

## PENGARUH KANDUNGAN OKSIGEN FILM TIPIS TiO<sub>2</sub>-Co YANG DITUMBUHKAN DENGAN TEKNIK MOCVD TERHADAP RESPON FEROMAGNETIKNYA

Horasdia Saragih<sup>1,2</sup>, Edy Supriyanto<sup>1</sup>, Mujamilah<sup>3</sup>, Pepen Arifin<sup>1</sup>  
dan Mohamad Barmawi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratorium Fismatel, Program Studi Fisika - ITB  
Jl. Ganesha No. 10, Bandung 40132

<sup>2</sup>Jurusan Fisika - Universitas Pattimura  
Jl. Ir. M. Putuhena, Kampus Poka, Ambon

<sup>3</sup>Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - BATAN  
Kawasan Puspiptek Serpong 15314, Tangerang

### ABSTRAK

**PENGARUH KANDUNGAN OKSIGEN FILM TIPIS TiO<sub>2</sub>-Co YANG DITUMBUHKAN DENGAN TEKNIK MOCVD TERHADAP RESPON FEROMAGNETIKNYA.** Penumbuhan film tipis TiO<sub>2</sub>-Co telah dilakukan di atas substrat Si dengan teknik MOCVD. Sifat feromagnetiknya diinvestigasi pada suhu ruang. Konsentrasi kandungan oksigen pada matriks kisi kristal film direkayasa melalui proses penganiilan. Film tipis TiO<sub>2</sub>-Co sebelum dianil menunjukkan sifat feromagnetik pada suhu ruang. Karakteristik magnetik, M<sub>s</sub> dan H<sub>c</sub> bervariasi untuk setiap film. Nilai M<sub>s</sub> bertambah dengan bertambahnya konsentrasi Co. Namun nilai momen magnetik rata-rata per atom Co menurun pada saat konsentrasi Co pada film bertambah. Film tipis TiO<sub>2</sub>-Co dianil pada tekanan 10<sup>-3</sup> Torr dan suhu 450 °C selama 120 menit, dan menunjukkan suatu pengurangan konsentrasi O. Pengurangan konsentrasi O meningkatkan nilai M<sub>s</sub> film. Sesuai dengan model teori yang diusulkan oleh peneliti lain, fenomena ini diduga disebabkan oleh hadirnya kekosongan O di sekitar ion Co pada matriks kisi TiO<sub>2</sub>-Co. Seluruh film tipis hasil penumbuhan memiliki karakter magnetik lembut sebagaimana diharapkan untuk aplikasi spintronika.

**Kata kunci :** Film tipis TiO<sub>2</sub>-Co, MOCVD, feromagnetik

### ABSTRACT

**THE INFLUENCE OF OXYGEN CONTENT TiO<sub>2</sub>-Co THIN FILMS GROWN BY MOCVD TECHNIQUE TO THEIR FERROMAGNETIC RESPOND.** The growth of TiO<sub>2</sub>-Co thin films have been performed on Si substrates by MOCVD technique. Its room-temperature ferromagnetic properties were investigated. The TiO<sub>2</sub>-Co thin films were annealed in low pressure to decrease its oxygen atoms content. Before annealed, the TiO<sub>2</sub>-Co thin films were characterized. Thin films showed ferromagnetic properties with M<sub>s</sub> and H<sub>c</sub> values depended on Co concentrations. M<sub>s</sub> were increasing with increasing of Co content in thin films. However, the average magnetic moments per Co atom were decreasing when the Co content in the films increased. Furthermore, the TiO<sub>2</sub>-Co thin films were annealed at temperature of 450 °C in vacuum condition (~10<sup>-3</sup> Torr) for 120 minutes. The oxygen content was found decrease. The decreasing of oxygen content in thin films enhances the M<sub>s</sub> values. Referring to the other authors, this phenomenon may due to the increasing of oxygen vacancies near Co ion. The thin films grown in this research are having soft magnetic properties, as required in spintronics applications.

**Key words :** TiO<sub>2</sub>-Co thin films, MOCVD, ferromagnetic

### PENDAHULUAN

Beberapa tahun terakhir, perancangan material semikonduktor feromagnetik suhu tinggi, intensif dilakukan. Hal ini didorong oleh potensi aplikasinya yang sangat besar untuk mewujudkan pembuatan divais spintronika suhu tinggi sebagai divais masa depan yang menggunakan keunikan *spin* muatan pembawa sebagai suatu derajat kebebasan baru yang berperan sebagai media pembawa informasi [1].

Mengikuti prediksi teoritik Dietl, *dkk.* [2], beberapa peneliti menggunakan material oksida ZnO sebagai material induk yang didadahkan dengan berbagai jenis atom logam transisi, seperti: Mn, Co, Cr dan Fe untuk menghadirkan fase feromagnetik pada bahan tersebut [3-4]. Secara teoritik telah dikaji dan dilaporkan bahwa Co sangat berpotensi menghasilkan sifat feromagnetik pada material oksida TiO<sub>2</sub> pada suhu tinggi

(> 300K) [5] dan secara eksperimen pertama kali dibuktikan [6].

Seiring dengan perjalanan investigasinya, kehadiran fasa feromagnetik pada material TiO<sub>2</sub>-Co oleh beberapa peneliti dinyatakan dihasilkan oleh *kluster* logam Co yang terbentuk di dalam material induk [7-9]. Sementara, grup peneliti lain berdasarkan berbagai teknik pengujian yang dilakukan menyatakan bahwa feromagnetisme dihasilkan oleh sifat intrinsik bahan dimana atom-atom Co tersubstitusi secara acak mengganti ion-ion Ti [10-13]. Terakhir, dilaporkan bahwa sifat feromagnetisme TiO<sub>2</sub>-Co hadir dibangkitkan dan sangat bergantung pada kehadiran sejumlah kekosongan oksigen yang terjadi pada matriks kisinya [14]. Mengacu pada hasil-hasil tersebut di atas, oleh karena itu, sampai saat ini sumber pembangkit sifat feromagnetisme pada material TiO<sub>2</sub>-Co masih dalam perdebatan.

Untuk memperlengkapi kajian eksperimental terhadap fenomena feromagnetisme material oksida yang belum tuntas tersebut, khususnya TiO<sub>2</sub>-Co, pada paper ini akan dilaporkan pengaruh kandungan oksigen, yang direkayasa melalui perlakuan *anil*, film tipis TiO<sub>2</sub>-Co terhadap respon feromagnetiknya.

## METODE PERCOBAAN

Film tipis TiO<sub>2</sub>-Co telah ditumbuhkan dengan teknik *MOCVD* dengan menggunakan prekursor cair *titanium (IV) isopropoxide (TTIP)* [Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] 99,99% sebagai sumber Ti, serbuk *tris (2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato) cobalt (III)*, 99%, Co(TMHD, C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub> sebagai sumber Co dan gas O<sub>2</sub> sebagai sumber O. Pelarut *tetrahydrofuran (THF, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)* digunakan untuk menghasilkan prekursor cair 0,1 mol/L Co(TMHD)<sub>3</sub>. Saat proses penumbuhan dilakukan, uap masing-masing prekursor dibawa dengan menggunakan gas Ar ke ruang penumbuhan. Film tipis TiO<sub>2</sub>-Co ditumbuhkan di atas substrat Si(100). Prosedur penumbuhan selengkapnya dilaporkan pada referensi [15-17]. Parameter penumbuhan yang digunakan dan nilai-nilainya dirangkumkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Parameter penumbuhan film tipis TiO<sub>2</sub>-Co

Parameter penumbuhan	Besaran harga
Temperatur <i>bubler</i> prekursor TTIP (T <sub>b(Ti)</sub> )	50°C
Temperatur substrat Si (T <sub>s</sub> )	450°C
Tekanan uap TTIP (P <sub>b(Ti)</sub> )	260 Torr
Laju aliran gas Ar yang membawa uap TTIP (Ar <sub>(Ti)</sub> )	100 sccm
Tekanan uap Co(C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (P <sub>b(Co)</sub> )	260 Torr
Laju aliran gas Ar yang membawa uap Co(C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (Ar <sub>(Co)</sub> )	20 – 40 sccm
Laju aliran gas O <sub>2</sub>	60 sccm
Tekanan total penumbuhan (P <sub>(total)</sub> )	(2,02-2,43)x10 <sup>-3</sup> Torr

Film tipis TiO<sub>2</sub>-Co yang ditumbuhkan selanjutnya dikarakterisasi, yang mencakup: *X-Ray Diffraction (XRD)*, untuk mengetahui struktur dan kekristalan film yang tumbuh; *Scanning Electron Microscope (SEM)*,

untuk mengetahui tebal dan pola penumbuhan butiran film, *Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)*, untuk mengetahui komposisi kimia film dan *Vibrating Sample Magnetometer (VSM)* digunakan untuk mengukur respon magnetik film.

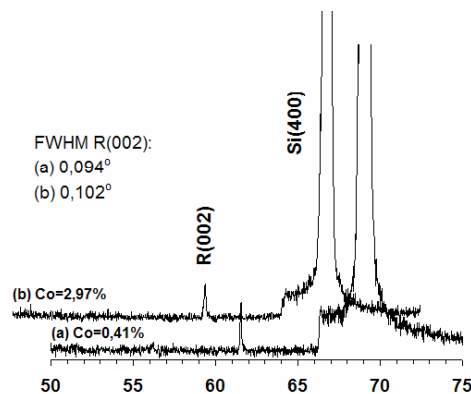
Untuk merekayasa kandungan oksigen di dalam film, suatu proses *anil* dilakukan pada tekanan rendah di ruang penumbuhan pada nilai suhu tertentu. Kemudian film tipis yang telah *dianil* kembali dikarakterisasi untuk melihat efek *anil* terhadap karakteristik magnetik film.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Film tipis TiO<sub>2</sub>-Co yang ditumbuhkan memiliki kandungan Co yang bervariasi. Prosentasi kandungan Co di dalam film bergantung pada besar laju aliran gas Ar<sub>(Co)</sub> yang digunakan. Film yang ditumbuhkan dengan laju Ar<sub>(Co)</sub> = 20 sccm menghasilkan kandungan Co sekitar 0,41%, yang menggunakan laju Ar<sub>(Co)</sub> = 30 sccm menghasilkan kandungan Co sekitar 1,83%, dan yang menggunakan laju Ar<sub>(Co)</sub> = 40 sccm menghasilkan kandungan Co sekitar 2,97%. Penambahan nilai laju aliran gas Ar<sub>(Co)</sub> menambah pula nilai kandungan Co di dalam film, namun hal ini tidak terjadi terus menerus. Ditemukan suatu batas kelarutan atom-atom Co pada nilai sekitar 11% [15].

Film tipis TiO<sub>2</sub>-Co dengan konsentrasi Co = 0,41% dan 2,97% dikarakterisasi dengan *X-Ray Diffractometer (XRD)*. Gambar 1 menunjukkan pola difraksi sinar-X yang diperoleh. Struktur kristal kedua film adalah *rutil* dengan bidang tunggal (002) (R(002)). Suatu perbedaan hanya ditemukan pada nilai *Full-Widht of Half Maximum (FWHM)* bidang itu. Diperoleh bahwa penambahan kandungan Co memperbesar nilai *FWHM* bidang R(002). Film dengan kandungan Co = 0,41% memiliki *FWHM* bidang R(002) = 0,094°, sedangkan film dengan kandungan Co = 2,97% memiliki *FWHM* bidang R(002) = 0,102°.

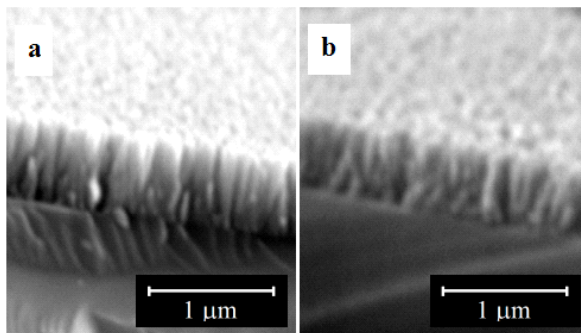
Fenomena pembesaran nilai *FWHM* bidang R(002) ini dapat dipahami sebagai akibat dari peristiwa proses substitusi secara random ion-ion Ti<sup>4+</sup> oleh ion-ion Co<sup>3+</sup>. Ada perbedaan jari-jari ionik antara Co<sup>3+</sup> (0,75Å) sebagai



Gambar 1. Pola XRD film tipis TiO<sub>2</sub>-Co dengan prosentase kandungan atom Co (a) 0,41% dan (b) 2,97%.

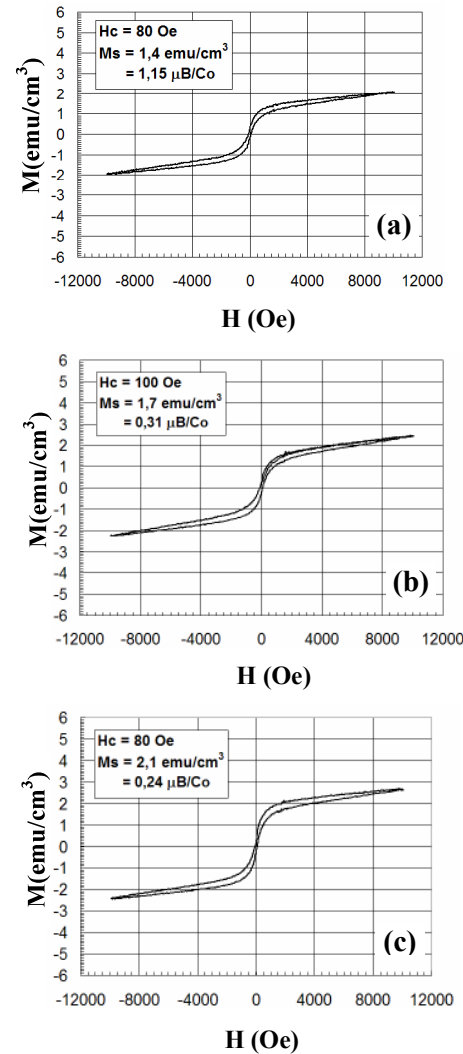
ion pensubstitusi dan jari-jari ionik  $\text{Ti}^{4+}$  (0,81Å) sebagai ion yang disubstitusi. Di samping itu, karena tuntutan netralitas muatan, kehadiran ion  $\text{Co}^{3+}$  untuk mengganti secara random ion  $\text{Ti}^{4+}$  menghasilkan kecenderungan membentuk suatu pengosongan O pada matriks kisi kristal  $\text{TiO}_2$ . Hal tersebut didukung oleh data EDS dimana film tipis dengan kandungan Co = 0,41%; 1,83% dan 2,97% masing-masing memiliki prosentasi kandungan O sebesar 65,71%; 65,04% dan 63,28%. Oleh karena itu, secara keseluruhan kedua faktor tersebut mempengaruhi kristalinitas bidang R(002).

Film tipis yang ditumbuhkan selama 120 menit menghasilkan tebal sekitar 0,7  $\mu\text{m}$  dengan struktur permukaan film yang relatif halus (Gambar 2). Laju penumbuhan, oleh karena itu, diperoleh sebesar  $5,83 \times 10^{-3} \mu\text{m}/\text{menit}$ . Butiran penyusun film tumbuh dengan bentuk kolumnar yang memanjang dari permukaan substrat sampai ke permukaan film. Secara tidak langsung, hasil ini menunjukkan bahwa film yang tumbuh terbebas dari hadirnya fasa pengotor yang dapat mengganggu proses penumbuhan butiran pada saat penumbuhan. Hal ini didukung oleh hasil pola difraksi sinar-X yang diperoleh (Gambar 1), yang mana pada batas pengujian ini, puncak-puncak difraksi impuritas tidak dihasilkan.



**Gambar 2.** Citra SEM penampang lintang film tipis  $\text{TiO}_2\text{-Co}$  dengan prosentase kandungan atom Co (a) 0,41% dan (b) 2,97%.

Respon feromagnetik film diuji dengan *VSM* pada suhu ruang. Kurva magnetisasinya ditunjukkan pada Gambar 3. Karakteristik feromagnetik teramati pada setiap film tipis yang dihasilkan. Nilai magnetisasi saturasi ( $M_s$ ), yang secara implisit menunjukkan respon fluks magnetik ion-ion magnetik film, pada setiap film berbeda. Film tipis dengan kandungan Co yang lebih besar menghasilkan magnetisasi saturasi yang lebih besar pula. Film tipis dengan kandungan Co = 0,41% ; 1,83%; 2,97% masing-masing menghasilkan nilai magnetisasi saturasi  $M_s = 1,4 \text{ emu}/\text{cm}^3$ ;  $1,7 \text{ emu}/\text{cm}^3$  dan  $2,1 \text{ emu}/\text{cm}^3$ . Sementara, nilai medan magnetik koersif ( $H_c$ ) film, yang menunjukkan sifat anisotropi magnetik, terentang pada nilai 80 Oe hingga 100 Oe. Mengacu pada nilai anisotropi tersebut maka film tipis  $\text{TiO}_2\text{-Co}$  yang dihasilkan pada penelitian ini termasuk pada golongan feromagnetik lembut (*soft ferromagnetic*), sebagaimana diharapkan dalam teknologi spintronika.

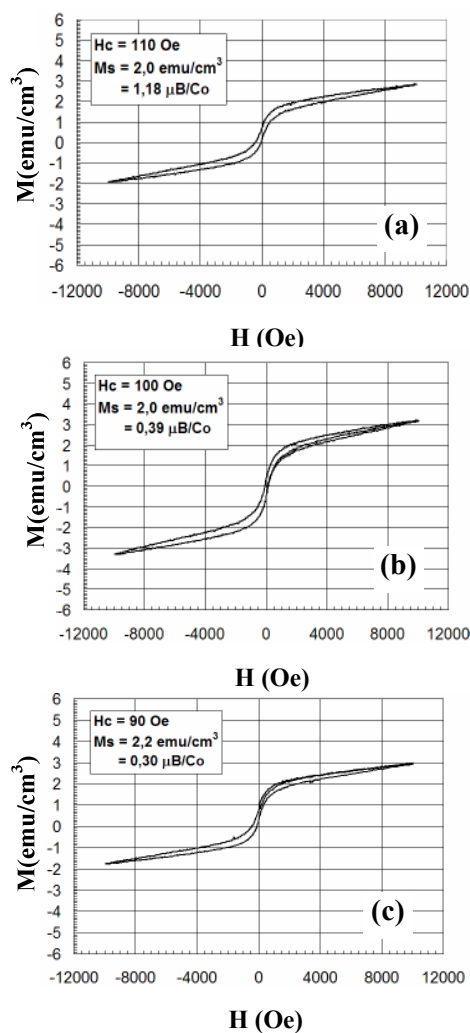


**Gambar 3.** Kurva histeresis magnetisasi film tipis  $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  rutil yang memiliki presentase kandungan Co (a) 0,41%, (b) 1,83%, dan (c) 2,97%.

Satu hal yang menarik dari respon magnetik film seperti ditunjukkan pada Gambar 3 adalah besarnya nilai rata-rata momen magnetik yang dihasilkan oleh setiap atom Co pada setiap film. Diperoleh bahwa semakin besar kandungan Co di dalam film, semakin kecil nilai rata-rata momen magnetik per atom Co. Film tipis dengan kandungan Co = 0,41%; 1,83%; 2,97% masing-masing menghasilkan nilai rata-rata momen magnetik per atom Co sebesar  $1,15 \mu_B$ ;  $0,31 \mu_B$  dan  $0,24 \mu_B$  ( $\mu_B = \text{magneton Bohr}$ ). Sebagaimana hasil investigasi teoritik yang dilakukan sebelumnya [18]. Hal tersebut dapat saja terjadi sebagai akibat dari hadirnya atom-atom Co secara liar (*interstitial*) pada matriks kisi  $\text{TiO}_2$ . Kehadiran atom-atom Co secara liar pada kisi kristal  $\text{TiO}_2$  dapat mereduksi besar momen magnetik atom-atom Co tetangganya. Kehadiran atom-atom Co secara liar, di sisi lain, dapat pula mengurangi kekristalan bidang kristal pembentuk butiran film. Hal ini sesuai dengan hasil yang diperoleh pada pola difraksi sinar-X yang dihasilkan dengan terjadi pembesaran pada nilai *FWHM* bidang kristal R(002) pada saat kandungan Co pada film bertambah.

Untuk merekayasa kandungan oksigen yang terdapat pada film, suatu proses *anil* dilakukan pada tekanan rendah, yaitu sekitar  $10^{-3}$  Torr pada suhu  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  selama 120 menit. Prosentasi kandungan oksigen di dalam film diuji dengan *EDS*. Dari hasil pengujian diperoleh bahwa kandungan O pada setiap film mengalami penurunan. Setelah *dianil*, film tipis yang memiliki kandungan Co masing-masing 0,41%, 1,83% dan 2,97%, memiliki kandungan O masing-masing sebesar 65,01%; 64,68% dan 63,02%. Film tipis mengalami penurunan kandungan O masing-masing sebesar 0,70%; 0,36% dan 0,26%.

Pemberian energi panas pada film dengan menaikkan suhunya ke  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  menghasilkan suatu getaran kisi kristal yang selanjutnya dapat mengakibatkan terjadinya dinamika atom-atom penyusun film. Dinamika ini, pada tekanan rendah dapat menghasilkan efek, yang salah satunya melepas atom-atom O di sekitar permukaan film dan mereposisi atom-atom yang lain untuk mencapai posisi keseimbangan Coloumb yang paling optimum.



**Gambar 4.** Kurva histeresis magnetisasi film tipis  $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  rutil yang memiliki persentase kandungan Co (a) 0,41 %, (b) 1,83 %, dan (c) 2,97 % setelah *dianil* pada suhu  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pada tekanan  $10^{-3}$ Torr selama 120 menit.

Mempertimbangkan hasil yang dilaporkan oleh Hong, *dkk.* [14] bahwa sifat feromagnetisme  $\text{TiO}_2\text{-Co}$  dibangkitkan dan sangat bergantung pada kehadiran kekosongan oksigen pada matriks kisinya dan fakta bahwa terjadi pengurangan kandungan O pada film tipis yang *dianil* pada penelitian ini maka film tipis  $\text{TiO}_2\text{-Co}$  hasil *anil* diukur kembali respon magnetiknya. Kurva magnetisasi hasil pengukuran ulang ini ditunjukkan pada Gambar 4.

Tampak adanya suatu perubahan pada respon magnetik setelah film *dianil*. Perubahan terjadi pada kedua karakteristik magnetik,  $H_c$  maupun  $M_s$ . Secara keseluruhan,  $M_s$  film tipis meningkat. Perubahan karakteristik magnetik ini menunjukkan adanya suatu perubahan kondisi yang terbangun pada matriks kisi kristal film secara mikroskopik setelah proses *anil* dilakukan. Pengurangan konsentrasi oksigen yang terjadi, sebagaimana ditunjukkan oleh data *EDS* di atas, akan menghasilkan sebaran kekosongan oksigen pada matriks kisi kristal. Pengosongan oksigen dapat terjadi di sekitar atom Co, namun dapat pula terjadi di sekitar atom-atom Ti. Efek magnetik dari kedua jenis sebaran kekosongan ini ditemukan berbeda.

Dengan menggunakan model *supercell* melaporkan bahwa kekosongan oksigen di sekitar ion Co dapat meningkatkan momen magnetik Co [19]. Sementara, kekosongan oksigen di sekitar Ti tidak memberikan pengaruh secara signifikan. Berdasarkan hasil pemodelan *supercell* yang dilakukan diperoleh bahwa kekosongan oksigen lebih stabil di sekitar ion Ti [19]. Namun, hal yang berbeda di laporkan bahwa kekosongan oksigen lebih cenderung terjadi di sekitar ion Co dan menyebabkan meningkatnya nilai momen magnetik Co [20]. Di pihak lain, dilaporkan bahwa interaksi kekosongan oksigen dengan ion Co adalah interaksi antiferomagnetik [21]. Namun, interaksi ion-ion Co adalah interaksi feromagnetik ketika dimediasi oleh kekosongan oksigen di antaranya. Dilaporkan bahwa kekuatan interaksi feromagnetik ion-ion Co dapat menjadi tiga kali lebih besar pada saat kekosongan oksigen di antara ion-ion Co mencapai jumlah optimumnya [21].

Sebagaimana diuraikan di atas dan fenomena yang diperoleh pada penelitian ini, maka peningkatan nilai  $M_s$  yang diperoleh dapat diduga disebabkan oleh meningkatnya konsentrasi kekosongan oksigen di dalam film yang dapat membangkitkan dan memperkuat interaksi feromagnetik antar ion-ion Co. Kekosongan oksigen, sesuai dengan yang dilaporkan [20], diduga lebih cenderung terjadi di sekitar ion-ion Co karena pengurangan konsentrasi oksigen menghasilkan peningkatan nilai  $M_s$ . Namun pada penelitian ini belum dapat ditunjukkan bahwa kekosongan oksigen tidak terjadi di sekitar ion Ti. Hal ini masih sedang dalam proses investigasi dan akan diuraikan pada laporan yang lain.

Sementara perubahan nilai  $H_c$  lebih disebabkan oleh hasil akhir reposisi atom-atom penyusun film dalam membentuk batas butir (*grain boundary*) yang

mana batas butir pada gilirannya menentukan batas domain-domain magnetik yang arahnya acak sebagai konsekuensi dari arah orientasi kristal butiran pada arah lateral (paralel bidang permukaan substrat). Sudut orientasi lateral kristal antara butir bertetangga pada batas butir yang semakin besar menghasilkan anisotropi magnetik yang lebih besar pula. Namun secara keseluruhan, semua film tipis yang telah dianalisis tetap memiliki karakter feromagnetik lembut.

## KESIMPULAN

Film tipis  $TiO_2$ -Co telah ditumbuhkan di atas substrat Si dengan teknik MOCVD. Konsentrasi Co di dalam film divariasikan dengan memvariasikan laju aliran gas Ar sebagai gas pembawa uap prekursor  $Co(TMHD)_3$ . Film tipis yang ditumbuhkan menunjukkan sifat feromagnetik pada suhu ruang. Respon magnetiknya tergolong pada magnetik lembut. Diperoleh suatu perbedaan pada nilai  $H_c$  dan  $M_s$  dari setiap film dengan kandungan Co yang berbeda. Semakin besar kandungan Co, semakin besar pula nilai  $M_s$ . Namun, nilai rata-rata magnetisasi per atom Co semakin kecil pada saat kandungan Co di dalam film semakin tinggi. Menambah konsentrasi Co, mengurangi konsentrasi O di dalam film. Konsentrasi kandungan O di dalam film dapat dikurangi dengan melakukan proses pengurangan pada tekanan rendah  $\sim 10^{-3}$  Torr dan suhu 450 °C. Pengurangan konsentrasi O melalui pengurangan, meningkatkan respon magnetiknya. Nilai  $M_s$  dari film tipis yang dianalisis bertambah setelah proses pengurangan dilakukan. Peningkatan nilai  $M_s$  ini diduga disebabkan oleh kekosongan O pada matriks kisi film terjadi pada daerah sekitar ion-ion Co.

## DAFTARACUAN

- [1]. S.A. CHAMBERS and Y.K. YOO, *MRS Bulletin* **28** (2003) 706
- [2]. T. DIETL and H. OHNO, *MRS Bulletin* **28** (2003) 714
- [3]. W. PRELLIER, A. FOUCHET, B. MERCEY, CH. SIMON, and B. REVEAU, *Appl. Phys. Lett.*, **82** (2003) 3490
- [4]. M. VENKATESAN, C.B. FITZGERALD, J.G. LUNNEY, and J.M.D. COEY, *Phys. Rev. Lett.*, **93** (2004) 177206
- [5]. K. SATO and K.H. YOSIDA, *Jpn. J. App. Phys.*, **39** (2) (2000) L555
- [6]. Y. MATSUMOTO, M. MURAKAMI, T. SHONO, T. HASEGAWA, T. FUKUMURA, M. KAWASAKI, P. AHMET, T. CHIKYOW, S. KOSHIHARA and H. KOINUMA, *Science*, **291** (2001) 854
- [7]. S.R. SHINDE, S.B. OGALE, J.S. HIGGINS, H. ZHENG, A.J. MILLIS, V.N. KULKARNI, R. RAMESH, R.L. GREENE, and T. VENKATESAN, *Phys. Rev. Lett.*, **92** (2004) 166601-1
- [8]. N.H. HONG, J. SAKAI, W. PRELLIER, and A. HASSINI, *Appl. Phys. Lett.*, **83** (2003) 3129
- [9]. J.Y. KIM, J.H. PARK, B.G. PARK, H.J. NOH, S.J. OH, J.S. YANG, D.H. KIM, S.D. BU, T.W. NOH, H.J. LIN, H.H. HSIEH, and C.T. CHEN, *Phys. Rev. Lett.*, **90** (2003) 17401
- [10]. J.S. HIGGINS, S.R. SHINDE, S.B. OGALE, T. VENKATESAN, and R.L. GREENE, *Phys. Rev. B*, **69** (2004) 073201
- [11]. G.C. HAN, Y.H. WU, M. TAY, Z.B. GUO, K.B. LI, and C.T. CHONG, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **272-276** (2004a) e1537
- [12]. G.C. HAN, Y.H. WU, M. TAY, Z.B. GUO, K.B. LI, and C.T. CHONG, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **268** (2004b) 159
- [13]. N.H. HONG, J. SAKAI, W. PRELLIER, and A. RUYTER, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **38** (2005) 816
- [14]. N.H. HONG, J. SAKAI, N. POIROT, and V. BRIZE, *Phys. Rev. B*, **73** (2006) 132404
- [15]. H. SARAGIH, P. ARIFIN, and M. BARMAWI, *Growth of Oxide Semiconductor Ferromagnetic  $TiO_2$ :Co Thin Films on Si(100) Substrates by MOCVD Method and Its Characterizations*, 3<sup>rd</sup> International Conference on Materials for Advanced Technologies, Singapura (2005)
- [16]. H. SARAGIH, P. ARIFIN, dan M. BARMAWI, *Jurnal Matematika dan Sains*, **9** (4) (2004) 301
- [17]. H. SARAGIH, P. ARIFIN, dan M. BARMAWI, *Jurnal Matematika dan Sains*, **9** (3) (2004) 263
- [18]. W.T. GENG and A.K. KIM, *Phys. Rev. B*, **68** (2003) 125203
- [19]. M.S. PARK, S.K. KWON, and B. MIN, *Phys. Rev. B*, **65** (2002) 161201
- [20]. H. WENG, X. YANG, J. DONG, H. MUZISEKI, M. KAWASAKI, and Y. KAWAZOE, *Phys. Rev. B*, **69** (2004) 125219
- [21]. V.I. ANISIMOV, M.A. KOROTIN, I.A. NEKRASOV, A.S. MYLNIKOVA, A.V. LUKOYANOV, J.L. WANG, and Z. ZENG, *J. Phys.: Condens. Matter*, **18** (2006) 1695