

Структура и электрические свойства на переменном токе титан-фуллереновых пленок

Шпилевский Э.М.¹, Филатов С.А.¹, Филатова О.С.¹, Замковец А.Д.², Шилагарди Г.³, Улам-Оргих Д.³, Тимур-Батор Д.³, Мунхцецег С.³, Эрдэнэбатор Д.³, Тувшинтур П.^{3*}

¹ Института тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, г Минск, Республика Беларусь

² Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, г Минск, Республика Беларусь

³ Национального университета Монголии, Улан-Батор, Монголия

Фуллерены благодаря способности структурировать прилегающие к ним молекулы, обеспечивают многообразие возможных конструкций элементов структуры, выступают инструментом формирования новых материалов [1]. Перспективы использования фуллереносодержащих материалов в микро- и нанoeлектронике выдвигают задачи всестороннего исследования свойств сплавов фуллеренов с широко применяемыми материалами. Более двух третей всех химических элементов являются металлами. Согласно [1-3], взаимодействие молекул C₆₀ с атомами металлов приводит к высокой дисперсности структуры, в некоторых случаях к образованию новых фаз. Это сопровождается существенным изменением свойств исходных материалов, в том числе концентрационной зависимости удельного сопротивления. Поскольку многие устройства микроэлектроники работают на переменном токе, то понимание процессов переноса электрического заряда на разных частотах является важным как с теоретической, так и с практической позиций.

Целью настоящей работы являлось исследование структуры и полного электрического сопротивления пленок титан-фуллерен, содержащих разное соотношение компонентов пленок титан-фуллерен.

ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Титан-фуллереновые материалы в виде тонких плёнок получали в вакууме при остаточном давлении воздуха не более 1×10^{-4} Па. При этом, учитывая, что температура сублимации фуллеренов составляет порядка 700К, что значительно ниже температуры испарения титана, использовали два испарителя, разогрев которых обеспечивали пропусканием электрического тока. В качестве испарителя для титана применяли «лодочки» из молибдена, для C₆₀ – из тантала. Получение пленок с различным содержанием фуллеренов достигалось путем варьирования плотностью атомно-кластерных потоков компонентов, что обеспечивалось регулированием температуры испарителей, а так же изменением их расположения относительно подложки. Плотность потока из фуллеренового испарителя контролировалась термопарой, а титанового по току через испаритель и по скорости изменения сопротивления контрольного образца.

Образцы для электрических измерений изготавливались на ситаловых подложках

размером 60×48×0,6 мм наносились четыре контактные площадки по длине подложки на расстоянии 10 мм друг от друга. Контактные площадки напылялись через маску и представляли собой трёхслойную структуру - медь с подслоем хрома и буферным слоем из титана. Толщины слоев контактных площадок Cr-Cu-Ti составляли 80, 300 и 100 нм соответственно. Поверхностное сопротивление не превышало 0,4 Ом/□. Титан – фуллереновый слой заданного состава осаждался на всю поверхность подложки. Образцы получали скрайбированием подложки по ширине алмазным резцом с шагом 5 мм перпендикулярно контактным площадкам. При измерениях контактирующая измерительная ячейка, содержащая пружинные прижимы, подсоединялось к измерительному прибору штатным кабелем.

Исследование частотных свойств титан-фуллереновых плёнок проводилось на измерителе импеданса BM507 TECLA в диапазоне частот от 50 Гц до 600 кГц.

Исследование микроструктуры проводилось на атомно-силовом микроскопе “Nanoscope IIIA”.

* Electronic address: tuvshintur@num.edu.mn

Фазовый состав пленок исследовали на автоматизированном рентгеновском комплексе на базе дифрактометра ДРОН-3М. С целью обеспечения более надежной информации о составе формируемых покрытий рентгеновскую съемку подложки и образцов с покрытием проводили в широком интервале углов рассеяния и более точно в двух интервалах: $2\theta = 8-27$ град и $2\theta = 34-42$ град. в режиме сканирования при времени набора импульсов в каждой точке 30 с.

СТРУКТУРА Ti-C₆₀

Структура поверхности пленок Ti-C₆₀ и размер зерен определялись с помощью атомно-силового микроскопа "Nanoscope IIIA". На рис 1 приведены в качестве примера виды структуры поверхности пленок Ti-C₆₀.

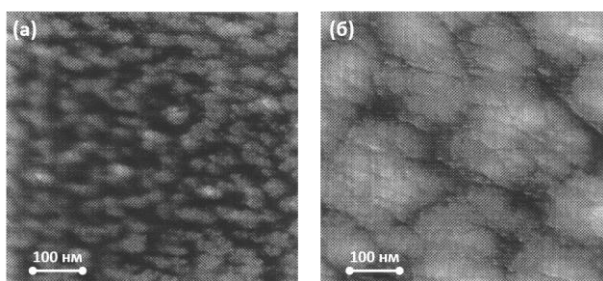


Рис. 1 – АСМ-изображение поверхности Ti-C₆₀ пленок: а) $n_{Ti}/n_{C60} = 30$; б) $n_{Ti}/n_{C60} = 12$.

Размеры зёрен и статистика их распределения показана на рис.2.

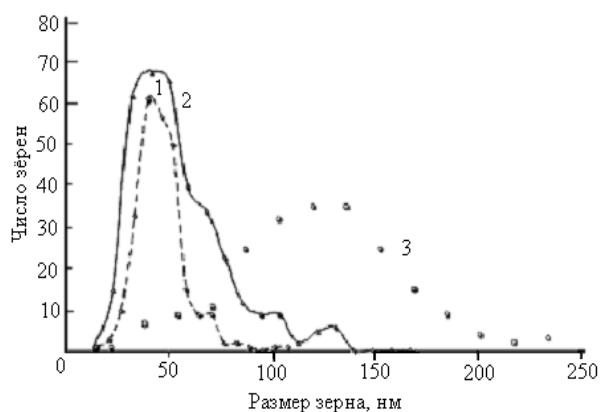


Рис. 2. - Распределение по размеру зёрен в Ti-C₆₀ пленках: 1– $n_{Ti}/n_{C60} = 680$; 2– $n_{Ti}/n_{C60} = 60$; 3– $n_{Ti}/n_{C60} = 6$.

Исследования показали, что размер зерен зависит от долевого состава компонентов. Гомогенные пленки как титана, так и фуллерита имеют зерна больших размеров, чем пленки сплавов титана и фуллерита. С ростом

гетерогенности размер зерен в пленках уменьшается. Это объясняется процессами зарождения и последующего роста островков, которые вырастают до зерен сплошной пленки. Молекулы C₆₀ вследствие меньшей подвижности выступают как центры кристаллизации для атомов металла. Когда молекул C₆₀ на подложке мало, то образуется меньше зародышей, а, значит, зерна имеют возможность расти до больших размеров. С увеличением доли молекул C₆₀ размер зерен уменьшается. Когда на подложку поступает мало атомов металла, зарождение и рост зерен происходит медленнее (вследствие малой подвижности C₆₀), что приводит к увеличению размеров зерен.

Рентгенографические исследования проводили с целью выявления возможных химических соединений в системе Ti-C₆₀, поскольку для системы Cu-C₆₀ ранее [4] была обнаружена фаза Cu₆C₆₀.

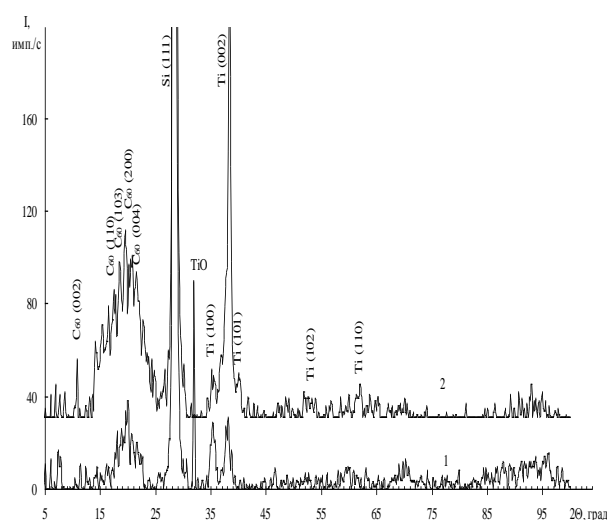


Рис. 3. Рентгенограммы плёнок Ti-C₆₀: 1– $n_{Ti}/n_{C60} = 6$, 2– $n_{Ti}/n_{C60} = 12$.

Фрагменты рентгенограмм пленок сформированных при конденсации титана и титана с фуллереном C₆₀ представлены на рис. 4. В таблице приведены межплоскостные расстояния d/n и интенсивности I/I_1 пленок Ti-C₆₀ с соотношением $n_{Ti}/n_{C60} = 6$. Для сравнения в таблице представлены также данные по рентгеновским характеристикам для оксидов титана, титана и фуллерена C₆₀ [5].

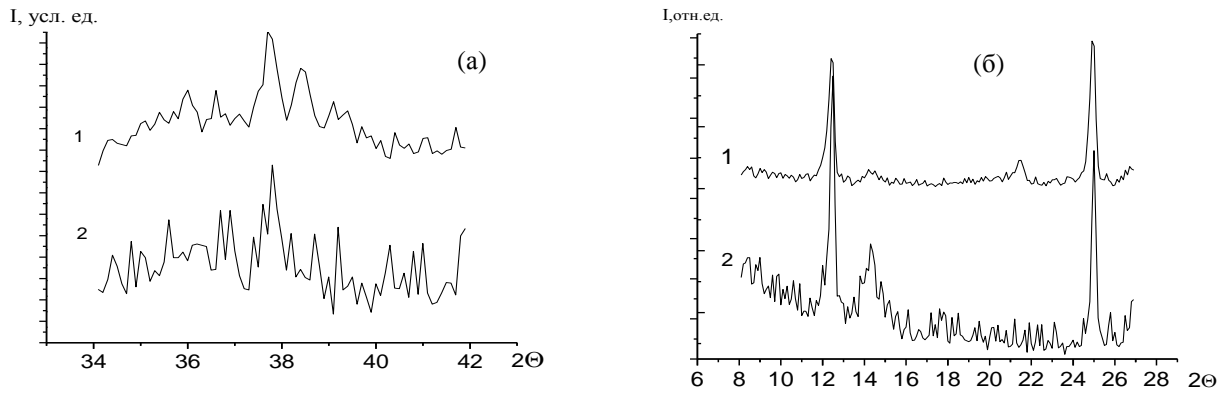


Рис. 4 - Рентгенограммы плёнок Ti (1) и Ti-C₆₀ (n_{Ti}/n_{C₆₀}=12) (2) а) - диапазон углов 2θ=8-27град.; б) - диапазон углов 2θ=34-42 град.

Таблица 1. Межплоскостные расстояния и интенсивности линий тонких пленок (Ti, Ti+C₆₀).

Экспериментальные данные				Литературные данные							
Ti		Ti+C ₆₀		TiO		Ti ₃ O ₅		Ti		C ₆₀	
d/n, Å	I/I ₁	d/n, Å	I/I ₁	d/n, Å	I/I ₁	d/n, Å	I/I ₁	d/n, Å	I/I ₁	d/n, Å	I/I ₁
-	-	7,4	37	-	-	-	-	-	-	-	-
7,196	89	-	-	7,18	60	-	-	-	-	-	-
-	-	7,14	100	-	-	-	-	-	-	7,12	4
-	-	6,86	24	-	-	-	-	-	-	6,85	3
-	-	6,46	33	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	5,01	21	-	-	-	-	-	-	-	-
4,23	16	-	-	-	-	4,28	30	-	-	-	-
4,17	24	-	-	4,13	30	4,13	18	-	-	-	-
4,02	14	-	-	-	-	4,00	18	-	-	-	-
3,87	12	-	-	-	-	3,83	30	-	-	-	-
3,75	14	3,65	19	3,75	20	3,77	40	-	-	-	-
3,59	100	3,58	75	-	-	3,54	100	-	-	3,54	4
3,49	16	3,47	21	-	-	3,44	20	-	-	-	-
2,39	44	-	-	2,39	50	2,38	40	2,56	30	-	-
2,35	35	-	-	-	-	-	-	2,34	20	-	-

Как следует из приведенных данных, в фазовый состав пленок входят его оксиды TiO, Ti₃O₅. В небольшом количестве в нем присутствует титан, о чем непосредственно свидетельствует наличие характерного для него отражения с d/n=2,35. Наряду с этим наблюдается изменение значений межплоскостных расстояний, относящихся к оксидам титана. Рентгенограммы характеризуются появлением новых дифракционных отражений с d/n, равными 7,4; 7,14; 6,86; 5,01 Å. Сравнение данных по межплоскостным расстояниям для C₆₀ и приведенных значений d/n для пленок Ti+C₆₀ следует, что некоторые из них (d/n=7,14, 6,86, 3,58) можно отнести к фуллериту C₆₀. Одновременно с этим следует отметить, что полученные значения межплоскостных

расстояний несколько отличаются от величин d/n, относящихся к TiO, Ti₃O₅, что может быть связано с формированием соединений титана с фуллереном.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ ТИТАН-ФУЛЛЕРЕНОВЫХ ПЛЕНОК

Исследовалось полное электрическое сопротивление пленок с разными долевыми соотношениями Ti/C₆₀ (n_{Ti}/n_{C₆₀}=6-1000). Графики изменения полного электрического сопротивления для ряда образцов с разными долевыми соотношениями Ti/C₆₀ приведены на рис.5.

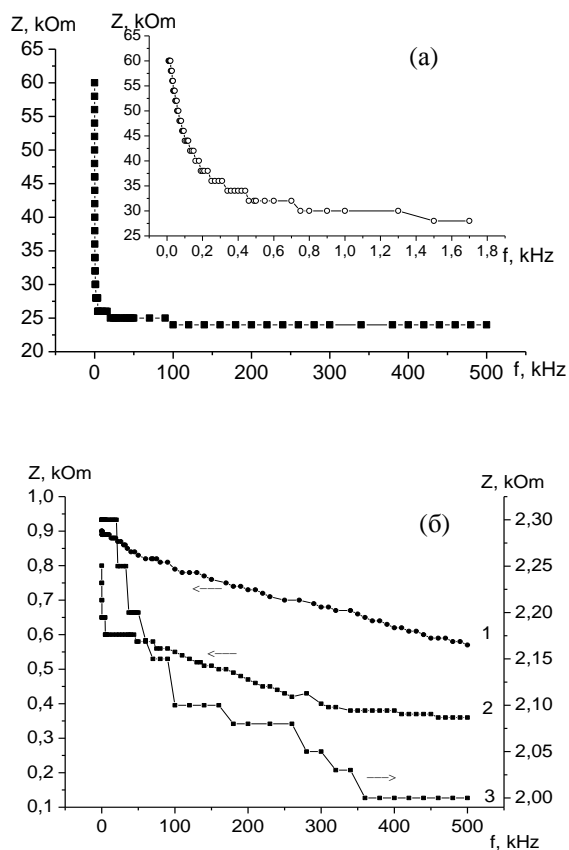


Рис.5. Зависимость полного электрического сопротивления плёнок от частоты при различных концентрациях Ti/C_{60} : а - 1.- $n_{Ti}/n_{C_{60}}=680$, 2.- $n_{Ti}/n_{C_{60}}=270$, 3.- $n_{Ti}/n_{C_{60}}=140$, б - $n_{Ti}/n_{C_{60}}=110$.

Увеличение концентрации молекул C_{60} в плёнке титана приводит к увеличению удельного электрического сопротивления плёнки на постоянном токе [6]. На переменном токе в плёнках $Ti-C_{60}$ идет монотонное уменьшение полного электросопротивления и изменение угла сдвига фазы с увеличением частоты. Так сопротивление плёнки $Ti-C_{60}$ с долевым отношением $n/n=680$ (рис. 5а-1) изменяется с 900 до 600 Ом (1,5 раза), а с $n/n=270$ (рис. 5а-2) с 800 до 400 Ом (2 раза).

Исходя из приведенных на рис. 5 зависимостей следует, что полное электрическое сопротивление плёнок содержит емкостную и, возможно, индуктивную составляющие. Эквивалентная схема структуры $Ti-C_{60}$ для этого случая имеет вид, показанный на рис. 6.

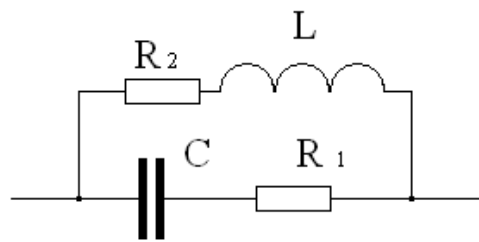


Рис.6. Эквивалентное электрическое звено, отражающее структуру плёнки $Ti-C_{60}$.

По экспериментальным значениям полного электрического сопротивления плёнок, исходя из эквивалентной схемы были рассчитаны значения параметров звена эквивалентной схемы R_1 , R_2 , C , L для разных долевого соотношений, которые представлены в таблице 2.

Таблица 2. Измеренные значения плёнок $Ti-C_{60}$ и расчетные значения параметров звена эквивалентной схемы от долевого отношения n/n .

$n_{Ti}/n_{C_{60}}$	R_1 , кОм	R_2 , кОм	$C \cdot 10^9$, ф	$L \cdot 10^4$, Гн
12	891	76	0,6	-
25	648	180	2,4	0,28
30	125	12	4,8	1,1
45	194	37	6,0	1,4
110	46	67	8,0	1,9
140	15,6	2,35	6,0	0,9
270	5,8	0,88	3,4	-
680	4,2	0,64	2,0	-
1000	3,2	0,56	-	-

Как следует из приведенных данных полное электрическое сопротивление пленок $Ti-C_{60}$ имеет емкостную и индукционную составляющие. При этом в образцах с малой (до $n_{Ti}/n_{C_{60}}=12$) и высокой (выше $n_{Ti}/n_{C_{60}}=900$) долей металла реактивная составляющая электросопротивления не выявляется на всех использованных частотах. Полученные результаты указывают на смену механизмов проводимости в пленках с разным долевым соотношением металлической и диэлектрической фаз. Образцы с малой долей металла представляют собой полупроводник (диэлектрик, легированный атомами металла). При больших значениях долей металла работают каналы металлической проводимости с островками вкрапленного диэлектрика. При средних значениях долей металла ($n_{Ti}/n_{C_{60}}=25-$

140) срабатывает эквивалентная схема R-C-L-цепочки.

ВЫВОДЫ

1. Плёнки Ti-C₆₀, полученные вакуумным осаждением, представляют мелкодисперсные структуры. Размер зерна может изменяться от 30 до 120 нм в зависимости от соотношения металлической и фуллереновой компонентов.
2. Рентгенограммы пленок Ti-C₆₀, сформированных совместной конденсацией титана и C₆₀, характеризуются появлением новых дифракционных отражений с d/n, равными 7,4, 7,14, 6,86, 5,01 Å, что может быть связано с формированием соединений атомов титана с фуллереном.
3. Установлено, что полное электрическое сопротивление пленок Ti-C₆₀ уменьшается с ростом частоты, что связано с емкостными и индукционными свойствами композиционной пленочной структуры Ti-C₆₀, содержащей металлические и диэлектрические прослойки.
4. Показано, что композиционные пленочные структуры Ti-C₆₀ в определенных интервалах долевого состава компонентов обладают свойствами R-C-L- цепочек.

Работа выполнена в рамках международного сотрудничества между Институтом тепло- и массообмена имени А.В.Лыкова НАН Беларуси и Национальным университетом Монголии (код проекта T19MH-003).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Shpilevsky E. M., Zhdanok S. A., Schur D. V. Containing carbon nanoparticles materials in hydrogen energy. Hydrogen Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems – II. Dordrecht: Springer Science, 2011. P. 23–39.
- [2] Shpilevsky E.M., Penyazkov O.G., Filatov S.A., Shilagardi G., Tuvshintur P., Timur-Bator D., Ulam-Orgikh D. Modification of materials by carbon nanoparticles//Solid State Phenomena Shweizarland, 2018. Vol. 271. P.70-75.
- [3] Витязь П. А., Свидуневич Н. А., Куис Д. В. Наноматериаловедение: учеб. Пособие. Минск: Высш. шк., 2015. – 511 с.
- [4] Шпилевский Э. М., Шпилевский М. Э., Соловей Д. В. Получение и изучение пленок фуллерида меди//Вакуумная техника, материалы и технология. М.: ФГУП «НИИ вакуумной техники имени С. А. Векшинского». 2013. С. 151–155.
- [5] Миркин Л.И., Уманский Я.С., Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов, 1961, а так же Картотека ASTM (American Society for Testing Materials).
- [6] Шпилевский Э.М., Шпилевский М.Э., Шилагарди Г. Электрические и термоэлектрические свойства тонких пленок титан-фуллерен.//Вакуумная техника, материалы и технология. М.: ФГУП «НИИ вакуумной техники им. С.А. Векшинского». 2012. С. 111-115.