Влияние условий взаимодействия зонда атомно-силового микроскопа с поверхностью *n*-GaAs на эффект трибоэлектризации

© А.В. Бакланов *¶, А.А. Гуткин+, Н.А. Калюжный+, П.Н. Брунков *+•

* Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций,

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,

195251 Санкт-Петербург, Россия

⁺ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,

194021 Санкт-Петербург, Россия

• Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (ИТМО), 197101 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 28 января 2015 г. Принята к печати 5 февраля 2015 г.)

Исследована трибоэлектризация *n*-GaAs в результате сканирования по поверхности зонда атомносилового микроскопа в контактном режиме. Получены зависимости локального изменения потенциала от скорости сканирования и силы прижима зонда. Результаты объясняются созданием точечных дефектов в приповерхностных слоях образцов под влиянием деформации этих слоев при сканировании зонда. Заряд, локализующийся на этих дефектах в равновесии, изменяет потенциал поверхности, подвергнутой трибоэлектризации. Показано, что для качественного объяснения наблюдающихся зависимостей необходимо учитывать как генерацию, так и аннигиляцию дефектов в области, подвергающейся деформации.

1. Введение

Механическое взаимодействие поверхностей твердых тел в процессе трения при их относительном движении приводит к широкому спектру трибологических явлений [1-3]. Довольно часто при этом наблюдается трибоэлектрический эффект, связанный с изменением электрического потенциала поверхности твердого тела при трении его о поверхность другого твердого тела [4–8]. Несмотря на то что трибоэлектрический эффект известен достаточно давно, его природа не совсем ясна и в настоящее время. Атомно-силовой микроскоп (АСМ) является удобным средством для исследования эффектов трибоэлектризации. Одной из причин этого является предусмотренная в АСМ возможность точного поддержания постоянства скорости движения и силы прижима зонда к поверхности, позволяющая для достаточно гладких поверхностей в любой точке создавать область нанометрового размера с одинаковым распределением деформации под зондом на поверхности образца. Кроме того, в том же устройстве с помощью сканирующей Кельвин-зонд микроскопии (СКЗМ) [9,10] можно определить относительное изменение потенциала поверхности на площади, подвергнутой деформации вследствие сканирования зонда.

Трибоэлектризация поверхности *n*-GaAs при механическом взаимодействии с ней зонда ACM исследовалась в работе [11]. Было установлено, что при сканировании отдельного участка поверхности эпитаксиальной пленки в контактном или полуконтактном режимах потенциал этой поверхности меняется на 3—8 мВ. При этом параметры сканирования выбирались таким образом, чтобы видимой модификации рельефа поверхности на этом участке не наблюдалось. Основной целью настоящей работы являлось исследование локального изменения

потенциала поверхности *n*-GaAs при различных скоростях движения и силы прижима зонда при сканировании в тех случаях, когда часть материала поверхностного слоя удаляется в процессе трения.

Исследуемые образцы, условия при трибоэлектризации, методики исследования

Исследовались эпитаксиальные слои n-GaAs толщиной 0.5 мкм, легированные Si на уровне $5 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$ и выращенные на подложке n-GaAs (001) методом металлоорганической газофазной эпитаксии. Поверхность образцов была атомарно-гладкой, что подтверждалось измерениями методами АСМ. К эпитаксиальной пленке методом электрического пробоя были сформированы контакты, необходимые для измерения поверхностного потенциала.

Для проведения трибоэлектризации поверхности образца, а также для измерения топографии и распределения потенциала поверхности использовался зонд MESP, покрытый слоем Co/Cr с радиусом закругления зонда 35 нм [12]. Трибоэлектризация поверхности и измерения потенциала проводились в условиях комнатной температуры и низкой относительной влажности среды 10-15%, для чего через камеру микроскопа пропускался поток газообразного азота.

Трибологическая модификация поверхности проводилась путем сканирования в контактной моде АСМ, когда зонд находится в непосредственном соприкосновении с поверхностью образца и движется вдоль нее с постоянными заданными силой прижима и скоростью. Размер области сканирования составлял $1 \times 1 \,\mathrm{Mkm^2}$, при этом число строк равнялось 512. Сила прижима определялась с учетом жесткости зонда для каждой области, которая

[¶] E-mail: baklanov@mail.ioffe.ru

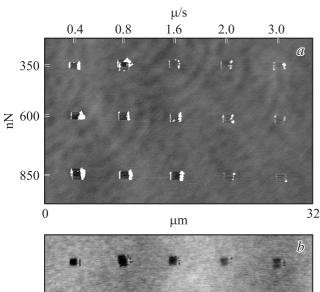
составляла примерно 5 Н/м. Жесткость зонда АСМ измерялась из анализа его амплитудно-частотного спектра гармонических колебаний, вызванных броуновским движением молекул воздуха [13].

При проведении измерений методом СКЗМ скорость перемещения зонда на первом проходе, определяющем рельеф поверхности образца в полуконтактном режиме, выбиралась достаточно большой, чтобы избежать дополнительного изменения потенциала поверхности, возможного при небольших скоростях сканирования.

Так как модификация происходила в контактном режиме, используемый зонд должен быть устойчив к механическим взаимодействиям, в то же время для метода СКЗМ требуются проводящие зонды; поэтому был выбран зонд, покрытый слоем Со/Сг. Как показали исследования в сканирующем электронном микроскопе, радиус закругления зонда после многократного сканирования образца практически не менялся.

3. Результаты измерений

На рис. 1 представлены АСМ-изображения рельефа и потенциала поверхности *n*-GaAs, ряд участков ко-



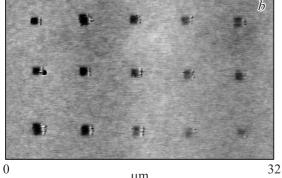


Рис. 1. АСМ-изображения рельефа (a) и потенциала (b) поверхности n-GaAs, участки которой были подвергнуты трибологической модификации при силах прижима зонда F (нH): 350, 600 и 850 и скоростях сканирования v (мкм/с): 0.4, 0.8, 1.6, 2.0 и 3.0. Условия сканирования в процессе модификации показаны стрелками.

торой был подвергнут трибологической модификации при различных силах прижима зонда F и скоростях сканирования v. Глубина изменения рельефа лежала в пределах от 0.3 нм при F=350 нН и v=3.0 мкм/с до 1.3 нм при F=850 нН и v=0.4 мкм/с. Возвышения, наблюдающиеся на краях модифицированных областей по ходу движения зонда вдоль оси быстрого сканирования, могут быть связаны с удалением материала из этих областей и не учитывались при определении глубины рельефа и изменения потенциала [4].

Профили потенциала U при разных силах прижима и скоростях сканирования показаны на рис. 2. Зависимости изменения потенциала модифицированной области от величины обратной скорости сканирования при разных величинах силы прижима зонда приведены на рис. 3. Как видно из этого рисунка, эта зависимость характеризуется быстрым увеличением абсолютной величины этого изменения при уменьшении v в области больших скоростей и переходом к насыщению при малых скоростях.

4. Обсуждение результатов

Величина, обратная скорости сканирования, пропорциональна времени нахождения небольшого участка модифицируемой области под зондом в условиях достаточно высокой внешней деформации. С другой стороны, в модели, связывающей небольшое изменение потенциала с изменением числа поверхностных состояний, абсолютная величина наблюдаемого для n-GaAs изменения потенциала, как показано в работе [11], пропорциональна поверхностной концентрации введенных дефектов с энергией ниже уровня Ферми на поверхности. Поэтому зависимости $|\Delta U| = f(1/v)$ отражают изменение концентрации дефектов от времени нахождения в сильно деформированном состоянии, вызванном зондом. В силу этого отмеченные в предыдущем разделе особенности зависимости $|\Delta U| = f(1/v)$ в модели изменения числа поверхностных состояний могут быть качественно объяснены с учетом не только стимулированной деформацией генерации дефектов в напряженной области, но и их аннигиляцией. Действительно, в простейшем случае однородного распределения деформации в модифицируемом объеме изменение концентрации дефектов может быть представлено уравнением

$$\frac{dn}{dt} = (N - n) \frac{1}{\tau_1} - n \frac{1}{\tau_2},\tag{1}$$

где n — концентрация вносимых дефектов, N — исходная концентрация возможных мест образования дефектов, τ_1 — характеристическое время генерации, τ_2 — характеристическое время аннигиляции. Решение этого уравнения:

$$n(t) = \frac{Nt_0}{\tau_1} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{t_0}\right) \right), \quad t_0 = \frac{\tau_1 \tau_2}{\tau_1 + \tau_2}.$$
 (2)

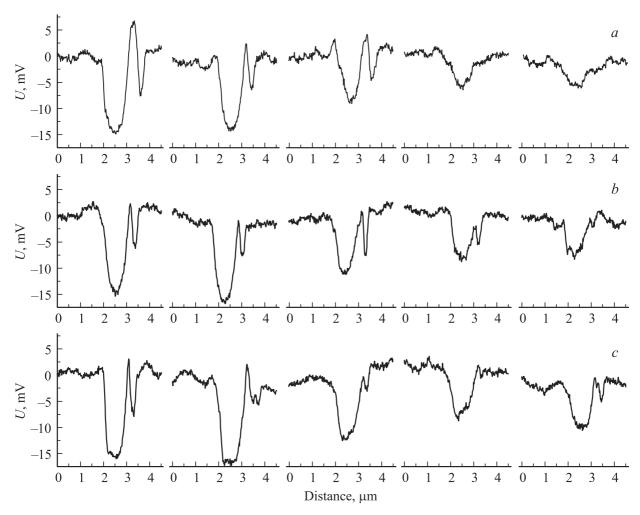


Рис. 2. Профили потенциала U поверхности n-GaAs, участки которой были подвергнуты трибологической модификации: a — при силе прижима зонда $F=350\,\mathrm{HH}$ и скоростях сканирования v (мкм/с): 0.4, 0.8, 1.6, 2.0 и 3.0; b — при силе прижима зонда $F=600\,\mathrm{HH}$ и скоростях сканирования v (мкм/с): 0.4, 0.8, 1.6, 2.0 и 3.0; c — при силе прижима зонда $F=850\,\mathrm{HH}$ и скоростях сканирования v (мкм/с): 0.4, 0.8, 1.6, 2.0 и 3.0.

Аналогичный вид зависимости n(t) имеет место и в случае постоянства скорости генерации дефектов, т.е. когда величиной n в первом члене уравнения (1) можно пренебречь по сравнению с N. В этом случае $\tau_1 \geq \tau_2$ и $t_0 = \tau_2$.

Аппроксимация экспериментальных данных выражением

$$|\Delta U| = |\Delta U_0| \left(1 - \exp\left(-\frac{v_0}{v}\right)\right),\tag{3}$$

следующим из (2), представлена на рис. 3. Несмотря на то что модель не учитывает неоднородность деформации под зондом и возможность генерации дефектов разной природы, выражение (3) достаточно хорошо описывает экспериментальные зависимости.

Как видно из рис. 3, величина ΔU_0 с ростом силы прижима зонда более чем в 2 раза (от 350 до 850 нН) увеличивается мало. Это означает, что число дефектов в приповерхностном слое, остающемся на образце после достаточно длительного взаимодействия с зондом,

слабо зависит от силы прижима. В то же время параметр v_0 , связанный с характеристическим временем процесса генерации-аннигиляции дефектов t_0 , с ростом силы прижима заметно увеличивается. Это увеличение по крайней мере частично может быть обусловлено увеличением латерального размера приповерхностной области образца, подвергающейся сильной деформации, в которой и происходит образование дефектов. В результате этого суммарное время нахождения каждого элемента приповерхностного слоя в условиях сильной деформации при сканировании образца возрастает и та же самая плотность дефектов образуется при большей скорости сканирования.

Полученные значения v_0 позволяют оценить порядок характеристического времени t_0 . Если l — латеральный размер области полупроводника, которая во время взаимодействия с зондом подвержена деформации, достаточной для образования дефектов, понижающих уровень Ферми на поверхности, то суммарное время Δt

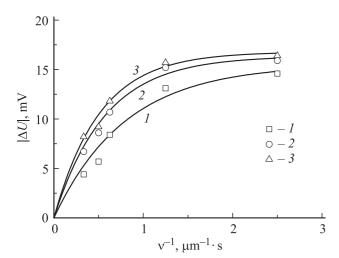


Рис. 3. Зависимости изменения потенциала ΔU модифицированной поверхности n-GaAs от величины обратной скорости сканирования при разных величинах силы прижима зонда F (нН): $I=350,\ 2=600,\ 3=850$. Точки — эксперимент, кривые — расчет по формуле (3) при следующих значениях параметров $|\Delta U_0|$ (мВ): $I=15.51,\ 2=16.36,\ 3=16.78,\ и\ <math>\nu_0$ (мкм/с): $I=1.25,\ 2=1.75,\ 3=1.95$.

нахождения каждого элемента приповерхностного слоя в таком состоянии при сканировании образца равно

$$\Delta x = \frac{1}{v} \frac{lk}{L},\tag{4}$$

где L — размер области сканирования по вертикали, к — число строк при сканировании. Для оценки возможного минимального значения l можно воспользоваться моделью Герца, которая дает заниженное значение радиуса пятна контакта [14]. Как следует из этой модели, для силы прижима зонда $F = 600 \, \mathrm{HH}$ диаметр пятна контакта составлял $l_{\min} \approx 12$ нм. Тогда, подставляя в (4) $v = v_0 = 1.75$ мкм/с, L = 1 мкм, k = 512, получим $\Delta t = t_{0\,\mathrm{min}} \approx 0.045\,\mathrm{c}$. С другой стороны, оценка диаметра пятна контакта из измеренной глубины области сканирования (рис. 1) дает величину ~ 16 нм, а расчеты, основанные на модели Герца, показывают, что диаметр области относительно высоких деформаций при прилагаемых силах прижима превышает диаметр пятна контакта не более чем на 6 нм. Отсюда следует, что $l_{\rm max} \approx 22$ нм и $t_{0\,{\rm max}} \approx 0.15\,{\rm c}$. Таким образом, значение t_0 лежит в диапазоне от 0.04 до 0.15 с.

5. Заключение

Зависимости эффекта трибоэлектризации от величины обратной скорости сканирования образца *n*-GaAs зондом атомно-силового микроскопа, исследованные в настоящей работе при силах прижима зонда с радиусом закругления 35 нм до 850 нH, характеризуются начальным ростом абсолютной величины изменения потенциала при высоких скоростях сканирования (2–3 мкм/с) и

последующим переходом к насыщению эффекта при скоростях сканирования 0.4—0.8 мкм/с. Подобное поведение указанных зависимостей объясняется в модели [11], связывающей изменение поверхностного потенциала с образованием в приповерхностной области собственных дефектов [15–17] с энергетическими уровнями ниже уровня Ферми на поверхности, и требует учета в этой модели как генерации таких дефектов в области относительно высокой деформации, так и их аннигиляции.

Предельная поверхностная концентрация дефектов, образующихся при низких скоростях сканирования, согласно оценкам, подобным сделанным в работе [11], может достигать нескольких единиц, умноженных на $10^{10}\,\mathrm{cm}^{-2}$. Можно предположить, что в качестве таких точечных дефектов выступают вакансии Ga, их комплексы с донорами и антиструктурные дефекты GaAs или их комплексы с другими дефектами. Согласно литературным данным, все эти дефекты являются акцепторами, создают электронные состояния с уровнями в нижней половине запрещенной зоны [18–21] и в n-GaAs даже вблизи поверхности являются отрицательно заряженными. Также было обнаружено [22], что при пластической деформации объема GaAs концентрация дефектов, содержащих Ga_{As} , увеличивается.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП "Материаловедение и диагностика в передовых технологиях" (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург) при частичной поддержке проекта РФФИ $N_{\rm P}$ 15-01-05903.

Список литературы

- [1] B. Bhushan. *Principles and Applications of Tribology*, 2nd edn (Chichester, John Wiley & Sons, Ltd., 2013) p. 980.
- [2] Nanotribology and Nanomechanics: Measurement Techniques and Nanomechanics, ed. by B. Bhushan (Berlin-Heidelberg, Springer Verlag, 2011) v. 1, p. 623.
- [3] Nanotribology and Nanomechanics: Nanotribology, Biomimetics and Industrial Applications, ed. by B. Bhushan (Berlin-Heidelberg, Springer Verlag, 2011) v. 2, p. 1017.
- [4] B. Bhushan, A.V. Goldadem. Wear, **244**, 104 (2000).
- [5] M. Chiesa, R. Garcia. Appl. Phys. Lett., 96, 263 112 (2010).
- [6] Hao Sun, Haibin Chu, Jinyong Wang, Lei Ding, Yan Li. Appl. Phys. Lett. 96, 083 112 (2010).
- [7] D.J. Lacks, R.M. Sankaran. J. Phys. D: Appl. Phys., 44, 453 001 (2011).
- [8] M. Mirkowska, M. Kratzer, C. Teichert, H. Flachberger. Chem. Ing. Tech., 86, 857 (2014).
- [9] Y. Martin, D.W. Abraham, H.K. Wickramasinghe. Appl. Phys. Lett., 52, 1103 (1988).
- [10] M. Nonnenmacher, M.P. O'Boyle, H.K. Wickramasinghe. Appl. Phys. Lett., 58, 2921 (1991).
- [11] П.Н. Брунков, В.В. Гончаров, М.Э. Рудинский, А.А. Гуткин, Н.Ю. Гордеев, В.М. Лантратов, Н.А. Калюжный, С.А. Минтаиров, Р.В. Соколов, С.Г. Конников. ФТП, 47, 1181 (2013).
- [12] www.brukerafmprobes.com
- [13] J.L. Hutter, J. Bechhoefer. Rev. Sci. Instrum., 64, 1868 (1993).

- [14] I. Szlufarska, M. Chandross, R.W. Carpick. J. Phys. D: Appl. Phys., 41, 123 001 (2008).
- [15] A.I. Livshits, A.L. Shluger. Phys. Rev. B, 56, 12482 (1997).
- [16] U. Landman, W.D. Luetke, M.W. Ribarski. J. Vacuum. Sci. Technol. A, 7, 2829 (1989).
- [17] U. Landman, W.D. Luetke, E.M. Ringer. Wear, 153, 3 (1992).
- [18] H. Bracht, M. Norseng, E.E. Haller, K. Eberl, M. Cardona. Sol. St. Commun., 112, 301 (1999).
- [19] G.A. Baraff, M. Schlüter. Phys. Rev. Lett., 55, 1327 (1985).
- [20] E.W. Williams, H.B. Bebb. In: "Semiconductors and Semimetals", ed. by R.K. Willardson, A.C. Beer (Academic Press, N.Y.—London, 1972) v. 8, p. 321.
- [21] P. Krispin. J. Appl. Phys., 65, 3470 (1989).
- [22] T. Ishida, K. Maeda, S. Takeuchi. Appl. Phys., 21, 257 (1980).

Редактор Т.А. Полянская

Influence on triboelectrization phenomenon of interaction conditions between the tip of atonic-force microscope and *n*-GaAs surface

A.V. Baklanov*, A.A. Gutkin⁺, N.A. Kalyuzhnyy⁺, P.N. Brunkov*+•

* Institute of Physics,
Nanotechnology and Telecommunications,
St. Petersburg State Polytechnical University,
195251 St. Petersburg, Russia
+ Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg Russia
• National Research University of Information
Technologies, Mechanics and Optics (ITMO),
197101 St. Petersburg, Russia

Abstract It was studied the triboelectrization of *n*-GaAs as a result of scanning the tip of atomic-force microscope in contact mode. The dependencies of local potential change as a function of scanning speed and normal force of the tip were obtained. The results were explained on the base of generation of the point defects in the surface layers caused by deformation of the layers under scanning tip. The charge localized on the defects in the equilibrium conditions changes the potential of the surface exposed to the triboelectrization. It is shown that the qualitative explanation of the observed dependencies should take into account both the generation and the annihilation of defects in the region under deformation.