

STUDI KARAKTERISTIK PARAMAGNETIK DALAM SILIKON BERPORI DENGAN ESR

Aripin¹, L. Aba¹, M. Jahiding¹ dan M. Anas²

¹Jurusan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan, Universitas Haluoleo
Kampus Bumi Tridharma Anduonohu Kendari 93232

²Jurusan Pendidikan MIPA, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan, Universitas Haluoleo
Kampus Bumi Tridharma Anduonohu Kendari 93232

ABSTRAK

STUDI KARAKTERISTIK PARAMAGNETIK DALAM SILIKON BERPORI DENGAN ESR.

Silikon berpori (PS) merupakan salah satu dari banyak bahan yang memperlihatkan gejala fotoluminisens dan elektroluminisens dalam daerah sinar tampak pada suhu kamar. Karakteristik yang menonjol untuk divais silikon adalah keberadaan *interface* oksida yang memisahkan gerbang metalik dan semikonduktor. *Dangling bond-type defect* (cacat tipe ikatan kosong) berada dalam antar muka dan dapat dideteksi menggunakan teknik ESR. PS telah difabrikasi dengan penganodisasian *wafer c-Si* (111) dalam larutan asam fluorida (HF). Konsentrasi larutan HF dan waktu anodisasi divariasi. Spektrum ESR dari PS diukur menggunakan spektrometer X-band ESR pada suhu ruangan dengan medan sapuan 250 mT dan frekuensi 9,44 GHz. Hasil menunjukkan bahwa spektrum PS yang terbentuk oleh konsentrasi larutan HF 40 % selama 60 menit (PS 40 %-60) adalah garis spektrum lebar dengan faktor g adalah 2,2505. Penambahan konsentrasi HF sampai 48 % menyebabkan pengurangan intensitas signal dan pergeseran spektrum menuju nilai medan yang lebih tinggi. Faktor g dari spektrum ini sama dengan $g = 2,0774$. Untuk PS dengan konsentrasi di bawah 40 %, intensitas signal ESR tidak tampak. Untuk PS40 % dan PS60 %, intensitas signal ESR berkurang jika waktu anodisasi diturunkan dari 60 menit hingga 20 menit. Spektrum dapat diidentifikasi dari cacat tipe ikatan kosong pada *interface* antara dinding-dinding pori dan lapisan teroksidasi atau *interface* Si/SiO₂.

Kata kunci : Silikon berpori, Cacat paramagnetik, Ikatan kosong

ABSTRACT

STUDY OF PARAMAGNETIC CHARACTERISTIC IN POROUS SILICON BY ESR.

Porous Silicon (PS) is one of most materials, which display the photoluminescence and electroluminescence indications at room temperature in the visible range. Uppermost characteristic for silicon device is the existence of interface insulating oxide which separates the metallic and semiconductor gates. There is the dangling bond-type defect in the interface and it can be detected by using ESR technique. PS has fabricated by anodizing the wafer c-Si (111) in a solution of hydrofluoric acid (HF). The concentration of HF and the anodization time were varied. The ESR spectrum of PS was measured using the X-band ESR spectrometer at room temperature with sweep width 250 mT and frequency 9.44 GHz. The results show that the spectrum of PS formed by a HF solution concentration of 40% for anodization time of 60 minutes (PS40%-60) is the wide spectrum line with g -factor equal to 2.2505. The increase of HF solution concentration up to 48% causes the decrease of the signal intensity and the shift of the spectrum to the range of lower field values. The g -factor of the latter spectrum is equal to $g = 2.0774$. The spectrum of PS formed by a HF solution concentration under 40% is unappears. The signal intensity for both PS40% and PS60% decreases, as anodization time decreases from 60 to 20 minutes. The spectrum can be identified with the dangling bonds at the interface between the pore walls and an oxidised layer or interface Si/SiO₂.

Key words : Porous silicon, Paramagnetic defect, The dangling bonds

PENDAHULUAN

Silikon merupakan bahan penting yang menunjukkan sifat-sifat fisik unik yang memberikan peluang untuk aplikasi baru. Sifat-sifat untuk *photoluminisens*, optik dan elektronik telah diteliti secara

meluas. Sifat-sifat tersebut telah dimanfaatkan untuk berbagai aplikasi diantaranya sensor kimia, optoelektronik dan mikroelektronik [1-3]. Ketertarikan pada bahan silikon semakin bertambah seiring dengan

pengembangan sistem komunikasi dan teknologi komputer yaitu penggantian elektron dengan proton dalam transmisi data.

Namun juga ada kelemahannya ditunjukkan dengan kenyataan bahwa silikon, bahan dasar untuk mikroelektronika adalah semikonduktor celah pita tidak langsung yang memancarkan cahaya dalam inframerah dan pada efisiensi yang sangat rendah.

Salah satu arah utama penelitian dalam bidang aplikasi fotonik adalah mengembangkan bahan-bahan berbasis silikon yang memancarkan cahaya dalam daerah cahaya tampak. Silikon berpori (PS) merupakan salah satu bahan silikon yang memperlihatkan gejala *Photoluminisens (PL)* dan *elektroluminisens (EL)* dalam daerah cahaya tampak pada suhu kamar. Pembentukan lapisan PS tergantung pada kondisi fabrikasi yaitu konsentrasi larutan asam fluorida HF sebagai elektrolit, lama penganodisasian, rapat arus, porositas dan tekstur material [4]. Spektrumnya dicirikan oleh tiga ciri utama yaitu pita biru, pita oranye-merah dan pita inframerah. Pita biru dapat dianggap berasal dari pusat-pusat pancaran dalam silikon *amorphous* [5].

Mekanisme yang muncul untuk emisi cahaya oranye-merah dan inframerah dalam PS masih menjadi bahan perdebatan. Kompleksitas dalam struktur bahan ini telah menyebabkan banyak model formulasi yang berbeda untuk menerangkan luminisens. Sejumlah bukti eksperimen telah dikumpulkan untuk memprediksi asal mula terjadinya *luminisens*. Pengamatan PL cahaya tampak dalam lapisan PS dengan porositas berbeda menunjukkan bahwa puncak pita cahaya tampak bergeser menuju energi yang lebih tinggi dengan penambahan porositas. Ini dipikirkan terhadap kenyataan bahwa nanokristal menjadi lebih kecil dalam PS dengan penambahan porositas dan dicirikan dengan pita celah yang lebih lebar. *Luminisens PS* dipikirkan berasal dari rekombinasi *exciton* dalam nanokristal [6]. Sebagai akibat kurungan, energi pertukaran antara keadaan *exciton triplet* dan *singlet* bertambah.

Dalam *wafer crystal* Silikon (c-Si) adalah sekitar 0,1 meV, sedangkan itu menjadi orde 10 meV dalam lapisan PS. Fenomena lain timbul dari pergeseran puncak cahaya biru yang terjadi ketika sesaat setelah penggoresan oleh HF, suhu PS *terpassivasi* hidrogen yang mengisi *dangling bond* (ikatan kosong) [4]. Atom H ini terikat dalam bentuk SiH_x ($x = 1, 2$ dan 3) dan dianggap sebagai pusat rekombinasi radiatif yang bertanggung jawab pada peristiwa PL dan EL. Keberadaan gugus Si-H pada suhulapisan PS telah ditunjukkan oleh pengamatan menggunakan FT-IR [7].

Puncak serapan sekitar 640 cm^{-1} dan 2100 cm^{-1} diidentifikasi sebagai SiH_x ($x = 1, 2$ dan 3), sedangkan puncak serapan sekitar 916 cm^{-1} diidentifikasi sebagai SiF_2 . Ketika disimpan di atmosfer, hidrogen digantikan oleh oksigen. Atom O terikat dalam bentuk SiO_x ($x = 1, 2$ dan 3). Puncak serapan berada sekitar 1050 cm^{-1} diamati sebagai gugus fungsional Si-O-Si dari

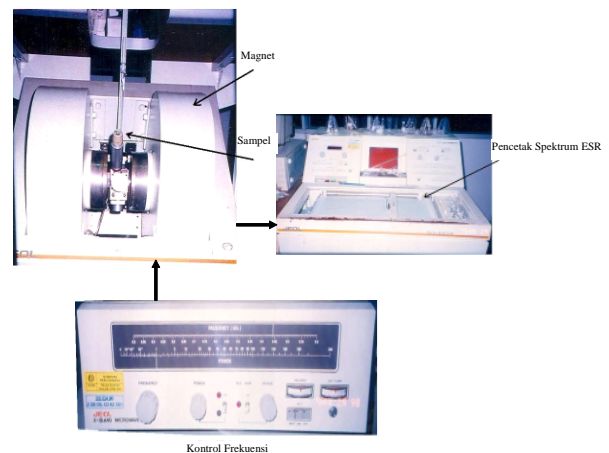
FT-IR [8]. Ini menunjukkan bahwa telah terjadi oksidasi dalam suhulapisan PS.

Dalam makalah ini, dilaporkan fabrikasi lapisan PS untuk variasi konsentrasi larutan HF dan waktu anodisasi serta menerangkan asal mulanya terjadinya cacat ikatan kosong pada lapisan PS dengan teknik *Electron Spin Resonance (ESR)*.

METODE PERCOBAAN

Sel elektrokimia dengan dua elektroda digunakan untuk memfabrikasi lapisan PS. Dalam sel elektrokimia, elektroda wafer c-Si dan logam platina diset berturut-turut sebagai anoda dan katoda dalam 1000 mL larutan elektronit asam fluorida (HF) dari konsentrasi 48%. Arus konstan 60 mA dikontakkan ke anoda dan katoda ketika larutan HF diaduk dengan *stirrer*. Setelah pelarutan selama waktu anodisasi 60 menit, lapisan PS dicuci dengan *aquades*, selanjutnya dikeringkan di udara terbuka dan disimpan dalam desikator untuk penelitian selanjutnya. Prosedur diulangi untuk konsentrasi larutan HF 20%, 30%, dan 40% dan waktu anodisasi 20 menit, 30 menit dan 40 menit.

Gambar 1 menunjukkan spektrometer X-band ESR tipe JES-RE1X yang berada di BATAN Pasar Jumat Jakarta. Spektrum ESR diukur dengan 100 kHz modulasi medan magnet pada suhu ruangan. Pengukuran dilakukan terhadap lapisan PS dengan variasi konsentrasi larutan HF dan waktu anodisasi.



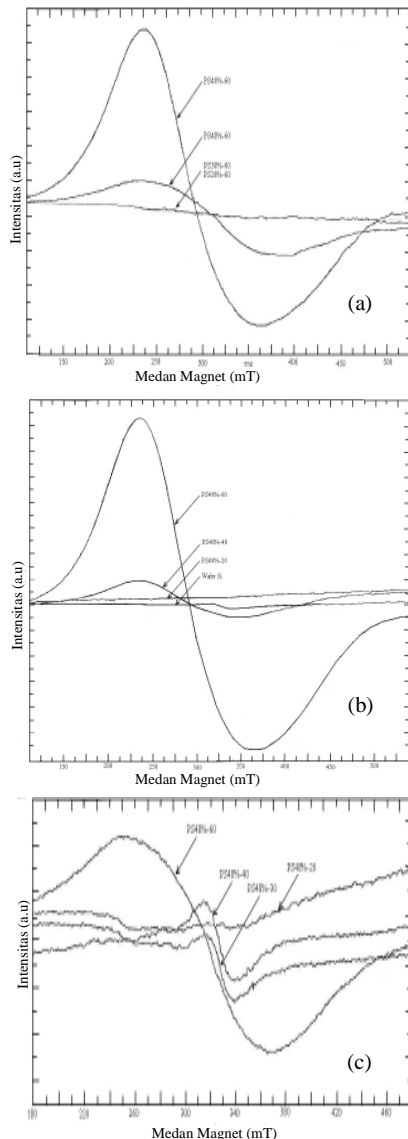
Gambar 1. Spektrometer X-band ESR tipe JES-RE1X

Sebanyak 0,029 g sampel PS diset dalam sampel *holder* dan kemudian ditempatkan pada pusat magnet. Eksperimen dilakukan dengan kondisi sebagai berikut sumber radiasi menggunakan *Gunn Oscillator* dengan frekuensi 9,44 GHz diatur dengan kontrol frekuensi, waktu sapuan 4 menit, medan resonansi 300 mT, medan sapuan 250 mT, *gain* perbesaran 79 kali dan 250 kali dengan daya 1 mW.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Gambar 2a, Gambar 2b, dan Gambar 2c

berturut-turut menunjukkan spektrum ESR dari PS yang terbentuk oleh variasi konsentrasi larutan HF dan waktu anodisasi 60 menit, wafer c-Si dan PS yang terbentuk oleh konsentrasi larutan HF 40 % dan variasi waktu anodisasi dan PS yang terbentuk oleh konsentrasi larutan HF 48 % dan variasi waktu anodisasi.



Gambar 2. Spektrum ESR dari (a). PS yang terbentuk oleh variasi konsentrasi larutan HF dan waktu anodisasi 60 menit, (b). Wafer Si dan PS yang terbentuk oleh konsentrasi larutan HF 40% dan variasi waktu anodisasi (c). PS yang terbentuk oleh konsentrasi larutan HF 48% dan variasi waktu anodisasi

Dari spektrum ESR ini, parameter-parameter terukur seperti medan magnet resonansi B_0 , lebar garis spektrum puncak ke puncak ΔB_{pp} dan amplitudo maksimum intensitas signal ESR Y_m dan parameter terhitung seperti faktor Lande g dan konsentrasi momen magnetik relatif elektron tak berpasangan I ditunjukkan dalam Tabel 1.

Nilai g yang merupakan karakteristik bahan PS dapat diperoleh dengan rumus

Tabel 1. Parameter-parameter terukur dan terhitung spektrum ESR untuk variasi PS.

| Sampel | B_0 (mT) | g | ΔB_{pp} (mT) | Gain | Y_m (a.u) | I |
|------------|------------|--------|----------------------|------|-------------|-----------|
| PS48%-60 | 325 | 2,0774 | 135 | 79 | 15 | 273.375 |
| PS48%-60 | 325 | 2,0774 | 135 | 250 | 41 | 747.225 |
| PS48%-40 | 333 | 2,0275 | 20 | 250 | 30 | 12.000 |
| PS48%-30 | 333 | 2,0275 | 20 | 250 | 25 | 10.000 |
| PS48%-20 | - | - | - | - | - | - |
| PS40%-60 | 300 | 2,2505 | 135 | 79 | 93 | 1.694.925 |
| PS40%-60 | 300 | 2,2505 | 135 | 90 | 128 | 2.332.800 |
| PS40%-40 | 300 | 2,2505 | 100 | 90 | 15 | 150.000 |
| PS40%-30 | - | - | - | - | - | - |
| PS40%-20 | - | - | - | - | - | - |
| Wafer c-Si | - | - | - | - | - | - |

$$g = hv / \beta B_0 \dots\dots\dots [9]$$

dengan h adalah konstanta Planck, v frekuensi gelombang mikro dan β adalah Magneton Bohr. Luas kurva intensitas signal ESR dihitung besarnya sebanding dengan konsentrasi momen magnetik relatif elektron tak berpasangan yaitu

$$I = Y_m (\Delta B_{pp})^2 \dots\dots\dots [10]$$

Hasil menunjukkan bahwa spektrum PS yang terbentuk oleh konsentrasi larutan HF 40% selama 60 menit (PS40%-60) adalah garis spektrum lebar dengan faktor g adalah 2,2505 dan konsentrasi momen magnetik relatif elektron tak berpasangan terbesar 1.694.925. Penambahan konsentrasi HF sampai 48% pada kondisi gain yang sama 79 kali menyebabkan pengurangan intensitas signal sehingga menurunkan konsentrasi momen magnetik relatif menjadi 273.375 dan pergeseran spektrum menuju nilai medan yang lebih tinggi. Faktor g dari spektrum ini sama dengan $g = 2,0774$. Untuk PS dengan konsentrasi di bawah 40%, intensitas signal ESR tidak tampak. Untuk PS40% dan PS48%, intensitas signal ESR berkurang jika waktu anodisasi diturunkan dari 60 menit hingga 20 menit. Spektrum bergeser menuju medan yang lebih tinggi untuk PS48% dengan waktu anodisasi 40 menit dan 30 menit.

Spektrum ESR yang terdeteksi dari lapisan PS berasal dari cacat paramagnetik yang dapat teridentifikasi dari ikatan kosong silikon pada interface antara dinding-dinding pori dan lapisan teroksidasi [10-12]. Ikatan kosong ini dapat dilukiskan $\bullet Si = SiO_x$ ($x = 1, x = 2$ dan $x = 3$) dimana simbol \bullet adalah sebagai elektron tak berpasangan. Ikatan kosong ini adalah sebagai akibat dari perusakan reaksi pelarutan HF pada suhu wafer c-Si, pori-pori terbentuk dan dinding-dindingnya terkikis sampai dinding-dinding pori tersebut mengosongkan hole. Sesegera setelah penggosoran, struktur ini terhidrogenasi dan kemudian digantikan oleh oksigen jika suhu PS disimpan di atmosfer. Penurunan intensitas signal ESR untuk PS40% dan PS48% jika waktu anodisasi diturunkan dapat diterangkan oleh kenyataan bahwa porositas lapisan PS berkurang jika waktu anodisasi sangat singkat, sehingga terjadi penurunan porositas. Untuk wafer c-Si, intensitas signal ESR tidak terdeteksi yang menunjukkan bahwa

tidak ada pembentukan pori-pori dalam suhu wafer c-Si sebagai asal mula untuk cacat ikatan kosong.

Intensitas signal ESR lebih kuat untuk PS40%-60 dibandingkan dengan PS48%-60, hal ini dihubungkan oleh kenyataan bahwa penambahan konsentrasi HF pada arus dan waktu anodisasi tetap menyebabkan lapisan PS lebih tebal karena porositas bertambah ketika bahan yang terkikis tetap konstan yang sebanding terhadap jumlah pertukaran muatan. Struktur PS dengan porositas tinggi adalah mudah pecah karena tidak dapat bertahan terhadap gaya-gaya kapilaritas besar yang ada dalam pori-pori selama pengeringan dan pori-pori mengelupas dari permukaan wafer c-Si. Dalam eksperimen ini, PS40%-60 merupakan batas ketebalan untuk porositas maksimum.

KESIMPULAN

Lapisan PS telah berhasil difabrikasi dengan penganodisasian wafer c-Si [111] dalam larutan HF dengan variasi konsentrasi larutan HF dan waktu anodisasi. Hasil pengamatan dengan ESR menunjukkan bahwa spektrum PS40%-60 adalah garis spektrum lebar dengan faktor g adalah 2,2505 dan konsentrasi momen magnetik relatif elektron tak berpasangan terbesar 1.694.925. Untuk penambahan, penurunan konsentrasi dan penurunan waktu anodisasi menyebabkan penurunan intensitas signal ESR dan pergeseran medan resonansi menuju medan yang lebih tinggi. Spektrum ESR ini dapat diidentifikasi dari ikatan kosong pada interface antara dinding-dinding pori dan lapisan teroksidasi.

DAFTARACUAN

- [1] M. SAILOR, *Properties of Porous Silicon*, Editor: L.T. CANHAM, Emis Data Review Series, INSPEC, London, (1997) 364
- [2] L. T. CANHAM, *App. Phys. Lett.*, **57** (1990) 1046 – 1048
- [3] D. GOGUENHEIN, M. LANNON, *Phys. Rev.*, **B44** (1991) 1724-1733
- [4] M. B. ROBINSON, A.C. DILLON and S.M. GEORE, *Appl. Phys. Lett.*, **62** (1993) 56 -60
- [5] L. PAVESI and K. GUARDINI, *Brazilian Journal of Physics*, **26** (1996) 151 – 162
- [6] L. PAVESI, C. MAZZOLENI, A. TREDICUCCI and V. PELLEGRINI, *Appl. Phys. Lett.*, **67** (1995) 3280-3286
- [7] S. M. PROKES, W.E. CARLOS and V.M. BERMUDEZ, *Appl. Phys. Lett.*, **61** (1992) 1447 – 1449
- [8] M. ANAS, M. JAHIDING dan W.O. ILMAWATI, *Jurnal Aplikasi Fisika*, **2** (2006) 26 -28
- [9] J.E. WRTZ and J.R. BOLTON, *Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Application*, McGraw-Hill, (1972)

- [10] G. YU, I. P. VORONA and I. Z. INDUTNY, *Semiconductor Physics, Quantum Electronic and Optoelectronic*, **7** (2004) 400 – 4003
- [11] S. BNERJEE, S., K.L. NARASIMHAN and A. SARDESAI, *Phys. Rev.*, **B49** (1994) 2915 – 2922
- [12] D. PETIT, J. N. CHASALVIEL, F. OZANAM and F. DEVREUX, *Appl. Phys. Lett.*, **70** (1997) 191 – 198