



摩擦伏特效应

林世权^{1,2}, 杨予含^{1,2}, 王中林^{1,2,3*}

1. 中国科学院北京纳米能源与系统研究所, 北京 101400;

2. 中国科学院大学纳米科学与技术学院, 北京 100049;

3. 佐治亚理工学院材料科学与工程学院, 亚特兰大 30332-0245, 美国

*E-mail: zlwang@binn.cas.cn

收稿日期: 2023-03-20; 接受日期: 2023-05-09; 网络版发表日期: 2023-05-24

国家自然科学基金(批准号: 52005044)资助项目

摘要 摩擦起电是一个普遍存在的现象, 几乎发生在任何材料界面, 其中半导体之间的摩擦起电具有独特的性质. 当p型半导体在n型半导体表面摩擦时, 两个材料界面在机械滑动的作用下发生化学键的断裂以及新化学键的生成, 释放能量(简称键合子“bindington”)并激发半导体界面电子-空穴对. 摩擦激发的电子-空穴对在p-n结处的内建电场作用下分离并产生直流电, 这个过程与光伏效应类似, 因此该现象被命名为摩擦伏特效应. 摩擦伏特效应与光伏效应唯一的区别是摩擦伏特效应中电子-空穴对是由界面原子瞬时结合成键而释放的能量所激发, 而光伏效应是由光所激发. 本文回顾了近年来摩擦伏特效应研究的相关进展, 总结了基于摩擦伏特效应的摩擦伏特发电技术及其潜在应用. 摩擦伏特效应作为半导体界面接触起电中重要的一环, 对其研究不仅有助于深入了解接触起电的机理, 还有望推动摩擦纳米发电机、半导体等研究领域的发展.

关键词 摩擦伏特效应, 半导体摩擦起电, 界面工程, 摩擦伏特发电机

1 引言

随着物联网时代到来, 传统的“有序”电力供给方式难以满足无处不在的物联网分布式电子设备的“随机, 高熵”性的能源需求, 迫切需要高熵分布式能源为大量微型传感器供电^[1,2]. 摩擦纳米发电机(triboelectric nanogenerator, TENG)是王中林院士团队^[3,4]在2012年发明的一种用于获取环境中的机械能并将其转化为电能的装置, 能够为传感器提供动力的分布式能源收集手段. 传统的TENG通常由带有背电极的绝缘体组成^[5], 在外界机械运动作用下, 可产生感应交流电(al-

ternating current, AC). 但大多数微型传感器需要直流电(direct current, DC)供能, 因此传统的TENG通常需要配备整流器才能满足需求, 这增加了设备的尺寸, 降低了能量收集效率^[6,7]. 半导体的摩擦起电现象为这一问题提供了一个全新的思路. Liu等人^[8]使用金属探针在MoS₂表面进行摩擦, 观察到摩擦会产生一个从探针到样品的直流电. 随后, 更多的半导体摩擦起电研究表明, 当p型半导体与n型半导体摩擦时, 会直接产生直流电流, 是一种不需要整流器的DC-TENG^[8-11]. 针对这一现象, 王中林院士团队^[10]首次提出摩擦伏特效应, 将半导体摩擦起电现象与光伏效应进行比较, 明

引用格式: 林世权, 杨予含, 王中林. 摩擦伏特效应. 中国科学: 技术科学, 2023, 53: 917-928

Lin S Q, Yang Y H, Wang Z L. The tribovoltaic effect (in Chinese). Sci Sin Tech, 2023, 53: 917-928, doi: 10.1360/SST-2023-0116

确了涉及半导体的摩擦起电机理, 指出半导体滑动界面处直流电流的产生与光伏效应类似. 当p型半导体与n型半导体摩擦时, 界面新形成的化学键会释放能量量子, 进而激发p-n结的电子-空穴对. 电子和空穴被p-n结的内建电场分离, 产生直流电. 摩擦作用下化学键生成而释放的能量量子类似光子, 被命名为“键合子(bindington)”.

近年来, 不同半导体界面的摩擦伏特效应被广泛讨论, 基于摩擦伏特效应的DC-TENG的输出在表面改性、材料选择等不同方法下不断优化, 已经成为一种重要的清洁能源获取手段.

2 摩擦伏特效应的机理

光伏效应是将光能转换为电能的一种现象, 它是太阳能电池的物理基础, 是一种收集清洁能源的重要手段^[12~15]. 摩擦伏特效应与光伏效应类似, 只是二者激发电子-空穴对的能量来源不同. 摩擦伏特效应中激发界面电子-空穴对的能量来自摩擦界面化学键的形成, 而光伏效应中激发电子-空穴对的能量来自光照. 摩擦是两个滑动接触面之间相互作用产生的阻力, 几乎发生在任何有能量损失的滑动界面上, 其如何激发界面上的电子-空穴对是理解摩擦伏特效应的关键点^[16,17]. 从能量角度上可以认为摩擦伏特效应将摩擦过程中耗散的部分能量转化为电能.

摩擦中的能量耗散是一个复杂的问题, 其产生机理是摩擦学中的一个重要科学问题^[18~24]. 界面化学键的生成和断裂是摩擦力的一个重要来源. 比如, 一些硅原子表面存在-OH基团. 在滑动过程中, -OH基团通过硅醇缩合反应与另一表面的-OH基团形成硅氧烷键(Si-O-Si), 并释放出H₂O分子^[17,25]. 另一方面, 一些已形成的硅氧烷键被撕裂, 吸收能量, 造成机械能损失, 产生摩擦力^[26]. 随着滑动的继续, 硅氧烷键不断地形成和断裂, 形成的化学键会释放出一个能量量子, 被命名为“bindington”. 其能量值取决于成键前和成键后电子轨道之间的能差, 一般高达几个电子伏特. 几个电子伏特的能量足以在半导体界面激发电子-空穴对. 在这个过程中, 化学键的形成和断裂可以看作是一个将机械能转化为电能的泵. 摩擦过程非常复杂, 目前关于摩擦伏特效应的实验研究还没有深入讨论摩擦过程, 这是未来摩擦伏特效应研究的关键问题. 但无论如

何, 化学键的形成是电子激发的重要能量来源.

基于上述讨论, 以p型半导体与n型半导体接触为例, 能带图如图1(a)所示. 当两个半导体相互接触时, 电子会从n型半导体表面扩散到p型半导体表面, 而空穴则从p型半导体表面扩散到n型半导体表面, 从而形成内建电场, 以补偿费米能级的差异. 在半导体表面存在悬挂键, 当两个接触表面之间存在相对运动时, 两个表面的原子之间的距离会发生变化. 如图1(b)所示, 如果原子之间的距离足够近, 悬挂键会相互作用, 形成新的化学键, 并释放一个能量量子(“bindington”). “bindington”在摩擦伏特效应中扮演入射光子的角色, 在界面处激发电子-空穴对(图1(c)). 然后, 电子-空穴对在内建电场作用下分离, 电子向n型半导体转移, 空穴向p型半导体转移(图1(c)), 产生从p型半导体到n型半导体的摩擦电流. 此外, 原子之间形成的化学键会被机械力撕裂, 随着两个表面继续相对运动, 这是一个将机械能转化为化学能, 并产生摩擦力的过程. 光伏效应与摩擦伏特效应之间的关系如图1(d)所示, 二者之间的唯一区别是激发电子-空穴对的能量来源不一样.

3 不同界面的摩擦伏特效应

产生摩擦伏特效应的条件是在摩擦界面处存在内建电场以及在摩擦界面处激发电子-空穴对. 滑动界面上的温度升高和化学键的形成是发生在任何摩擦界面上的普遍现象, 这意味着任何带有内建电场的滑动界面都应该具有摩擦伏特效应. 研究表明, 摩擦伏特效应可以发生在各种界面上, 包括金属-半导体界面(肖特基结)(图2(a))^[8]、p-n结(图2(b))^[27]、金属-绝缘体-半导体界面(图2(c))^[28]、金属-绝缘体-金属界面(图2(d))^[29]以及液体-半导体界面^[12,13].

3.1 金属-半导体界面

摩擦伏特效应的发展很大程度上得益于原子力显微镜(atomic force microscopy, AFM)技术. 利用导电探针或半导体探针摩擦半导体样品, 可以通过导电原子力显微镜(conductive atomic force microscopy, CAFM)模块记录摩擦电流, 并通过施加补偿电压消除摩擦电流来获得摩擦伏特电压. 此外, 利用AFM设备通过电流-电压(I - V)实验能够获得半导体界面的整流特性.

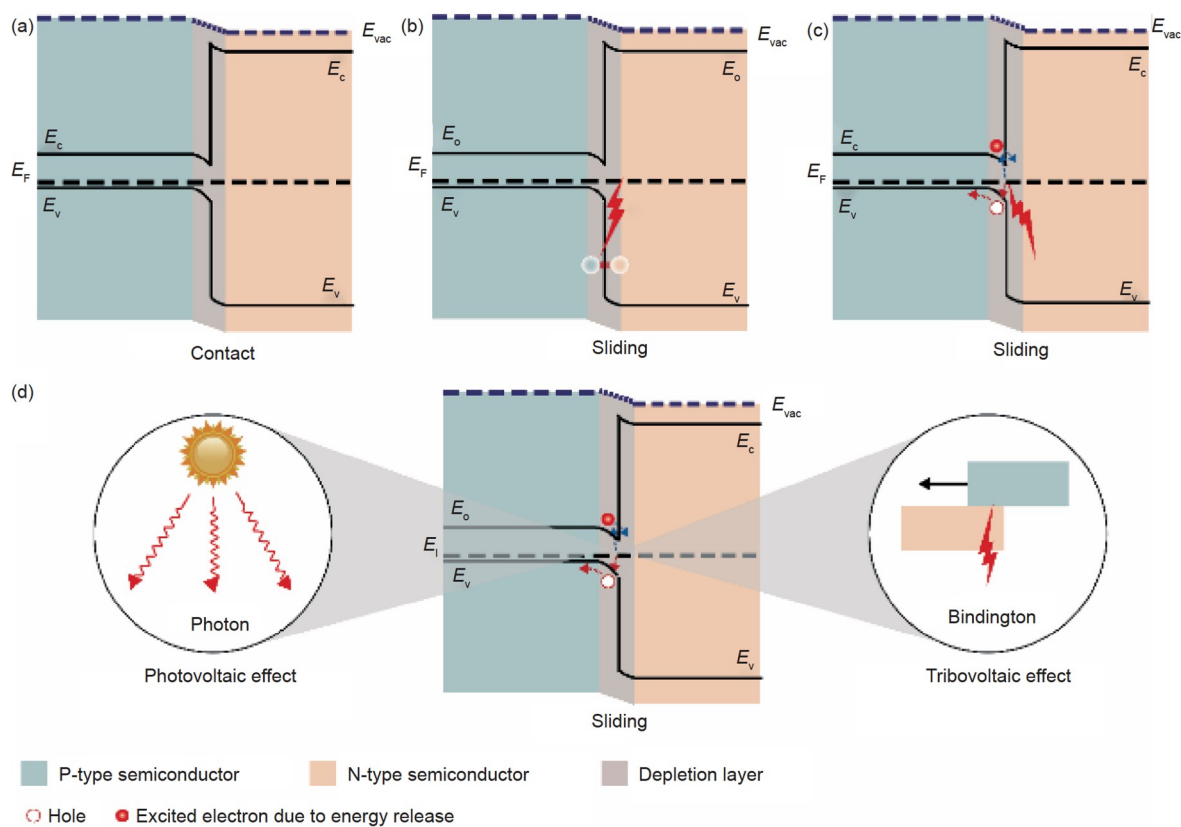


图 1 摩擦伏特效应的能带图. p型半导体和n型半导体(a)接触和(b)滑动的能带图. (c) p型半导体和p型半导体界面上的电子和空穴在滑动中的运动. (d) 光伏效应与摩擦伏特效应之间关系的说明. E_c 是导带的底部, E_F 是半导体的费米能级, E_v 是价带的顶部

Figure 1 Energy band diagram of the tribovoltaic effect. Energy band diagram of the p-type semiconductor and the n-type semiconductor (a) in contact and (b) in sliding. (c) The movement of the electrons and the holes at the p-type semiconductor and p-type semiconductor interface in sliding. (d) The illustration of the relation between photovoltaic effect and tribovoltaic effect. E_c is the bottom of the conduction band, E_F is the Fermi level of the semiconductors, and E_v is the top of the valence band.

Liu等人^[8]使用铂涂层的探针在 MoS_2 上摩擦, 产生了 10^6 Am^{-2} 的直流电, 这比大多数传统的TENGs要大得多. I - V 实验表明, 在涂层尖端和 MoS_2 界面处存在肖特基势垒. 为了避免金属涂层尖端磨损对金属-半导体界面摩擦效应的影响, Zheng等人^[27]使用纯铂探针同时摩擦p型和n型硅样品, 从直流电方向角度验证了摩擦伏特效应的正确性.

3.2 p型半导体-n型半导体界面

与金属-半导体界面的摩擦伏效应类似, 直流电也可以在相互摩擦的p-n结产生. Xu等人^[30]用n型硅在p型硅表面摩擦, 在两个滑动硅之间产生直流电流, 直流电流的方向从外部电路的p型硅流到n型硅, 这与p-n结内建电场方向一致, 说明摩擦电流是由摩擦伏效应

引起的. 在微观尺度上, Zheng等人^[27]使用n型金刚石探针在不同掺杂浓度的p型硅和n型硅进行摩擦, 利用CAFM记录摩擦电流. 结果表明, 摩擦电流可以在n型探针和p型硅界面处产生, 而不能在n型探针和n型硅界面处产生, 并且电流的方向是从p型硅到金刚石探针, 符合摩擦伏效应. 此外, I - V 测试表明, 金刚石探针和p型硅样品之间的电流高度依赖于探针和样品界面的整流特性. 界面整流特性越强, 摩擦电流越大. 这些研究验证了相互摩擦的p-n结处存在摩擦伏特效应.

3.3 金属-绝缘体-半导体结构

通常情况下半导体表面存在一层绝缘层, 阻碍金属与半导体的直接接触, 在这种情况下, 研究金属-绝缘体-半导体结构的摩擦伏特效应具有重要意义. Liu

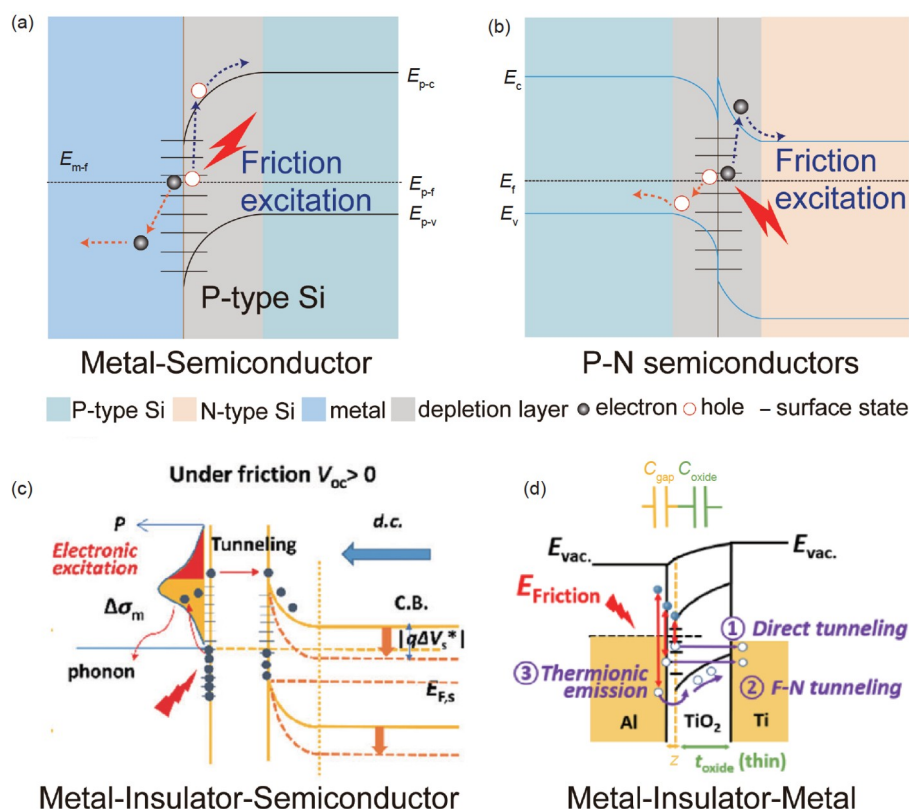


图2 不同界面的摩擦伏特效应. (a) 金属-半导体界面; (b) p-n结^[27]; (c) 金属-绝缘体-半导体结构^[28]; (d) 金属-绝缘体-金属结构^[29]

Figure 2 Tribovoltaic effect at different interfaces. (a) Metal-semiconductor interface; (b) p-n junction^[27], Copyright©2020, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim; (c) metal-insulator-semiconductor structure^[28], Copyright©2019, American Chemical Society; (d) metal-insulator-metal structure^[29], Copyright©2022, American Chemical Society.

等人^[31]使用导电探针在具有表面氧化层的硅上摩擦, 结果发现, 摩擦激发的电子可以隧穿氧化层, 产生摩擦电流. 摩擦电流高达 35 A m^{-2} . 金属-二氧化硅-硅界面的摩擦伏特效应高度依赖于氧化层的厚度. 如果硅表面的氧化层厚度增加, 金属-二氧化硅-硅的电阻将急剧增加. Deng等人^[32]用导电探针摩擦硅来研究肖特基结处的摩擦伏特效应. 实验发现摩擦伏特电流诱导水分子在硅表面形成氧化层, 随着氧化层厚度的增加, 摩擦伏特电流逐渐降低.

3.4 金属-绝缘体-金属

对于金属-绝缘体-金属结构, Benner等人^[29]研究了Al-TiO₂-Ti和Al-Al₂O₃-Ti异质结的直流输出特性. 研究发现, 随着TiO₂厚度从0增加到200 nm, Al-TiO₂-Ti结构的开路电压从-0.03 V增加到-0.52 V. 而短路电流的初始值随着TiO₂厚度的增加而增大, 在20 nm厚度处

达到峰值, 之后随着厚度的增加而减小. I - V 表征表明, Al-TiO₂-Ti发电机的直流输出同时依赖于结构的电压和电阻, 两者都随着绝缘层厚度的增加而增加. 实验证明量子隧穿、热离子发射和陷阱辅助输运对金属-绝缘体-金属结构的摩擦电流有贡献, 其中量子隧穿在绝缘子厚度较薄时起主导作用, 当绝缘子层较厚时主要电荷转移机制转变为热离子发射/陷阱辅助输运. 这项工作证明了摩擦伏特效应和电容效应均对滑动金属-绝缘体-金属结构的直流电流产生有贡献.

3.5 液体-半导体界面

摩擦伏效应不仅发生在固-固界面, 也发生在液-固界面. Lin等人^[33]设计实验研究了水溶液和硅界面的摩擦伏特效应, 用注射器导电针拖动去离子水在硅片表面滑动, 记录摩擦电流和摩擦电压, 发现水溶液与半导体之间的摩擦也能够产生直流电. 摩擦电流在

外电路中从p型硅流向水溶液或从水溶液流向n型硅,说明在界面处电子从p型硅表面转移到水溶液中或从水溶液转移到n型硅表面. 结合 I - V 表征,发现水溶液-硅界面处的摩擦电流方向与界面处内建电场方向一致,符合摩擦伏特效应,证明了摩擦伏特效应同样发生在液体与固体摩擦界面.

以上系列研究证明了摩擦伏特效应的普遍性. 不同界面的摩擦伏特效应有不同的特点,有些具有高的摩擦伏特电压,有些则有强的摩擦伏特电流,有些材料表面有利于修饰改性,这为不同应用场合的摩擦伏特发电机设计提供了基础.

4 表面改性增强摩擦伏特效应

以往研究表明,输出的摩擦伏特电流和电压高度依赖于摩擦材料的界面特性. 实际接触面积、负载和半导体表面态密度对摩擦伏特效应有显著影响. 因此,通过改变半导体的表面特性来提高基于摩擦伏特效应的摩擦纳米发电机输出性能是一个重要的途径.

4.1 表面态增强

半导体表面态密度可能从三个方面影响摩擦伏特效应. 首先,半导体表面态密度越高,表面能容纳的电子数量越多,可以激发更多的电子,产生更多的电子-空穴对,增加摩擦伏特电流. 其次,较高的表面态密度对应于较多的表面悬挂键,导致滑动过程中形成更多的化学键,释放更多能量. 再次,半导体表面态密度会影响界面能带结构和内建电场强度,进而影响摩擦伏特电流和电压. Zheng等人^[27]采用电感耦合等离子体反应离子刻蚀(ICP-RIE)方法增强硅的表面态密度. 结果显示,增加半导体表面态密度可以增强摩擦伏特效应. 在固-固界面上,增加实际接触面积,让更多的半导体表面态参与摩擦是增加表面态密度的另一种方式,一个增加实际接触面积的方法是选择柔性接触材料. 例如,柔性碳气凝胶表面存在大量纳米级突起,增加了界面处的实际接触面积. 因此,碳气凝胶 SiO_2 -Si摩擦伏特发电机具有较高的输出性能^[34].

4.2 界面电场增强

更强的内建电场能更有效地分离电子-空穴对,两种半导体接触前的费米能级差是影响界面处内建电场

强度的重要因素^[35]. 金刚石尖端与硅样品之间的摩擦伏特电流和电压高度依赖于硅样品的掺杂浓度,这会影响到硅的费米能级^[27],也会影响液体与半导体界面处的摩擦伏特效应. 研究表明,在一定范围内,硅掺杂浓度的增加会使得硅和水溶液界面的摩擦电流和摩擦电压也随之增加. 因此,选择合适的半导体掺杂浓度以及在界面处引入绝缘体层都是增强内建电场和提高界面势垒的可行方法,可进一步增强摩擦伏特发电机的输出性能^[28].

4.3 表面化学成分对摩擦伏特效应的影响

表面修饰是调节摩擦伏特发电机输出性能的有效方法. 半导体表面的功函数对表面官能团非常敏感,可以通过表面修饰来调节,进而控制半导体界面处的势垒高度和内建电场强度来影响摩擦伏特效应. 另外,激发电子-空穴对的能量是通过摩擦过程中化学键的形成而释放的,取决于两个滑动表面上的官能团以及在界面处形成的化学键. 选择具有高化学能的官能团有助于摩擦过程中释放出高能量的“bindington”,提高摩擦伏特发电机的输出性能. Ferrie等人^[36,37]将含有一系列官能团的有机分子层接枝到硅表面(图3(a), (b)). 发现Pt尖端与表面修饰硅之间的摩擦电流明显受到硅表面修饰官能团的影响.

4.4 超滑界面

在摩擦伏特效应中,机械能只有一小部分转化为电能,其他以变形能和热能等其他形式的能量耗散,这使得摩擦伏特发电机效率低下. 半导体摩擦界面的磨损也导致摩擦伏特效应的稳定性较差. 因此,减少摩擦过程中的犁沟效应和塑性变形所消耗的摩擦,降低磨损和摩擦系数,可以提高摩擦伏特发电机的能量转换效率. Yang等人^[38]通过在半导体表面引入润滑层(聚 α 烯烃, PAO₄)设计了一种摩擦行为可控的直流摩擦伏特发电机. 该发电机即使在高负载和高滑动速度下,也能产生稳定的直流输出,且没有明显的磨损. 随着载荷和滑动速度的增加,输出量也随之增加. Zhang等人^[39]使用类石墨碳(GLC)和聚四氟乙烯(PTFE)作为润滑层,将摩擦伏特发电机的摩擦系数降低到0.01以下. 在微观尺度上, Huang等人^[20]使用导电AFM探针压在石墨片的顶部,并控制其在n型硅原子光滑表面上滑动(图3(c), (d)). 由石墨片和硅制成的微型摩擦伏特发

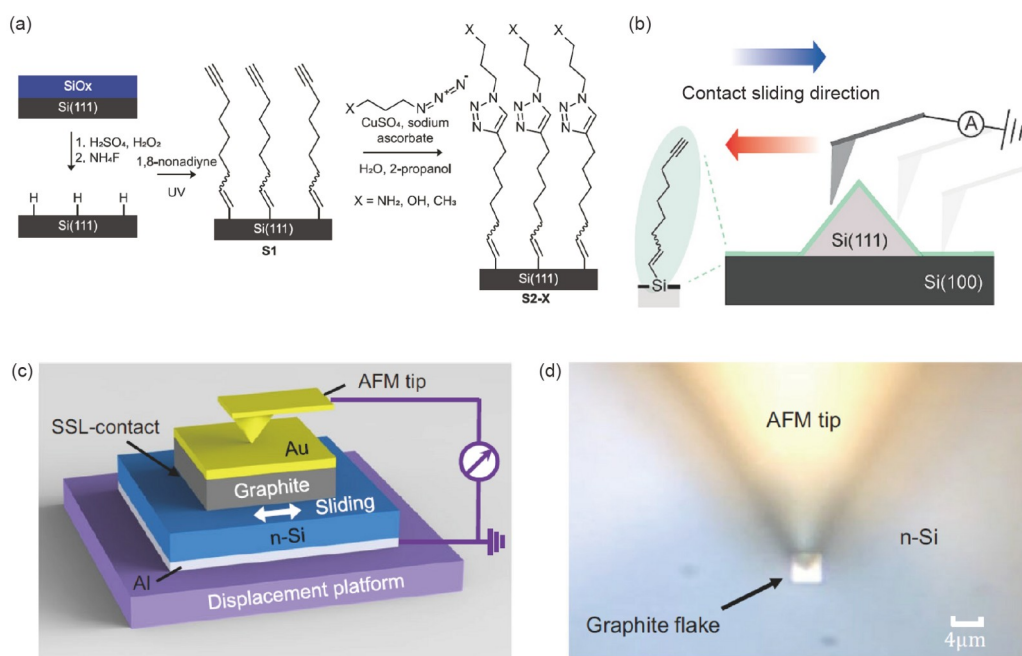


图3 表面化学和超滑在摩擦伏特效应。(a) 硅样品表面功能化原理图; (b) CAFM测试摩擦伏特电流原理图^[36,37]; (c) 石墨烯-硅摩擦伏特发电机结构; (d) 石墨烯-硅摩擦伏特发电机的光学显微图像^[20]

Figure 3 Surface chemistry and superlubrication in the tribovoltaic effect. (a) Schematics of the surface functionalization of the silicon sample, and (b) schematics of the CAFM experiment ^[36,37], Copyright©2020, Elsevier Ltd., Copyright©2021, Elsevier Ltd. (c) Structure of a graphite-silicon tribovoltaic nanogenerator, and (d) optical microscopic image of a graphite-silicon tribovoltaic nanogenerator ^[20]. Copyright©2021, The Author(s).

电机的输出功率为 210 A m^{-2} , 功率密度可达 7 W m^{-2} , 摩擦系数小于0.01。这些超润滑摩擦伏特发电机在保持良好输出性能的同时显著减少摩擦, 提高了机械能转化为电能的效率。

5 摩擦伏特效应中的材料选择

硅具有成熟的制造工艺, 是研究摩擦伏特效应最常用的半导体材料。但硅基摩擦伏特发电机也存在一些缺陷。一方面, 它的输出性能不是很高。另一方面, 硅比较脆硬, 不能直接应用于许多场合。因此, 近些年研究人员设计了一些特殊的材料, 在提高摩擦伏特发电机输出性能的同时, 也能够有一些特殊场合使用。

5.1 柔性有机材料

近年来柔性可穿戴设备发展迅速, 研究柔性材料的摩擦伏特效应具有重要意义。Yang等人^[11]研究了滑动金属导电聚合物界面上的摩擦伏特效应(图4)。研究发现, 摩擦伏特电压高度依赖于金属与导电聚合物之间的功函数差, Al-PEDOT:PSS界面的最高输出电流

为 20 A m^{-2} , 开路电压为0.8 V。You等人^[40]使用铝合金、Si、ITO、Cu和石墨烯在PEDOT:PSS表面滑动。研究发现, 由PEDOT:PSS和铝合金组成的摩擦伏特发电机的最佳短路电流可达 309 μA , 开路电压可达1 V。基于上述研究, Meng等人^[41]设计了一种铝箔接触PEDOT涂层织物的纺织摩擦伏特直流纳米发电机, 一个PEDOT涂层的纺织纳米发电机可以通过手摩擦产生0.5 V开路电压和 12 μA 短路电流。这项工作向柔性摩擦伏特发电机的应用迈出一大步。

5.2 二维材料

二维材料的载流子迁移和热扩散都局限在二维平面内, 因而表现出带隙可调特性等许多特殊的性质, 广泛应用于场效应管、光电器件、热电器件等领域^[42]。与固体材料表面相比, 二维材料的电子结构简单清晰, 研究二维材料的摩擦伏特效应具有科学意义。Liu等人^[8]通过原子层沉积(PLD)合成了一种 MoS_2 薄膜, 利用导电尖端在 MoS_2 薄膜上滑动产生摩擦电流, 发现摩擦电流高达 10^6 A m^{-2} 。还讨论了各种滑动 MoS_2 多层异质结的输出。结果表明, MoS_2 的能带弯曲在决定摩擦

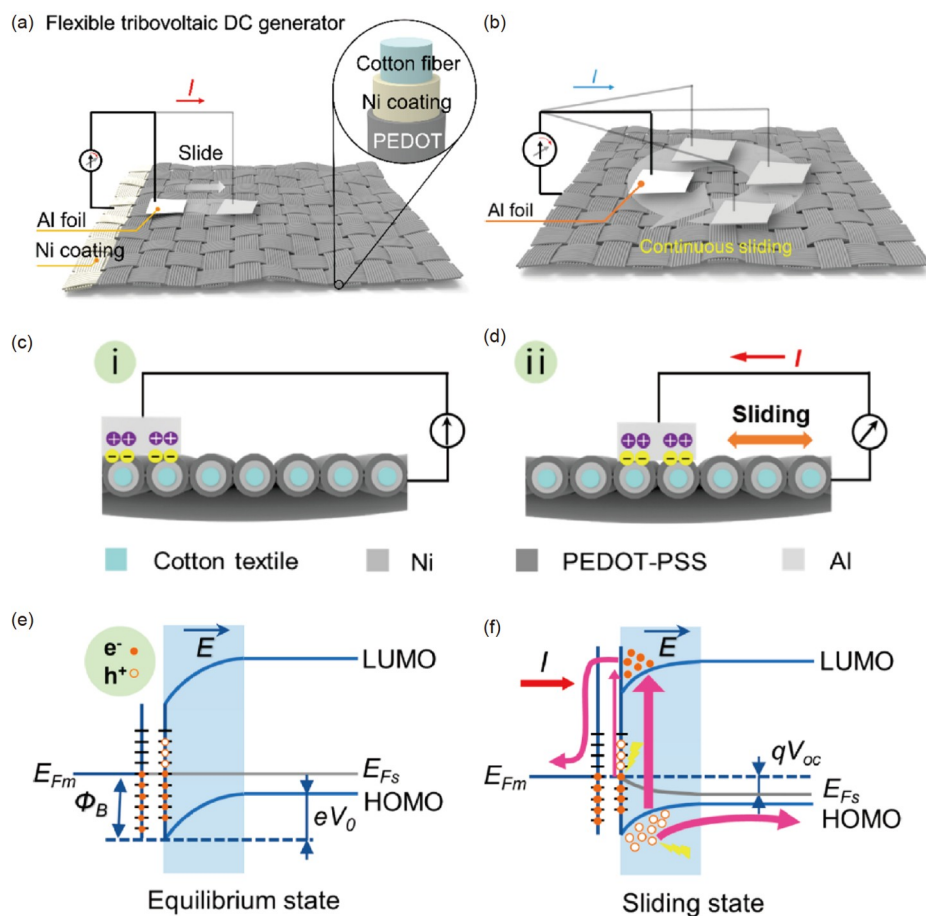


图 4 柔性摩擦伏特直流发电机^[41]. (a) 柔性摩擦伏特发电机原理图; (b) 摩擦伏特发电机测试装置; (c), (d) 柔性摩擦伏特发电机的发电过程; (e), (f) Al-PEDOT界面平衡态和摩擦状态能带图

Figure 4 The textile tribovoltaic DC nanogenerator [41]. Copyright©2021, American Chemical Society. (a) Schematic diagram of a textile tribovoltaic DC nanogenerator and (b) the experiment set up of generating DC current. (c), (d) The electricity generation process of the textile tribovoltaic nanogenerator. (e), (f) Energy band diagrams of the Al-PEDOT interface in the equilibrium state and sliding state, respectively.

电流方向上起主导作用, 支持了摩擦伏特效应的机理. 由于目前相关的研究并不充分, 石墨烯构成的摩擦伏特发电机在输出性能上并未发现优势. You等人^[40]的研究指出, PEDOT:PSS/石墨烯摩擦伏特发电机的输出性能远不如PEDOT:PSS/Al摩擦伏特发电机.

6 接触起电对摩擦伏特效应的影

摩擦伏特效应发生在半导体的摩擦界面. 接触起电发生在几乎任何滑动界面, 包括摩擦伏特效应所涉及的半导体. 在接触起电过程中, 电子从一个表面转移到另一个表面, 当两个表面分离时产生静电荷. 界面处的静电荷会诱导出电场并形成势垒, 从而影响摩擦伏特效应. Deng等人^[43]首次利用第一性原理方法研

究了表面电荷对p型和n型半导体界面电荷运输的影响. 研究表明, 表面电荷对电子和空穴在两个接触的半导体表面之间的转移有负面影响.

接触起电引起的表面电荷可以调节界面电位分布, 因此接触起电所产生的表面电荷也应能影响摩擦伏特效应. 由于半导体具有一定的导电性, 摩擦电荷在半导体表面难以存留, 因此其对摩擦伏特效应的影

内建电场, 而是存在其他驱动力来分离摩擦时激发的电子-空穴对。摩擦静电荷产生的电场可以达到几千伏, 很可能是驱动电子空穴对运动的原因。结合接触起电, Chen等人^[44]提出了一个模型来解释涉及第三代半导体的摩擦伏特效应。如图5所示当Si在GaN表面滑动时, 由于Si的能级高, 电子从Si表面转移到GaN表面。随着摩擦的进行, 更多的电子从Si表面转移到GaN表面。假设n型GaN的费米能级高于Si, 电子在接触时会从GaN表面向Si表面扩散, 并在GaN与Si界面建立内建电场。摩擦越强, 界面处的内建电场越强。接触起电过程中电子的转移方向与电子浓度差引起的扩散方向相反。在第三代半导体摩擦伏特效应中, 接触起电产生的电场起主导作用, 外部摩擦电流的方向由GaN流向Si。这为研制高性能摩擦伏特发电机提供了新的思路。

7 混合摩擦伏特发电机

作为发电机, 提高输出性能是一个关键问题。在传

统TENG的研究中, 混合TENG通过收集摩擦电荷诱导电流和其他形式的能量, 如电磁感应产生的电流和太阳能等, 可以显著提高输出性能。研究表明, 设计混合式摩擦伏特发电机是提高摩擦伏特发电机输出性能的有效策略。对于摩擦伏特发电机来说, 其界面电子结构与光伏发电没有本质区别, 也能够吸收太阳能, 因此, 目前大多数混合摩擦伏特发电机都能同时捕获太阳能和机械能。

Hao等人^[45]研究了光照下金属/钙钛矿肖特基结的摩擦伏特效应^[34]。结果表明, 光照能显著提高金属与钙钛矿之间的摩擦电流。光照下摩擦伏特发电机的输出电流密度比在黑暗环境下提高了3倍。Ren等人^[46]使用紫外光照射滑动Si-GaN界面, 发现在紫外光照射下摩擦电流增加了13倍, 摩擦电压增加了4倍。摩擦-光伏混合纳米发电机的机理很容易理解。光照能激发光生载流子, 使界面处电子-空穴对的浓度增加, 导致光照下输出电流和电压增加。在某些半导体界面不需要滑动, 光照可以产生恒定的背景光电流, 类似简单的光电效应和摩擦伏特效应的线性叠加, 例如去离子水和

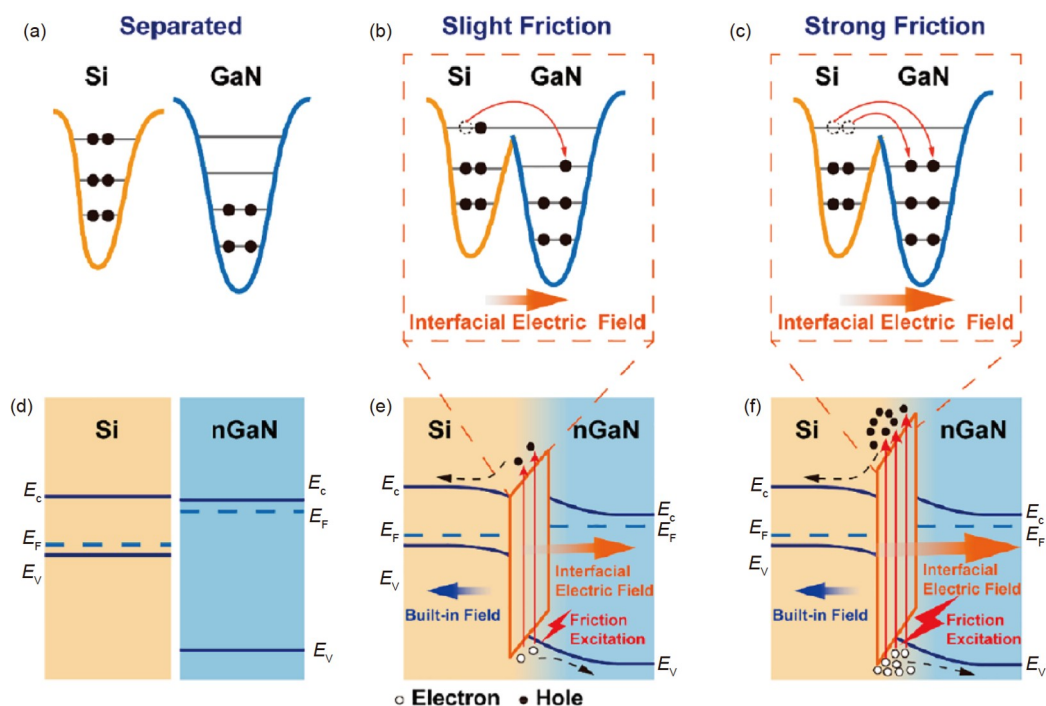


图5 接触起电引起的电荷转移对摩擦伏特效应的贡献^[28]。GaN与Si分离态(a)、微摩擦态(b)、强摩擦态(c)接触起电的电子云势阱模型。Si和nGaN的分离态(d)、微摩擦态(e)、强摩擦态(f)能带图

Figure 5 Contribution of charge transfer induced by contact electrification to the tribovoltaic effect ^[28]. Copyright©2022, American Chemical Society. Electron-cloud-potential-well model for contact electrification between GaN and Si (a) in separated state, (b) slight friction state, and (c) strong friction state. Band diagram of Si and nGaN (d) in a separated state, (e) slight friction state, and (f) strong friction state.

硅的界面. 在一些界面处, 光照在不产生背景电流的情况下增加摩擦电流, 如硅和GaN界面. 这两种现象的区别还有待进一步解释.

提高温度也可以增加界面载流子浓度. 温度升高时, 分子间的碰撞更加剧烈, 更容易形成新的化学键, 并释放出更多的“bindington”, 激发更多电子-空穴对, 增加了界面电子-空穴对的浓度, 提高了摩擦电流. Zheng等人^[13]根据这一分析研究了温度对摩擦伏特效应的影

响, 发现去离子水和硅界面处的摩擦伏特电流和电压均随温度的升高而增大, 这为开发一种能够收集热能和机械能的混合摩擦伏特发电机提供了思路. TENG与摩擦伏特发电机都具有滑动界面或接触分离界面, 这为同时收集摩擦电感应电流和摩擦伏特电流提供了可能. Wang等人^[47]研究了两种接触分离半导体之间的输出电流. 结果表明, 半导体接触分离TENG的电流信号有两个来源. 一部分是由CE中的电子转移和传统TENG中的静电感应产生的, 另一部分

是由p-n结整流特性单向运输的电子转移. 同样, 如果在水平滑动模型TENG中使用半导体材料, 静电感应和摩擦伏特效应都会产生摩擦电流, 可以将其视为由TENG和摩擦伏特发电机组成的混合发电机.

8 基于摩擦伏特效应的应用

摩擦伏特效应是一种新发现的现象, 其大规模的应用研究还尚未开展. 目前摩擦伏特效应的应用主要集中在能量收集以及传感器件设计研究方面(图6(a), (b)). 根据摩擦伏特效应的机理, 其还应该在众多领域中有应用潜力. 例如, 摩擦伏特发电机还可以作为一种新的数据存储技术. 铁磁体界面的电子转移与自旋有关, 当相邻铁磁体薄膜磁化方向相同时, 整个界面呈现低电阻状态; 相反, 当相邻铁磁体薄膜磁化方向相反时, 整个界面呈现高电阻状态, 称为巨磁阻效应. 如果将磁性半导体材料应用到摩擦伏特效应研究中, 摩

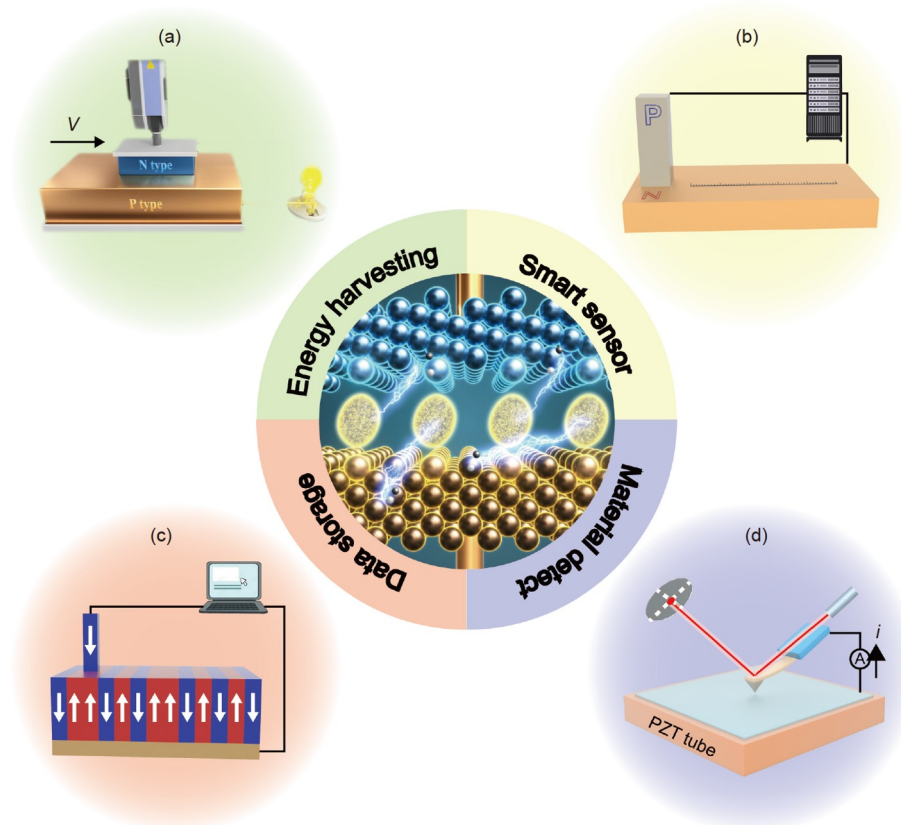


图 6 摩擦伏特效应的潜在应用. 摩擦伏纳米发电机用于能量收集(a)、微机械智能传感器(b)、数据存储(c)和材料表征(d)^[27]
Figure 6 Potential applications of tribovoltaic effect. Tribovoltic nanogenerator for (a) energy harvesting, (b) smart sensor, (c) data storage, and (d) material characterization [27]. Copyright©2020, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

擦电流很可能受到两种滑动材料磁化方向的影响。当两者磁化方向相同时, 滑动界面产生的电流比两者磁化方向相反时产生的电流大。若这一假设得到证实, 则可以通过磁化半导体铁磁体来存储数据(图6(c))。另外, 摩擦是一种常见但尚未被充分理解的物理现象, 它涉及许多工业领域, 如机械、运输、航空航天、冶金、海洋学、化学工业、生物工程、可再生能源等。大多数情况下, 摩擦是能量损失的主要渠道, 被视为负面影响。据统计, 摩擦消耗了世界上大约三分之一的一次能源, 因此, 摩擦伏特效应还可以被发展用于特定场景下摩擦所造成的能量损耗的收集利用。由于摩擦伏特电流也取决于半导体特性, 如掺杂浓度和电阻^[21], 因此, 摩擦伏特效应也可以用于表征微尺度下的材料性能, 如图6(d)所示。

9 总结与展望

本文综述了近年来国内外有关摩擦伏特效应的研究进展, 并对摩擦伏特效应的机理作了介绍。摩擦伏特效应可以发生在各种各样的半导体界面, 受半导体表面性质的影响。通过表面修饰可以改变半导体表面态密度、内建电场强度以及两表面之间的相互作用, 进而实现对摩擦伏特效应的调制。此外, 通过选择具有特殊功能的材料, 可以将摩擦伏特效应用于相应的场合。特别是当第三代半导体参与摩擦伏特效应时,

界面处摩擦电荷诱导的电场对摩擦伏特效应的贡献是显著的。为了提高摩擦伏特发电机的输出功率, 研究人员提出了混合式摩擦伏特发电机, 以收集摩擦伏特电流和其他形式的能量。摩擦伏特发电机已经被证明可以用作能量收集和自供电传感器。

目前摩擦伏特效应仍在研究的初级阶段, 存在许多挑战。首先, 从理论角度看, 激发电子空穴对的“bindington”是通过化学键的形成而释放的, 如何通过控制界面化学反应来调节“bindington”的能量还有待进一步研究。为了定量地研究摩擦伏特效应, 必须建立量子力学理论和载流子输运理论。另外, 目前的研究主要讨论半导体的电导率、掺杂浓度等因素对摩擦伏特效应的影 响。然而, 材料的许多其他性质对摩擦伏特效应的影 响都值得研究, 如弹性模量、硬度、热容、热导率等。其次, 滑动速度、滑动载荷、滑动频率等摩擦条件, 以及温度、湿度、大气等环境条件, 也都可能影响摩擦伏特效应。此外, 接触起电也会影响摩擦伏特效应。界面摩擦电荷形成的电场远大于半导体界面上的内建电场。因此, 提高半导体滑动界面处的摩擦电荷密度是增强摩擦伏特效应的有效策略。最后, 摩擦伏特发电机的发展才刚刚起步, 目前其应用相关研究很少。将摩擦伏特发电机应用于电源、自供电传感器等各种领域也是未来研究中需探讨的重点^[10,27,30,33], 此外, 摩擦伏特效应对摩擦力的影响也是未来研究的一个重要课题。

参考文献

- 1 Wang Z L. Entropy theory of distributed energy for internet of things. *Nano Energy*, 2019, 58: 669–672
- 2 Yang Y, Wang Z L. Emerging nanogenerators: Powering the internet of things by high entropy energy. *iScience*, 2021, 24: 102358
- 3 Fan F R, Tian Z Q, Wang Z L. Flexible triboelectric generator. *Nano Energy*, 2012, 1: 328–334
- 4 Wu C, Wang A C, Ding W, et al. Triboelectric nanogenerator: A foundation of the energy for the new era. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1802906
- 5 Xie Y, Wang S, Niu S, et al. Grating-structured freestanding triboelectric-layer nanogenerator for harvesting mechanical energy at 85% total conversion efficiency. *Adv Mater*, 2014, 26: 6599–6607
- 6 Qiao G, Wang J, Yu X, et al. A bidirectional direct current triboelectric nanogenerator with the mechanical rectifier. *Nano Energy*, 2021, 79: 105408
- 7 Zi Y, Wang J, Wang S, et al. Effective energy storage from a triboelectric nanogenerator. *Nat Commun*, 2016, 7: 10987
- 8 Liu J, Goswami A, Jiang K, et al. Direct-current triboelectricity generation by a sliding Schottky nanocontact on MoS₂ multilayers. *Nat Nanotech*, 2018, 13: 112–116
- 9 Song Y, Wang N, Wang Y, et al. Direct current triboelectric nanogenerators. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 2002756
- 10 Wang Z L, Wang A C. On the origin of contact-electrification. *Mater Today*, 2019, 30: 34–51
- 11 Yang R, Xu R, Dou W, et al. Semiconductor-based dynamic heterojunctions as an emerging strategy for high direct-current mechanical energy

- harvesting. *Nano Energy*, 2021, 83: 105849
- 12 Zheng M, Lin S, Zhu L, et al. Effects of temperature on the tribovoltaic effect at liquid-solid interfaces. *Adv Mater Inter*, 2021, 9: 2101757
 - 13 Zheng M, Lin S, Tang Z, et al. Photovoltaic effect and tribovoltaic effect at liquid-semiconductor interface. *Nano Energy*, 2021, 83: 105810
 - 14 Shah A, Torres P, Tschanner R, et al. Photovoltaic technology: The case for thin-film solar cells. *Science*, 1999, 285: 692–698
 - 15 Polman A, Knight M, Garnett E C, et al. Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges. *Science*, 2016, 352: aad4424
 - 16 Tian K, Gosvami N N, Goldsby D L, et al. Load and time dependence of interfacial chemical bond-induced friction at the nanoscale. *Phys Rev Lett*, 2017, 118: 076103
 - 17 Li A, Liu Y, Szlufarska I. Effects of interfacial bonding on friction and wear at silica/silica interfaces. *Tribol Lett*, 2014, 56: 481–490
 - 18 Sutter G, Ranc N. Flash temperature measurement during dry friction process at high sliding speed. *Wear*, 2010, 268: 1237–1242
 - 19 Liu G, Liu J, Dou W. Non-adiabatic quantum dynamics of tribovoltaic effects at sliding metal-semiconductor interfaces. *Nano Energy*, 2022, 96: 107034
 - 20 Huang X, Xiang X, Nie J, et al. Microscale Schottky superlubric generator with high direct-current density and ultralong life. *Nat Commun*, 2021, 12: 2268
 - 21 Kristiansen K, Zeng H, Wang P, et al. Microtribology of aqueous carbon nanotube dispersions. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 4555–4564
 - 22 Xu Z, Huang P. Study on the energy dissipation mechanism of atomic-scale friction with composite oscillator model. *Wear*, 2007, 262: 972–977
 - 23 Zheng M, Su Y J, Chen L Q, et al. Frictional effects of interface bonding energy in blister testing. *Theor Appl Fract Mech*, 1999, 32: 75–80
 - 24 Batteas J D, Quan X, Weldon M K. Adhesion and wear of colloidal silica probed by force microscopy. *Tribol Lett*, 1999, 7: 121–128
 - 25 Shao H, Fang J, Wang H, et al. Polymer-metal schottky contact with direct-current outputs. *Adv Mater*, 2016, 28: 1461–1466
 - 26 Zheng H, Shen R, Zhong H, et al. Dynamic Schottky diode direct-current generator under extremely low temperature. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2105325
 - 27 Zheng M, Lin S, Xu L, et al. Scanning probing of the tribovoltaic effect at the sliding interface of two semiconductors. *Adv Mater*, 2020, 32: e2000928
 - 28 Liu J, Liu F, Bao R, et al. Scaled-up direct-current generation in MoS₂ multilayer-based moving heterojunctions. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 35404–35409
 - 29 Benner M, Yang R, Lin L, et al. Mechanism of in-plane and out-of-plane tribovoltaic direct-current transport with a metal/oxide/metal dynamic heterojunction. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14: 2968–2978
 - 30 Xu R, Zhang Q, Wang J Y, et al. Direct current triboelectric cell by sliding an n-type semiconductor on a p-type semiconductor. *Nano Energy*, 2019, 66: 104185
 - 31 Liu J, Miao M, Jiang K, et al. Sustained electron tunneling at unbiased metal-insulator-semiconductor triboelectric contacts. *Nano Energy*, 2018, 48: 320–326
 - 32 Deng S, Xu R, Seh W, et al. Current degradation mechanism of tip contact metal-silicon Schottky nanogenerator. *Nano Energy*, 2022, 94: 106888
 - 33 Lin S, Chen X, Wang Z L. The tribovoltaic effect and electron transfer at a liquid-semiconductor interface. *Nano Energy*, 2020, 76: 105070
 - 34 Liu J, Cheikh M I, Bao R, et al. Tribo-tunneling DC generator with carbon aerogel/silicon multi-nanocontacts. *Adv Electron Mater*, 2019, 5: 1900464
 - 35 Lin S, Shen R, Yao T, et al. Surface states enhanced dynamic schottky diode generator with extremely high power density over 1000 W m⁻². *Adv Sci*, 2019, 6: 1901925
 - 36 Ferrie S, Darwish N, Gooding J J, et al. Harnessing silicon facet-dependent conductivity to enhance the direct-current produced by a sliding Schottky diode triboelectric nanogenerator. *Nano Energy*, 2020, 78: 105210
 - 37 Ferrie S, Le Brun A P, Krishnan G, et al. Sliding silicon-based Schottky diodes: Maximizing triboelectricity with surface chemistry. *Nano Energy*, 2022, 93: 106861
 - 38 Yang D, Zhang L, Luo N, et al. Tribological-behaviour-controlled direct-current triboelectric nanogenerator based on the tribovoltaic effect under high contact pressure. *Nano Energy*, 2022, 99: 107370
 - 39 Zhang L, Cai H, Xu L, et al. Macro-superlubric triboelectric nanogenerator based on tribovoltaic effect. *Matter*, 2022, 5: 1532–1546
 - 40 You Z, Wang S, Li Z, et al. High current output direct-current triboelectric nanogenerator based on organic semiconductor heterojunction. *Nano Energy*, 2022, 91: 106667
 - 41 Meng J, Guo Z H, Pan C, et al. Flexible textile direct-current generator based on the tribovoltaic effect at dynamic metal-semiconducting polymer

- interfaces. [ACS Energy Lett](#), 2021, 6: 2442–2450
- 42 Lin S, Lu Y, Xu J, et al. High performance graphene/semiconductor van der Waals heterostructure optoelectronic devices. [Nano Energy](#), 2017, 40: 122–148
- 43 Deng S, Xu R, Li M, et al. Influences of surface charges and gap width between p-type and n-type semiconductors on charge pumping. [Nano Energy](#), 2020, 78: 105287
- 44 Chen Y, Zhang Z, Wang Z, et al. Friction-dominated carrier excitation and transport mechanism for GaN-based direct-current triboelectric nanogenerators. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2022, 14: 24020–24027
- 45 Hao Z, Jiang T, Lu Y, et al. Co-harvesting light and mechanical energy based on dynamic metal/perovskite schottky junction. [Matter](#), 2019, 1: 639–649
- 46 Ren L, Yu A, Wang W, et al. p-n junction based direct-current triboelectric nanogenerator by conjunction of tribovoltaic effect and photovoltaic effect. [Nano Lett](#), 2021, 21: 10099–10106
- 47 Wang H, Huang S, Kuang H, et al. Coexistence of contact electrification and dynamic p-n junction modulation effects in triboelectrification. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2022, 14: 30410–30419

The tribovoltaic effect

LIN ShiQuan^{1,2}, YANG YuHan^{1,2} & WANG ZhongLin^{1,2,3}

¹ *Beijing Institute of Nanoenergy and Nanosystems, Chinese Academy of Sciences, Beijing 101400, China;*

² *School of Nanoscience and Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;*

³ *School of Materials Science and Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta 30332-0245, USA*

Triboelectrification (CE) is a universal phenomenon between any two materials interface. Among them, the triboelectric between semiconductors has unique properties. When a p-type semiconductor slides on an n-type semiconductor surface, the chemical bond between the two material interfaces breaks and new chemical bonds are formed under the action of mechanical sliding, releasing energy “bindington” and exciting the electron-hole pairs at the semiconductor interface. The mechanical sliding excited electron-hole pairs separate under the action of the built-in electric field at the p-n junction and generate a direct current. This process is similar to the photovoltaic effect, so the phenomenon is called tribovoltaic effect. The only difference between the tribovoltaic effect and the photovoltaic effect is that the electron-hole pairs in the tribovoltaic effect are excited by mechanical sliding, while the photovoltaic effect is excited by photons. In this paper, the research progress of the tribovoltaic effect in recent years is reviewed, and the technology of tribovoltaic nanogenerator based on the tribovoltaic effect and its potential applications are elaborated. The tribovoltaic effect is an important part of contact electrification at the semiconductor interface, and its research not only contributes to a better understanding of the mechanism of contact electrification but also has the potential to advance the development and application of triboelectrification nanogenerators and semiconductors.

the tribovoltaic effect, semiconductor triboelectrification, interfacial engineering, tribovoltaic generator

doi: [10.1360/SST-2023-0116](https://doi.org/10.1360/SST-2023-0116)