan dengan menggunakan tekanan *bubbler* kurang dari 260 Torr dan menggunakan laju aliran gas Ar untuk membawa uap In(TMHD)₃ kurang dari 50 sccm, ternyata tidak menghasilkan lapisan. Hal ini diduga disebabkan oleh pembentukan inti-inti penumbuhan butiran (*nucleus*) pada permukaan substrat belum sempurna. Morfologi permukaan lapisan tipis yang tumbuh diinvestigasi dengan AFM, seperti yang ditunjukkan pada gambar 5.

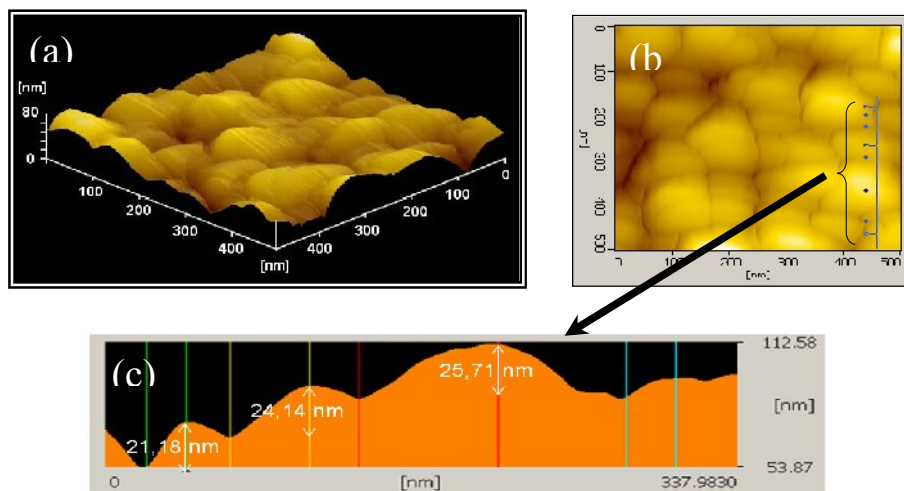


Gambar 4. Potret SEM lapisan tipis In_2O_3 yang ditumbuhkan dengan menggunakan prekursor $\text{In}(\text{TMDH})_3$ dan parameter penumbuhan sebagaimana diuraikan pada tabel 2.

Permukaan lapisan tipis In_2O_3 yang tumbuh memiliki tingkat kekasaran rata-rata sekitar 70 nm. Kekasaran ini dibangun oleh dinamika kompetisi pertumbuhan butiran penyusun lapisan pada saat proses penumbuhan. Inti butir dengan gaya kohesi yang lebih tinggi akan membangun butir yang relatif lebih besar dan inti butir dengan

gaya kohesi yang lebih rendah menghasilkan butir yang relatif lebih kecil. Rata-rata luas butir dilihat dari permukaan adalah $3,174 \times 10^4 \text{ nm}^2$ dan standard deviasi $1,778 \times 10^4 \text{ nm}^2$ dengan rata-rata diameternya 201 nm.

Dengan mengambil sebaran butir sepanjang 337,9830 nm sebagai sampel yang mewakili, sebagaimana ditunjukkan pada gambar 5c, maka bentuk dan ukuran kubah butiran penyusun lapisan dapat diinvestigasi. Butiran terbesar berkontribusi terhadap kekasaran sekitar 25,71 nm, butiran lebih kecil berikutnya berkontribusi terhadap kekasaran sekitar 24,14 nm, dan butiran yang paling kecil berkontribusi sekitar 21,18 nm. Khusus untuk material logam-oksida, ukuran kubah suatu butiran penyusun lapisan sangat ditentukan oleh kerapatan inti penumbuhan pada saat awal proses penumbuhan. Sementara, kerapatan inti penumbuhan ditentukan oleh temperatur dan struktur kristal substrat dan tekanan total penumbuhan [31].



Gambar 5. Potret AFM permukaan lapisan tipis In_2O_3 yang ditumbuhkan dengan menggunakan prekursor $\text{In}(\text{TMHD})_3$ dan parameter penumbuhan sebagaimana diuraikan pada tabel 2. (a) tampak samping, (b) tampak atas, dan (c) bentuk dan ukuran kubah butiran dari sampel penyusun lapisan.

Tekanan total penumbuhan dipengaruhi oleh jumlah transport massa, yang mencakup: aliran gas Ar, gas O_2 dan aliran molekul uap $\text{In}(\text{TMHD})_3$ yang masuk ke ruang penumbuhan. Rapat inti penumbuhan yang tinggi akan menghasilkan permukaan lapisan yang halus. Sementara rapat inti penumbuhan yang rendah akan menghasilkan permukaan lapisan yang kasar atau lapisan dalam bentuk pulau-pulau [31]. Mengacu kepada hasil yang ditunjukkan pada

gambar 5 dan karakteristik pertumbuhan butiran logam-oksida sebagaimana diterangkan terakhir, maka untuk mengurangi tingkat kekasaran lapisan tipis In_2O_3 , alternatif utama yang harus dilakukan adalah mengubah parameter yang berpengaruh terhadap jumlah transport massa ke dalam ruang penumbuhan, diantaranya : temperatur *bubler*, laju aliran gas Ar dan laju aliran gas O_2 .

KESIMPULAN

Lapisan tipis In_2O_3 telah berhasil ditumbuhkan di atas substrat quartz dari sumber *metal organic* $\text{In}(\text{TMHD})_3$ dengan menggunakan teknik MOCVD. Sebelum proses penumbuhan dilakukan, sifat termal bahan $\text{In}(\text{TMHD})_3$ terlebih dahulu diinvestigasi. Untuk menghindari cara coba-coba yang dapat menghabiskan waktu dan dana yang besar, sifat termal $\text{In}(\text{TMHD})_3$ sebagai rujukan untuk menentukan besaran-besaran parameter penumbuhan yang akan digunakan, telah dipelajari. Sifat termal bahan dipelajari dari hasil analisis kurva TG-DTA dan hasil analisis spektrum FTIR. Didasarkan pada hasil analisis kurva TG-DTA, diperoleh bahwa: (1) serbuk $\text{In}(\text{TMHD})_3$ meleleh pada temperatur 175°C ; (2) $\text{In}(\text{TMHD})_3$ mulai menguap pada temperatur 184°C ; (3) $\text{In}(\text{TMHD})_3$ mengalami oksidasi parsial di lingkungan Ar/atmosfer pada temperatur 260°C . Mengacu kepada hasil ini, beberapa parameter penumbuhan ditetapkan, seperti : temperatur *bubbler* $\text{In}(\text{TMHD})_3$ (T_b) = 200°C ; tekanan di dalam *bubbler* (P_b) = 260 Torr; laju aliran gas Ar untuk membawa uap $\text{In}(\text{TMHD})_3$ = 50 sccm; laju aliran gas O_2 = 50 sccm.

Dari hasil analisis spektrum FTIR didapatkan bahwa disosiasi ligan TMHD dari elemen metal In secara sempurna berawal pada temperatur 300°C sampai 400°C . Hasil ini menyarankan nilai besaran temperatur substrat saat penumbuhan dimana lapisan akan tumbuh diawali pada temperatur 300°C sampai temperatur 400°C . Dengan menggunakan besaran-besaran parameter penumbuhan seperti ditetapkan tersebut di atas dan dengan interval waktu penumbuhan selama 120 menit, lapisan tipis In_2O_3 tumbuh dengan ketebalan sekitar $0,2 \mu\text{m}$. Laju penumbuhan diperoleh sekitar $1,6 \times 10^{-3} \mu\text{m}/\text{menit}$ dengan tingkat kekasaran permukaan lapisan sekitar 70 nm.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Edwards, P.P., Porch, A., Jones, M.O., Morgan, D.V., dan Perks, R.M., 2004, Basic materials physics of transparent conducting oxides, *Dalton Transactions Journal* 19, 2995.
- [2] Gupta, A., Cao, H., Parekh, K., Rao, K.V., Raju, A.R., dan Wahgmare, U.V., 2007, Room temperature ferromagnetism in transition metal (V, Cr, Ti) doped In_2O_3 , *Journal of Applied Physics* 101, 09N513.
- [3] Wang, C., Cimalla, V., Cherkashinin, G., Romanus, H., Ali, M., dan Ambacher, O., 2007, Transparent conducting indium oxide thin films grown by low-temperatur metal organic chemical vapor deposition, *Thin Solid Films* 515, 2921.
- [4] Kasiviswanathan, S. dan Rangarajan, G., 1994, Direct current magnetron sputtered In_2O_3 films as tunnel barriers, *J. Appl. Phys.* 75, 2572.
- [5] Ryhikov, A.S., Vasilieb, R.B., Rumyantseva, M.N., Ryabova, L.I., Dosovitsky, G.A., Gilmutdinov, A.M., Kozlovsky, V.F., Gaskov, A.M., 2002, Microstructure and electrophysical properties of SnO_2 , ZnO and In_2O_3 nanocrystalline films prepared by reactive magnetron sputtering, *Mater. Sci. Eng., B, Solid-State Mater. Adv. Technol.* 96, 268.
- [6] Girtan, M., Cachet, H., dan Rusu, G.I., 2003, On the physical properties of indium oxide thin films deposited by pyrosol in comparison with films deposited by pneumatic spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 427, 406.
- [7] Lee, J.H. dan Park, B.O., 2004, Transparent conducting In_2O_3 thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis, *Surf. Coat. Technol.* 184, 102.
- [8] Asikaninen, T., Ritala, M., Li, W.M., Lappalainen, R., dan Leskela, M., 1997, Modifying ALE grown In_2O_3 films by benzoyl fluoride pulses, *Appl. Surf. Sci.* 112, 231.
- [9] Yamada, Y., Suzuki, N., Makino, T., dan Yoshida, T., 2000, Stoichiometric indium oxide thin films prepared by pulsed laser deposition in pure inert background gas, *J. Vac. Sci. Technol.* A18, 83.
- [10] Girtan, M., 2004, The influence of post-annealing treatment on the electrical properties of In_2O_3 thin films prepared by an ultrasonic spray CVD process, *Surf. Coat. Technol.* 184, 219.
- [11] Gurlo, A., Ivanovskaya, M., Pfau, A., Weimar, U., dan Gopel, W., 1997, Sol-gel prepared In_2O_3 thin films, *Thin Solid Films* 307, 288.
- [12] Babelon, P., Dequiedt, A.S., Sba, H.M., Bourgeois, S., Sibillot, P., dan Sacilotti, M., 1998, SEM and XPS studies of titanium dioxide thin films grown by MOCVD, *Thin Solid Films* 322, 63.
- [13] Sandell, A., Anderson, M.P., Alfredsson, Y., Johansson, M.K.J., Schnadt, J., Rensmo, H., Siegbahn, H., dan Uvdal, P., 2002, Titanium dioxide thin-film growth on silicon (111) by chemical vapor deposition

- of titanium(IV) isopropoxide, *J. Appl. Phys.* 92, 3381.
- [14] Kim, T.W., Jung, M., Kim, H.J., Park, T.H., Yoon, Y.S., Kang, W.N., Yom, S.S., dan Na, H.K., 1994, Optical and electrical properties of titanium dioxide films with a high magnitude dielectric constant grown on p-Si by metalorganic chemical vapor deposition at low temperature, *Appl. Phys. Lett.* 64, 1407.
- [15] Cho, S.I., Chung, C.H., dan Moon, S.H., 2002, Surface decomposition mechanism of $Ti(OC_3H_7)_4$ on a platinum surface, *Thin Solid Films* 409, 98.
- [16] Nami, Z., Misman, O., Erbil, A., dan May, G.S., 1997, Computer simulation study of the MOCVD growth of titanium dioxide films, *Journal of Crystal Growth* 171, 154.
- [17] Van, T.T. dan Chang, J.P., 2005, Surface reaction kinetics of metal β -diketonate precursors with O radical in radical-enhanced atomic layer deposition of metal oxides, *Applied Surface Science* 246, 250.
- [18] O'Neill, P.M., Hindley, S., Pugh, M.D., Davies, J., Bray, P.G., Park, B.K., Kapu, D.S., Ward, S.A., dan Stocks, P.A., 2003, $Co(tmhd)_2$: a superior catalyst for aerobic epoxidation and hydroperoxysilylation of unactivated alkenes: Application to the synthesis of spiro-1,2,4-trioxanes, *Tetrahedron Letters* 44, 8135.
- [19] Saragih, H., Arifin, P., dan Barmawi, M., 2004a, Pengaruh temperatur penumbuhan terhadap karakteristik magnetik film tipis $TiO_2:Co$ yang ditumbuhkan dengan metode metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD), *Jurnal Matematika dan Sains ITB* Vol. 9 No.4, 301.
- [20] Saragih, H., Arifin, P., dan Barmawi, M., 2004b, Penumbuhan film tipis $Ti_{1-x}Co_xO_2$ dengan metode MOCVD, *Jurnal Matematika dan Sains ITB* Vol. 9 No.3, 263.
- [21] Saragih, H., Arifin, P., dan Barmawi, M., 2005a, Studi Pengaruh Konsentrasi Co Pada Struktur Kristal dan Respon Photoluminescence Film Tipis $Ti_{1-x}Co_xO_2$ Yang Ditumbuhkan Dengan Teknik MOCVD, *Proceedings ITB Sains & Teknologi*, Vol. 37A, 117.
- [22] Saragih, H., Arifin, P., dan Barmawi, M., 2005b, Film Tipis Rutile $Co:TiO_2$ Yang Ditumbuhkan Dengan Teknik MOCVD: Pengaruh Temperatur Anil Terhadap Struktur Kristal, *Jurnal Sains Materi Indonesia BATAN* Vol. 7 No. 1, 72.
- [23] Saragih, H., Arifin, P., dan Barmawi, M., 2005c, Anisotropi Magnetik Film Tipis $TiO_2:Co$ yang Ditumbuhkan Dengan Teknik MOCVD, *Jurnal Matematika dan Sains ITB* Vol. 10 No.4, 107.
- [24] Saragih, H., Arifin, P., dan Barmawi, M., 2006a, 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), *Proceedings ITB Sains & Teknologi*, Vol. 38A, 117.
- [25] Saragih, H., Arifin, P., dan Barmawi, M., 2006b, Sifat Fisis Film Tipis $TiO_2:Co$ yang Ditumbuhkan Dengan Teknik MOCVD, *Jurnal Sains Materi Indonesia BATAN* Vol. 7 No. 2, 61.
- [26] Saragih, H., Arifin, P., dan Barmawi, M., 2006c, Fabrikasi Film Tipis Semikonduktor Feromagnetik $TiO_2:Co$ Dengan Teknik MOCVD dan Pengamatan Magnetoresistansi, *Jurnal Sains Materi Indonesia BATAN* (Edisi Khusus) 258.
- [27] Saragih, H., Arifin, P., dan Barmawi, M., 2006d, Pengaruh Kandungan Oksigen Film Tipis $TiO_2:Co$ Yang Ditumbuhkan Dengan Teknik MOCVD Terhadap Respon Feromagnetiknya, *Jurnal Sains Materi Indonesia BATAN* (Edisi Khusus) 245.
- [28] Saragih, H., Arifin, P., dan Barmawi, M., 2006e, Efek magnetisasi spontan dan karakteristik transport listrik film tipis $TiO_2:Co$ yang ditumbuhkan dengan metode MOCVD, *Jurnal Matematika dan Sains ITB* Vol. 10 No.1, 21.
- [29] Strem Chemicals, Inc., 2008, *Product Catalog 2008*, CAS Number: 34269-03-9, www.strem.com.
- [30] Bedoya, C., Condorelli, G.G., Finnochiario, S.T., Mauro, A.D., Atanasio, D., Fragala, I.L., Cattaneo, L., dan Carella, S., 2006, MOCVD of lanthanum oxide from $La(TMHD)_3$ and $La(TMOD)_3$ precursors: a thermal and kinetic investigation, *Chem. Vap. Deposition* 12, 46.
- [31] Vanables, J.A., Spiller, G.D.T., dan Hanbucken, M., 1984, Nucleation and growth of thin films, *Rep. Prog. Phys.* 47, 399.