

FILM TIPIS $RUTILE$ $Co-TiO_2$ YANG DITUMBUHKAN DENGAN TEKNIK $MOCVD$: PENGARUH SUHU ANIL TERHADAP STRUKTUR KRISTAL

Horasdia Saragih,^{1,2} Ridwan,³ Mujamilah,³ Pepen Arifin¹ dan Mohamad Barmawi¹

¹ Laboratorium Fismatel, Jurusan Fisika - ITB
Jl. Ganesha No. 10, Bandung

² Jurusan Fisika, Universitas Pattimura
Ambon

³ Puslitbang Iptek Bahan (P3IB) - BATAN
Kawasan Puspipstek, Serpong 15314, Tangerang

ABSTRAK

FILM TIPIS $RUTILE$ $Co-TiO_2$ YANG DITUMBUHKAN DENGAN TEKNIK $MOCVD$: PENGARUH SUHU ANIL TERHADAP STRUKTUR KRISTAL. Film tipis $Co-TiO_2$ telah ditumbuhkan dengan teknik *Metal Organic Chemical Vapor Deposition* ($MOCVD$) di atas substrat $Si(100)$ dengan menggunakan prekursor metalorganik *titanium tetra-isopropoxide* [$Ti(OCH(CH_3)_2)_4$] dan *tris (2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato) cobalt (III)*, $Co(TMHD)_3$. Film tipis dengan orientasi bidang tunggal *rutile* (002) dihasilkan dengan menggunakan parameter penumbuhan sebagai berikut: suhu *bubbler* ($T_{b(Ti)}$) = 50°C, suhu substrat (T_s) = 450°C, tekanan *bubbler* ($P_{b(Ti)}$) = 260 Torr, laju aliran gas $Ar_{(Ti)}$ = 100 sccm, laju aliran gas O_2 = 60 sccm, tekanan total penumbuhan (P_{Tot}) = 2 Torr dan laju aliran $Ar_{(Co)}$ ≤ 60 sccm. Film tipis dengan orientasi bidang tunggal ini dianil pada suhu 450°C, 500°C dan 550°C selama masing-masing 3 jam. Hasil penganilan dapat memperbaiki bidang kristal *rutile* (002). Perbaikan ini ditunjukkan oleh nilai FWHM puncak *rutile* (002) yang semakin kecil dengan bertambahnya nilai suhu penganilan. Penambahan bidang-bidang kristal tidak terjadi oleh penganilan sampai pada suhu 550°C. Hal ini menunjukkan bahwa film tipis $Co-TiO_2$ memiliki kestabilan yang baik terhadap perubahan termal lingkungannya.

Kata kunci : Film tipis $Co-TiO_2$, fasa *rutile*, penganilan, $MOCVD$

ABSTRACT

FILM TIPIS $RUTILE$ $Co-TiO_2$, YANG DITUMBUHKAN DENGAN TEKNIK $MOCVD$: PENGARUH SUHU ANIL TERHADAP STRUKTUR KRISTAL. The $Co-TiO_2$ thin films were grown by $MOCVD$ technique on $Si(100)$ substrates by using *titanium tetra-isopropoxide* [$Ti(OCH(CH_3)_2)_4$] and *tris (2,2,6,6-tetramethyl-3, 5-heptanedionato) cobalt (III)*, $Co(TMHD)_3$ metal organic precursors. The thin films with single plane structure of *rutile* (002) were obtained by using growth parameters as follow: titanium bubbler temperature ($T_{b(Ti)}$) = 50°C, substrate temperature (T_s) = 450°C, titanium bubbler pressure ($P_{b(Ti)}$) = 260 Torr, flow rate of argon gas through titanium bubbler $Ar_{(Ti)}$ = 100 sccm, flow rate of oxygen gas O_2 = 60 sccm, total pressure of growth (P_{Tot}) = 2 Torr and flow rate of argon gas through cobalt bubbler $Ar_{(Co)}$ ≤ 60 sccm. The thin films were annealed at temperature of 450°C, 500°C dan 550°C for 3 hour, respectively. The annealing process were could improve the crystal structure of *rutile* (002). The FWHM of *rutile* (002) planes were decreased with increasing of annealing temperature.

Key words : $Co-TiO_2$ thin films, *rutile* phase, annealing, $MOCVD$

PENDAHULUAN

Semikonduktor feromagnetik adalah suatu material yang mendapat banyak perhatian akhir-akhir ini, karena karakter unik dari jenis dan arah *spin* muatan pembawanya dapat dimanfaatkan sekaligus di dalam satu material untuk mewujudkan suatu divais *spin*-elektronika (*spintronika*) [1]. Oleh karena itu, telah banyak usaha yang dilakukan untuk mensintesis suatu bahan semikonduktor konvensional menjadi bahan semikonduktor

feromagnetik yang memiliki suhu Currie tepat atau di atas suhu ruang.

Matsumoto *dkk.* [2] telah menumbuhkan suatu film tipis *anatase* TiO_2 yang dididat dengan bahan magnetik Co ($Co-TiO_2$) dengan teknik *pulsed laser deposition*. Mereka melaporkan bahwa perilaku feromagnetik film tipis oksida ini teramati di atas suhu ruang. Namun perilaku ini hanya ditunjukkan oleh

material yang berstruktur *anatase*, tidak untuk *rutile*. Hal ini menunjukkan bahwa magnetisasi dari impuritas magnetik secara sensitif bergantung pada kondisi lingkungan lokal yang mengelilinginya.

Film tipis Co-TiO₂ adalah transparan terhadap cahaya tampak. Hal itu menjadikan Co-TiO₂ sebagai material penting pada aplikasi optoelektronik berbasis *spin* seperti *spin-light-emission-diode* dan *optical switches* yang beroperasi pada frekuensi terahertz [3]. Karena film tipis Co-TiO₂ berfasa *rutile* sangat stabil dibanding dengan fasa *anatase*, maka pembuatannya dalam fasa ini memberikan potensi yang lebih besar pada aplikasi praktis [4]. Oleh karena itu, penumbuhan film tipis Co-TiO₂ dalam fasa *rutile*, lebih dikehendaki. Park dkk. [4] telah dengan sukses menumbuhkan film tipis Co-TiO₂ di dalam fasa *rutile*. Filmnya ditumbuhkan dengan teknik *sputtering*. Sifat feromagnetiknya teramati pada suhu 400K dengan konsentrasi Co=12%. Hong, dkk. [5] telah juga menumbuhkan film tipis Co-TiO₂ dalam fasa *rutile* dan menunjukkan sifat feromagnetik di atas suhu ruang. Film tipisnya ditumbuhkan dengan teknik laser *ablation*. Untuk mendapatkan fasa *rutile* pada material ini, suatu kontrol yang sangat presisi terhadap komposisi prekursor selama proses penumbuhan adalah sangat esensial. Dan juga, sebagaimana dilaporkan oleh para penulis di atas, karakteristik film tipis Co-TiO₂ sangat bergantung pada teknik dan kondisi penumbuhan. Oleh karena itu, teknik dan kondisi penumbuhan menjadi perhatian sentral saat ini.

Metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) adalah suatu teknik penumbuhan film tipis yang saat ini banyak digunakan di berbagai industri mikroelektronika [6]. Teknik MOCVD menggunakan bahan metal organic sebagai prekursornya. Teknik ini menarik karena memberikan berbagai kelebihan, misalnya: pengontrolan dengan mudah secara *in-situ* stoikiometri film yang ditumbuhkan, memiliki laju penumbuhan yang relatif tinggi, dapat menumbuhkan film dengan ketebalan yang relatif sama rata pada substrat yang relatif lebar, dan dapat menghasilkan permukaan film yang sangat halus [7].

Film tipis *rutile*Co-TiO₂ yang ditumbuhkan dengan teknik MOCVD, sampai sejauh ini belum ada dilaporkan. Oleh karena itu, kami melakukan suatu proses penumbuhan film tipis Co-TiO₂ dengan teknik MOCVD di atas substrat Si(100) dan kemudian menganilnya secara *ex-situ* dan di sini, fenomena akibat penganilan, dilaporkan.

METODE PERCOBAAN

Film tipis Co-TiO₂ ditumbuhkan di atas substrat Si(100) dengan menggunakan suatu sistem reaktor MOCVD yang kami bangun sendiri. Sebelum digunakan, substrat Si dicuci dengan aseton selama 5 menit, kemudian dengan methanol selama 5 menit dan diakhiri dengan 10% HF dicampur dengan air (*de-ionized water*)

selama 2 menit. Pencucian dengan aseton dan metanol adalah untuk menghilangkan zat-zat organik yang menempel di permukaan substrat, sementara HF yang dicampur dengan air adalah untuk mengikis lapisan silika (SiO₂) yang mungkin terjadi di permukaan substrat akibat proses oksidasi selama berada pada udara bebas. Selanjutnya substrat disemprot dengan gas N₂ dengan tingkat kemurnian 99,999%. Substrat ditempel dengan suatu pasta perak yang konduktif terhadap panas di permukaan plat pemanas di dalam ruang penumbuhan.

Prekursor metalorganik yang digunakan adalah *titanium tetra-isopropoxide* [Ti(OCH(CH₃)₂)₄] 99,99% yang adalah cair pada suhu ruang dengan titik leleh 20°C (*Sigma Aldrich Chemical Co., Inc.*) dan *tris* (2,2,6,6-tetramethyl-3, 5-heptanedionato) *cobalt* (III), 99%, Co(TMHD)₃ (*Strem Chemical, Inc.*) serta gas oksigen sebagai sumber O. Co(TMHD)₃ adalah berbentuk serbuk. Bahan ini dilarutkan ke dalam pelarut *tetrahydrofuran* (THF, C₄H₈O) dengan konsentrasi 0,1 mol per liter. Hasil larutan, dan juga bahan cair Ti(OCH(CH₃)₂)₄, kemudian dimasukkan ke dalam masing-masing *bubbler* yang telah terhubung dengan suatu sistem perpipaan ke ruang penumbuhan. Untuk menguapkan masing-masing bahan, *bubbler* kemudian dipanaskan dengan suatu plat pemanas sesuai dengan titik uap bahan. Uap masing-masing bahan dialirkan ke ruang penumbuhan dengan menggunakan gas argon (Ar) sebagai gas pembawa. Tekanan uap di dalam *bubbler* dikendalikan melalui suatu katub pengendali. Bersamaan dengan proses pemanasan *bubbler*, ruang penumbuhan divakumkan sampai ke tekanan 1x10⁻² Torr dan substrat yang terletak di dalamnya dipanaskan. Pada saat penumbuhan dilakukan, gas O₂ dialirkan ke dalam ruang penumbuhan.

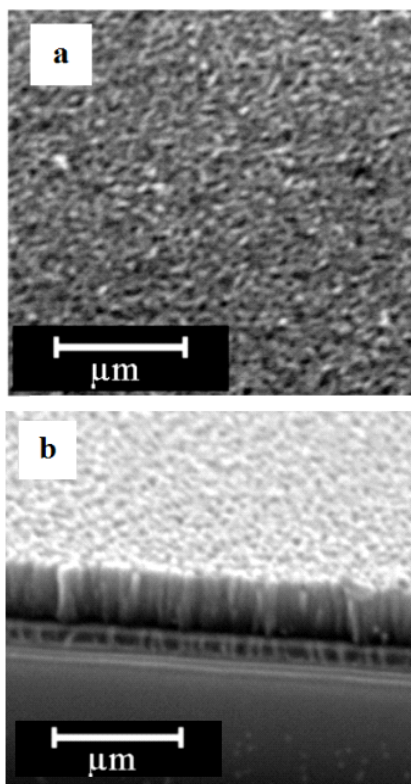
Film tipis Co-TiO₂ yang tumbuh selanjutnya dikarakterisasi. Untuk mengetahui persentasi masing-masing atom penyusun film dilakukan uji komposisi dengan menggunakan metode *energy dispersive spectroscopy* (EDS) (Jeol JSM 6360LA). Ketebalan dan morfologi permukaan film dianalisis dari hasil potret *Scanning Electron Microscope* (SEM) (Jeol JSM 6360LA). Struktur kristal film ditentukan dari hasil uji *X-ray diffraction* (XRD) dengan menggunakan suatu radiasi Cu K_α (λ=1,54056Å) (Philips PW3710) dan respon magnetiknya diukur dengan suatu sistem *Vibrating Sample Magnetometer* (Oxford VSM 1.2H). Proses penganilan dilakukan di dalam suatu alat bakar *Thermolyne*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Film tipis TiO₂ tanpa Co sebagai material induk terlebih dahulu ditumbuhkan di atas substrat Si selama 120 menit. Berbagai parameter penumbuhan digunakan, seperti variasi suhu substrat, variasi aliran gas Ar ke *bubbler* Ti(OCH(CH₃)₂)₄, variasi laju aliran gas O₂ dan variasi tekanan total penumbuhan. Parameter

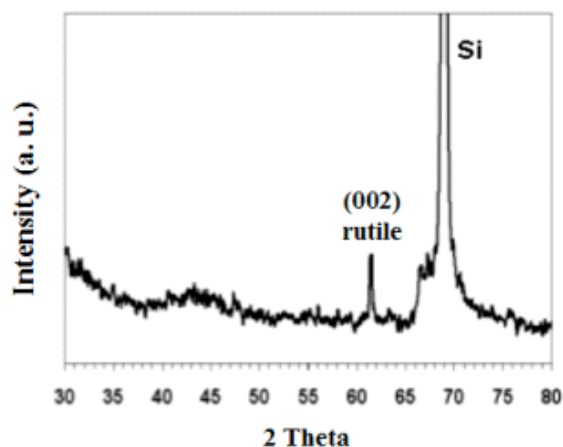
penumbuhan optimal didapatkan sebagai berikut: suhu *bubbler* ($T_{b(Ti)}$) = 50°C, suhu substrat (T_s) = 450°C, tekanan *bubbler* ($P_{b(Ti)}$) = 260 Torr, laju aliran gas $Ar_{(Ti)}$ = 100 sccm, laju aliran gas O_2 = 60 sccm dan tekanan total penumbuhan (P_{Tot}) = 2 Torr.

Film tipis yang tumbuh memiliki morfologi permukaan dan pola penampang lintang seperti ditunjukkan pada Gambar 1. Film tumbuh dengan ketebalan sekitar 0,8 μm . Butiran penyusun film tumbuh berbentuk kolumnar yang relatif homogen dan sangat kompak (Gambar 1b). Hubungan antar butir sangat kuat sebagaimana ditunjukkan oleh pola batas butir yang jelas. Sebaran titik-titik nukleasi di permukaan substrat pada awal penumbuhan relatif homogen dan rapat sehingga menghasilkan permukaan film yang relatif rata. Kehadiran atom pengotor di dalam film dengan baik dapat dihindari. Hal tersebut ditunjukkan secara tidak langsung oleh bentuk butiran yang kolumnar dari permukaan substrat hingga ke permukaan film. Di samping itu, penumbuhan butiran *abnormal* tidak terjadi. Dari hasil pengujian dengan EDS, persentasi atom penyusun film adalah Ti:O=34%:66%.



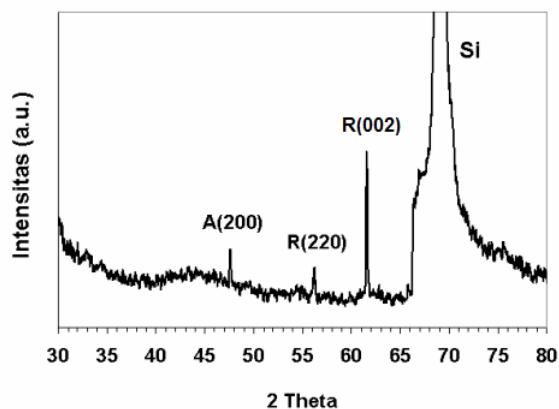
Gambar 1. Potret SEM permukaan (a) dan penampang lintang (b) film tipis TiO_2/Si : $T_{b(Ti)} = 50^\circ C$, $T_s = 450^\circ C$, $P_{b(Ti)} = 260$ Torr, laju aliran gas $Ar_{(Ti)} = 100$ sccm, laju aliran gas $O_2 = 60$ sccm.

Pola XRD film tipis yang dihasilkan ditunjukkan pada Gambar 2. Puncak difraksi terjadi pada sudut $61,5^\circ$ dan tunggal. Butiran penyusun film tumbuh dengan membentuk bidang *rutile* (002). Hasil ini sesuai dengan potret SEM penampang lintang film yang ditunjukkan



Gambar 2 Pola XRD film tipis TiO_2 yang morfologinya ditunjukkan pada Gambar 1.

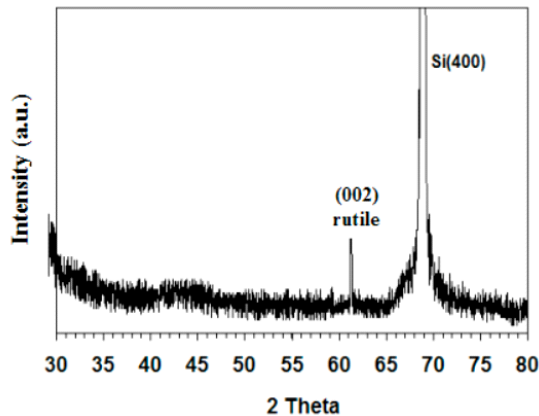
pada gambar 1(b) dimana bentuk butiran penyusun film secara umum sama. Penggunaan tekanan total penumbuhan yang lebih rendah dan yang lebih tinggi dari 2 Torr, menghasilkan puncak fasa *anatase* yang beragam (*polycrystalline*) dan penggunaan suhu penumbuhan yang lebih tinggi dan yang lebih rendah dari 450°C masing-masing menghasilkan fasa *anatase* disertai fasa *rutile* dan mendekati *amorphous*. Gambar 3 memperlihatkan pola XRD film tipis TiO_2 yang ditumbuhkan pada suhu 550°C.



Gambar 3. Pola XRD film tipis TiO_2/Si : $T_{b(Ti)} = 50^\circ C$, $T_s = 550^\circ C$, $P_{b(Ti)} = 260$ Torr, laju aliran gas $Ar_{(Ti)} = 100$ sccm, laju aliran gas $O_2 = 60$ sccm.

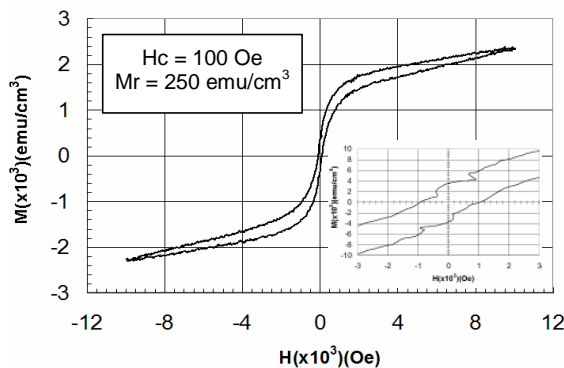
Film tipis $Co-TiO_2$ ditumbuhkan dengan menggunakan parameter optimal penumbuhan seperti yang diterangkan di atas dengan suatu prekursor tambahan 0,1 mol per liter $Co(TMHD)$ yang dilarutkan ke dalam cairan THF. Atom Co disubstitusi secara fraksial ke dalam matrik kisi material induk TiO_2 . Laju aliran gas Ar yang dilewatkan ke dalam *bubbler* $Co(TMHD)$, yang berperan membawa uap $Co(TMHD)$ ke ruang penumbuhan, divariasikan, yaitu: (a) 20 sccm, (b) 30 sccm, (c) 40 sccm, (d) 50 sccm, (e) 60 sccm, (f) 70 sccm dan (g) 90 sccm dengan tekanan uap $P_{b(Co)}$ yang sama, yaitu 260 Torr dan suhu *bubbler*

T_{b(Co)} = 100°C. Dari hasil uji EDS, komposisi persen atom Co yang terkandung di dalam masing-masing film yang dihasilkan adalah (a) 0,41% ; (b) 1,83% ; (c) 2,97% ; (d) 5,77% ; (e) 10,41% ; (f) 10,65% dan (g) 11,01%.



Gambar 4. Pola XRD film tipis Co:TiO₂/Si dengan persen konsentrasi Co = 5,77%.

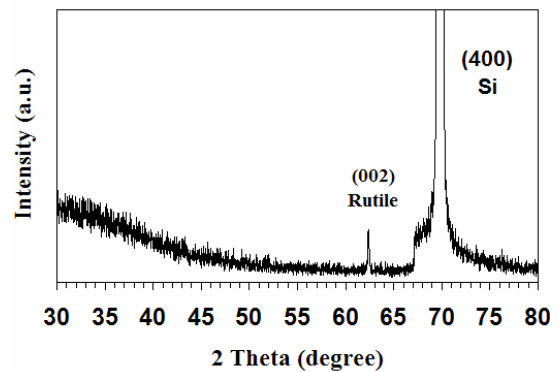
Film tipis TiO₂:Co dengan persen konsentrasi Co sampai 5,77% tidak mengubah struktur kristal film. Bidang kristal yang tumbuh masih memiliki orientasi tunggal *rutile* (002) (Gambar 4). Respon magnetik film (Gambar 5) menunjukkan suatu nilai medan koersif H_c = 100 Oe dan nilai magnetisasi remanen M_r = 250 emu/cm³. Yaitu suatu respon termaksimum pada nilai M_r dan terminium pada nilai H_c dari semua respon magnetik film tipis yang ditumbuhkan, sebagaimana dibutuhkan untuk aplikasi *spintronik* semikonduktor.



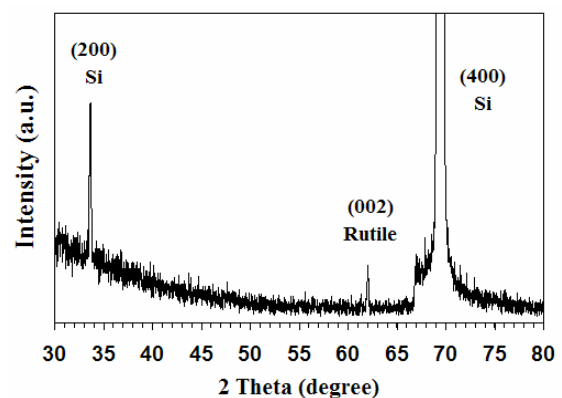
Gambar 5. Respon magnetik film tipis TiO₂:Co dengan persen konsentrasi Co = 5,77%.

Suatu proses *anil* di ruang terbuka pasca penumbuhan dilakukan pada film tipis dengan berbagai kandungan Co dan pada suhu yang berbeda. Perubahan struktur kristal, diamati. Teknik ini dilakukan untuk mengetahui apakah dengan melakukan suatu bentuk pemanasan pasca penumbuhan (*anil*) dapat merekayasa struktur kristal ke arah perubahan yang lebih baik. Film tipis *dianil* pada suhu berurutan, masing-masing: 450°C, 500°C dan 550°C. Proses pemanasan masing-masing tingkat suhu dilakukan selama 3 jam.

Gambar 6 memperlihatkan pola difraksi sinar-X film tipis Co-TiO₂ sebelum *dianil*. Orientasi tunggal dengan bidang kristal (002) *rutile*, teramati. Setelah *dianil* pada 450 °C selama 3 jam terbentuk suatu puncak difraksi lain pada sudut 33,7° (Gambar 7). Puncak difraksi ini menunjukkan bidang kristal (200) substrat Si. Munculnya puncak difraksi (200) Si merupakan suatu hasil dari suatu proses reposisi atom-atom penyusun film. Proses penyusunan ini diperkirakan mengikuti pola susunan kristal induk utama yang telah terbentuk pada saat proses penumbuhan, yaitu *rutile* (002). Hal ini diacu dari hasilnya bahwa reposisi dapat menghilangkan pundakan pada pola difraksi yang terjadi pada rentang sudut 30° sampai dengan 40° yang diperkirakan dihasilkan oleh tumpang tindih bidang-bidang kristal TiO₂ (101), (200), (111), dan (210) *rutile*. Proses reposisi teramati lebih cenderung memperbaiki bidang kristal *rutile* (002).

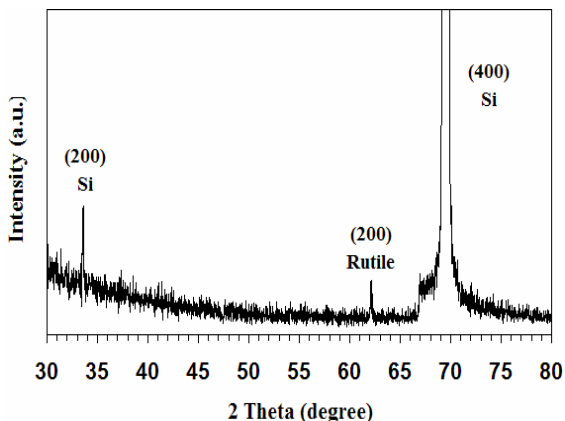


Gambar 6. Pola difraksi sinar-X film tipis Co:TiO₂/Si sebelum *dianil*.

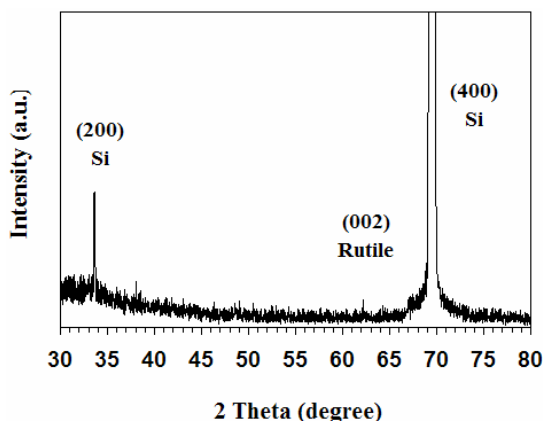


Gambar 7. Pola difraksi sinar-X film tipis Co:TiO₂/Si setelah *dianil* pada suhu 450 °C selama 3 jam

Suatu proses *panganil* pada suhu 500°C dan 550°C juga dilakukan. Pola difraksi sinar-X yang dihasilkan ditunjukkan masing-masing pada Gambar 8 dan Gambar 9. Proses pembentukan bidang kristal lain tidak terjadi. Ketajaman dan penambahan intensitas masing-masing puncak yang telah terbentuk sebelumnya satu-satunya gejala yang teramati. Hasil ini menunjukkan bahwa terjadi suatu proses perbaikan kembali pada



Gambar 8. Pola difraksi sinar-X film tipis Co-TiO₂/Si setelah dianil pada suhu 500 °C selama 3 jam



Gambar 9. Pola difraksi sinar-X film tipis Co-TiO₂/Si setelah dianilling pada suhu 550 °C selama 3 jam

bidang kristal *rutile* (002) dan semakin menghilangkan puncak difraksi pada sudut antara 30°C-40°C. Secara keseluruhan, akhirnya, gejala yang teramati adalah semakin jelasnya orientasi bidang substrat (400) dan (200) Si.

Hilangnya puncak pola difraksi yang terjadi pada sudut 30 sampai dengan 40° dapat dilihat dari makin rendahnya intensitas difraksi latar belakang. Puncak difraksi semakin menghilang dengan meningkatnya suhu penganilan (lihat Gambar 6-9). Intensitas latar belakang pola difraksi semakin rendah dan rata. Intensitas latar belakang yang paling rendah dihasilkan oleh film tipis yang dianil pada suhu 550 °C (Gambar 9).

Proses *anil* selain menyebabkan hilangnya puncak difraksi juga menyebabkan suatu perubahan pada nilai *Full-Width-at-Half-Maximum* (FWHM) bidang (002) *rutile*. Data hasil perhitungan terhadap puncak difraksi bidang (002) *rutile* ditunjukkan pada Tabel 1. Suatu penurunan nilai FWHM teramati dengan naiknya suhu *anil*. Dengan demikian berarti bahwa bidang kristal (002) yang telah terbentuk telah diperbaiki dengan proses pemanasan, berarti struktur film semakin kristalin.

Tabel 1. Data nilai FWHM bidang kristal *rutile* (002) film tipis Co:TiO₂

| No. | Temperatur Anil | FWHM |
|-----|--------------------|----------|
| 1 | Tidak dianil | 0,14684° |
| 2 | Dianil pada 450 °C | 0,14434° |
| 3 | Dianil pada 500 °C | 0,11500° |

KESIMPULAN

Film tipis Co-TiO₂ yang ditumbuhkan di atas substrat Si(100) dengan teknik *MOCVD* yang menggunakan prekursor metalorganik *titanium tetra-isopropoxide* [Ti(OCH(CH₃)₂)₄] dan *tris (2,2,6,6-tetramethyl-3, 5-heptanedionato) cobalt (III)*, Co(TMHD)₃ pada suhu 450°C dan tekanan total 2 Torr menghasilkan film tipis dengan orientasi bidang tunggal *rutile* (002). Film tipis dengan bidang tunggal *rutile* (002) ini memiliki respon magnetik paling maksimum pada nilai M_r dan paling minimum pada nilai H_c sebagaimana syarat yang diperlukan dalam pembuatan divais *spintronika*. Proses penganilan terhadap film menyebabkan suatu perbaikan pada bidang kristal *rutile* (002). Bidang tunggal (002) *rutile* terbentuk semakin jelas. Dengan tidak bertambahnya puncak-puncak difraksi setelah film tipis dianil pada berbagai suhu juga menginformasikan bahwa struktur fasa *rutile* Co-TiO₂ memiliki tingkat kestabilan terhadap perubahan suhu di ruang terbuka sebagaimana dilakukan pada penelitian ini.

DAFTARACUAN

- [1]. T. DIETL and H. OHNO, *MRS Bulletin*, **28**, (2003) 714
- [2]. S.A. CHAMBERS and Y.K. YOO, *MRS Bulletin*, **28**, (2003) 706
- [3]. S.J. PEARTON, C.R. ABERNATHY, D.P. NORTON, A.F. HEBARD, Y.D. PARK, L.A. BOATNER and J.D. BUDAI, *Mater. Sci. Eng.*, **R40**, (2003) 137
- [4]. S.J. PEARTON, C.R. ABERNATHY, M.E. OVERBERG, G.T. THALER, D.P. NORTON, N. THEODOROPOULOU, A.F. HEBARD, Y.D. PARK, F. REN, J. KIM and L.A. BOATNER, *J. Appl. Phys. Lett.*, **93**, (2003) 1
- [5]. N.H. HONG, J. SAKAI, W. PRELLIER and A. HASSINI, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, (2003) 3129
- [6]. Y. MATSUMOTO, M. MURAKAMI, T. SHONO, T. HASEGAWA, T. FUKUMURA, N. KAWASAKI, P. AHMET, T. CHIKYOW, S. KOSHIHARA and H. KOINUMA, *Science* **291**, (2001) 854
- [7]. S.A. CHEMBER, S. THEVUTHASAN, R.F. FARROW, R.F. MARKS, J.U. THIELE, L. FOLKS, M.G. SAMANT, A.J. KELLOCK, N. RUZYCKI, D.L. EDERER, and U. DIEBOND, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, (2001) 3467

TANYA JAWAB

Gunawan, Puslitbang Iptek Bahan - BATAN

Pertanyaan

1. Penambahan Co pada *rutile* tidak mengubah struktur kristal *rutile*. Mohon dijelaskan bagaimana kedudukan unsur-unsur Co dalam *rutile*

Jawaban

1. Unsur atom Co mengganti atom Ti pada kristal TiO₂ sehingga struktur TiO₂ tidak berubah, disebabkan ada *solubility* (kemampuan larut) unsur Co pada TiO₂