

06.1

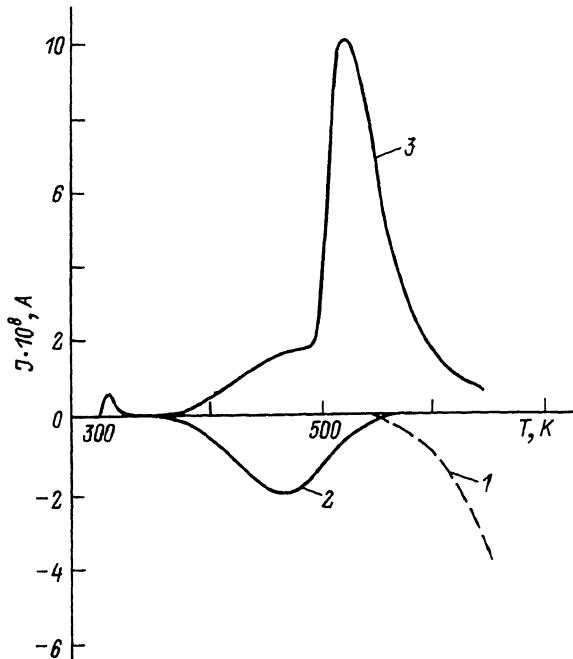
ГЕНЕРАЦИЯ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫХ ТОКОВ
АДГЕЗИОННЫМ КОНТАКТОМ МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРА.Г. Л и п с о н, Д.М. С а к о в,
Ю.П. Т о п о р о в

Контактные процессы на границе металл-диэлектрик определяют работоспособность МДП-систем [1]. Кроме того, интерес к контактам металл-полимер в настоящее время обусловлен задачами создания активных полимерных элементов электронных схем [2].

В настоящей работе сделана попытка исследовать электрофизические параметры адгезионного контакта металл-высокоомная полимерная пленка с помощью метода термостимулированной деполяризации (ТСД) с целью получения информации о двойном электрическом слое (ДЭС) на межфазной границе [3].

Предположение авторов о реализации процесса ТСД в данной системе вытекало из возможности термической раскомпенсации зарядов ДЭС, приводящей к нарушению его нейтральности и возникновению электрического тока в цепи.

В работе использовался адгезионный контакт стальной подложки со фторолоном (Ф) марки Ф-42 А (сополимер винилиденфторида с тетрафторэтиленом - удельное сопротивление $\rho_{\mu} \sim 10^{15}$ Ом·см). Для увеличения адгезии Ф модифицировался аминоэтоксисиланом (АСОТ) - 0.5-2.5%. Толщина полимерных пленок составляла 10 ± 1 мкм. Толщина оксидной пленки на поверхности стали не превышала нескольких десятков Å. Стальной образец с пленкой помещался между двумя электродами, включенными в измерительную цепь. Нагрев адгезионного контакта осуществлялся в линейном режиме со скоростью 0.5 К/мин в диапазоне 300-650 К, причем предварительного заряжения образцов, как в обычном методе ТСД, не проводилось. Как показали эксперименты, нагрев адгезионного контакта приводит к генерации тока. Для контроля осуществлялась также ТСД пленок, отделенных от стальных подложек. Как видно из рисунка (кривая 1), в спектре полимерной пленки, отделенной от стальной подложки, не наблюдается практически регистрируемых токов ТСД, за исключением высокотемпературной области, где появляется слабая генерация, связанная с термодеструкцией полимера [5]. В спектре ТСД адгезионной системы Fe-Ф (см. рисунок, кривая 2) имеется 2 пика - 1-й при 310 К и гораздо более интенсивный с $T_M = 485$ К - отрицательной полярности. Пик при 310 К связан с сегнетоэлектрическим переходом в объеме фторолона и не представляет интереса для свойств контакта металл-полимер [6]. Пик при 485 К представляет собой изменение заряда ДЭС, связанное с его термической раскомпенсацией, и обусловлен наличием контакта металл-полимер. Отрицательная полярность свидетельствует об акцепторных функциях полимера. Спектр ТСД резко изменяется при



Спектры термостимулированной деполяризации: фторолоновая пленка, отделенная от стальной подложки – пунктир (1), адгезионный контакт $Fe + \Phi$ (2), адгезионный контакт $Fe + \Phi + 2.5\% \text{ ACOT}$.

введении в полимер модификатора ACOT (см. рисунок, кривая 3). При этом ток сильно возрастает, приобретает положительную полярность и в спектре появляется пик с $T_m = 520 \text{ K}$. Положительная полярность указывает на донорный характер полимера, что является следствием высокой концентрации NH_2 -групп в ACOTe.

По кривым ТСД определялся интегральный заряд ДЭС и энергия активации пиков ТСД (по методу Гарлика–Гибсона [7]). Данные величины сопоставлялись с силой адгезии в системах $Fe - \Phi$ и $Fe - \Phi - \text{ACOT}$. Адгезионная прочность образцов определялась методом нормального отрыва [5]. Как видно из таблицы, величины Q и S возрастают с увеличением силы адгезии, т.е. с увеличением концентрации NH_2 -групп.

Для выяснения электрических параметров контакта будем рассматривать его по аналогии с выпрямляющим переходом металл-полупроводник, считая переход „резким“. При установлении контакта металла с полимером, содержащим, например, акцепторные функциональные группы (см. рисунок, кривая 2) электроны будут переходить из металла в полимер, при этом в процессе выравнивания уровней Ферми металл зарядится положительно, а полимер – отрицательно. Процесс установления динамического равновесия регулируется

№	Состав	δ (эВ)	Q (Кл)	F (кг/см ²)
1	Fe + ф	0,75	$2.2 \cdot 10^{-6}$	40
2	Fe + ф + 1 % АСОТ	1.9	$9.1 \cdot 10^{-6}$	190
3	Fe + ф + 2 % АСОТ	2.8	$3.0 \cdot 10^{-5}$	270
4	Fe + ф + 2.5% АСОТ	3.1	$5.3 \cdot 10^{-5}$	302

контактной разностью потенциалов V_K , которая определяется изгибом зон на контакте и по физическому смыслу является средним значением энергии активации ТСД δ , поскольку соответствует энергии активации раскомпенсации ДЭС, т.е. обратного перехода электрона от акцептора к донору [3].

Пользуясь теорией контакта металл-полупроводник, нетрудно получить значения напряженности поля контакта E , ширины акцепторной области X_A и концентрации носителей в ней N_A [1]:

$$E = \frac{e X_A N_A}{\epsilon \epsilon_0},$$

$$X_A = \sqrt{\frac{2 V_K \epsilon \epsilon_0}{e N_A}},$$

$$N_A = \frac{2 V_K \epsilon \epsilon_0}{e X_A},$$

где e - заряд электрона, ϵ - диэлектрическая проницаемость полимера. Учитывая, что $Q = e N_A X_A S$, где S - площадь контакта, выразим (1) через находимые экспериментально из кривых ТСД величины $\delta = V_K e$ и Q . Имеем:

$$X_A = \frac{2 V_K \epsilon \epsilon_0}{Q},$$

$$E = \frac{V_K}{X_A},$$

$$N_A = \frac{Q_2}{2 V_K \epsilon \epsilon_0 S}.$$

Аналогичные выражения получаются и для системы Fe-ф-АСОТ, где функцию донора выполняет полимер, поэтому $N_D \ll N_A$ и $X_D \gg X_A$. Подставляя значения Q и δ из таблицы, получим электрофизические параметры контакта металл-полимер. Для случая Fe-ф, $V_K = 0.75$ В, $Q = 2.2 \cdot 10^{-6}$ Кл, $\epsilon = 7$, откуда $E = 6.3 \cdot 10^5$ В/см, $X_A = 1.2 \cdot 10^{-6}$ см, $N_A = 3 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Нетрудно убедиться, что электростатическая слагающая адгезионного взаимодействия, рассчитанная по формуле $F = \frac{1}{8\pi} E^2$ [3], в данном случае дает вклад в адгезию $\sim 1\%$. Для системы Fe-ф-2.5% АСОТ $Q = 5 \cdot 10^{-5}$ Кл,

$V_K = 3.1$ В и подстановка их в (2) приводит к $E = 2.1 \cdot 10^7$ В/см, $X_D = 2 \cdot 10^{-7}$ см, $N_D = 3 \cdot 10^{20}$ см⁻³, $F = 210$ кг/см², т.е. вклад электростатической слагающей адгезионного взаимодействия становится $\sim 70\%$ от общей адгезии.

Таким образом, на основании экспериментальных данных доказана термическая раскомпенсация зарядов ДЭС, приводящая к генерации тока ТСД. Анализ кривых ТСД позволяет оценить электрические параметры контакта металл-полимер.

При этом впервые непосредственно оценена напряженность поля контакта, которая для модифицированного полимера составляет $2 \cdot 10^7$ В/см и может обеспечить значительную адгезию. Определена также эффективная толщина приконтактной области (толщина ДЭС), которая в зависимости от силы адгезии изменяется в пределах 10^{-6} – 10^{-7} см. Расчет концентрации заряженных функциональных групп $N_D \sim 10^{20}$ см⁻³ показывает, что в случае сильной адгезии приконтактную область полимера можно рассматривать как сильно легированный полупроводник. Применимость теории р-п перехода указывает также на возможность проявления им выпрямляющих свойств [8] (т.е. возникновения барьера Шоттки) в условиях приложения внешнего напряжения.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] С м и т Р. Полупроводники. М.: Мир, 1982. 496 С.
- [2] С и м о н Ж., А н д р е Ж.Ж. Молекулярные полупроводники. Фотоэлектрические свойства и солнечные элементы. М.: Мир, 1988. 372 С.
- [3] Д е р я г и н Б.В., К р о т о в а Н.А., С м и л г а В.П. Адгезия твердых тел, М.: Наука, 1973. 296 С.
- [4] К л ю е в В.А., К у з н е ц о в В.А., Л и п с о н А.Г. и др. Рук. ст. деп. ВИНТИ № 6438-В 86.
- [5] З и м о н А.Д. Адгезия пленок и покрытий. М.: Химия, 1977. С. 12.
- [6] Y o s h i o O., N a o k a z u K., M u r a t a Y. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1986. V. 24, N 9, p. 2059-2072.
- [7] Э л е к т р е т ы / Под ред. Г. Сесслера, М.: Мир, 1983. С. 486.
- [8] C h i d s e r y C.E.D., M u r r a y R.W. // Science. 1986. V. 231. N 4733. P. 25-31.

Институт
физической химии
АН СССР, Москва

Поступило в Редакцию
7 июля 1989 г.