

Трибоэлектрическая генерация при трении проводящего зонда о поверхность GaAs

© П.А. Алексеев, В.А. Шаров, Д.А. Малых, М.С. Дунаевский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: prokhor@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 12 мая 2023 г.
В окончательной редакции 31 августа 2023 г.
Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Исследована генерация трибоэлектрического тока при трении проводящего зонда о поверхность GaAs со слоем естественного оксида. Показано, что трибоэлектрический ток в GaAs на два порядка превышает ток в Si и полярность тока определяется разностью работ выхода между зондом и поверхностью GaAs. Увеличение трибоэлектрического тока в GaAs по сравнению с Si обусловлено высокой плотностью поверхностных состояний и туннелированием электронов из зонда на них при трении.

Ключевые слова: GaAs, трибоэлектричество, поверхностные состояния.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56744.5086k

При трении проводящего контакта о поверхность полупроводниковой пластины без внешнего электрического напряжения в цепи „подвижный электрод–подложка–внешняя нагрузка“ происходит протекание электрического тока [1]. Данное явление называется трибоэлектрической генерацией, которая ранее была продемонстрирована при трении зонда о поверхность Si [2], GaAs [3], InP [4] и других полупроводниковых материалов. Механизм трибоэлектрической генерации в полупроводниковых материалах является дискуссионным и среди возможных объяснений можно назвать трибовольтаический эффект [5], туннелирование горячих носителей заряда через естественный поверхностный оксид [6], флексоэлектричество [7] и другие модели. Для практического применения трибоэлектрических генераторов необходимо максимизировать их эффективность и достигаемую выходную мощность. Одним из путей увеличения выходной мощности является увеличение тока короткого замыкания. В ряде работ было показано, что увеличение плотности поверхностных состояний приводит к значительному увеличению тока короткого замыкания [2]. Поскольку поверхность Si со слоем естественного оксида имеет низкую плотность поверхностных состояний, то увеличение шероховатости поверхности методом травления и соответствующего увеличения плотности поверхностных состояний приводило к увеличению плотности тока на несколько порядков до значений $\sim 100 \text{ kA/m}^2$. В $A^{III}B^V$ полупроводниках плотность поверхностных состояний на несколько порядков выше, чем в Si, и высокие плотности тока были получены при трении проводящего зонда с радиусом закругления острия 100 нм о поверхность InP ($\sim 15 \text{ kA/m}^2$) [4]. Важно отметить, что в GaAs в атмосферных условиях, вследствие более быстрого окисления Ga, происходит формирование слоя As вблизи поверхности, на интерфейсе оксид/GaAs. Формирование

данного слоя приводит к высокой плотности поверхностных состояний которые могут быть как донорными, так и акцепторными [8]. Недавно было показано увеличение плотности трибоэлектрического тока в GaAs по сравнению с Si и показана одинаковая полярность трибоэлектрического тока для *p*- и *n*-GaAs [3]. Однако был сделан ряд спорных предположений о влиянии подвижности носителей заряда на эффективность трибоэлектрической генерации (чем выше подвижность, тем выше трибоэлектрический ток) и о влиянии шероховатости поверхности на микрометровых масштабах в GaAs на плотность поверхностных состояний. Действительно, подвижность носителей заряда в GaAs выше, чем в Si, однако в *p*-GaAs подвижность существенно меньше, чем в *n*-GaAs, при этом в работе [3] наблюдается более высокий трибоэлектрический ток именно в *p*-типе.

Целью данной работы является исследование трибоэлектрической генерации при трении проводящего зонда о поверхность *p*- и *n*-GaAs и обсуждение возможных механизмов, определяющих ее эффективность.

В работе исследовались подложки *p*-GaAs (100) с уровнем легирования 10^{19} cm^{-3} (100), *n*-GaAs (100) с уровнем легирования 10^{17} cm^{-3} и *n*-GaAs (111)В с уровнем легирования 10^{18} cm^{-3} . Также для сравнения исследовалась подложка *p*-Si (100) с уровнем легирования 10^{19} cm^{-3} . Все подложки имели на поверхности слой естественного оксида со средним уровнем шероховатости 0.2 нм. Исследования трибоэлектрической генерации выполнялись методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) с использованием зондового микроскопа NTegra AURA (NT-MDT, Россия). Использовались проводящие зонды HA_HR_DCP (NT-MDT) с алмазоподобным покрытием и радиусом закругления иглы 100 нм. Метод измерения тока короткого замыкания (*I*) при трении зонда о поверхность представлен в работе [4]. Как правило, для регистрации отклонения кантилевера

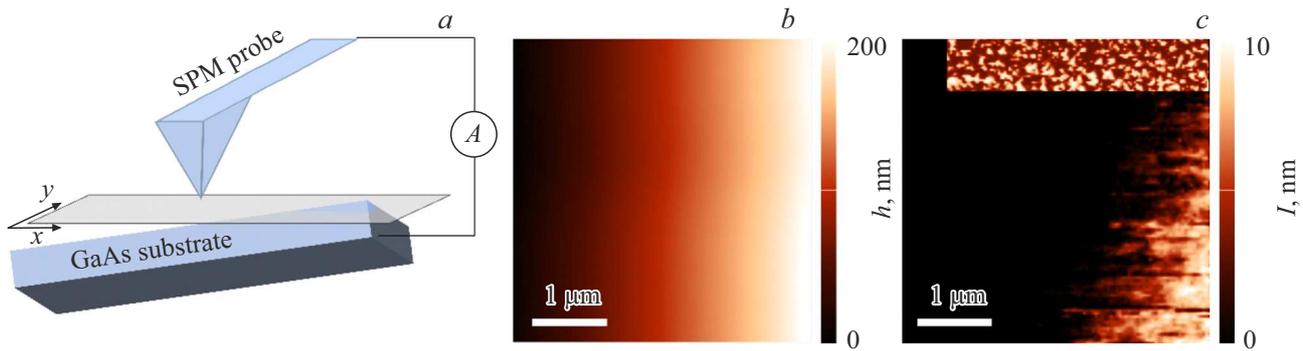


Рис. 1. (a) Схема эксперимента по измерению трибоэлектрического тока при трении СЗМ-зонда о поверхность полупроводниковой подложки n -GaAs (111). (b) Изображение топографии поверхности. (c) Карта тока короткого замыкания $I(x, y)$, возникающего при трении зонда о поверхность. Сила нажима зонда на поверхность от середины скана до правой границы возрастала с 0 до 3000 нН. Вставка сверху рисунка является картой тока короткого замыкания размером 1000×200 нм, полученной при контакте зонда с поверхностью во всех точках скана с силой нажима ~ 5000 нН.

Трибоэлектрический ток и поверхностный потенциал исследуемых подложек

Подложка	p -Si (100)	p -GaAs (100)	n -GaAs (100)	n -GaAs (111)
I, nA	-0.04	17	2	10
U, mV	-10	140	350	300

(зонда) используется лазер с длиной волны 650 нм, что приводит к паразитной засветке исследуемой поверхности. Чтобы избежать данного эффекта лазер был отключен, однако в такой конфигурации сканирование поверхности с одновременной регистрацией тока производилось с разомкнутой обратной связью. В данном режиме сканирование производится в плоскости XU (см. рис. 1, a), при этом плоскость поверхности подложки как правило наклонена по отношению к плоскости XU . В такой конфигурации зонд начинает касаться поверхности только в области, где данные плоскости пересекаются. При этом сила нажима зонда на поверхность монотонно увеличивается. Для определения наклона поверхности подложки к плоскости XU предварительно производилось сканирование с включенной обратной связью, соответствующее изображение топографии представлено на рис. 1, b. На рис. 1, c представлена карта тока короткого замыкания $I(x, y)$ при сканировании подложки n -GaAs (111) с выключенной обратной связью. Из карты $I(x, y)$ следует, что при трении зонда о поверхность в цепи возникает электрический ток. Важно отметить, что при увеличении нажима зонда на поверхность, т.е. при движении к правому нижнему углу изображения, значение тока увеличивается и достигает 10 нА. Увеличение тока при увеличении нажима на поверхность, вероятно, объясняется увеличением площади контакта зонд-поверхность. Эксперименты с большим увеличением нажима не показали увеличения тока (см. вставку на рис. 1, c), вследствие насыщения силы воздействия зонда на поверхность, вызванного конечной жесткостью кантилевера. Также, эксперименты в которых отсутствовало

латеральное движение зонда, но при этом происходило увеличение нажима на поверхность не показали возникновения тока.

Положительные значения тока в используемой установке соответствуют положительному напряжению, приложенному к подложке относительно зонда. Для определения механизма, отвечающего за полярность трибоэлектрического тока, были выполнены исследования методом Кельвин-зонд-микроскопии. Данный метод измеряет поверхностный потенциал (U), который является разностью работ выхода зонда и исследуемой поверхности. В исследованиях использовался тот же зонд, которым проводилось измерение трибоэлектрического тока. В таблице представлены максимальные измеренные значения трибоэлектрического тока для GaAs и Si подложек, а также соответствующие значения поверхностного потенциала.

Из таблицы следует, что, действительно, величина трибоэлектрического тока в GaAs на несколько порядков выше, чем в Si. Кроме того, полярность трибоэлектрического тока коррелирует со знаком поверхностного потенциала и не коррелирует с типом легирования подложки. Важно отметить, что значения тока, полученные на полированных подложках соответствуют значениям полученным на неполированных, представленных в работе [3]. Возможным объяснением низких значений тока на полированных подложках в работе [3] является то, что авторы использовали зонды с Pt проводящим покрытием, которое быстро деградирует на кончике зонда при трении.

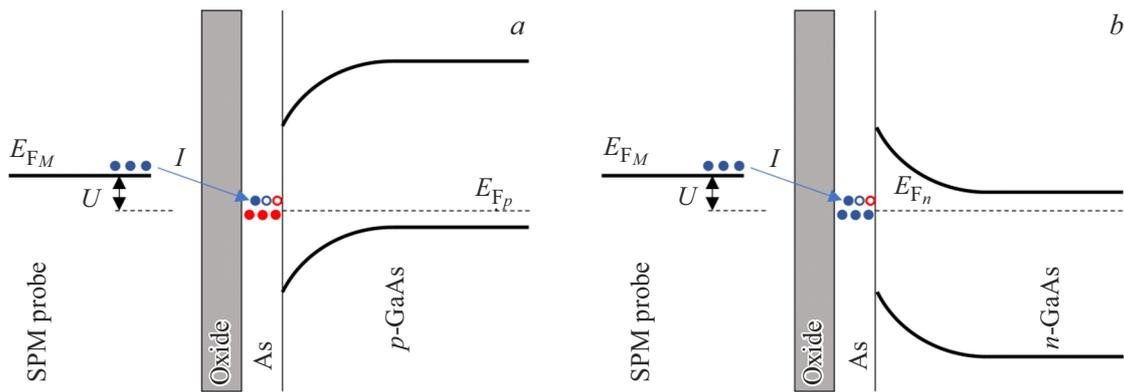


Рис. 2. Зонные диаграммы СЗМ-зонда и GaAs *a)* *p*-типа, *b)* *n*-типа. Синими кругами обозначены электроны, красными — дырки. Окружностями обозначены соответствующие незаполненные поверхностные состояния.

Обсудим причины, приводящие к увеличению трибоэлектрического тока в GaAs со слоем естественного оксида по сравнению с Si. В качестве возможных причин можно назвать увеличение плотности поверхностных состояний и подвижности носителей заряда в GaAs по сравнению с Si. Однако подвижность носителей заряда в сильнолегированных *p*-Si и *p*-GaAs практически одинакова. Плотность поверхностных состояний в Si со слоем естественного оксида составляет $10^{10}–10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$, в GaAs $10^{12}–10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ [9]. Высокая плотность поверхностных состояний в GaAs объясняется более интенсивным окислением Ga и образованием слоя избыточного As на поверхности полупроводниковой подложки. Закрепление уровня Ферми на состояниях, созданных слоем As приводит к тому, что значения поверхностного потенциала в GaAs *p*- и *n*-типа близки друг к другу (см. Таблицу) и их разница существенно меньше ширины запрещенной зоны [8]. На рис. 2 представлены зонные диаграммы для GaAs со слоем естественного оксида для *p*-GaAs (*a*) и *n*-GaAs (*b*). Вследствие закрепления уровня Ферми происходит выход основных носителей заряда на поверхностные состояния и формирование приповерхностной области пространственного заряда. Важно отметить, что данные поверхностные состояния могут захватывать как электроны, так и дырки. Поскольку поверхностный потенциал *p*- и *n*-GaAs относительно зонда является положительным, то без электрического контакта уровень Ферми зонда находится выше (см. рис. 2). При создании электрического контакта во время трения уровни Ферми зонда и поверхности будут выравниваться, при этом электроны будут туннелировать из зонда на поверхностные состояния. Полярность наблюдаемого трибоэлектрического тока для GaAs соответствует именно такой картине. Высокая плотность поверхностных состояний в GaAs по сравнению с Si, способствует увеличению туннельного тока через поверхностный оксид и увеличению трибоэлектрической генерации. При сканировании происходит непрерывное создание и разрушение точечного контакта, сопровож-

дающееся неравновесными процессами туннелирования носителей заряда на поверхностные состояния из зонда с последующим перераспределением носителей заряда между объемным GaAs и поверхностными состояниями. Поскольку туннелирование увеличивается с уровнем легирования, то образец с наибольшим уровнем легирования демонстрирует наибольший трибоэлектрический ток [6].

Таким образом, в работе исследована трибоэлектрическая генерация при трении проводящего СЗМ-зонда о поверхность GaAs со слоем естественного оксида. Показано, что величина трибоэлектрического тока в GaAs на два порядка превосходит трибоэлектрический ток в Si. Полярность трибоэлектрического тока не зависит от типа легирования GaAs и определяется разностью работ выхода зонда и поверхности. Увеличение трибоэлектрического тока в GaAs обусловлено высокой плотностью поверхностных амфотерных состояний, обусловленных слоем приповерхностного As и туннелированием электронов из зонда на эти состояния при трении о поверхность.

Финансирование работы

Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 22-22-20084 (<https://rscf.ru/project/22-22-20084/>) совместного с грантом Санкт-Петербургского научного фонда в соответствии с соглашением от 14 апреля 2022 г. № 24/2022.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R. Yang, R. Xu, W. Dou, M. Benner, Q. Zhang, J. Liu. *Nano Energy* **83**, 105849 (2021). DOI: 10.1016/j.nanoen.2021.105849

- [2] S. Lin, R. Shen, T. Yao, Y. Lu, S. Feng, Z. Hao, H. Zheng, Y. Yan, E. Li. *Adv. Sci.* **6**, 24, 1901925 (2019). DOI: 10.1002/advs.201901925
- [3] M. Wang, J. Yang, S. Liu, Y. Meng, Y. Qin, X. Li. *Adv. Mater. Technol.* **8**, 3, 2200677 (2023). DOI: 10.1002/admt.202200677
- [4] V.A. Sharov, P.A. Alekseev, B.R. Borodin, M.S. Dunaevskiy, R.R. Reznik, G.E. Cirlin. *ACS Appl. Energy Mater.* **2**, 6, 4395 (2019). DOI: 10.1021/acsaem.9b00576
- [5] Z. Zhang, D. Jiang, J. Zhao, G. Liu, T. Bu, C. Zhang, Z.L. Wang. *Adv. Energy Mater.* **10**, 9, 1903713 (2020). DOI: 10.1002/aenm.201903713
- [6] J. Liu, M. Miao, K. Jiang, F. Khan, A. Goswami, R. McGee, Z. Li, L. Nguyen, Z. Hu, J. Lee. *Nano Energy* **48**, 320 (2018). DOI: 10.1016/j.nanoen.2018.03.068
- [7] K.P. Olson, C.A. Mizzi, L.D. Marks. *Nano Lett.* **22**, 10, 3914 (2022). DOI: 10.1021/acs.nanolett.2c00107
- [8] P.A. Alekseev, M.S. Dunaevskiy, G.E. Cirlin, R.R. Reznik, A.N. Smirnov, D.A. Kirilenko, V.Y. Davydov, V.L. Berkovits. *Nanotechnology* **29**, 31, 314003 (2018). DOI: 10.1088/1361-6528/aac480
- [9] H. Hasegawa, H. Ohno. *J. Vacuum Sci. Technology B* **4**, 4, 1130 (1986). DOI: 10.1116/1.583556

Редактор Д.В. Жуманов