

# Исследование трибоэлектрических зарядов в тонких диэлектрических и полупроводниковых пленках методами сканирующей зондовой микроскопии

© Е.В. Гущина, М.С. Дунаевский, Д.А. Малых

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: katgushch@yandex.ru

Поступила в Редакцию 2 марта 2022 г.

В окончательной редакции 25 марта 2022 г.

Принята к публикации 25 марта 2022 г.

Выполнены исследования трибоэлектрических зарядов на тонких пленках high-k диэлектриков  $\text{LaScO}_3$ , полупроводниковых „флэйках“  $\text{MoSe}_2$  и сегнетоэлектрических PZT пленках методами сканирующей зондовой микроскопии. Показано, что величина накапливаемого трибоэлектрического заряда в данных пленках зависит от их толщины. Наиболее сильный эффект наблюдается в PZT пленке толщиной 100 нм и пленке  $\text{LaScO}_3$  толщиной 6 нм. Также экспериментально обнаружена зависимость величины регистрируемого трибоэлектрического потенциала от силы прижима и материала зонда.

**Ключевые слова:** СЗМ исследования, трибоэлектрические заряды, тонкие пленки, сегнетоэлектрические пленки.

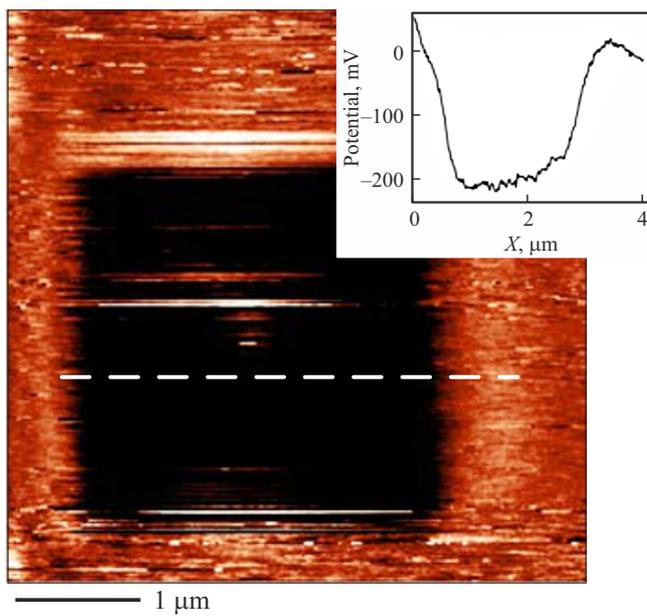
DOI: 10.21883/FTP.2022.07.52765.20

## 1. Введение

В последнее десятилетие стали актуальными так называемые наногенераторы — устройства, которые преобразуют механическую энергию в электричество. Наногенераторы бывают трех типов: пьезоэлектрические, пироэлектрические и трибоэлектрические [1]. Принцип работы трибоэлектрического наногенератора (TriboElectric NanoGenerator — TENG) заключается в контакте двух трибоэлектрических слоев, между которыми происходит механическое взаимодействие, например, постукивание, осцилляции или трение. Кратковременный контакт материалов приводит к возникновению импульсных емкостных токов во внешней цепи [2]. Значения этих трибоэлектрических токов невелики, однако мощности таких устройств может быть достаточно для питания группы миниатюрных светодиодов или сенсоров. Один из первых трибоэлектрических наногенераторов был создан в 2012 г. на основе двух полимерных пленок [1]. Позднее был продемонстрирован потенциал применения в электронике TENG на основе графена [3]. Для улучшения характеристик TENG важно не только оптимизировать дизайн TENG-структур [2], но и подобрать пару трибоэлектрических материалов так, чтобы протекающие трибоэлектрические токи были наибольшими. Этот поиск предполагает построение так называемых трибоэлектрических рядов, т.е. упорядочение различных материалов (как правило, это тонкие диэлектрики либо полупроводники) по шкале способности накапливать трибоэлектрический заряд того или иного знака [4]. В одной части такого ряда находятся среды, которые захватывают отрицательный заряд, а в противоположной части — положитель-

ный заряд. Оптимальная пара материалов для TENG должна состоять из материалов, максимально далеко разнесенных друг от друга в трибоэлектрическом ряду. В работе [1] в качестве таких материалов использовались диэлектрические пленки полиимида (Kapton) и полиэстера.

Методы сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) хорошо подходят для определения способности различных материалов накапливать заряд при механическом воздействии. Для этого достаточно СЗМ-зондом механически давить на поверхность (это можно делать разными способами), а затем измерять возникший на поверхности трибоэлектрический заряд. В работе [5] авторы методами СЗМ изучали поведение трибоэлектрического заряда в слое  $\text{SiO}_2$  толщиной 200 нм. Было установлено, что величина поверхностной плотности зарядов составляет  $\sim 100\text{--}150$  мкКл/м<sup>2</sup>. Кроме того, в статье указывается, что эта величина зависит от материала зонда. Так, при использовании зондов с Pt-покрытием величина поверхностной плотности зарядов была несколько больше, чем при использовании обычного кремниевого зонда. В работе [4] был изучен трибоэлектрический ряд для некоторых полимерных материалов, а также для некоторых двумерных материалов ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ , графен и др.). Показано, что пленки некоторых дихалькогенидов переходных металлов способны накапливать достаточно большой трибоэлектрический заряд. В другой работе методами СЗМ измерялись трибоэлектрические свойства пленок полиимида (Kapton) [6]. Показано, что при использовании СЗМ-зондов с Pt-покрытием величина поверхностной плотности трибоэлектрического заряда составляет  $\sim 600$  мкКл/м<sup>2</sup>.



**Рис. 1.** Отрицательно подзаряженная область на поверхности пленки  $\text{LaScO}_3$ , полученная при  $U_{\text{probe}} < U_{\text{surf}}$ . (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

Большинство статей по TENG тематике посвящено тонким полимерным пленкам, а пленки тонких оксидов исследованы в меньшей степени. В данной работе методы СЗМ были применены для исследования трибоэлектрических свойств тонких диэлектрических пленок  $\text{LaScO}_3$  и  $\text{PbZrTiO}_3$  (PZT). Данные по способности этих пленок накапливать трибоэлектрический заряд отсутствуют. Известно, что эти материалы обладают высокой диэлектрической проницаемостью [7] и, кроме того, могут накапливать инжектированный заряд [8,9]. Также для изучения зависимости накопления трибоэлектрического заряда от толщины пленок, были исследованы „флэйки“ (flakes)  $\text{MoSe}_2$  толщиной от 10 до 100 нм.

Таким образом, в настоящей работе методами СЗМ (контактная СЗМ и кельвин-зонд микроскопия (КЗМ)) исследовалось влияние толщины тонких диэлектрических ( $\text{LaScO}_3$ , PZT) и полупроводниковых ( $\text{MoSe}_2$ ) слоев на величину трибоэлектрического заряда, а также изучалась зависимость величины трибоэлектрического потенциала от параметров и материала покрытия СЗМ-зонда.

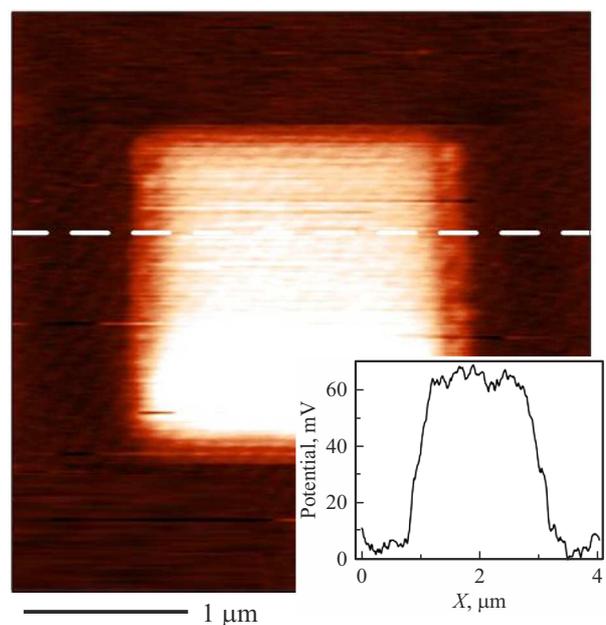
## 2. Методика измерений

В работе для измерения величин трибоэлектрических потенциалов применялись методы СЗМ. На сегодняшний день наиболее перспективным подходом к измерению поверхностной плотности зарядов является комбинация контактной СЗМ и метода кельвин-зонд микроскопии [5,6]. Измерение поверхностной плотности трибоэлектрического заряда с помощью СЗМ состоит из следующих стадий: (1) СЗМ-зонд приводится

в контакт с поверхностью исследуемого материала, а затем выполняется сканирование квадратной области с заданной силой прижима  $F$  (в диапазоне от нескольких нН до мкН); (2) затем в режиме кельвин-зонд микроскопии фиксируется потенциал  $U$  трибоэлектрических зарядов, возникший в области контакта зонда с поверхностью; (3) вычисляется величина поверхностной плотности трибоэлектрического заряда  $\sigma_{\text{tr}}$ . Все измерения проводились на микроскопах „NTegra-Aura“ и „Solver P47“, использовались одинаковые по своим характеристикам зонды серии HA\_FM и DCP11 („TipsNano“) [10]. Для проведения корректных измерений трибоэлектрического потенциала важно исключить эффект паразитной подзарядки поверхности. Для этого необходимо: (1) предварительно измерить потенциал поверхности  $U_{\text{surf}}$ ; (2) выполнить сканирование квадратной области, подавая на зонд потенциал, равный потенциалу поверхности  $U_{\text{probe}} = U_{\text{surf}}$ . Если не выровнять потенциалы на зонде и на поверхности, то на последней будет накапливаться заряд, обусловленный контактной электрификацией и не связанный с трибоэлектрическим эффектом. В результате на пленке наблюдается подзаряженная область того или иного знака (см. рис. 1). На рис. 1 приведено изображение отрицательно подзаряженной области, возникшей в результате контактной электрификации при наличии несбалансированного потенциала между зондом и поверхностью  $U_{\text{probe}} < U_{\text{surf}}$ .

## 3. Результаты и обсуждение

С помощью методов СЗМ были изучены величины трибоэлектрических потенциалов в пленках диэлектри-



**Рис. 2.** Трибоэлектрический потенциал на поверхности пленки  $\text{LaScO}_3$ .

ков  $\text{LaScO}_3$ , PZT и в полупроводниковых „флэйках“  $\text{MoSe}_2$ . Экспериментально установлено, что образование трибоэлектрического заряда существенно зависит от толщины пленки. Так, на пленках  $\text{LaScO}_3$  толщиной 12 и 20 нм величина трибоэлектрического потенциала (трибопотенциала) составляла  $< 10$  мВ, при этом на пленке толщиной 6 нм величина трибопотенциала менялась от 60 до 150 мВ в зависимости от типа используемого зонда (рис. 2). Величина рассчитанной поверхностной плотности заряда ( $\sigma$ ) [6] в этом случае составляет  $\sim 400\text{--}1300$  мкКл/м<sup>2</sup>. При расчете величины  $\sigma$  учитывалось, что пленка  $\text{LaScO}_3$  содержит подслои  $\text{SiO}_x$  с диэлектрической проницаемостью  $\sim 4$ . На зернистой PZT пленке толщиной 100 нм измеренное значение трибоэлектрического потенциала составляет  $\sim 250$  мВ (рис. 3). Возможность регистрации трибоэлектрического потенциала на PZT пленке может быть связана с накоплением нескомпенсированного поляризационного заряда на границах зерен [9].

Также было обнаружено, что величина трибоэлектрического потенциала ( $U_{\text{tr}}$ ) зависит от силы прижима ( $F$ ) СЗМ-зонда к поверхности. На рис. 4 представлены зависимости  $U_{\text{tr}}(F)$  для зондов с разным проводящим покрытием ( $\text{W}_2\text{C}$  и DCP11 — алмазное покрытие). Видно, что при использовании зондов с покрытием  $\text{W}_2\text{C}$  с ростом силы прижима до 400 нН наблюдается постепенное увеличение трибоэлектрического потенциала, с последующим насыщением на уровне  $\sim 80$  мВ. При использовании DCP-зондов наблюдается качественно схожая зависимость — линейный рост трибопотенциала при силах до 400 нН, с последующим насыщением на уровне  $\sim 160$  мВ. Отличие уровней насыщения трибопотенциала при использовании зондов с различным покрытием связано с разницей работ выхода материалов покрытия зондов. При механическом контакте двух тел электроны переходят из материала с меньшей работой выхода в материал с большей работой выхода. В связи с тем что величина трибопотенциала зависит от материала покрытия зонда, все дальнейшие измерения проводились с помощью одного типа зондов — DCP11.

Зависимость величины трибопотенциала от силы воздействия можно качественно объяснить следующим образом. При малых силах область контакта зонда с поверхностью мала и вероятность перехода заряда из зонда в слой также мала. С увеличением силы происходит постепенное увеличение и области контакта, и вероятности перехода заряда. Количество центров захвата заряда в контактирующих материалах конечно, и при определенном значении силы все центры будут заполнены трибоэлектрическими зарядами. Дальнейшее увеличение силы не приводит к значительным изменениям трибопотенциала, кроме того, при больших силах может происходить разрушение образца и зонда. Поэтому для измерения трибопотенциала необходимо оптимально использовать значения силы в диапазоне, соответствующем участку линейного роста  $U(F)$  вблизи насыщения (в нашем случае это  $F = 300\text{--}400$  нН).

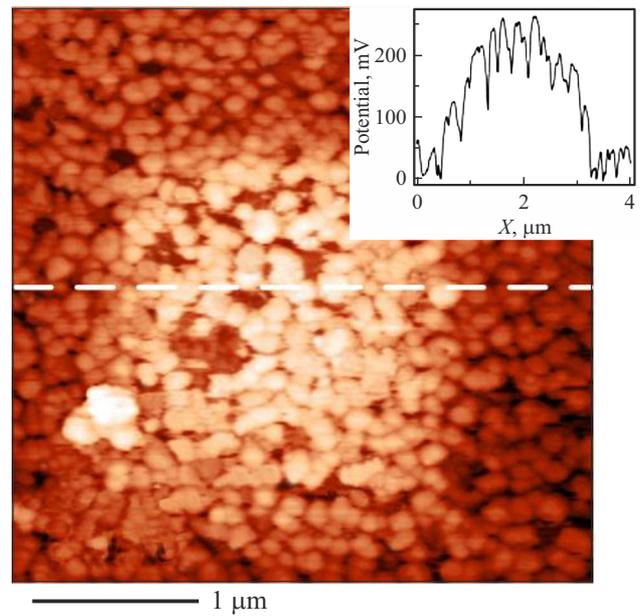


Рис. 3. Трибоэлектрический потенциал на поверхности PZT-пленки.

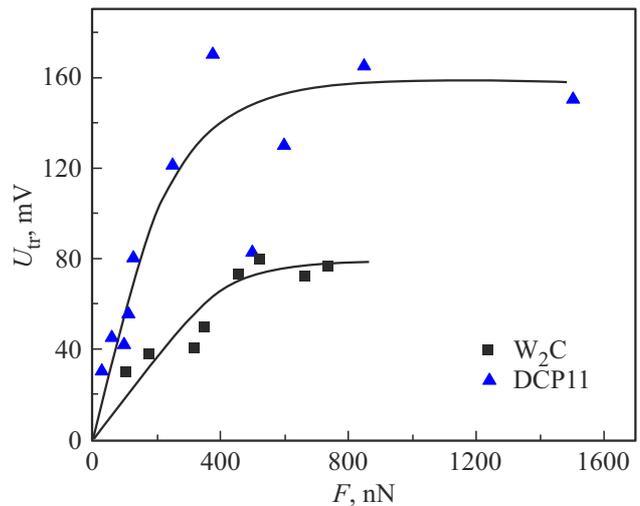
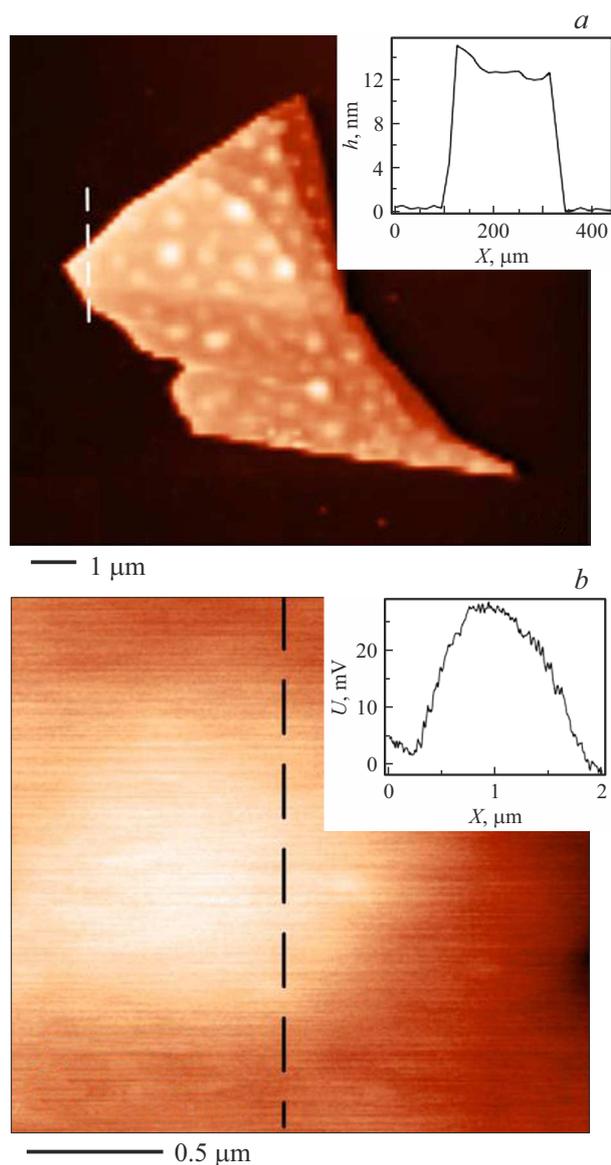


Рис. 4. Зависимость величины потенциала  $U_{\text{tr}}$  от силы прижима  $F$  для пленки  $\text{LaScO}_3$  толщиной 6 нм для зондов с разным покрытием.

Аналогичным образом были проведены измерения трибоэлектрического потенциала на „флэйках“  $\text{MoSe}_2$  толщиной 10–100 нм (рис. 5, а). Измеренные значения трибоэлектрического потенциала в  $\text{MoSe}_2$  оказались достаточно малыми и составляли  $\sim 20\text{--}40$  мВ (рис. 5, б). Рассчитанная величина поверхностной плотности заряда  $\sigma \sim 20$  мкКл/м<sup>2</sup>. Таким образом, три исследованных материала ( $\text{LaScO}_3$ , PZT и  $\text{MoSe}_2$ ) можно расположить в следующий трибоэлектрический ряд: наибольшим положительным трибопотенциалом обладают пленки PZT,



**Рис. 5.** *a* — СЗМ топография „флэйки“ MoSe<sub>2</sub> и профиль рельефа поверхности вдоль пунктирной линии — вставка; *b* — трибоэлектрический потенциал и профиль потенциала, проведенный вдоль пунктирной линии — вставка.

чуть меньшим — слои LaScO<sub>3</sub> и наименьшим положительным трибопотенциалом обладают „флэйки“ MoSe<sub>2</sub>.

#### 4. Заключение

Разработан метод регистрации „истинного“ трибоэлектрического потенциала в тонких пленках с помощью методов СЗМ. Определен вид зависимости трибоэлектрического потенциала от величины силы прижима СЗМ-зонда к поверхности. Наиболее существенное накопление трибоэлектрического заряда наблюдается в пленках LaScO<sub>3</sub> толщиной 6 нм ( $U_{tr} \sim 30\text{--}150$  мВ,  $\sigma \sim 400\text{--}1300$  мкКл/м<sup>2</sup>) и в PZT-пленках толщиной

100 нм ( $U_{tr} \sim 250$  мВ,  $\sigma \sim 2000$  мкКл/м<sup>2</sup>). В PZT-пленках может происходить накопление нескомпенсированного поляризационного заряда на границах зерен. Величина трибоэлектрического потенциала в MoSe<sub>2</sub> составляет  $U_{tr} \sim 30$  мВ, а плотность заряда —  $\sigma \sim 20$  мкКл/м<sup>2</sup>.

#### Благодарности

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-22-20084 (<https://rscf.ru/project/22-22-20084/>) и гранта 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] F.R. Fan, Z.Q. Tian, Z.L. Wang. *Nano Energy*, **1**, 328 (2012).
- [2] Y. Liu, J. Ping, Y. Ying. *Adv. Functional Mater.*, **31**, 2009994 (2021).
- [3] Y. Meng, J. Zhao, X. Yang, C. Zhao, S. Qin, J.H. Cho, C. Zhang, Q. Sun, Zhong, L. Wang. *ACS Nano*, **12**, 9381 (2018).
- [4] M. Seol, S. Kim, Y. Cho, K.E. Byun, H. Kim, J. Kim, S.K. Kim, S.W. Kim, H.J. Shin, S. Park. *Adv. Mater.*, **30** (39), 1801210 (2018).
- [5] Yu.S. Zhou, Y. Liu, G. Zhu, Z.-H. Lin, C. Pan, Q. Jing, Z.L. Wang. *Nano Lett.*, **13** (6), 2771 (2013).
- [6] S. Lin, Zh. Lin Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **118**, 193901 (2021).
- [7] J.M.J. Lopes., U. Littmark, M. Roeckerath, St. Lenk, J. Schubert, S. Mantl. *J. Appl. Phys.*, **101**, 104109 (2007).
- [8] P.A. Alekseev, M.S. Dunaevskii, E.V. Gushchina, E.D. Ozben. *Techn. Phys. Lett.*, **39** (5), 427 (2013).
- [9] L.A. Delimova, E.V. Gushchina, N.V. Zaitseva, D.S. Seregin, K.A. Vorotilov, A.S. Sigov. *Phys. Solid State*, **60** (3), 553 (2018).
- [10] R. Yang, R. Xu, W. Dou, M. Benner. *Nano Energy*, **83**, 105849 (2021).

Редактор Г.А. Оганесян

#### Study of triboelectric charges in thin dielectric and semiconductor films by SPM methods

*E.V. Gushchina, M.S. Dunaevsky, D.A. Malykh*

loffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** SPM studies of triboelectric charges on thin films of high-k dielectrics LaScO<sub>3</sub>, semiconductor „flakes“ MoSe<sub>2</sub>, and ferroelectric PZT films have been carried out. It is shown that the value of the accumulated triboelectric charge in these films depends on their thickness. The strongest effect is observed in the LaScO<sub>3</sub> film 6 nm thick and the PZT film 100 nm thick. The dependence of the value of the measured triboelectric potential on the loading force and the material of the probe was also experimentally found.