

Pengaruh Temperatur Penumbuhan Terhadap Kualitas Film Tipis GaN yang ditumbuhkan dengan Teknik Sol-Gel Spin-Coating di Atas Substrat Sapphire

Y. R. Tayubi¹, S. Feranie¹, S. Karim¹, P. Arifin², E. Sustini²

1. Jurusan Fisika FPMIPA Universitas Pendidikan Indonesia
Jl. Dr. Setiabudhi 229 Bandung, 40154 Indonesia

2. Laboratorium Fisika Material Elektronik, Prodi Fisika FMIPA Institut Teknologi Bandung
Jl. Ganesa 10 Bandung 40132, Indonesia
e-mail : a_bakrie@yahoo.com

Abstrak

Film tipis GaN telah berhasil dideposisi di atas substrat sapphire, Al₂O₃ (0001) dengan teknik sol-gel spin-coating. Gel dipreparasi dari kristal gallium-citrate-amine. Kristal ini dibentuk dari larutan yang mengandung ion-ion Ga⁺³ ions dan asam sitrat (CA). Untuk mendapatkan suatu larutan bening, kristal padat ini dilarutkan dalam ethylenediamine. Satu hingga dua tetes larutan di tempatkan di atas substrat dan kemudian substrat tersebut diputar dengan laju 1000 rpm. Lapisan-lapisan gel yang diperoleh kemudian ditempatkan pada programmable furnace. Temperatur deposisi divariasikan masing-masing pada 1123 K, 1173 K, dan 1223 K dalam lingkungan gas nitrogen dalam rentang waktu 3 jam. Kualitas kristal film tipis GaN yang dihasilkan dikarakterisasi melalui pengukuran XRD. Morfologi permukaan dan tampak lintang film diobservasi melalui pencitraan SEM, dan nilai celah pita energi film ditentukan melalui karakterisasi spektroskopi UV-Vis.

Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa seluruh film tipis GaN yang dideposisi di atas substrat sapphire memiliki orientasi polikristal. Kualitas kristal film GaN yang terbentuk dipengaruhi oleh temperatur deposisi. Dalam rentang temperatur deposisi yang digunakan, peningkatan temperatur deposisi dapat meningkatkan kualitas kristal film GaN yang dideposisi. Nilai celah pita energi film tipis GaN juga dipengaruhi oleh temperatur deposisi yang digunakan.

Kata Kunci : Film tipis GaN, Teknik Spin-coating, Substrat Sapphire

1. Pendahuluan

GaN (Galium Nitrida) merupakan material yang memiliki nilai celah pita energi lebar dengan struktur transisi langsung ($E_g = 3,45$ eV pada temperatur ruang). Kekuatan mekanisnya yang tinggi, sifat transport listriknya yang baik dan adanya kecocokan dalam struktur hetero dengan InGaN dan AlGaIn membuat nitrida ini menjadi kandidat yang ideal untuk berbagai aplikasi. Hingga saat ini, lapisan GaN yang ditumbuhkan di atas substrat Al₂O₃ merupakan material aktif yang sangat penting untuk divais-divais elektronik dan optoelektronik, seperti fotodetektor ultraviolet, dioda laser dan dioda pememisi cahaya yang beroperasi pada panjang gelombang cahaya tampak, divais-divais transistor, display, memori penyimpanan data yang memiliki mobilitas tinggi yang dapat beroperasi pada temperatur tinggi, frekuensi tinggi dan daya tinggi [1-6]. Beberapa peneliti telah berhasil mendeposisi lapisan tipis GaN di atas berbagai jenis substrat seperti Al₂O₃, 6H-SiC, ZnO, SiC, Si, dan sebagainya [7-10], dengan menggunakan berbagai teknik deposisi, seperti *reactive RF sputtering* [11], *metal organic vapor phase epitaxy* (MOVPE) [12], *plasma assisted molecular beam epitaxy* (PA-MBE)[13], *metal organic chemical vapor deposition* (MOCVD) [14], *plasma assisted metal organic chemical vapor deposition* (PA-MOCVD) [15], dan *nebulized spray pyrolysis* [16].

Pada penelitian ini telah dilakukan studi penumbuhan lapisan (GaN) di atas substrat *sapphire*, Al₂O₃ (0001) dengan teknik *sol-gel spin-coating* pada temperatur deposisi yang bervariasi. Sebagai prekursor Ga digunakan kristal *gallium-citrate-amine* sedangkan sebagai prekursor N digunakan gas Nitrogen UHP. Bila dibandingkan dengan teknik-teknik penumbuhan yang biasa digunakan, teknik ini tergolong sederhana dan mudah dalam pengoperasiannya. Disamping itu biaya yang diperlukan relatif murah. Paper ini memaparkan karakteristik fisis lapisan GaN yang berhasil ditumbuhkan, yang meliputi; struktur kristal, morfologi dan

sifat optiknya. Struktur kristal ditentukan berdasarkan hasil karakterisasi XRD, morfologi diobservasi melalui pencitraan SEM, dan sifat optik ditentukan melalui pengukuran *UV-Vis spectroscopy*.

2. Prosedur eksperimen

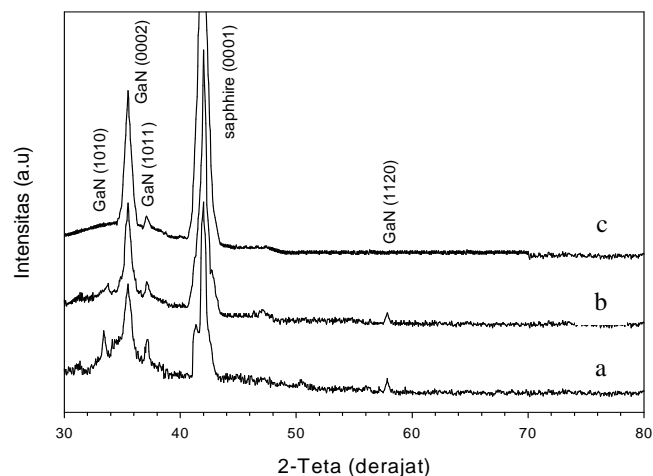
Lapisan tipis GaN ditumbuhkan dengan teknik *sol-gel spin-coating* menggunakan kristal *gallium-citrate-amine* sebagai prekursor Ga. Sedangkan sebagai sumber N digunakan gas N_2 yang direaktifkan melalui pemanasan pada suhu tinggi. Kristal *gallium-citrate-amine* yang berwarna putih, dihasilkan melalui proses preparasi gel dari larutan yang mengandung ion-ion Ga^{+3} dan asam sitrat [*citric acid* (CA)]. Kristal *gallium-citrate-amine* ini memiliki formula kimia $(NH_4)_3[Ga(C_6H_5O_7)_2]4H_2O$ [17]. Mekanisme/ proses preparasi kristal Ga-citrate-amine yang dilakukan dalam studi ini adalah sebagai berikut; 2.16 g serbuk Ga_2O_3 dilarutkan dalam campuran HCl dan HNO_3 (1:1), larutan ini kemudian dinetralsir hingga memiliki nilai pH 7.5 – 8.0 dengan cara menambahkan *ammonium hydroxide* secukupnya. Terhadap larutan ini, kemudian ditambahkan 1.1 gr CA sehingga rasio molar dari Ga/CA adalah 1:1. Selanjutnya larutan ini diaduk (*stirred*) pada suhu 353 K selama 2 jam, untuk mendapatkan kristal putih. Kristal ini kemudian dibilas dengan aseton dan disimpan dalam *vacuum desiccator* untuk pengeringan. Kristal kering tersebut kemudian dilarutkan dalam *ethylenediamine* untuk mendapatkan larutan jernih (*clear*). Larutan ini (gel) digunakan untuk deposisi lapisan GaN dengan teknik *spin-coating* di atas substrat kristal tunggal, Al_2O_3 (0001) dan Si (100).

Substrat diletakkan di atas *spin coater*. Satu hingga dua tetes gel ditempatkan di atas substrat, dan substrat kemudian diputar dengan laju putaran sekitar 1000 rpm selama 2 menit. Lapisan yang diperoleh kemudian dikeringkan pada 373 K di atas *hot plate* dan diikuti dengan proses dekomposisi pada 673 K dalam *furnace* untuk mengeliminir komponen-komponen organik pada lapisan. Selanjutnya lapisan ditempatkan dalam sebuah *programmable furnace*. Temperatur *furnace* dinaikkan hingga mencapai 1123 K dari temperatur ruang dengan laju pemanasan sekitar 10 K/min dalam lingkungan gas nitrogen yang dialirkan secara konstan sebesar 100 sccm. Lapisan tersebut dipanaskan pada temperatur deposisi yang bervariasi; 1123 K, 1173 K, dan 1223 K selama 3 jam dan kemudian didinginkan hingga temperatur ruang untuk mendapatkan lapisan kristal GaN.

Kekristalan lapisan GaN hasil deposisi dikarakterisasi dengan *X-ray diffraction* (XRD), morfologi permukaan dan tampak lintang dicitra dengan menggunakan *scanning electron microscope* (SEM). Dari hasil citra tampak lintang ketebalan lapisan GaN dapat ditentukan. Sedangkan sifat optik ditentukan melalui karakterisasi *UV-Vis spectroscopy* pada temperatur ruang.

3. Hasil dan diskusi

Gambar 1 menunjukkan pola difraksi sinar-X untuk sampel-sampel film tipis GaN yang dideposisi di atas substrat $Al_2O_3/Sapphire$ (0001) pada berbagai temperatur penumbuhan. Tampak bahwa lapisan GaN yang ditumbuhkan masih memiliki orientasi polikristalin, yang ditunjukkan oleh munculnya berbagai puncak orientasi bidang kristal. Lapisan GaN yang ditumbuhkan membentuk struktur heksagonal mengikuti struktur kristal *sapphire*. Temperatur deposisi sangat mempengaruhi kualitas kristal Lapisan GaN yang ditumbuhkan. Semakin tinggi temperatur deposisi yang digunakan, kristal GaN yang terbentuk mengarah ke suatu arah orientasi tertentu yang dominan yaitu bidang (0001), mengikuti orientasi substrat *sapphire* yang digunakan.



Gambar 1. Pola XRD untuk film GaN yang dideposisi di atas substrat sapphire pada berbagai temperatur; a. 1123 K b. 1173 K c. 1223 K

Gambar 2 menunjukkan struktur morfologi tampak lintang film GaN yang dideposisi pada temperatur 1223 K hasil pencitraan SEM. Dari gambar tersebut tampak bahwa lapisan GaN yang ditumbuhkan masih memiliki morfologi yang kasar dan kurang homogen. Hal ini menunjukkan bahwa kualitas morfologi film masih relatif rendah. Ketebalan rata-rata dari film GaN yang ditumbuhkan sekitar 1 μ m.

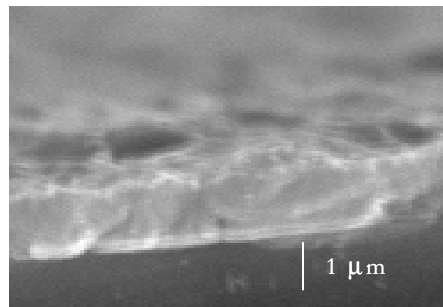
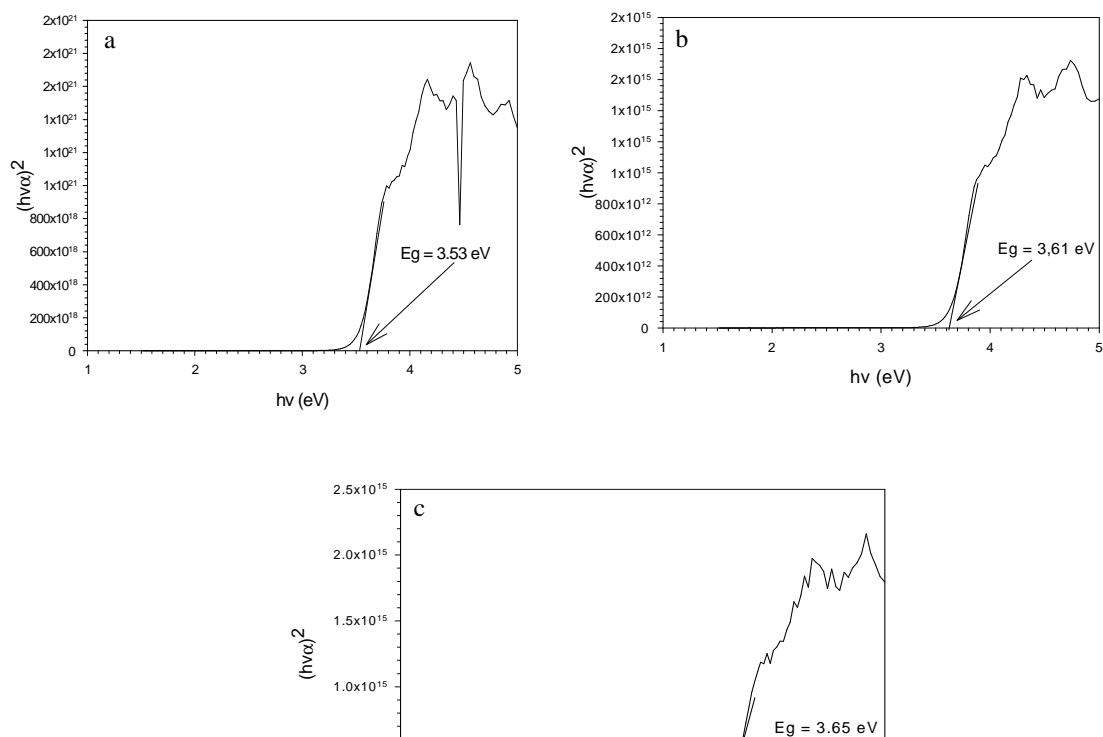


Figure 2. The surface morphology of GaN film deposited on sapphire substrate

Gambar 3 menunjukkan hasil pengukuran sifat optik (celah pita energi) untuk sampel-sampel film GaN yang ditumbuhkan di atas sapphire menggunakan spektroskopi UV-Vis. Nilai celah pita energi film tipis GaN ditentukan berdasarkan pengolahan data persen transmitansi (%T) terhadap panjang gelombang. Tampak bahwa variasi temperatur deposisi juga mempengaruhi nilai celah pita energi film GaN yang dideposisi. Dalam rentang temperatur deposisi yang digunakan, semakin besar temperatur deposisi dapat meningkatkan nilai celah pita energi film GaN. Nilai-nilai celah pita energi yang diperoleh, sedikit lebih besar dari nilai E_g ideal untuk material ini yaitu 3,42 eV[18].



4. Kesimpulan

Dari berbagai hasil karakterisasi menunjukkan bahwa kualitas film tipis GaN yang ditumbuhkan dengan teknik spincoating sangat ditentukan oleh temperatur deposisi. GaN masih perlu ditingkatkan lagi agar berpotensi untuk aplikasi divais, terutama kehomogenan morfologinya. Hal yang dapat dilakukan adalah melakukan pencarian kondisi dan parameter deposisi yang tepat. Namun demikian, hasil-hasil karakterisasi tersebut secara langsung menunjukkan bahwa teknik *spin-coating* memiliki potensi untuk digunakan dalam menumbuhkan lapisan GaN. Untuk menghasilkan lapisan GaN dengan kualitas lebih baik, diperlukan optimasi prosedur dan parameter penumbuhan lebih lanjut, terutama pada hal-hal yang sangat menentukan kualitasnya, seperti kualitas gel, dan temperatur deposisi- dekomposisi, dan pemilihan sumber N (Nitrida)

Ucapan terima kasih

Penulis menghaturkan terima kasih yang setinggi-tingginya kepada Kementerian Pendidikan Republik Indonesia atas dukungan dana pada program penelitian ini, melalui projek Hibah Pekerti tahun 2007.

Referensi

- [1] Nakamura, S., Fasol, G., The Blue Laser Diode, Springer: Berlin, 1997.
- [2] M. Razeghi, M., and Rogalski, A., J. Appl. Phys. 1996;79(10)
- [3] Monroy, E., Calle, F., Pau, J. L., Munoz, E., Omnes, F., Beaumont, B., Gibart, P., Phys. Stat. Sol. (a) 2001;185: 91
- [4] Amano, H., Kito, M., Hiramutsu, K., Akasaki, I., Jpn. J. Appl. Phys. 1989; 28 : L2112
- [5] Nakamura, S., Senoh, M., Mukai, T., Jpn. J. Appl. Phys. 1991; 30 : L1998
- [6] Khan, M. A., Kuznia, J. N., Bhattarai, A. R., Olson, D. T., Appl. Phys. Lett., 1993;63(9):1214
- [7] Okano, H., Tanaka, N., Takahashi, Y., Tanaka, T., Shiabata, K., Nakano, S., Appl. Phys. Lett., 1994;64:166
- [8] Takeuchi, T., Hiroswawa, K., Amano, H., Hiroawsa, K., Akasaki, I., J. Cryst. Growth 1993;128:391
- [9] Yoshida, S., Misawa, S., Gonda, S., Appl. Phys. Lett., 1983;42:427
- [10] takeuchi, T., Amano, H., Hiramatsu, K., Sawaki, N., Akasaki, I., J. Cryst. Growth 1991;115:634
- [11] Ponce, F. A., Major Jr., J. S., Plano, W. E., Welch, D. F., Appl. Phys. Lett., 1994;65(18):2302
- [12] Devi, A., Rogge, W., Wohlfart A., Hipler, F., Becker, H. W., Fishcer, R. A., Chem Vap Deposition 2000;6(5):245
- [13] Detchprohm, T., Hiramatsu, K., Sawaki, N., Akasaki, I., J. Cryst. Growth 1994;137:171
- [14] Nakamura, S., Harada, Y., Senoh, M., Appl. Phys. Lett., 1991;58(18):2021
- [15] Sugianto, Sani, R. A., Arifin, P., Budiman, M., Barmawi, M., J. Cryst. Growth 2000;221:311

- [16] Raju, A. R., Sardar, K., Rao, C. N. R., Mater. Sci. Semicond. Proc., 2001;4:549
- [17] O'Brien, P., Salacinski, H., Motevalli, M., J. Am. Chem. Soc., 1997;119:12695
- [18] Madelung, O., Semiconductor Basic Data, 2nd edition, (1996)

The influence of deposition temperatures on the Quality of GaN Thin Films Grown by Sol-Gel Spin-Coating Technique on The Sapphire Substrate

Y. R. Tayubi¹, S. Feranie¹, S. Karim¹, P. Arifin², E. Sustini²

1. Physics Department, Indonesia University of Education

Jl. Dr. Setiabudhi 229 Bandung, 40154 Indonesia

2. Physics department, Bandung Institute of Technology

Jl. Ganesa 10 Bandung 40132, Indonesia

e-mail : andisuhandi@upi.edu

Abstract

Gallium Nitride (GaN) films have been successfully deposited on Al₂O₃ (0001) substrates by the sol-gel spin-coating technique. The gel was prepared from the gallium-citrate-amine crystals. This crystals was formed from a solution-containing Ga⁺³ ions and citric acid (CA). To obtain a clear solution, this dried crystals were dissolved in ethylenediamine. One to two drops of the solution was placed on the substrate and the substrate was then rotated at 1000 rpm. The gel films so obtained were placed in a programmable furnace. The deposition temperature was varied at 1123 K, 1173 K, and 1223 K under a constant flow of N₂ gas for a period 3 hour. The crystalline quality of films were characterized by XRD measurement. The surface morphology and the cross section of films were examined using SEM, and optical properties were determined by using UV-Vis spectroscopy.

The result suggests that the GaN films deposited on the sapphire are polycrystalline oriented. The crystal quality of GaN films depends on the growth temperature. It is shown that within the range of the growth temperatures, the increase of the temperature improves the quality of GaN films. Optical Bandgap of GaN films deposited on the Al₂O₃ (0001) also depends on growth temperature.

Keywords : GaN film, spin-coating technique, sapphire substrate.

1. Introduction

GaN is an extremely useful direct wide band gap (E_g = 3,45 eV at room temperature) material. Its high breakdown strength, good transport properties and availability of heterostructures with InGaN and AlGaN makes this nitride ideal candidates for many applications. Until now, GaN films grown on Al₂O₃ substrate are the most important active material for electronic and optoelectronic devices, such as UV-photodetector, visible light emitting and laser diodes, high-mobility, high- temperature, high-frequency and high-power transistors, display, and high data storage quality memory devices [1-6]. Several researchers have deposited GaN epitaxial thin films on substrates such as Al₂O₃, 6H-SiC, ZnO, SiC, Si, etc [7-10]. Various techniques employed include reactive RF sputtering [11], metal organic vapor phase epitaxy (MOVPE) [12], plasma assisted molecular beam epitaxy (PA-MBE)[13], metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) [14], plasma assisted metal organic chemical vapor deposition (PA-MOCVD) [15], and nebulized spray pyrolysis [16].

In this study we deposite GaN films on sapphire, Al₂O₃ (0001) substrates by the sol-gel spin-coating technique at various temperatures. As a Ga precursor we use the *gallium-citrate-amine* crystal . This technique is one of the simple and inexpensive chemical solution methods. This paper briefly describes the physics characteristics of GaN layers which have been successfully growth suc as: their crystal structure, morphology and optics properties. Crystal structures, morphology and optics properties are determined based on result of XRD characterization, SEM imaging and measurement UV-Vis spectroscopy, respectively

2. Experimental Procedures

The films of GaN were deposited using a home-built sol-gel spin-costing technique using a gallium-citrate-amine crystal as a Ga precursor. An attempt to prepare the gel from a solution-containing

Ga^{+3} ions and citric acid (CA) always yielded white shiny needle-shaped crystals of gallium-citrate-amine. The gallium-citrate-amine crystal has a chemical formula of $(\text{NH}_4)_3[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [17]. In a typical preparation of the Ga-citrate-amine crystal, 2.16 g of Ga_2O_3 was dissolved in 1:1 mixture of concentrated HCl and HNO_3 and the solution was neutralized to pH 7.5 – 8.0 by adding ammonium hydroxide. To this solution, 1.1 g CA was added so that the molar ratios of Ga/CA was 1:1. The solution was stirred at 353 K for 2 h to obtain white shiny crystals. The crystals were washed with acetone, and placed in a vacuum desiccators for drying. The dried crystals were dissolved in ethylenediamine to obtain a clear solution. This solution was used for the deposition of GaN films by spin-coating technique on single crystal substrates, Al_2O_3 (0001).

The substrate was placed on a spin coater. One to two drops of the solution was placed on the substrate and the substrate was then rotated at 1000 rpm for 2 min. The films were then dried at 373 K on a hot plate followed by decomposition at 673 K to eliminate the organic components. The films were then placed in a programmable furnace. The furnace was ramped to 1123 K from room temperature at a heating rate of 10 K/min under a constant flow of 100 Scm N_2 gas. The films were maintained at various temperatures; 1123 K, 1173 K, and 1223 K for a period 3 h and then cooled to room temperature to get the crystalline GaN films.

The films were characterized by X-ray diffraction (XRD). The surface morphology of the films were examined using a scanning electron microscope (SEM). Cleaved cross-sections were imaged using SEM to determine the film thickness. Optical properties were determined by UV-Vis spectroscopy at room temperature.

3. Result and Discussion

Figure 1 show diffraction patterns of GaN thin films samples deposited on $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sapphire}$ (0001) substrate in various growth temperatures. Figure 1 show that the growth GaN layer still has polycrystalline oriented, which are observed by peaks in different oriented crystal plane. The developed GaN layer shape hexagonal structure following sapphire crystal structure that being used. Deposition temperature effects intensely to quality of crystal of GaN layers. As deposition temperature increases, the developed GaN crystal will direct to a certain dominant orientation (plane 0001), following sapphire substrate that being used.

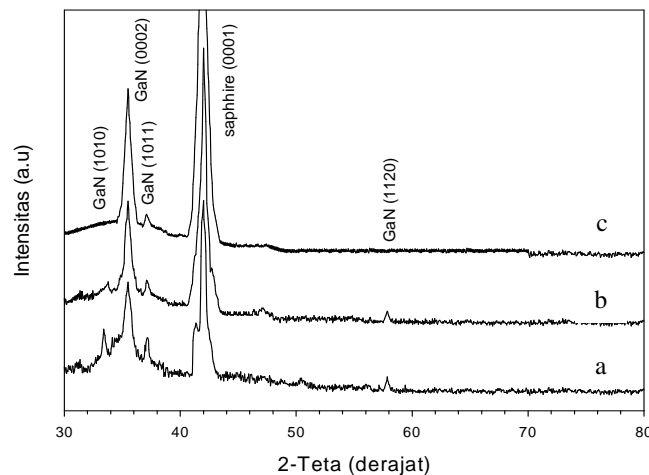


Figure 1. XRD patterns of GaN films deposited on sapphire substrate in various temperatures; a. 1123 K b. 1173 K c. 1223 K

Figure 2 shows cross-section morphology structure of GaN film deposited at temperature 1223 K SEM imaging. It shows that deposited GaN films still have rough morphology and less in homogeneity. This explains that the film morphology are less in quality. The average thickness of deposited GaN film is about 1 μm .

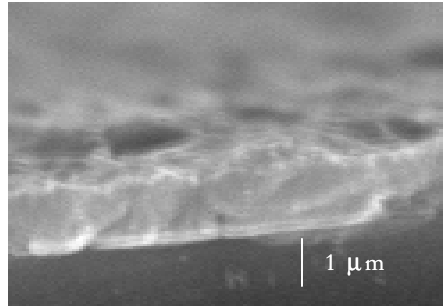
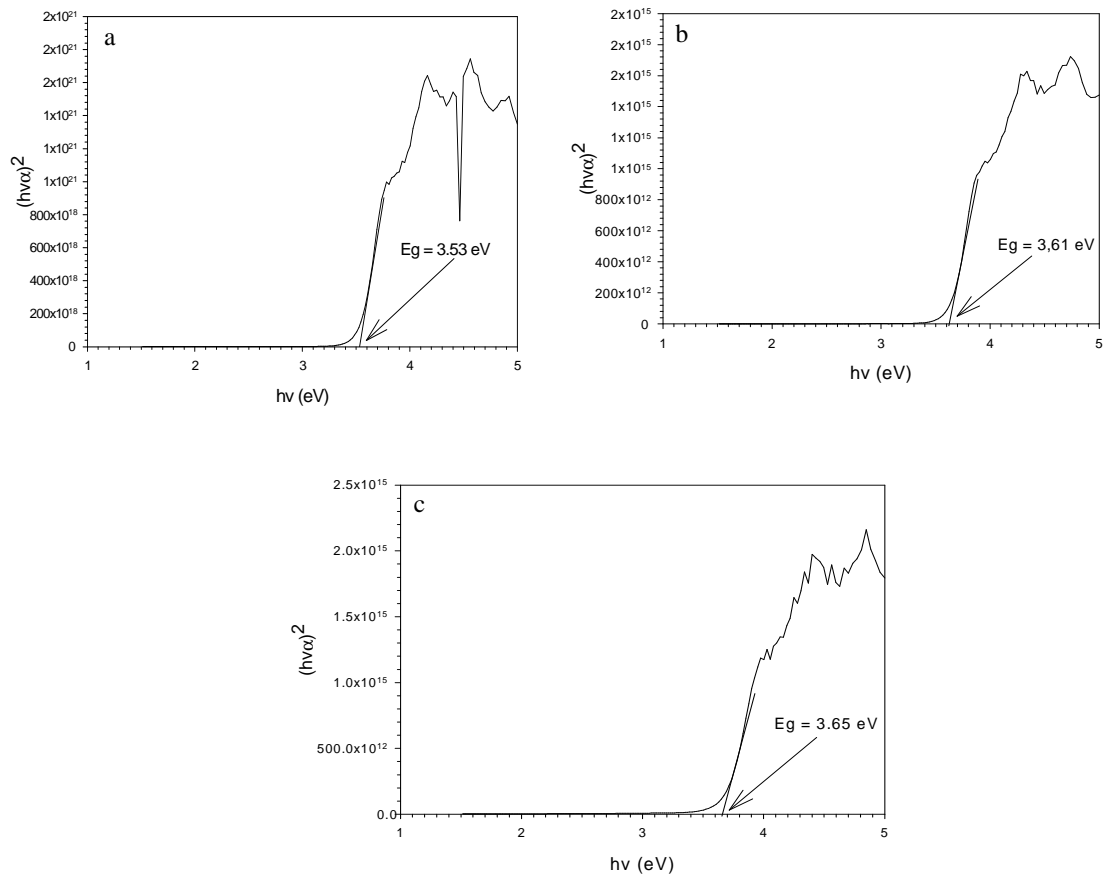


Figure 2. The surface morphology of GaN film deposited on sapphire substrate

Figure 3 shows the optics properties measurement (gap energy) of GaN film samples growth on sapphire using *UV-Vis* spectroscopy. The gap energy of GaN thin films is determined by data processing of transmittance percentage (%T) to wave length. Figure 3 show that the deposition temperature effect the gap energy of deposited GaN film. In range of deposition temperatures that we used, as deposition temperature increases, the gap energy of GaN film increases. The values of obtained gap energies are higher slightly than ideal gap energy of this material e.g. 3.24eV[18].



4. Conclusion

According to all characterization results, the quality of thin film GaN growth by spin coating technique is determined intensely by deposition temperature. The quality of GaNs is still need to be increased in order to make them potential in device application especially in their morphology homogeneity. That kind of quality can be produced by optimizing conditions and deposition parameter. However, the characteristic results can show directly that spin coating technique is one of potential technique that can be used to grow GaN layer. In order to produce high quality of GaN layers, optimizing their gel quality and deposition-decomposition temperature and the selection of N (Nitrida) source.

Acknowledgement

This work was financially supported by the Hibah Pekerti, The ministry of education Republic Indonesia., under contract No. 032/SP2H/PP/DP2M/III/2007

References

- [1] Nakamura, S., Fasol, G., *The Blue Laser Diode*, Springer: Berlin, 1997.
- [2] M. Razeghi, M., and Rogalski, A., *J. Appl. Phys.* 1996;79(10)
- [3] Monroy, E., Calle, F., Pau, J. L., Munoz, E., Omnes, F., Beaumont, B., Gibart, P., *Phys. Stat. Sol. (a)* 2001;185: 91
- [4] Amano, H., Kito, M., Hiramatsu, K., Akasaki, I., *Jpn. J. Appl. Phys.* 1989; 28 : L2112
- [5] Nakamura, S., Senoh, M., Mukai, T., *Jpn. J. Appl. Phys.* 1991; 30 : L1998
- [6] Khan, M. A., Kuznia, J. N., Bhattarai, A. R., Olson, D. T., *Appl. Phys. Lett.*, 1993;63(9):1214
- [7] Okano, H., Tanaka, N., Takahashi, Y., Tanaka, T., Shiabata, K., Nakano, S., *Appl. Phys. Lett.*, 1994;64:166
- [8] Takeuchi, T., Hirose, K., Amano, H., Hirose, K., Akasaki, I., *J. Cryst. Growth* 1993;128:391
- [9] Yoshida, S., Misawa, S., Gonda, S., *Appl. Phys. Lett.*, 1983;42:427
- [10] takeuchi, T., Amano, H., Hiramatsu, K., Sawaki, N., Akasaki, I., *J. Cryst. Growth* 1991;115:634
- [11] Ponce, F. A., Major Jr., J. S., Plano, W. E., Welch, D. F., *Appl. Phys. Lett.*, 1994;65(18):2302
- [12] Devi, A., Rogge, W., Wohlfart A., Hipler, F., Becker, H. W., Fishcer, R. A., *Chem Vap Deposition* 2000;6(5):245
- [13] Detchprohm, T., Hiramatsu, K., Sawaki, N., Akasaki, I., *J. Cryst. Growth* 1994;137:171
- [14] Nakamura, S., Harada, Y., Senoh, M., *Appl. Phys. Lett.*, 1991;58(18):2021
- [15] Sugianto, Sani, R. A., Arifin, P., Budiman, M., Barmawi, M., *J. Cryst. Growth* 2000;221:311
- [16] Raju, A. R., Sardar, K., Rao, C. N. R., *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, 2001;4:549
- [17] O'Brien, P., Salacinski, H., Motevalli, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1997;119:12695
- [18] Madelung, O., *Semiconductor Basic Data*, 2nd edition, (1996)

