

SINTESIS DAN KARAKTERISASI LAPISAN SILIKON POROUS PADA KRISTAL TUNGGAL SILIKON

Didin S. Winatapura, Deswita, Puji Sulisworo dan Sulistioso Giat S.

P31B - BATAN, Kawasan PUSPIPTEK Serpong 15314

ABSTRAK

SINTESIS DAN KARAKTERISASI LAPISAN SILIKON POROUS PADA KRISTAL TUNGGAL SILIKON.

Sintesis lapisan silikon porous pada kristal tunggal silikon telah dilakukan. Spesi hidrida dan dihidrida silikon pada permukaan lapisan diamati menggunakan spektroskopi *fourier transform infrared* (FTIR) sedang mikrostruktur lapisan diamati dengan mikroskop optik dan mikroskop elektron transmisi. Pengukuran cuplikan dengan FTIR dilakukan pada daerah bilangan gelombang dari 500-4000 cm^{-1} , mode vibrasi regangan, *scissoring*, *bending*, *twisting* dan *waging* dari spesi $\text{Si-H}_{x(x=1-3)}$ teramati pada 2360-2258, 947, 885, 808 dan 611-678 cm^{-1} dengan memperlihatkan spektrum yang tajam dan kuat. Mode vibrasi regangan dan *bending* atau *rocking* dari spesi Si-O-Si ditunjukkan pada 1109 dan 455 cm^{-1} . Spesi kontaminan seperti SiOH, $\text{CH}_{x(x=1-3)}$ dan C=O juga teramati masing-masing pada 4000-3637, 2958-2858, 1460 dan 1716 cm^{-1} . Hasil pengamatan mikrostruktur lapisan dengan mikroskop optik dan mikroskop elektron menunjukkan bahwa permukaan lapisan mengelupas, retak dan memiliki bintik-bintik hitam sementara mikrostruktur bagian dalam lapisan terdiri dari kristalit silikon berukuran nano meter tertanam dalam matrik amorf.

ABSTRACT

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POROUS SILICON LAYER ON SILICON SINGLE CRYSTAL.

The synthesis of porous silicon layer on silicon single crystal has been done. The hydride and dihydride silicon layer have been observed by using fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, while the microstructure of the layer was studied using optical and transmission elektron microscopy. The FTIR measurement was done in wave number range from 4000-500 cm^{-1} . Stretching, scissoring, twisting, bending and waging vibration modes from Si-H species were detected at 2360-2258, 947, 885, 808 and 611-678 cm^{-1} . The bending and a-symmetric stretching of Si-O-Si species showed at 455 and 1109 cm^{-1} respectively. The contaminant species of C=O, $\text{CH}_{x(x=1-3)}$ and SiOH formed at 1716, 2958-2858, 1460 and 3637-4000 cm^{-1} respectively. The optical microscope study showed that the surface of the layer was peeled, cracks and had black spots, while the microstructure inside of the layer consists of silicon crystallite of nanometer in size embedded in the amorphous matrix.

1. PENDAHULUAN

Lapisan silikon porous (SP) dibentuk pada kristal tunggal silikon melalui reaksi anodik dalam larutan dasar HF yang mampu memancarkan cahaya dalam daerah panjang gelombang cahaya tampak. Penggunaan praktis dari SP yang sedang dikembangkan saat ini untuk aplikasi sebagai lapisan pemancar cahaya dalam divais elektroluminesen (EL), optoelektronik dan sel surya, dengan efisiensi kuantum sekitar 10^{-2} % dan emisi cahaya pada 0,6 V [1-3].

Namun demikian, divais tersebut masih dalam tingkatan eksperimen dan belum sepenuhnya direalisasikan secara komersial. Hal ini karena masih terdapat beberapa permasalahan yang harus diatasi antara lain efisiensi luminesensi, daya tahan dan *controllability* sifat-sifat luminesen yang masih rendah. Parameter-parameter tersebut sangat bergantung pada kondisi preparasi cuplikan seperti rapat arus, waktu dan perlakuan anodisasi serta jenis substrat yang dipergunakan [4-6].

Sifat-sifat luminesensi reproduibel yang dipancarkan oleh lapisan SP erat kaitannya dengan spesi penyusun permukaan lapisan. Dari hasil penelitian sebelumnya [7] diungkapkan bahwa unsur penyusun lapisan SP tidak hanya spesi $\text{SiH}_{x(x=1-3)}$ yang bersifat radiatif atau silikon dioksida, tetapi juga kluster silikon seperti silikon flourida, silikon hidroksida, silikon karbida dan lain-lain, juga terdapat unsur unsur seperti N, K dan Na. Spesi kontaminan pada dasarnya tidak bersifat radiatif, seperti spesi C-H, PH_3 , Si-F dan OH sehingga tidak diharapkan terbentuk pada permukaan lapisan, karena sangat berpengaruh terhadap intensitas dan reproduibilitas luminesensi.

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengamati spesi pada lapisan SP yang dianodisasi dengan waktu berbeda.

2. TATA KERJA

2.1. Metalisasi

Substrat yang digunakan sebagai anoda adalah silikon tipe-p(100) dengan resistivitas 5-10 Ω cm berbentuk wafer dengan ketebalan sekitar 0,55 mm. Sisi bagian belakang substrat terlebih dahulu dilapisi aluminium, Al menggunakan teknik vakum coating, kemudian wafer silikon tersebut di-punched dengan ultrasonic disc cutter dengan dimensi diameter 3 mm. Guna menghilangkan bidang antar muka (interface) silikon dan Al atau untuk metalisasi cuplikan, cuplikan selanjutnya di-annealing dalam tungku pemanas vakum bertekanan 1 atm pada 350 °C selama 30 menit.

2.2. Preparasi Cuplikan

Penyiapan cuplikan dilakukan di Puslitbang IPTek Bahan (P3IB) – BATAN.

Anodisasi dilakukan pada suhu kamar menggunakan rangkaian terbuka di dalam campuran larutan HF : ethanol = 1 : 2 pada kondisi galvanostatik (rapat arus 30 mA/cm²) selama berturut-turut 10 menit, 1 menit dan 10 detik. Selanjutnya disebut cuplikan x_1 , x_2 dan x_3 . Cuplikan dari tipe SP yang sejenis, sebelumnya telah dipreparasi dengan rapat arus 30 mA/cm² selama 1 menit untuk pengujian dengan TEM.

2.3. Karakterisasi

Komposisi kimia cuplikan diamati dengan spektrometer *fourier transform infrared* (FTIR) di Puslitbang Teknologi Isotop dan Radiasi (P3TIR) – BATAN

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Ketebalan lapisan SP diperoleh dengan SEM untuk ketiga cuplikan x_1 , x_2 dan x_3 masing-masing adalah sekitar 0,4, 2 dan 6 μ m. Lapisan semakin tebal dengan dengan kenaikan waktu anodisasi dan menyebabkan lapisan semakin porous dan rapuh.

Sejumlah mode aktif infra yang teramati dalam bentuk spektrum absorpsi dari cuplikan SP x_1 , x_2 dan x_3 , ditunjukkan pada Gambar 1.

Guna memudahkan dalam menganalisis hasil pengamatan, penjabaran dibagi menjadi dua kelompok. Pertama, mode aktif infra merah yang teramati berasal dari spesi radiatif Si-H_{x(x=1-3)} dan Si-O-Si. Kedua, spesi kontaminan berasal dari C-H_{x(x=1-2)}, C=O dan Si-OH. Hasil pengukuran didaftar dalam Tabel 1.

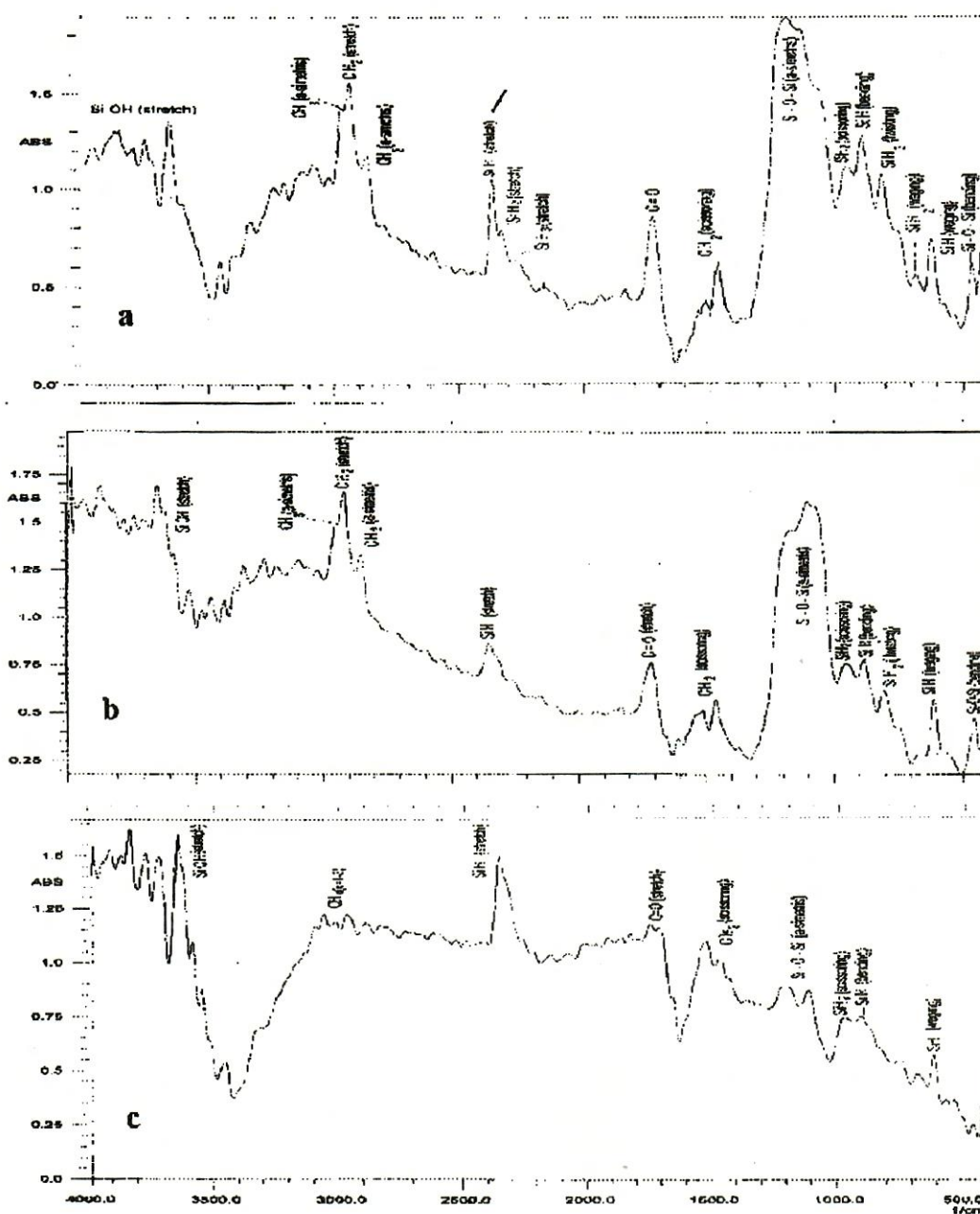
Gambar 1a, b dan c menunjukkan hasil pengukuran spektrometer infra merah pada daerah frekuensi 500-4000 cm⁻¹. Spektrum absorpsi dari vibrasi regangan (*stretching*) silikon monohidrida (SiH) teramati pada silikon dihidrida (SiH₂) pada 2327 cm⁻¹ dan SiH₃ pada 2258 cm⁻¹. Spektrum absorpsi pada 947 cm⁻¹ merupakan vibrasi *scissoring* dari spesi SiH₂, vibrasi *twisting* dari spesi SiH₂ teramati pada 885 cm⁻¹. Sementara itu,

spektrum 2360 cm⁻¹, silikon dihidrida (SiH₂) pada 2327 cm⁻¹ dan SiH₃ pada 2258 cm⁻¹. Spektrum absorpsi pada 947 cm⁻¹ merupakan vibrasi *scissoring* dari spesi SiH₂, vibrasi *twisting* dari spesi SiH₂ teramati pada 885 cm⁻¹. Sementara itu spektrum absorpsi pada 808 cm⁻¹ diyakini sebagai vibrasi *twisting* dari spesi SiH₂ dan puncak ganda (*doublet*) pada 611- 678 cm⁻¹, diidentifikasi masing-masing berasal dari vibrasi *waging* spesi SiH dan SiH₂ [8,9].

Hasil pengamatan sebelumnya [10] dengan peralatan XPS, AES dan SIMS mengungkapkan bahwa permukaan SP hingga kedalaman 20-50 Å tersusun dari silikon dioksida, SiO₂ sebagai komponen utama (>90%) dan beberapa spesi seperti silikon hidrida, hidroksida, flourida dan silikon karbida. Oleh karena itu, spesi Si-O-Si teramati pada 455 dan 1109-1176 cm⁻¹ dengan memiliki spektrum absorpsi tinggi. Kedua puncak absorpsi tersebut diidentifikasi masing-masing berasal dari vibrasi *bending* dan vibrasi regangan a-simetris. Pelebaran daerah frekuensi dengan membentuk *shoulder* sampai pada 1176 cm⁻¹, mungkin disebabkan oleh proses oksidasi yang terjadi pada permukaan lapisan selama penyimpanan. Kondisi pelebaran spesi Si-O-Si dengan memiliki karakteristik FWHM lebar tidak diharapkan muncul dalam lapisan SP, seperti ditunjukkan pada Gambar 1a dan b.

Hasil yang diharapkan dalam pengamatan ini adalah terbentuknya spesi Si-H_{x(x=1-3)} dan Si-O-Si dengan spektrum absorpsi yang tinggi dan tajam. Karena diperkirakan bahwa kedua spesi amorf tersebut juga berkontribusi terhadap mekanisme luminesensi, selain kluster silikon berukuran nanometer yang diperkirakan dengan kuat merupakan sumber utama fotoluminesensi dalam SP. Akan tetapi pada kenyataannya teramati spesi kontaminan seperti CH_{x(x=1-3)}, seperti puncak pada 1460 cm⁻¹ berasal dari vibrasi *scissoring* spesi CH₂, pada 2858 cm⁻¹ merupakan vibrasi regangan dari spesi CH₂ dan pada 2925 cm⁻¹ dibangkitkan oleh vibrasi regangan a-simetris spesi CH₂. Sedang hidrokarbon jenuh yang mengandung kelompok *methyl* ditunjukkan pada 2958 cm⁻¹ yang dihasilkan oleh vibrasi regangan a-simetris spesi CH₃. Pola absorpsi infra merah dari kelompok hidroksida (OH) yang berikatan dengan atom Si, memiliki intensitas absorpsi tinggi, misalnya SiOH pada 3737 cm⁻¹ dan H bonded Si-OH pada 3651 cm⁻¹. Kedua spesi tersebut merupakan fasa uap air (*vapour phase*). Puncak pada 1718 cm⁻¹ merupakan vibrasi regangan dari carbocyclic C=O [7-9,11].

Hasil pengamatan cuplikan dengan FTIR terlihat bahwa untuk cuplikan yang dianodisasi selama 1 dan 10 menit (untuk cuplikan x_1 dan x_3) menghasilkan spesi utama SiH_{x(x=1-3)} yang dominan dengan puncak intensitas tajam dan spektrum rendah hingga medium, meskipun menghasilkan spesi kontaminan, seperti ditunjukkan pada Gambar 1a dan b. Sedang waktu anodisasi 10 detik, seperti ditunjukkan pada Gambar 1c, spesi utama tidak membentuk SiH_{x(x=1-3)} dengan baik.



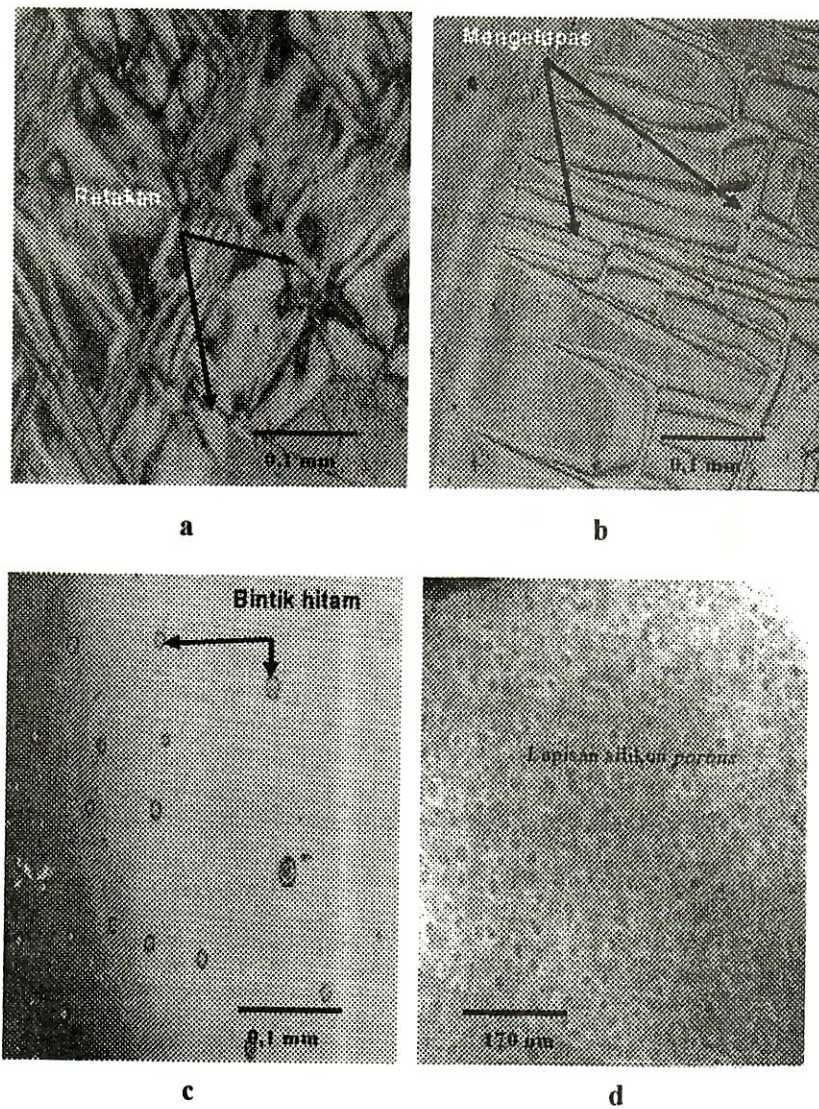
Gambar 1. Spektrum absorpsi infra merah dari lapisan SP yang dianodisasi dalam larutan HF-ethanol pada rapat arus 30 mA/cm² selama 10 menit (a), 1 menit (b) dan 10 detik (c).

Beberapa metoda untuk meningkatkan spesi utama SiH_{x(x=1-3)} dalam lapisan SP telah dilakukan antara lain; dengan proses *immersion* dalam larutan dasar HF [11], yang memperlihatkan kenaikan spesi SiH_{x(x=1-2)} dengan meningkatnya konsentrasi larutan HF.

Pengaruh waktu anodisasi terhadap komposisi kimia dan mikrostruktur lapisan, ditunjukkan pada Gambar 1 dan 2. Terlihat bahwa waktu anodisasi selama 1 sampai 10 menit spesi Si-H_{x(x=1-3)} dari vibrasi regangan, deformasi, *twisting* dan *waging* telah terbentuk dengan intensitas tajam dan spektrum absorpsi medium hingga kuat. Tetapi spesi kontaminan seperti C-H, OH dan C=O juga terbentuk. Pada kondisi ini, permukaan lapisan

mengelupas dan bahkan terbentuk retakan, yang mirip seperti batas butir dalam bahan polikristal, seperti pada Gambar 2a dan b. Sementara itu, waktu anodisasi yang singkat selama 10 detik, permukaan lapisan rata (*smooth*), tetapi disertai terbentuknya bintik-bintik hitam yang terdistribusi hampir pada seluruh permukaan lapisan, seperti tampak pada Gambar 2c.

Pada penelitian sebelumnya [5,6] lapisan silikon porous pada substrat silikon tipe-p(100) dengan resistivitas 5 – 10 Ω.cm berhasil dibentuk dalam campuran larutan HF: ethanol = 1:1 pada rapat arus 30 mA/cm² selama 1 menit. Hasilnya pengamatan cuplikan dengan spektrometer Infra merah pada range bilangan gelombang 500 – 2500 cm⁻¹ memperlihatkan tidak terbentuknya spesi



Gambar 2. Hasil pengamatan mikrostruktur lapisan SP yang dianodisasi dengan rapat arus 30 mA/cm² selama 10 menit (a), 1 menit (b) dan 10 detik (c) menggunakan mikroskop optik. mikrostruktur tampak lintang dari bagian dalam lapisan SP menggunakan TEM, setelah dianodisasi pada 30 mA/cm² selama 1 menit (d).

kontaminan C=O dan C-H dari vibrasi *scissoring*.

Mikrostruktur bagian dalam dari cuplikan tampak lintang (*cross-section*) silikon *porous* pada substrat silikon tipe-p(100) dengan resistivitas 5-10 Ω cm dan dianodisasi selama 1 menit pada rapat arus 30 mA/cm² diamati dengan TEM, seperti ditunjukkan pada Gambar 2d. Terlihat adanya kristalit silikon berukuran nano meter tertanam dalam matrik amorf. Hasil pengamatan sebelumnya [5,6,12]. menunjukkan bahwa matrik amorf tersebut tersusun antara lain dari SiH_{x(x-1-3)} SiO₂ dan siloxene. Indikasi adanya kristalit silikon yang teroksidasi atau tertutupi oksigen dalam lapisan SP secara tidak langsung dapat dikaitkan dengan puncak pada 1109 cm⁻¹ dari vibrasi regangan asimetris spesi Si-O-Si dari hasil FTIR, seperti pada Gambar 1. Pada Gambar 1a dan b puncak pada 1109 cm⁻¹ terlihat jelas dengan FWHM lebar dan spektrum absorpsi yang kuat. Ini menyatakan bahwa adanya kristalit silikon yang

ditutupi oksigen dalam lapisan SP. Sedang pada Gambar 1c puncak tersebut belum terbentuk. Ini menyatakan bahwa pembentukan kristalit silikon pada kondisi anodisasi selama 10 detik (untuk cuplikan x₁) belum terjadi.

Pore yang terbentuk pada substrat Si dengan resistivitas 5-10 Ωcm terdistribusi secara acak. Sebaliknya, *pore* pada substrat 0.004-0.006 Ωcm terdistribusi lebih teratur dengan arah tegak lurus permukaan lapisan dan disertai tumbuhnya dahan (*branch*) pada ujung *pore*. Tetapi kekurangan tipe bahan ini adalah intensitas fotoluminesensinya amat rendah, sehingga tidak sesuai untuk aplikasi divais optoelektronik seperti LED, Laser, Sel Surya. SP pada substrat resistivitas tinggi (1-30 Ωcm) jauh lebih unggul, karena menghasilkan intensitas fotoluminesen yang jauh lebih reproduibel [5,13].

Tabel 1. Hasil pengukuran lapisan SP dengan spektrometer FTIR

No.	Frekuensi (cm ⁻¹)	Spesi	Vibrasi
1.	453	Si-O-Si	<i>bending</i>
2.	611	SiH	<i>waging</i>
3.	677	SiH ₂	<i>waging</i>
4.	808	SiH ₂	<i>twisting</i>
5.	885	SiH	<i>bending</i>
6.	947	SiH ₂	<i>scissoring</i>
7.	1109	Si-O-Si	<i>regangan</i>
8.	1460	CH ₂	<i>scissoring</i>
9.	1716	C = O	<i>regangan</i>
10.	2258	SiH ₃	<i>regangan</i>
11.	2327	SiH ₂	<i>regangan</i>
12.	2360	SiH	<i>regangan</i>
13.	2856	CH ₂	<i>regangan</i>
14.	2925	CH ₂	<i>regangan a-simetris</i>
15.	2958	CH ₃	<i>regangan a-simetris</i>
16.	3637 - 4000	OH	<i>regangan</i>

4. KESIMPULAN

Dari hasil hasil sintesis lapisan silikon *porous* dapat disimpulkan bahwa dalam ketiga cuplikan terbentuk spesi kontaminan yang bersifat tidak radiatif dengan intensitas spektrum cukup tinggi. Meskipun demikian, spesi utama yang bersifat radiatif seperti SiH₂ dari vibrasi *scissoring*, *bending*, *twisting* dan *stretching* dan spesi SiH dari vibrasi *stretching* masih mendominasi.

5. UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kepala Pusat Penelitian Sains Materi dan Kepala Bidang MBI atas segala dukungan dan kemudahan dalam melaksanakan penelitian. Demikian pula kepada Pimpro P3IB, BATAN atas dukungan dananya.

6. DAFTAR PUSTAKA

- [1]. YINGKANG dan YAKOB YORNE, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**, 3104-3111.
- [2]. T. OSAKA, K. OKASAWARA dan S. NAKAHARA, *Appl. Phys. Lett.*, **43** (1989)
- [3]. L. JIA S.P. WONG, I.H. WILSON, S.K. HARK, Z.F. LIU dan S. M. CAI, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**, 1391-1393.
- [4]. G. RANGJINO, A. ANSELMINO, L. MEDA, C. TONINI dan G.F. CEREFOLINI, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 7723-7726.
- [5]. DIDIN S. WINATAPURA, E. PANJAITAN, MARZUKI SILALAH dan S. AHDA, Karakteristik Fotoluminesen SP yang dioksidasi pada suhu kamar, Prosiding Pertemuan Ilmiah Sains Materi, 1996.
- [6]. DIDIN S. WINATAPURA, A. RACHMINISARI, SUMARYO dan S. AHDA, Studi Mikrostruktur dan Fotoluminesen Lapisan Silikon Porous, Prosiding Pertemuan Ilmiah Sains Materi, 1997, 402-406.
- [7]. GUPTA, V.L. KALVIN dan S.S. GEORGE, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 8234-8243.
- [8]. R.M. SILVERSTEIN, G.C. BESSLER dan T.C. MORRILL, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 4th Ed., 132-173, 1981, New York, John Wiley and Sons.
- [9]. THOMAS N. SORRELL, "Interpreting Spectra of Organic Molecules", 1988, California, University Science Books.
- [10]. Z.C. FENG dan A. T. S. WEE, "Multitechnique Study of Porous Silicone Membranes by Raman Scattering, FTIR, XPS, AES and SIMS", Porous Silicone ed., 175-193, 1994, World Scientific.
- [11]. C. TSAI, K.H. LI, D.S. KINOSBY, *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**, 1700-1702.
- [12]. M.S. BRANDT, H.D. FUCH, M. STUTZMANN, J.W. EBEE dan M. CARDONA, *Solid State Commun.*, 1992, **81**, 307-310.
- [13]. L.T. CANHAM, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**, 1046-1048.