

Pengaruh Oksidasi Setelah Deposisi Terhadap Sifat Film Tipis ZnO:Ga

Reza Faizal*, Putut Marwoto, Sulhadi, Sugianto

Laboratorium Fisika Material, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang, Sekaran Gunungpati Semarang 50229, Indonesia

*Penulis utama. Alamat email: rezafaizal487@gmail.com

ABSTRAK

Pengaruh oksidasi setelah deposisi terhadap sifat film tipis ZnO:Ga telah dipelajari. Film dideposisi menggunakan metode *dc magnetron sputtering* pada suhu 300 °C selama 1 jam, kemudian dilakukan variasi oksidasi menggunakan gas oksigen *purity* 99,99% dengan tekanan 0 mTorr dan 50 mTorr pada suhu 300 °C selama 20 menit. Berdasarkan hasil SEM, ukuran butir film menunjukkan perubahan menjadi lebih besar pada tekanan oksigen 50 mTorr dibandingkan pada tekanan oksigen 0 mTorr. UV-Vis spektrofotometer menunjukkan transmitansi film pada cahaya tampak meningkat seiring dengan meningkatnya tekanan oksigen mencapai sekitar ~83%. Celah pita energi yang dihasilkan film tipis ZnO:Ga pada tekanan oksigen 0 mTorr dan 50 mTorr masing-masing 3,32 eV dan 3,4 eV.

Kata kunci: ZnO:Ga, oksidasi, film tipis, SEM, UV-Vis spektrofotometer © Institut Teknologi Bandung. Hak cipta dilindungi.

Diterima 28 April 2016 • Direvisi 19 Juli 2016 • Disetujui 11 Agustus 2016 • Tersedia online 20 Juni 2017

Kutip artikel ini sebagai berikut: Faizal, R., P. Marwoto, Sulhadi, Sugianto, Pengaruh Oksidasi Setelah Deposisi Terhadap Sifat Film Tipis ZnO:Ga Judul artikel, *J. Matem. Sains*, 2017, 22, 1-4.

PENDAHULUAN

Film *transparent conductive oxide* (TCO) sudah digunakan secara luas untuk perangkat optoelektronik dan sangat penting untuk aplikasi sel surya [1-6]. Secara khusus, bahan TCO yang populer dimanfaatkan adalah *indium thin oxide* (ITO) dikarenakan memiliki karakteristik yang baik, seperti transmitansi cahaya tampak yang tinggi, konduktivitas listrik tinggi [5,6]. Akan tetapi, ITO memiliki kelemahan, seperti material indium yang mahal dan relatif langka [4]. Sehingga ZnO dipilih sebagai material baru yang diteliti untuk bahan alternatif pengganti ITO. ZnO adalah semikonduktor II-VI [7] dan memiliki keuntungan utama yaitu material ini murah, tidak beracun dan sangat berlimpah di bumi [8,9]. ZnO juga memiliki *band gap* yang lebar (3,37 eV) dengan energi ikat tinggi (60 MeV) [7,10] dan memiliki sifat listrik dan sifat optik yang baik [4]. Penambahan dopan logam Grup III, seperti Al, In dan Ga, dapat meningkatkan transmitansi film ZnO [11]. Bahan *doping* logam Gallium (Ga) memiliki prospek menjanjikan sebagai bahan dopan film ZnO sehingga didapatkan film berkualitas baik. Ga memiliki beberapa keuntungan, dalam hal ini adalah kurang reaktif dan lebih tahan terhadap oksidasi dari Al [7]. Ga memiliki konduktivitas yang lebih baik dari pada Aluminium. Terjadinya cacat diminimalkan, ketika ZnO di-*doping* dengan Ga, karena jari-jari Ga^{3+} (0,062 nm) lebih dekat dengan yang Zn^{2+} (0,072 nm) dibandingkan Al^{3+} (0,053 nm).

Film tipis ZnO:Ga telah dideposisi dengan menggunakan *magnetron sputtering* [12], *pulsed laser deposition* (PLD) [5],

spray pyrolysis [10] dan metode lainnya. Berdasarkan Kim *et al.* [4], pemberian oksigen dapat meningkatkan kristalinitas, transmitansi dan kekasaran permukaan pada film tipis ZnO:Ga sehingga dihasilkan film tipis yang sesuai dengan aplikasinya. Film ZnO:Ga yang di-*annealing* (pemanasan) dalam lingkungan oksigen menyebabkan penggabungan oksigen dalam film, yang kemudian mengkompensasi (kekosongan) *vacancies*. Diharapkan kekosongan oksigen menurun dengan *annealing* dalam lingkungan oksigen karena penggabungan oksigen dalam film. Oleh karena itu, studi film yang di-*annealing* pada kondisi tekanan oksigen berbeda sangat penting untuk memperoleh film tipis berkualitas tinggi. Pada paper ini, kami melaporkan pengaruh oksidasi setelah deposisi pada sifat film tipis ZnO:Ga telah dipelajari.

EKSPERIMEN

Film tipis ZnO:Ga ditumbuhkan menggunakan metode *DC magnetron sputtering* di atas substrat *corning glass* dilanjutkan pemberian variasi tekanan oksigen (oksidasi) pada proses *annealing*. Pembuatan target berupa pelet ZnO dengan kemurnian 99,999% dan Ga_2O_3 dengan pemurnian 99,999%. Gas argon (Ar) 99,99% dan oksigen (O_2) 99,99% yang digunakan sebagai gas *sputter* selama proses deposisi dan gas oksidasi selama proses *annealing*. Target dibuat dengan perbandingan ZnO:98 wt% and Ga_2O_3 :2 wt%. Penelitian ini secara garis besar mencakup empat tahap, berupa pembuatan



target, preparasi substrat, deposisi film tipis ZnO:Ga, dan *annealing* pada kondisi tekanan oksigen yang divariasikan. Mekanisme pembuatannya meliputi: penggerusan selama ± 3 jam, pencampuran, pemadatan atau pengepresan dengan sistem pompa hidrolik menjadi pelet dengan diameter 3,0 cm kemudian pelet disintering pada suhu 750 °C selama 2,5 jam dan didinginkan. Pada penumbuhan film tipis ZnO:Ga, substrat yang digunakan adalah *corning glass*. Substrat *corning glass* dipotong dengan ukuran (1x1) cm². Setelah itu substrat dicuci dengan metanol untuk menghilangkan kotoran (minyak dan lemak) yang menempel pada permukaan substrat selama 15 menit dalam *ultrasonik bath*. Terakhir substrat dikeringkan dengan *blow argon gas* ke seluruh permukaan substrat sampai kering dan bersih.

Film tipis ZnO:Ga dideposisi pada suhu 300 °C, daya plasma 30 Watt, tekanan gas argon 500 mTorr selama 1 jam. Setelah deposisi, film ZnO:Ga di-*annealing* pada suhu 300 °C selama 20 menit dengan variasi tekanan oksigen 0 mTorr atau tanpa oksigen dan 50 mTorr. Kemudian dilakukan karakterisasi sampel film tipis dan analisis data hasil karakterisasi. Morfologi permukaan film dianalisis menggunakan SEM. Sifat optik dianalisis dari grafik hubungan antara transmitansi dengan panjang gelombang, sedangkan besarnya energi gap (E_g) diperoleh dari grafik hubungan $(ah\nu)^2$ terhadap energi (eV).

HASIL DAN PEMBAHASAN

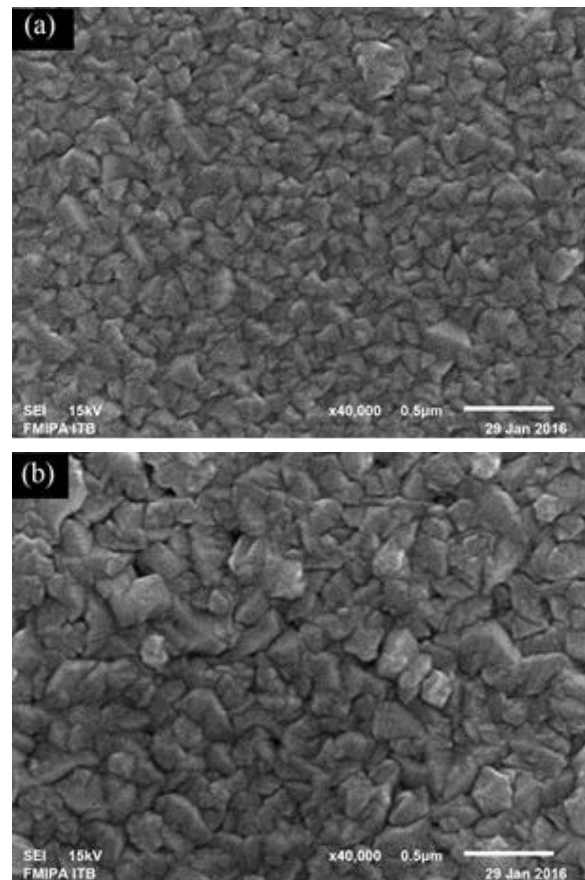
Film tipis ZnO:Ga ditumbuhkan pada tekanan gas argon 500 mTorr, daya plasma 30 watt, pada suhu 300 °C selama 1 jam, kemudian dilakukan variasi tekanan oksigen pada proses *annealing* suhu 300 °C selama 20 menit. Film tipis ZnO:Ga yang dipelajari dalam penelitian ini yaitu pengaruh tekanan oksigen (oksidasi) pada proses annealing terhadap morfologi dan sifat optik film. Morfologi permukaan film tipis ZnO:Ga dengan variasi tekanan oksigen dianalisis menggunakan *scanning electron microscopy* (SEM). Citra SEM film tipis ZnO:Ga dengan perbesaran 40.000 kali ditunjukkan pada Gambar 1.

The effect of oxidation after deposition to properties of ZnO:Ga thin film

ABSTRACT: The effect of after-deposition oxidation to the thin film properties Ga doped ZnO has been studied. Film deposited using dc magnetron sputtering method at temperature 300°C for one hour and then it was performed variations of oxidation using oxygen gas (99,9%) with pressure of 0 mTorr and 50 mTorr at a temperature of 300 °C for 20 minutes. According to the image scanning of electron microscopy, it shows that the film grain size became larger in oxygen pressure of 50 mTorr as compared to the pressure of 0 mTorr. UV-Vis spectrophotometer analysis showed the film transmittance in visible light increases with the increasing of oxygen pressure reached ~83%. Band-gap energy that has been produced by film on the oxygen pressure of 0 mTorr and 50 mTorr are respectively 3.32 eV and 3.4 eV.

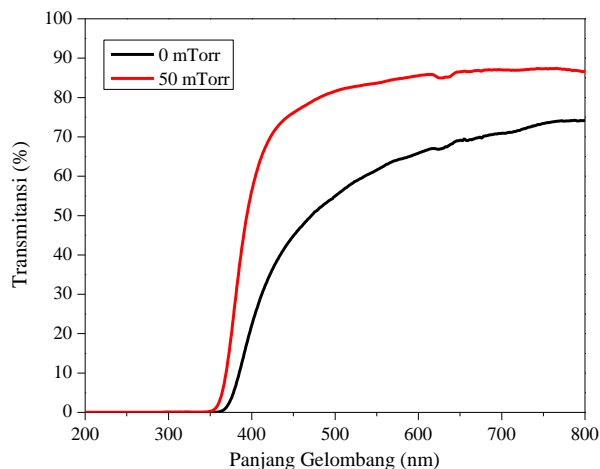
Keywords : Ga doped ZnO, oxidation, thin film, SEM, UV-Vis spectrophotometer

Gambar 1 menunjukkan morfologi permukaan film tipis ZnO:Ga memiliki perubahan seiring dengan perubahan tekanan oksigen yang diberikan selama *annealing*. Ukuran butir (*grain size*) rata-rata film relatif kecil dan homogen pada *annealing* tanpa oksigen atau tekanan oksigen 0 mTorr pada Gambar (a). Ukuran butir semakin besar dengan morfologi permukaan kasar pada *annealing* dengan tekanan oksigen 50 mTorr yang diamati pada Gambar 1(b). Hasil tersebut sesuai dengan laporan Hsu *et al.* [13], tekstur film seharusnya berbeda ketika diberi perlakuan variasi tekanan oksigen, ukuran butir meningkat pada tekanan oksigen tertentu. Berdasarkan laporan Chen *et al.* [14], film tipis ZnO yang diberi oksigen pada proses *annealing* memiliki kristal yang lebih baik. Semakin besar ukuran butir pada morfologi permukaan maka kualitas kristalnya semakin baik [15]. Dengan demikian, film tipis ZnO:Ga dengan tekanan oksigen 50 mTorr dimungkinkan memiliki kualitas kristal lebih baik dari pada film tipis ZnO:Ga dengan tekanan 0 mTorr. Sebagai akibatnya, dapat disimpulkan bahwa penambahan gas oksigen pada tekanan tertentu selama proses *annealing* film tipis ZnO:Ga akan menyebabkan perbesaran ukuran butir dan kekasaran morfologi permukaan film tipis.



Gambar 1. Citra SEM film tipis ZnO:Ga variasi tekanan oksigen (a) 0 mTorr, (b) 50 mTorr.

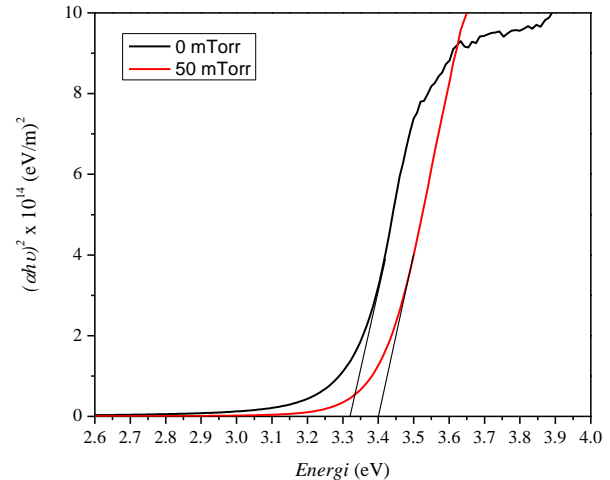
Sifat optik film tipis ZnO:Ga dengan tekanan oksigen 0 mTorr dan 50 mTorr dianalisis menggunakan UV-Vis spektrofotometer pada temperatur ruang dalam kisaran panjang gelombang dari 190 – 800 nm. Gambar 2 menunjukkan spektrum transmitansi film tipis ZnO:Ga yang dioksidasi setelah deposisi dengan variasi tekanan oksigen 0 mTorr dan 50 mTorr. Teramati bahwa rata-rata transmitansi pada panjang gelombang cahaya tampak meningkat seiring dengan meningkatnya tekanan oksigen. Film pada tekanan oksigen 0 mTorr memiliki transmitansi yang cukup rendah. Hal ini dimungkinkan karena adanya pengotor dan cacat pada saat proses penumbuhan. Transmitansi yang rendah pada film tanpa oksigen disebabkan karena densitas kekisi yang tinggi pada titik cacat seperti kekosongan oksigen dan interstitial Zn pada film tipis ZnO:Ga [4]. Transmitansi meningkat pada film dengan tekanan oksigen 50 mTorr. Hasil tersebut mengindikasikan terjadi oksidasi pada film tipis ZnO:Ga. Atom Zn beberapa terlepas sehingga film menjadi lebih tipis sedangkan atom oksigen terikat pada film untuk mengisi kekosongan oksigen yang ada pada film. Peningkatan kadar oksigen dapat menyebabkan penurunan jumlah kekosongan oksigen [16] dan meningkatkan transmitansi film [17]. Rata-rata transmitansi film tipis ZnO:Ga dengan pemberian tekanan oksigen 0 mTorr dan 50 mTorr diperoleh secara berturut-turut ~62% dan ~83%. Hal tersebut mengindikasikan bahwa film tipis ZnO:Ga dengan tekanan oksigen 50 mTorr cocok untuk aplikasi elektroda transparan [18].



Gambar 2. Spektrum transmitansi film tipis ZnO:Ga dengan variasi tekanan oksigen 0 mTorr dan 50 mTorr.

Data Spektrofotometer UV-Vis juga digunakan untuk menentukan celah pita energi film tipis ZnO:Ga dengan variasi tekanan oksigen pada proses *annealing*. Nilai celah pita energi didapatkan dari hasil ekstrapolasi secara linier terhadap grafik hubungan kuadrat koefisien absorpsi $(\alpha h\nu)^2$ dengan $h\nu$ (eV) sampai titik $(\alpha h\nu)^2 = 0$ [5]. Gambar 3 menunjukkan hubungan kuadrat koefisien absorpsi $(\alpha h\nu)^2$ dengan $h\nu$ (eV) film tipis ZnO:Ga dengan variasi tekanan oksigen pada proses *annealing*. Film tipis ZnO:Ga dengan tekanan oksigen 0 mTorr

didapatkan celah pita energi sebesar 3,32 eV dan meningkat pada tekanan 50 mTorr menjadi 3,4 eV. Hasil tersebut sesuai dengan yang dilaporkan Ahn *et al.* [1], celah pita energi film tipis ZnO:Ga kisaran 3,32 eV sampai 3,72 eV bergantung perlakuan yang diberikan.



Gambar 3. Grafik $(\alpha h\nu)^2$ terhadap energi film tipis ZnO:Ga dengan variasi tekanan oksigen.

KESIMPULAN

Film tipis ZnO:Ga berhasil dideposisi menggunakan metode *DC magnetron sputtering* pada suhu 300 °C selama 1 jam, kemudian dilakukan variasi oksidasi menggunakan gas oksigen dengan tekanan 0 mTorr dan 50 mTorr pada suhu 300 °C selama 20 menit. Film ZnO:Ga yang di-*annealing* dengan tekanan oksigen 50 mTorr memiliki ukuran butir lebih besar dibandingkan pada tekanan 0 mTorr dan transmitansi panjang gelombang cahaya tampak meningkat seiring dengan meningkatnya tekanan oksigen mencapai ~83%. Celah pita energi yang dihasilkan film tipis ZnO:Ga pada tekanan oksigen 0 mTorr dan 50 mTorr masing-masing 3,32 eV dan 3,4 eV.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada Sdr. Didik Aryanto, M.Si. dan Edy Wibowo, M.Sc. yang telah membantu pelaksanaan penelitian.

REFERENSI

- [1] B. Du Ahn, S.H. Oh, C.H. Lee, G.H. Kim, H.J. Kim, S.Y. Lee, Influence of thermal annealing ambient on Ga-doped ZnO thin films, *Journal of Crystal Growth*, 309, 128-133, 2007.
- [2] G. Gonçalves, E. Elangovan, P. Barquinha, L. Pereira, R. Martins, E. Fortunato, Influence of post-annealing temperature on the properties exhibited by ITO, IZO, and GZO thin films, *Thin Solid Films*, 515, 8562-8566, 2007.
- [3] M. Wu, S. Yu, L. He, G. Zhang, D. Ling, W. Zhang, Influence of oxygen pressure the structural, electrical and optical properties

- of Nb-doped ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition, *Applied Surface Science*, 292, 219-224, 2014.
- [4] S. Kim, W.I. Lee, E.-H. Lee, S. Hwang, C. Lee, Dependence of the resistivity and the transmittance of sputter-deposited Ga-doped ZnO films on oxygen partial pressure and sputtering temperature, *Journal of materials science*, 42, 4845-4849, 2007.
- [5] H.H. Shin, Y.H. Joung, S.J. Kang, Influence of the substrate temperature on the optical and electrical properties of Ga-doped ZnO thin films fabricated by pulsed laser deposition, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 20, 704-708, 2009.
- [6] Y. Xue, H. He, Y. Jin, B. Lu, H. Cao, J. Jiang, S. Bai, Z. Ye, Effect of oxygen plasma treatment on the surface properties of Ga-doped ZnO thin films, *Applied Physics A*, 114, 509-513, 2013.
- [7] J.-H. Yang, H.-S. Kim, J.-H. Lim, D.-K. Hwang, J.-Y. Oh, S.-J. Park, The effect of Ar/O₂ sputtering gas on the phosphorus-doped p-Type ZnO thin films, *Journal of The Electrochemical Society*, 153, G242-G244, 2006.
- [8] M. Osada, T. Sakemi, T. Yamamoto, The effect of oxygen partial pressure on local structural properties for Ga-doped ZnO thin films, *Thin Solid Films*, 494, 38-41, 2006.
- [9] C. Huang, D. Chen, C. Hsu, Influence of deposition parameter and annealing treatment on the properties of GZO films grown using rf magnetron sputtering, *Ceramics International*, 38, 1057-1063, 2012.
- [10] T.P. Rao, M.S. Kumar, N.S. Hussain, Effect of thickness and atmospheric annealing on structural, electrical and optical properties of GZO thin films by spray pyrolysis, *Journal of Alloys and Compounds*, 541, 495-504, 2012.
- [11] N. Habubi, S. Chiad, S. Jabbar, W. Jabbar, Synthesis and optical properties of sprayed ZnO and ZnO:Ga thin films, *Journal of the Arkansas Academy of Science*, 66, 82, 2012.
- [12] D.-S. Kim, J.-H. Park, S.-J. Lee, K.-J. Ahn, M.-S. Lee, M.-H. Ham, W. Lee, J.-M. Myoung, Effect of oxygen concentration on the properties of Al-doped ZnO transparent conductive films deposited by pulsed DC magnetron sputtering, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16, 997-1001, 2013.
- [13] C.-W. Hsu, T.-C. Cheng, C.-H. Yang, Y.-L. Shen, J.-S. Wu, S.-Y. Wu, Effect of oxygen addition on physical properties of ZnO thin film grown by radio frequency reactive magnetron sputtering, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 1774-1776, 2011.
- [14] [S. Chen, J. Chen, J. Liu, J. Qi, Y. Wang, The effect of high-temperature oxygen annealing on field emission from ZnO nanowire arrays, *Applied Surface Science*, 357, 413-416, 2015.
- [15] P. Marwoto, Sugianto, E. Wibowo, Growth of europium-doped gallium oxide (Ga₂O₃:Eu) thin films deposited by homemade DC magnetron sputtering, *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 6, 17, 1-8, 2012.
- [16] J.-H. Kim, K.-J. Lee, J.-H. Roh, S.-W. Song, J.-H. Park, I.-H. Yee, B.-M. Moon, *Journal of the Korean Physical Society*, 60, 2025-2028, 2012.
- [17] H. Makino, T. Yamada, N. Yamamoto, T. Yamamoto, Effect of the O₂ flow rate and post-deposition thermal annealing on the optical absorption spectra of Ga-doped ZnO films, *Thin Solid Films*, 519, 1521-1524, 2010.
- [18] F. Wu, L. Fang, K. Zhou, Y. Pan, L. Peng, Q. Huang, X. Yang, C. Kong, Effect of thickness on the properties of Ga-doped nano-ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering, *Journal of superconductivity and novel magnetism*, 23, 905-908, 2010. Munnik, P.; de Jongh, P. E.; de Jong, K. P. Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts. *Chem. Rev.* 2015, 115, 6687-6718.