

УДК 53.096:537.9

DOI: 10.31040/2222-8349-2021-0-1-97-101

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ МЕТАЛЛА НА СВОЙСТВА ПОТЕНЦИАЛЬНОГО БАРЬЕРА В СТРУКТУРЕ МЕТАЛЛ/ПОЛИМЕР

© А.Ф. Галиев, А.А. Лачинов, Д.Д. Карамов, А.Н. Лачинов, А.Р. Юсупов, М.Ф. Киян

Исследована зависимость потенциального барьера на границе раздела металл/полимер от упругой и пластической деформации металла. Интерес к подобным исследованиям наблюдается в связи с тем, что на основе органических материалов разрабатываются гибкие электронные устройства, которые должны обеспечивать такую же эффективность и стабильность, как и их жесткие аналоги. В то же время известно, что деформационные процессы в структуре металл/полимер могут приводить к изменениям электрофизических параметров подобной структуры. Наблюдаемый эффект можно использовать для контроля состояния металлических структур и образцов – фазовых переходов, зарождения трещин, изменения структуры. Активно ведутся разработки в области сенсорики небольших деформаций и разработки микромеханических устройств. В этой связи актуальным становится поиск органических материалов, обладающих комплексом физических свойств: повышенными механическими характеристиками, приемлемыми пленкообразующими свойствами, необходимыми электрофизическими характеристиками.

Энергетический барьер на границе раздела металл/полимер хорошо определяется в рамках теории Шоттки. Перенос носителей заряда описывается инжекционной моделью. Однако в отличие от классического перехода металл/полупроводник, потенциальный барьер такой границы определяется не разностью работы выхода металла и энергии электронного сродства полимера, а разностью работ выхода металла и полимера. Работу выхода электронов из металла и полимера можно подобрать таким образом, чтобы эта разность была небольшой. Следовательно, небольшие изменения работы выхода электрона из металла будут приводить к заметному изменению величины потенциального барьера. Кроме того, эффекты переключения из диэлектрического состояния в состояние с высокой проводимостью, наблюдаемые в некоторых полимерах класса полиарилефталидов, позволяют также определить резкие, скачкообразные изменения, происходящие в металлическом образце.

Получено, что с ростом степени упругой деформации металла величина потенциального барьера уменьшается. При переходе от упругой к пластической деформации металла наблюдается переход диэлектрической полимерной пленки в состояние с высокой проводимостью. Результаты работы могут быть использованы для неразрушающего контроля и анализа состояния металлов.

Ключевые слова: полимерная пленка, упругая деформация, пластическая деформация, потенциальный барьер, работа выхода электрона.

Одной из стремительно развивающихся направлений диагностики и неразрушающего контроля в металлургической промышленности и строительстве является разработка новых методов локального измерения и контроля состояния металлических конструкций. Сущест-

вующие на сегодняшний день методы, такие как ультразвуковой и рентгеноструктурный анализ основаны на определении начала зарождения микроскопических трещин и усталостных характеристик материала, то есть при переходе материала из упругой к пластической деформации.

ГАЛИЕВ Азат Фаатович, Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН,
e-mail: azat-red@yandex.ru

ЛАЧИНОВ Алексей Алексеевич – к.ф.-м.н., Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: ctt.bspu@gmail.com

КАРАМОВ Данфис Данисович – к.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН,
e-mail: karamov_danfis@bk.ru

ЮСУПОВ Азат Равилевич – к.ф.-м.н., Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: Azat.yusupov@bk.ru

ЛАЧИНОВ Алексей Николаевич – д.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН,
e-mail: lachinov_a@mail.ru

КИАН Мохаммадамин Фараз, Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы,
e-mail: aminkian@yandex.ru

ции [1]. В то же время наблюдается интерес к работам, связанным с измерением локального изменения энергетических характеристик на границе металл/диэлектрик, таких как работа выхода электрона (РВЭ) и контактная разность потенциалов (КРП) [2–5]. Влияние, которое деформация оказывает на свойства энергетического перехода на границах раздела металл/диэлектрик, все еще остается предметом дискуссий, а возможности практического применения расширяются в область органической электроники [5].

Учитывая, что органические материалы являются гибкими, а металлические контакты, пленки и детали имеют определенный запас прочности, предел упругости, свойства старения и т.д., становится важным вопрос исследования электрофизических свойств структуры металл/полимер под воздействием механических напряжений.

Интерес к таким исследованиям связан, с одной стороны, с тем, что на основе структур металл/полимер разрабатываются гибкие электронные устройства, которые должны обеспечивать такую же эффективность и стабильность, как и их жесткие аналоги. С другой стороны, данный эффект можно использовать для контроля состояния металлических структур и образцов – фазовых переходов, зарождения трещин, изменения структуры и т.д.

В данной работе исследовано влияние деформации на изменение потенциального барьера в структуре металл/полимер. В качестве объектов исследования были выбраны пленки полидифениленфталида (ПДФ), полимера из класса полиарилефталидов [6]. Образцы для измерений представляли собой вертикальную струк-

туру металл/полимер/металл, в которой один из металлов подвергался механической деформации. Образец металла, подвергавшейся упругой деформации, представлял собой дугообразный фрагмент стальной цилиндрической трубы (рис. 1) диаметром 300 мм, шириной 50 мм, толщиной 10 мм. Полимерные пленки были нанесены на металлические образцы следующим образом. Раствор полимера в циклогексаноне 7 вес.% наносился на предварительно очищенную поверхность металла методом полива. Образцы выдерживались на воздухе при комнатной температуре в течение 60 мин. Далее производилась окончательная сушка при температуре 150°C в течение 60 мин.

Образец 1 (рис. 1) подвергался деформации сжатия в направлении от свободных концов к центру. Величина деформации определялась по изменению расстояния от свободных концов. На поверхности полимерной пленки были закреплены электроды из In круглого сечения площадью 6 мм², основным электродом являлся сам образец.

Образцы 2 для исследования циклических упругих воздействий, приводящих к необратимым структурным изменениям в металлах, представляли собой линейные фрагменты стальной трубы (рис. 2). Размеры металлического образца составляли 200×30×5 мм. Такая форма и размеры образцов определялась параметрами устройства для циклической деформации сгибанием. В средней части образца в области наибольшей предполагаемой деформации была нанесена полимерная пленка. Верхний прижимной электрод был изготовлен из In, круглого сечения площадью 6 мм². Основным электродом являлся металлический образец.

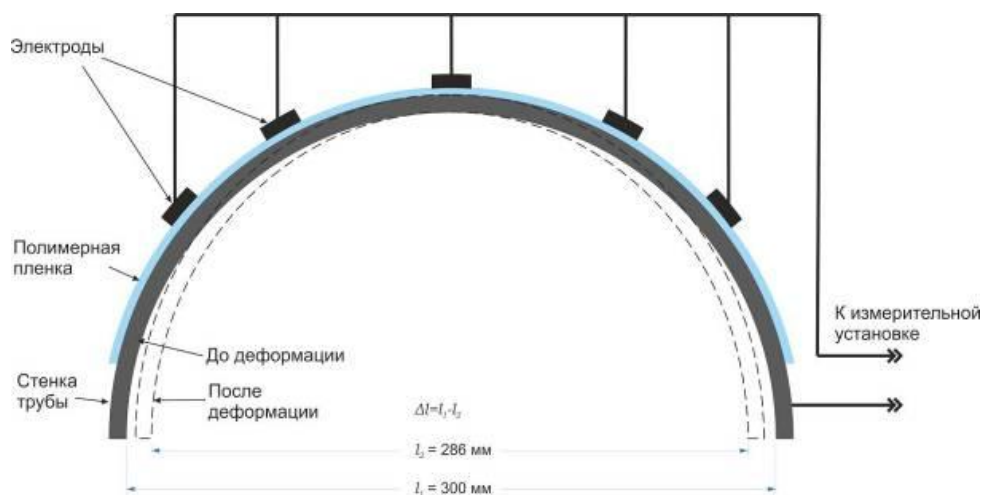


Рис. 1. Общий вид стального образца 1

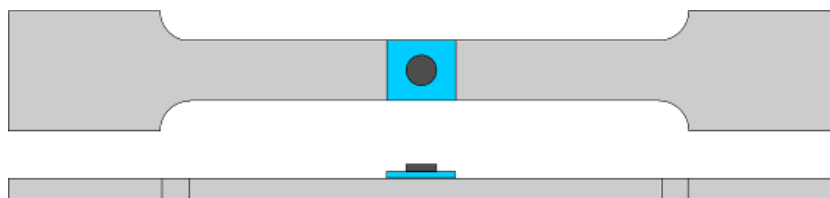


Рис. 2. Общий вид линейного образца 2

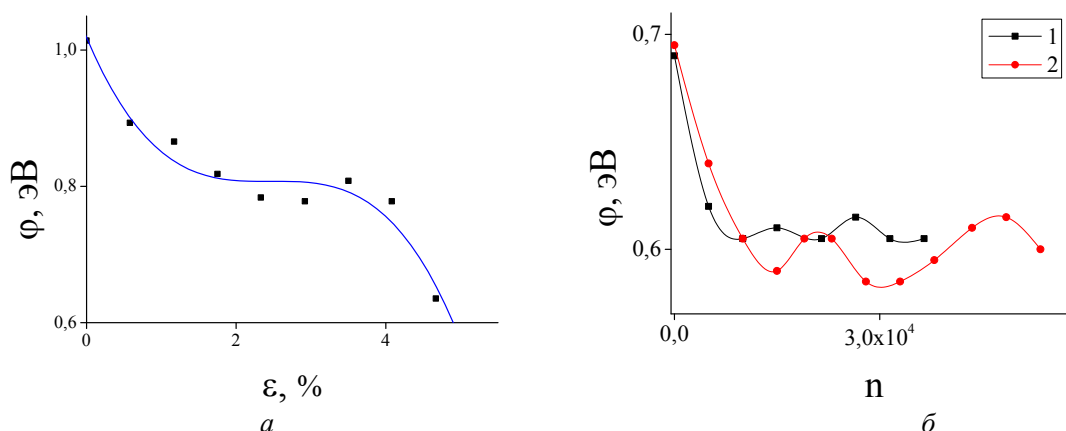


Рис. 3. Зависимость потенциального барьера от величины относительной деформации (а) и количества циклов упругой деформации (б)

На рис. 3, а представлена зависимость величины потенциального барьера металл/полимер от относительной величины деформации металла. Вид графика экспоненциальный, при этом резкому уменьшению величины барьера соответствует начало перехода полимерной пленки в состояние с высокой проводимостью [7]. После уменьшения величины деформации полимерная пленка переходит в исходное диэлектрическое состояние с небольшим гистерезисом.

На рис. 3, б, представлены зависимости изменения величины потенциального барьера от количества циклов деформации для двух образцов, отличающихся маркой стали. Получено, что уже при относительно небольшом количестве циклов деформаций, потенциальный барьер экспоненциально уменьшается. Далее величина барьера претерпевает небольшие флуктуации при дальнейшем росте количества циклов вплоть до момента разрушения образцов, порядка 35 тысяч циклов для образца 1 и 55 тысяч циклов для образца 2. Следует также отметить, что с приближением момента разрушения образца полимерная пленка переходит в состояние с высокой проводимостью.

Полученные зависимости являются достаточно сложными и требуют глубокого анализа изменений, происходящих как в металлическом

образце, так и в полимерной пленке. Уменьшение величины потенциального барьера при упругих деформациях хорошо согласуется с данными, полученными для других материалов [2–6]. В то же время резкий переход полимерной пленки в состояние с высокой проводимостью при достижении некоторой критической величины упругой деформации (рис. 3, а) и необратимой деформации, приводящей к разрушению металлического образца (рис. 3, б), позволяет предположить возможность более тонкого отслеживания состояния металлического образца. В работах [1–3] показано, что РВЭ ϕ_m зависит от двух параметров: энергии Ферми E_F металла и разность между электростатическим потенциалом электрона внутри ϕ_i и вне ϕ_0 металла:

$$\phi_m = (\phi_i - \phi_0) - E_F = \Delta\phi - E_F = 4\pi P_s - E_F. \quad (1)$$

Из формулы (1) становится ясно, что РВЭ зависит не только от сдвига уровня Ферми, но и от состояния двойного электрического слоя на границе металл/полимер, как функция от P_s – дипольного момента двойного электрического слоя единицы площади поверхности. При этом механические деформации изменяют как уровень Ферми металла, так и потенциал двойного электрического слоя. Известно, что для большинства металлов и сплавов РВЭ увеличивает

ся с ростом интенсивности деформации [1]. Это изменение относительно небольшое и составляет величину порядка 10^{-6} эВ/бар. Однако такие деформации, как дефекты кристаллической решетки в виде дислокаций, могут вызвать локальные изменения РВЭ уже до 10^{-1} эВ [1].

С учетом формулы (1) зависимость РВЭ от величины деформации носит нелинейный характер. При слабых деформациях в области упругих деформаций РВЭ незначительно растет. При достижении некоторого порогового значения давления $P_{\text{пов}}$ и $P_{\text{об}}$ – для контактной и боковой граней металлического образца соответственно, РВЭ резко уменьшается с выходом на некоторое плато насыщения. Точка перегиба на данной зависимости соответствует образованию и движению дислокаций в поверхностных слоях образца, то есть развитию неупругих деформаций [1–3].

Хорошо известно, что энергетические барьеры между энергией металла Ферми и молекулярными уровнями органического полупроводника либо диэлектрика, по которым осуществляется переноса заряда, являются ключевыми параметрами в работе электронных устройств на органической основе. Поэтому крайне важно понять, как энергетические барьеры на границах раздела металл/полимер изменяются при изгибе.

Ранее было установлено, что величина энергетического барьера металл/полимер определяется видом металла [8], а именно, разностью РВЭ металла и полимера. Энергетический барьер определяется в рамках теории Шоттки и перенос носителей заряда на границе раздела металл/полимер хорошо описывается инжекционной моделью (2):

$$U_{\phi} = \phi_m - \xi_n, \quad (2)$$

где U_{ϕ} – высота потенциального барьера на границе металл/полимер, ϕ_m – РВЭ электрона из металла, ξ_n – энергия электронного сродства к электрону полимера. Однако из полученных результатов [8] следует, что потенциальный барьер такой границы определяются не разностью работы выхода металла и энергии электронного сродства полимера, а разностью работ выхода металла и полимера (3):

$$U_{\phi} = \phi_m - \phi_n, \quad (3)$$

где ϕ_n – РВЭ из полимера. Следовательно, величиной потенциального барьера можно управлять двумя способами: изменением РВЭ из металла либо полимера. Измерения, проведенные

для металлов с различными РВЭ, подтвердило справедливость данного предположения.

В настоящей работе продемонстрирована возможность регистрации изменения РВЭ металла при упругих и неупругих воздействиях. Причины, приводящие к изменению величины потенциального барьера и к переходу полимерной пленки в состояние с высокой металлоподобной проводимостью, вероятно, определяются изменением разности РВЭ металла и полимера в результате механических напряжений металла, обратимых и необратимых упругих и неупругих процессов. Все это может приводить к значительному увеличению доли инжектированных в полимерную пленку носителей заряда, а в некоторый момент и к выравниванию положения квазиуровня Ферми с зоной ловушечных состояний полимерного диэлектрика [9].

Работа выполнялась при поддержке проекта «Зеркальные лаборатории» Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики» и Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы.

Литература

1. Минц Р.И. Деформационное изменение работы выхода электрона // Физика твердого тела. 1974. Т. 16, № 12. С. 3584–3586.
2. Пантелеев К.В., Свистун А.И., Жарин А.Л. Диагностика локальных изменений пластической деформации по работе выхода электрона // Приборы и методы измерений. 2015. № 1 (10). С. 56–63.
3. Погосов В.В., Бабич А.В. О влиянии деформации и диэлектрического покрытия на работу выхода электронов из металла // ЖТФ. 2008. Т. 78, вып. 8. С. 116–124.
4. Atxabal A., McMillan S.R., García-Arruabarrena B., Parui S., Llopis R., Casanova F., Flatté M.E., Hueso L.E. Strain effects on the energy level alignment at metal/organic semiconductor interfaces // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11, № 13. P. 12717–12722.
5. Wu S., Peng S., Yu Y., Wang C.-H. Strategies for designing stretchable strain sensors and conductors // Advanced Materials Technologies. 2020. V. 5 (2). P. 1–25.
6. Салазкин С.Н., Золотухин М.Г., Ковардаков В.А., Рафиков С.Р., Дубровина Л.В., Гладкова Е.А., Павлова С.-С.А. Молекулярно-массовые характеристики поли(дифениленфталида) // ВМС А. 1987. № 29. С. 1431.
7. Zherebov A.Yu., Lachinov A.N. On the mutual influence of uniaxial pressure and electrical field on the electronic instabilities in polydiphenylenephthalide // Synth. Metals. 1991. V. 44. P. 99.

8. Юсупов А.Р., Рахмеев Р.Г., Лачинов А.Н., Калимуллина Л.Р., Накаряков А.С., Бунаков А.А. Исследование транспорта носителей заряда через границу металл-полимер класса полиарилефталидов // ФТТ. 2013. Т. 55, вып. 7. С. 1392–1396.

9. Ениколопян Н.С., Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А. Аномально низкое электрическое сопротивление тонких пленок диэлектриков // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 33, вып. 10. С. 508–511.

References

1. Mints R.I., Melekhin V.P., Partensky M.B. Deformation change of electronic work function. *Fizika tverdogo tela*, 1974, vol. 16, no. 12, pp. 3584–3586.

2. Panteleev K.V., Svistun A.I., Zharin A.L. Methods for local changes in the plastic deformation on the work function. *Pribory i metody izmereniy*, 2015, no. 1 (10), pp. 56–63.

3. Pogosov V.V., Babich A.V. The influence of deformation and dielectric covering on electronic work function of metal. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*, 2008, vol. 78, no. 8, pp. 116–124.

4. Atxabal A., McMillan S.R., Garcia-Arruabarrena B., Parui S., Llopis R., Casanova F., Flatté M.E., Hueso L.E. Strain effects on the energy

level alignment at metal/organic semiconductor interfaces. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, vol. 11, no. 13, pp. 12717–12722.

5. Wu S., Peng S., Yu Y., Wang C.-H. Strategies for designing stretchable strain sensors and conductors. *Advanced Materials Technologies*, 2020, vol. 5 (2), pp. 1–25.

6. Salazkin S.N., Zolotukhin M.G., Kovardakov V.A., Rafikov S.R., Dubrovina L.V., Gladkova E.A., Pavlova S.-S.A. Molecular mass characteristics of poly (diphenylene phthalide). *Vysokomolekulyarnye soedineniya*, 1987, no. 29, p. 1431.

7. Zharebov A.Yu., Lachinov A.N. On the mutual influence of uniaxial pressure and electrical field on the electronic instabilities in polydiphenylenephthalide. *Synth. Metals*, 1991, vol. 44, p. 99.

8. Yusupov A.R., Rakhmееv R.G., Lachinov A.N., Kalimullina L.R., Nakaryakov A.S., Bunakov A.A. The study of charge carrier transport across the metal-polymer interface of polyarylenephthalides. *Fizika tverdogo tela*, 2013, vol. 55, no. 7, pp. 1392–1396.

9. Enikolopyan N.S., Berlin Yu.A., Beshenko S.I., Zhorin V.A. Abnormally low electrical resistance of dielectric thin films. *JETP Lett.*, 1981, vol. 33, no. 10, pp. 508–511.

INFLUENCE OF METAL DEFORMATION ON THE PROPERTIES OF A POTENTIAL BARRIER IN THE METAL/POLYMER STRUCTURE

© A.F. Galiev¹, A.A. Lachinov², D.D. Karamov², A.N. Lachinov¹, A.R. Yusupov², M.F. Kian²

¹ Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Centre,
Russian Academy of Sciences,
151, prospekt Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

² Akmullah Bashkir State Pedagogical University,
3a, ulitsa Oktyabrskoy Revolyutsii, 450008, Ufa, Russian Federation

This paper investigates the dependence of the potential barrier at the metal/polymer interface on the elastic and plastic deformation of the metal. Interest in such studies is observed due to the fact that flexible electronic devices are being developed on the basis of organic materials, which should provide the same efficiency and stability as their rigid counterparts. At the same time, it is known that deformation processes in the metal/polymer structure can lead to changes in the electrophysical parameters of such a structure. The observed effect can be used to control the state of metal structures and samples, such as phase transitions, crack initiation, and structural changes. Developments in the field of small strain sensorics and the development of micromechanical devices are being actively pursued. In this regard, the search becomes more urgent for organic materials with a complex of physical properties, improved mechanical characteristics, acceptable film-forming properties and required electrical characteristics.

The energy barrier at the metal/polymer interface is well defined within the Schottky theory. The transport of charge carriers is described by the injection model. However, in contrast to the classical metal/semiconductor transition, the potential barrier of such an interface is determined not by the difference between the metal work function and the electron affinity energy of the polymer, but by the difference between the metal and polymer work functions. The electronic work function from metal and polymer can be chosen so that the difference between them is small. Consequently, small changes in the work function of an electron from a metal will lead to a noticeable change in the value of the potential barrier. In addition, the effects of switching from a dielectric to a state with high conductivity observed in some polymers of polyarylenephthalides make it also possible to determine abrupt and discontinuous changes that occur in a metal sample.

It was found that with an increase in the degree of elastic deformation of the metal, the value of the potential barrier decreases. During the transition from elastic to plastic deformation of the metal, a transition of the dielectric polymer film is observed to a state with high conductivity. The results of this paper can be used for non-destructive testing and analysis of the state of metals.

Key words: polymer film, elastic deformation, plastic deformation, potential barrier, electronic work function.