

Pengaruh Laju Molar Mn Larutan Terhadap Mikrostruktur Lapisan Tipis GaN:Mn yang Dideposisi di atas Substrat Si Menggunakan Metode Sol-Gel

Heri Sutanto¹⁾, Eko Hidayanto¹⁾, Iis Nurhasanah¹⁾, dan Istadi²⁾

¹⁾Jurusan Fisika-FMIPA, Universitas Diponegoro, Semarang

²⁾Jurusan Teknik Kimia-FT, Universitas Diponegoro, Semarang

E-mail: herisutanto@gmail.com

ABSTRACT

A thin layer of material deposition of GaN: Mn by sol-gel method has done using spin-coating technique. Solution of gallium-citrate-amine maganese-Ga₂O₃ synthesized using as a source of Ga and Mn MnO₂ as the source. Solution varied with the mole fraction solution of 60-80% Mn. Brown crystals that formed subsequently dissolved in ethylenediamine to form a gel. Subsequent gel superimposed on top of Si substrates with a spin-coater at a rate of 1100 rpm. Layers formed at temperatures of 900oC and then disintering in UHP N₂ gas environment to form the decomposition of GaN: Mn. The results of spectral analysis of energy dispersive X-ray (EDX) showed incorporation of Mn into the GaN mole fraction increased with the addition of a solution of Mn in the solution used. EDX Test results show that thin films of GaN: Mn impurity contained carbon (C) up to 36.71%. Image scanning electron microscopy (SEM) a thin layer of GaN: Mn shows in general have been obtained surface roughness (rms) morphology of the layer reaches the order of nanometers up to 24.36 nm. From the results already obtained show that the sol-gel deposition method has been able to produce a thin layer of magnetic semiconductors with a nearly homogeneous surface morphology. Thus the sol-gel method could be developed for alternative methods of deposition of thin layers that are economical and simple. Key words: GaN: Mn, CSD, Thin Layer, Mn incorporation.

ABSTRAK

Telah dilakukan deposisi lapisan tipis material GaN:Mn dengan metode sol-gel menggunakan teknik spin-coating. Larutan gallium-maganese-citrate-amine disintesis menggunakan Ga₂O₃ sebagai sumber Ga dan MnO₂ sebagai sumber Mn. Larutan divariasi dengan fraksi mol larutan Mn dari 60-80%. Kristal berwarna coklat yang terbentuk selanjutnya dilarutkan dalam ethylenediamine membentuk gel. Gel selanjutnya dilapiskan di atas substrat Si dengan spin-coater pada laju 1100 rpm. Lapisan yang terbentuk kemudian disintering pada temperatur 900°C pada lingkungan gas N₂ UHP supaya terjadi dekomposisi membentuk GaN:Mn. Hasil analisis spektrum energy dispersive of X-Ray (EDX) menunjukkan inkorporasi Mn ke dalam GaN meningkat dengan penambahan fraksi mol larutan Mn pada larutan yang digunakan. Hasil Uji EDX menunjukkan bahwa film tipis GaN:Mn terdapat impuritas karbon (C) hingga 36,71%. Citra scanning electron microscopy (SEM) lapisan tipis GaN:Mn menunjukkan secara umum telah diperoleh kekasaran permukaan (rms) morfologi lapisan mencapai orde nanometer hingga 24,36 nm. Dari hasil yang telah diperoleh menunjukkan bahwa metode deposisi sol-gel telah mampu menghasilkan lapisan tipis semikonduktor magnetik dengan morfologi permukaan yang hampir homogen. Dengan demikian metode sol-gel ini dapat dikembangkan untuk metode alternatif deposisi lapisan tipis yang ekonomis dan sederhana. Kata kunci: GaN:Mn, CSD, Lapisan Tipis, Inkorporasi Mn.

PENDAHULUAN

Perkembangan teknologi informasi yang sangat pesat pada dekade terakhir ini sangat ditunjang oleh perkembangan industri rangkaian terintegrasi (*integrated circuit*, IC) dan industri penyimpanan data secara magnetik. Rangkaian IC bekerja dengan cara mengontrol aliran pembawa muatan dalam semikonduktor jika diberikan medan listrik. Elemen memori di dalam IC bersifat *volatile*, yaitu informasi yang tersimpan akan hilang jika daya dimatikan karena data tersimpan dalam kapasitor. Pada industri yang membuat piranti penyimpanan data secara magnetik, perkembangan yang paling menggembirakan adalah dalam hal memperkecil ukuran dan daya yang diperlukan dalam penyimpanan data [1], [2]. Parameter kunci dalam penyimpanan data magnetik adalah spin elektron, karena spin dianggap sebagai asal mula momen magnetik. Penyimpanan data magnetik ini memiliki sifat *non-volatile*, karena secara alami bahan ferromagnetik memiliki sifat remanen magnetik yang tinggi.

Dalam upaya menggabungkan keunggulan karakteristik elektronik dan magnetik di atas, diperkenalkan suatu divais baru, yaitu divais spintronik yang bekerja dengan cara memanfaatkan spin elektron untuk mengontrol pergerakan pembawa muatan. Divais spintronik yang paling dasar dan penting adalah *magnetik tunnel junction* (MTJ) yang merupakan basis dari *magnetic random access memory* (MRAM). Keunggulan divais ini meliputi sifat *non-volatile* (spin tidak berubah ketika daya dimatikan), laju pemrosesan data lebih tinggi dan ukuran divais lebih kecil. Keuntungan lainnya adalah divais memerlukan konsumsi energi yang rendah, karena energi yang dibutuhkan untuk mengubah arah spin lebih kecil dibandingkan dengan energi yang dibutuhkan untuk menggerakkan

elektron di dalam medan listrik [3]. Syarat utama untuk realisasi divais spintronik adalah material induk haruslah bersifat ferromagnetik pada temperatur kamar dan memiliki efisiensi yang cukup tinggi mendekati 100% untuk injeksi dan transport spin [4]. Salah satu cara supaya terjadi injeksi spin ke dalam semikonduktor adalah membuat logam ferromagnetik sebagai kontak. Namun hasil-hasil penelitian menunjukkan bahwa divais masih mempunyai efisiensinya yang rendah karena pembentukan lapisan antar muka dan kontak yang tidak sepenuhnya Ohmik [5]. Dengan demikian diperlukan suatu material baru, yaitu *diluted magnetic semiconductor* (DMS) yang bersifat ferromagnetik pada temperatur kamar [2]. Ion magnetik logam transisi menyebabkan adanya momen magnetik spin yaitu spin elektron yang dimilikinya. Jika material ferromagnetik fasa tunggal berhasil ditumbuhkan, maka material tersebut sangat potensial untuk digunakan sebagai injeksi spin pembawa mayoritas muatan.

Didorong oleh kenyataan bahwa semikonduktor yang banyak digunakan dalam elektronika sekarang ini adalah semikonduktor paduan golongan III-V, maka beberapa peneliti telah banyak melakukan riset tentang DMS berbasis semikonduktor paduan III-V. Salah satunya yang dilakukan oleh kelompok [6] yang telah membuktikan adanya sifat magnetik pada material InAs:Mn [6]. Namun divais spintronik berbasis InAs:Mn hanya dapat beroperasi pada temperatur jauh di bawah temperatur kamar (~ 35 K), sehingga tidak cocok untuk aplikasi industri atau komersial. Suatu model teoritis yang merupakan terobosan baru dalam pencarian material DMS yang ideal untuk aplikasi divais spintronik telah dikemukakan oleh Dietl, dkk berdasarkan teori medan rata-rata Zener [7]. Selain model Dietl, berdasarkan perhitungan perbedaan energi [8], juga memberikan harapan

baru bagi deposisi GaN:Mn, yaitu adanya kestabilan ferromagnetik untuk GaN:Mn dengan konsentrasi Mn < 20%. Dengan demikian material GaN:Mn lebih potensial untuk aplikasi divais spintronik dibandingkan dengan GaAs:Mn atau InAs:Mn, karena memiliki harga prediksi T_C tinggi dan struktur pita energi yang cocok untuk injeksi spin.

Penumbuhan bahan semikonduktor ferromagnetik GaN:Mn umumnya dilakukan dengan metode modern seperti MOCVD, MBE, PLD dan MOVPE di atas substrat safir dan SiC dengan biaya operasional yang besar [9]. Deposisi GaN:Mn dengan biaya yang murah sangat diharapkan, salah satunya dengan metode CSD menggunakan teknik *spin coating*. Di samping itu, penumbuhan bahan DMS GaN:Mn pada substrat silikon (Si) sangat diharapkan oleh kalangan industri elektronik untuk aplikasi rangkaian terpadu skala besar. Hal ini dengan pertimbangan bahwa substrat Si selain dapat tersedia dalam ukuran yang besar, substrat Si juga memiliki sifat listrik dan konduktivitas termal yang baik dan harganya lebih murah, dibandingkan dengan substrat safir dan SiC.

METODE EKSPERIMEN

Lapisan tipis GaN:Mn dideposisi dengan metode CSD menggunakan teknik *spin-coating* dari kristal gallium-manganese-citrate-amine sebagai prekursor Ga-Mn. Sedangkan sebagai sumber N digunakan gas N_2 yang diaktifkan melalui pemanasan pada temperatur 900°C. Kristal gallium-manganese-citrate-amine yang berwarna hitam, dihasilkan melalui proses preparasi gel dari larutan yang mengandung ion-ion Ga^{3+} , Mn^{4+} dan asam sitrat. Preparasi kristal gallium-manganese-citrate-amine yang dilakukan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut: 0,1 g serbuk Ga_2O_3

dilarutkan dalam HCl dan HNO_3 (perbandingan 1:1). Larutan tersebut kemudian dicampur serbuk MnO_2 dengan fraksi mol bervariasi 60%-80%. Selanjutnya larutan dinetralisir hingga memiliki nilai pH 7,5-8 dengan cara menambahkan NH_4OH . Kemudian pada larutan ini ditambahkan 0,051 g asam sitrat sehingga rasio molar dari Ga/CA adalah 1:1. Selanjutnya larutan diaduk dengan menggunakan pengaduk magnetik pada temperatur 353 K selama 2 jam, untuk mendapatkan kristal gallium-manganese-citrate-amine yang berwarna hitam. Kristal ini kemudian disaring dan disimpan dalam *vacuum desiccator* untuk pengeringan. Selanjutnya kristal kering tersebut dilarutkan dalam *ethylenediamine* untuk mendapatkan larutan jernih. Larutan dalam bentuk gel ini kemudian digunakan untuk deposisi lapisan GaN:Mn dengan teknik *spin-coating* di atas substrat silikon tipe-n (100).

Substrat diletakkan di atas spin coater. Satu hingga dua tetes gel ditempatkan di atas substrat, dan substrat kemudian diputar dengan laju putaran sebesar 1100 rpm selama 2 menit. Lapisan yang diperoleh kemudian dikeringkan pada temperatur 150°C di atas hot plate dan diikuti dengan proses dekomposisi pada temperatur 350°C dalam furnace untuk mengeliminir komponen-komponen organik pada lapisan. Selanjutnya lapisan ditempatkan dalam sebuah programable furnace. Temperatur furnace dinaikkan hingga mencapai 900°C dari temperatur ruang dengan laju pemanasan sekitar 10°C/menit dalam lingkungan gas nitrogen UHP 99,99% yang dialirkan secara konstan sebesar 2 sccs selama 2 jam dan kemudian didinginkan dengan laju pendinginan 10°C/menit hingga temperatur ruang untuk mendapatkan lapisan tipis GaN:Mn. Lapisan tipis GaN:Mn yang tumbuh selanjutnya dikarakterisasi. Untuk mengetahui persentasi masing-masing atom

penyusun film dilakukan uji komposisi dengan menggunakan metode *energy dispersive of x-ray* (EDX) dan morfologi permukaan film dianalisa dengan *scanning electron microscope* (SEM) (JEOL JSM-6360 LA).

HASIL DAN PEMBAHASAN

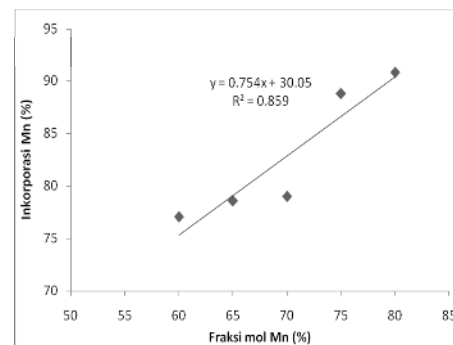
Hasil analisis komposisi dengan EDX ox1 pada lapisan GaN:Mn yang ditumbuhkan di atas substrat silikon dengan variasi fraksi mol Mn terhadap Ga (x) sebesar 60%, 65%, 70%, 75% dan 80%, pada temperatur deposisi 900° C dan laju alir gas nitrogen sebesar 2 sccs ditunjukkan pada tabel 1.

Dari analisa EDX ox1 dapat ditentukan besarnya inkorporasi Mn pada lapisan GaN:Mn. Penghitungan inkorporasi diperlukan untuk mengetahui seberapa besar Mn yang masuk pada lapisan. Inkorporasi Mn yang lebih tinggi dalam GaN ditujukan agar tercipta sifat magnetik pada GaN:Mn. Besarnya inkorporasi Mn dalam GaN:Mn dihitung dengan menggunakan analogi persamaan Den Baars yaitu:

$$\%Mn = \frac{\%AtMn}{\%AtGa + \%AtMn} \quad (1)$$

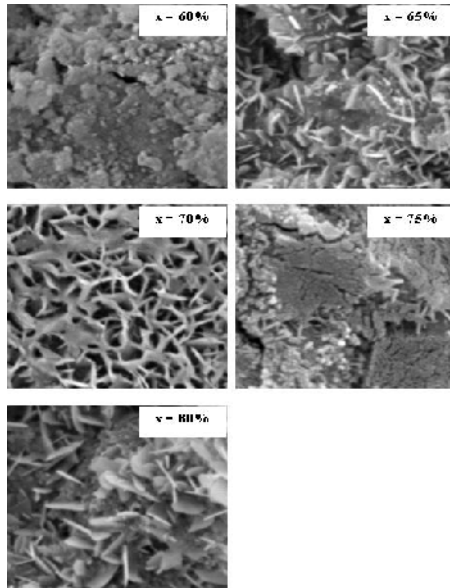
Hasil analisis EDX ox1 (tabel 1) menunjukkan bahwa inkorporasi Mn semakin meningkat dengan bertambahnya fraksi mol Mn larutan. Lama penumbuhan lapisan tipis pada penelitian ini adalah 2 jam pada temperatur 900°C. Lamanya waktu pemanasan akan berpengaruh terhadap komposisi lapisan. Menurut [9], temperatur penumbuhan dan lama deposisi ini berbanding linier dengan inkorporasi Mn. Hasil yang sama juga diperoleh [10] Ruzmetov, 2003 pada sintesis GaMnAs dengan metode MBE (*molecular beam epitaxy*) dimana waktu deposisi dan konsentrasi Mn yang berbeda akan menghasilkan *trendline*

konstata kisi yang berbeda pula yang berkaitan dengan inkorporasi Mn ke dalam GaN. Selain inkorporasi Mn, dari tabel 1 dapat dihitung pula perbandingan galium dengan nitrogen yang terjadi pada tiap sampel. Nilai Ga/N untuk sampel 60% 65%, 70%, 75% dan 80% secara berturut-turut adalah 1,72, 1,79, 1,53, 0,93 dan 1,14. Secara umum lapisan GaN:Mn mengalami kekosongan nitrogen (*nitrogen vacancy*) kecuali untuk sampel 75%. Kekosongan nitrogen merupakan salah satu penyebab terjadinya konduktivitas tipe-*n* pada material. Elektron yang berlebih pada material dapat membantu stabilisasi ferromagnetisme [2], [11].



Gambar 1. Kebergantungan inkorporasi Mn terhadap fraksi mol larutan Mn dari analisa EDX ox1.

Hasil kebergantungan inkorporasi Mn terhadap fraksi mol larutan Mn menunjukkan bahwa transfer stokiometri fasa cair dan fasa padat terjadi hampir linier dengan parameter regresi (R) sebesar 0,927 hasil regresi linier. Fasa cair di sini diwakili oleh sumbu fraksi mol larutan Mn, sedangkan fasa padat yakni kandungan Mn dalam lapisan diwakili oleh sumbu inkorporasi Mn dalam persen.



Gambar 2. Citra SEM ($4 \times 4 \mu\text{m}^2$) morfologi lapisan tipis GaN:Mn yang ditumbuhkan pada fraksi mol larutan Mn sebesar 60%, 65%, 70%, 75% dan 80%.

Citra SEM permukaan lapisan tipis GaN:Mn (gambar 2) yang telah dideposisi dengan fraksi mol Mn sebesar 70% mempunyai morfologi yang cukup teratur dibandingkan dengan lapisan tipis GaN:Mn pada sampel lainnya. Pada sampel tampak butiran-butiran yang tersusun hampir homogen dan teramati pola penumbuhan secara lateral. Hasil ini menunjukkan bahwa proses koalisi antar pulau-pulau terjadi secara cepat. Pada sampel 70% terdapat sejumlah lubang-lubang (*holes*) sehingga menyebabkan morfologi permukaan lapisan kasar. Adanya lubang-lubang ini diduga akibat inkorporasi interstisial Mn yang menyebabkan penurunan inkorporasi Mn sesuai hasil analisa EDX. Batas butir kristal pada sampel

70% tampak jelas. Batas butir kristal umumnya disusun oleh atom film yang susunannya sangat acak sehingga membentuk suatu lapisan yang sangat tipis yang berstruktur amorf. Batas butir umumnya juga sekaligus menjadi batas keteraturan atom-atom penyusun kristal. Keteraturan atom-atom penyusun kristal akan berakhir pada batas butir dan diganti oleh keteraturan atom-atom butiran kristal tetangga [12].

Citra SEM sampel 60% dan 75% memperlihatkan pola morfologi permukaan yang hampir serupa. Nukleasi-nukleasi yang terbentuk pada kedua sampel tumbuh menjadi pulau-pulau (*islands*). Pulau-pulau tersebut telah memperlihatkan terjadinya koalisi antar pulau. Namun, koalisi yang terbentuk belum menampakkan penumbuhan kristal yang sempurna. Akibatnya pada morfologi sampel tampak batas butir (*grain boundary*) yang kurang jelas. Apabila pada batas butir ditemukan lapisan amorf yang sangat tipis, maka batas butir akan terlihat sangat jelas, sebaliknya jika pada batas butir ditemukan lapisan amorf yang sangat tebal, maka batas butir tidak akan terlihat jelas [12]. Distribusi butir kristal yang kurang merata pada sampel 60% merupakan salah satu faktor yang menyebabkan hal ini. Morfologi permukaan pada sampel 60% dan 70% juga mengindikasikan bahwa sebagian pola penumbuhan yang terjadi baru berada pada tahap dua dimensi [13]. Hal yang demikian mengakibatkan derajat kekasaran permukaan (rms) dari kedua sampel lebih rendah dibandingkan dengan sampel lain (tabel 2).

Tabel 1. Komposisi lapisan GaN:Mn hasil pengukuran dengan EDX ox1.

Sampel	%At N	%At Mn	%At Ga	%At C	Inkorporasi Mn (%)
60%	14,00	37,52	11,17	36,71	77,06
65%	14,54	48,69	13,28	23,49	78,57
70%	16,75	49,39	13,15	20,72	78,97
75%	15,46	55,83	7,05	21,67	88,79
80%	10,72	67,26	6,82	15,20	90,79

Tabel 2. Nilai ra (jari-jari bulir kristal) dan rms (kekasaran permukaan) lapisan tipis GaN:Mn pada berbagai variasi fraksi mol Mn.

Kuantitas (nm)	60%	65%	70%	75%	80%
ra	19,39	29,21	44,01	21,22	28,18
rms	24,36	35,84	52,9	28,2	34,42

Tabel 2 menunjukkan nilai ra (jari-jari bulir kristal) dan rms (kekasaran permukaan) lapisan tipis GaN:Mn pada berbagai variasi fraksi mol Mn hasil pengolahan dengan software Gwydion-NT-MDT Zelenograd Moscow. Dari tabel 2 terlihat bahwa besarnya jari-jari sebanding dengan besarnya derajat kekasaran permukaan lapisan. Nilai rms maksimum terdapat pada sampel GaN:Mn dengan fraksi mol Mn sebesar 70%. Hal ini menunjukkan bahwa pada lapisan GaN:Mn pada sampel tersebut sangat kasar. Kekasaran permukaan dapat disebabkan karena banyaknya lubang yang terbentuk oleh inkorporasi interstisial Mn. Mengacu dari disertasi [9] yang menyatakan bahwa derajat kekasaran permukaan lapisan GaN:Mn semakin meningkat seiring dengan penambahan inkorporasi Mn. Hasil penelitian yang menunjukkan nilai derajat kekasaran yang rendah adalah terjadi pada sampel 60% dan 75%. Koalisi pulau yang tumbuh kurang sempurna menjadi kristal diduga menjadi pemicu rendahnya nilai tersebut. Hal ini dikuatkan dengan bentuk morfologi dari citra dua dimensi sampel.

KESIMPULAN

Lapisan tipis GaN:Mn telah berhasil dideposisikan di atas substrat Si(100) tipe-n dengan metode sol-gel.

Hasil pengujian komposisi dengan EDX menunjukkan bahwa secara umum lapisan tipis GaN:Mn yang dideposisikan bersifat kekosongan nitrogen. Hasil analisis EDX menunjukkan bahwa inkorporasi Mn semakin meningkat dengan bertambahnya fraksi mol Mn larutan. Hasil kebergantungan inkorporasi Mn terhadap fraksi mol larutan Mn menunjukkan bahwa transfer stokiometri fasa cair dan fasa padat terjadi hampir linier dengan parameter regresi (R) sebesar 0,927 hasil regresi linier. Koalisi pulau yang tumbuh kurang sempurna menjadi kristal menjadi penyebab menurunnya nilai kekasaran permukaan lapisan. Telah diperoleh lapisan tipis GaN:Mn dengan kekasaran permukaan (rms) morfologi lapisan yang terendah mencapai orde nanometer hingga 24,36 nm pada sampel yang dideposisikan dengan fraksi mol Mn sebesar 60%. Hasil citra SEM menunjukkan bahwa metode deposisi sol-gel telah mampu menghasilkan lapisan tipis semikonduktor magnetik GaN:Mn dengan morfologi permukaan yang hampir homogen.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Pemerintah Republik Indonesia atas dukungan dana pada program penelitian 2011. Penulis

juga mengucapkan terima kasih kepada Ir. Wikanda atas bantuan analisis SEM-EDX dan pihak-pihak yang membantu dalam pelaksanaan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1]. Pearson, S.J., Abernathy, C.R., Norton, D.P., Hebard, A.F., Park, Y.D., Boatner, L.A., dan Budai, J.D. (2003): Advances in Wide Bandgap Materials for Semiconductor Spintronics, *Materials Science and Engineering*, R **40**, 137–168.
- [2]. Thaler, G.T. (2004): *Development of Gallium Nitride Based DMS For Magneto-optical Applications*, Disertasi Program Doktor, University of Florida, 39-41, 29-59.
- [3]. Zorpette, G. (2001), The Quest of Spin Transistor, IEEE Spectrum, USA.
- [4]. Reed, M.L. (2003): Growth and characterization of Room Temperature Ferromagnetic Mn:GaN and Mn:InGaN for Spintronic Applications, Disertasi Doktor, North Carolina State University, 37-40, 148.
- [5]. Schmidt, G., Gould, C., Grabs, P., Lunde, A.M., Richter, G., Slobodskyy, A. dan Molenkamp, L.W. (2002): Spin Injection in The Non-Linear Regime: Band Bending Effects, *Condense Matter/0206347* v1, 1-12.
- [6]. Oiwa, A., Mitsumori, Y., Moriya, R., Supinski, T., dan Munekata, H. (2002): Effect of Optical Spin Injection on Ferromagnetically Coupled Mn Spins in the III-V Magnetic Alloy Semiconductor (Ga,Mn)As, *Physics Review Letters*, **88**, 13.
- [7]. Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F., Cibert, J., dan Ferrand, D. (2000): Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors, *Science*, **287**, 1019–1021.
- [8]. Katayama-Yoshida, H. dan Sato, K. (2003): Materials Design for Semiconductor Spintronics by Ab Initio Electronic-Structure Calculation, *Physica B*, **327**, 337–343.
- [9]. Mulyanti, Budi, 2006, Penumbuhan Film Tipis Semikonduktor Ferromagnetik GaN:Mn Menggunakan Metode Plasma Assisted Metalorganic Chemical Vapor Deposition (PA-MOCVD) dan Karakterisasinya, Disertasi Doktor Fisika Material Elektronik Program Studi Fisika ITB, Bandung.
- [10]. Ruzmetov, Dmitry A, 2003, *Hall Effect in GaMnAs Diluted Magnetic Semiconductors*, Disertasi Doktor Filosofi, Indiana University.
- [11]. Sonoda, S., Hori, H., Yamamoto, Y., Sasaki, T., Sato, M., Shimizu, S., Suga, K., dan Kindo, K. (2002): Properties of Ferromagnetic Ga_{1-x}Mn_xN Films Grown by Ammonia-MBE, *IEEE Transaction Magnetics*, **38**, 5, 2859- 2862.
- [12]. Petrov, I., Barna, P.B., Hultman, L. Dan Grene, J.E., 2003, Microstructural Evolution During Film Growth, *Journal Vacuum Science Technology*, A 21, S117-S128
- [13]. Barna, P. B., dan Adamik, M., 1998, Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models, *Thin Solid Films* 317, 27-33, Budapest.

