

Нанохарвестер пьезоэлектрической энергии на основе массива нитевидных нанокристаллов ZnO и плоского медного электрода

© С.А. Гаврилов, Д.Г. Громов, А.М. Козьмин, М.Ю. Назаркин, С.П. Тимошенко,
А.С. Шулятьев, Е.С. Кочурина

Национальный исследовательский университет „МИЭТ“,
Москва, Россия

E-mail: nodanceak@mail.ru

(Поступила в Редакцию 12 ноября 2012 г.)

Разработан пьезоэлектрический наногенератор малой мощности на основе массива нитевидных нанокристаллов ZnO и подвижного плоского верхнего электрода. Показано, что при воздействии механических колебаний с частотой до 100 Hz данный элемент генерирует переменный ток, что позволяет накапливать заряд на конденсаторе. Исследование образца на вибростенде при ускорении 9.8 m/s^2 показало, что устойчивый переменный сигнал от 50 mV до 1.5 V возникает при частоте 20–120 Hz. Получена экспериментальная зависимость генерируемого напряжения от веса груза, прикладываемого к верхнему электроду. Возникновение переменного сигнала объясняется с позиции классического пьезоэффекта: в исходном состоянии нитевидные нанокристаллы ZnO уже находятся в согнутом состоянии, и при воздействии механических колебаний при сгибании и разгибании генерируются заряды разного знака.

Работа подготовлена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Федеральной целевой программы „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 гг. (государственный контракт № 14.132.21.1736).

1. Введение

В последние годы большой интерес исследователей вызывают безотходные, экологически чистые способы получения электрической энергии из различных видов природных возобновляемых источников, таких как солнечный свет, ветер, морские приливы, геотермальная энергия и др. Такие источники являются мощными, практически неисчерпаемыми, но у них есть недостаток: они периодичны во времени или стационарны в пространстве (ветер не дует постоянно, солнечного света нет ночью, геотермальная энергия доступна там, где существует вулканическая деятельность). В результате такую энергию необходимо накапливать и транспортировать, и есть места, в которых произведенная таким образом электрическая энергия недоступна.

Однако помимо столь „мощных“ источников энергии человечество окружает большое количество источников сопутствующей рассеянной энергии. Одним из таких источников являются механические колебания, окружающие нас повсюду: колебания рельс при движении поезда, взаимодействие подошвы ботинок идущего человека с землей, сила биения сердца — все это можно использовать для получения электрической энергии, востребованной в нашей повседневной жизни. Такие маломощные источники энергии могут быть востребованы в различных областях: от военных, биомедицинских технологий и быстроразвивающейся наноинженерии до бытовых потребностей, таких как подзарядка портативных гаджетов при ходьбе.

Одним из видов устройств, собирающих рассеянную энергию, являются так называемые „нанохарвестеры“

(от англ. „harvester“ — комбайн, машина для уборки урожая) — нанотехнологичные устройства, собирающие электрическую энергию с массива наноэлементов, преобразующих энергию какого-либо вида в электрическую, и накапливающие ее.

Лин Вонг с коллегами исследовали пьезоэффект, возникающий при изгибании нитевидного нанокристалла ZnO. Они обнаружили, что на кончиках нитевидных нанокристаллов ZnO возникает заряд при их изгибании с помощью зонда кантилевера атомно-силового микроскопа [1]. На основе этого эффекта и при использовании массива нитевидных нанокристаллов ZnO авторы разработали наногенератор, преобразующий энергию ультразвуковой волны в электрический ток [2]. Преобразование механической энергии в электрическую в наногенераторе осуществляется за счет пьезоэффекта в массиве нитевидных нанокристаллов ZnO, деформируемых под воздействием ультразвука. Разность потенциалов возникает между нижним электродом, на котором выращен массив нитевидных нанокристаллов ZnO, и верхним платиновым электродом, касающимся верхних концов нитевидных нанокристаллов в массиве. Было установлено, что разработанный наногенератор выдает напряжение только положительного знака, что объяснено наличием в цепи диода Шоттки, созданного контактом между платиновым электродом и нитевидными нанокристаллами ZnO [3].

Основной проблемой прибора с массивом пьезоэлектрических нитевидных нанокристаллов является снятие сигнала одновременно с кончика каждого кристалла. Считается, что при сгибании пьезоэлектрического нитевидного нанокристалла на верхнем его конце в ре-

зультате поляризации возникает как положительный, так и отрицательный заряд [1]. Та область нанокристалла, где кристаллическая решетка растягивается, заряжается положительно, а та, где она сжимается, — отрицательно. В связи с этим верхний электрод должен коммутироваться только к той части верхнего конца каждого пьезоэлектрического нанокристалла, который имеет заряд одного типа. По этой причине, по мнению авторов, при использовании плоского электрода генерации тока не наблюдалось [4]. Были использованы разные конструкции верхнего электрода, такие как массив металлизированных V-образных канавок или металлизированные острия [5]. Однако это сильно усложняет технологию изготовления наногенераторов.

2. Конструкция наногенератора

В настоящей работе предложено в качестве „снимающего“ использовать плоский электрод. Рис. 1 демонстрирует конструкцию нашего устройства с использованием металлизированной пластины в качестве подвижного электрода, снимающего заряд с кончиков нитевидных нанокристаллов ZnO. Его особенностью является то, что комбинируются две одинаковые по размерам пластины, расположенные друг над другом и жестко скрепленные лишь с одного края (рис. 1, *a*).

На рис. 1, *b* показано, как при этом изгибаются пьезоэлектрические нитевидные нанокристаллы ZnO, соприкасаясь с поверхностью, покрытой медью. Следует отметить, что полученные нами нитевидные нанокристаллы ZnO вырастают очень густо, благодаря чему в процессе колебаний устройства в один момент времени во взаимодействие вступает большое количество нанокристаллов.

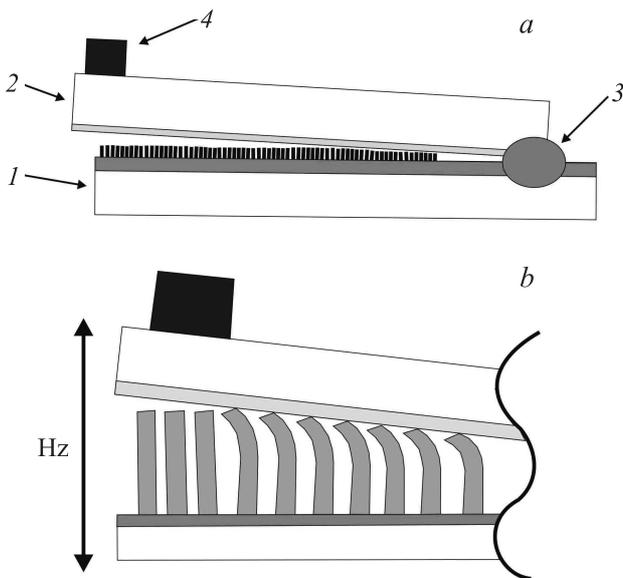


Рис. 1. *a* — устройство в сборке: 1 — пластина с нитевидными нанокристаллами ZnO, 2 — пластина с медной поверхностью, 3 — место соединения пластин, 4 — грузик. *b* — процесс взаимодействия кристаллов ZnO с медной поверхностью.

Нами показано, что характеристики прибора с конструкцией подвижного электрода на основе металлизированной пластины кремния заметно отличаются от характеристик приборов, разработанных Вонгом с коллегам.

3. Методика эксперимента

Тестовая структура нашего прибора формировалась следующим образом. На предварительно отмытую первую подложку окисленного кремния методом магнетронного распыления наносился слой Ni толщиной 300 nm, играющий роль первого электрода. Далее поверх него также методом магнетронного распыления мишени ZnO:Ga наносился затравочный слой ZnO:Ga толщиной 20 nm с удельным сопротивлением $12 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$. На полученной структуре методом химического осаждения из раствора формировался массив нитевидных нанокристаллов ZnO. Для осаждения использовался водный раствор 0.4 M NaOH и 0.01 M $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. После осаждения нанокристаллов ZnO структура промывалась в деионизованной воде и сушилась в парах изопропилового спирта.

На предварительно отмытую вторую подложку окисленного кремния методом магнетронного распыления наносился слой меди толщиной 300 nm, представляющий собой второй электрод.

На следующем этапе осуществлялась сборка наногенератора. Подложка с нанокристаллами ZnO опускалась на подложку с медным слоем. Один из концов получившегося образца надежно склеивался непроводящим клеем. На последнем этапе к проводящим слоям каждой из пластин приваривались контакты из тонких медных проводов.

Для исследования электрофизических характеристик собранного устройства мы использовали вибростенд LDS V455 PA1000L (частотный диапазон вибраций 10–10 000 Hz, амплитуда ускорения до 1147 m/s^2). С помощью вибростенда наногенератор подвергался синусоидальным вибрациям. Выведенные за пределы образца контакты присоединялись к осциллографу. Таким образом, во время вибраций вибростенда мы могли *in situ* наблюдать за изменением генерируемого напряжения на наногенераторе.

4. Результаты

На рис. 2 приведено изображение, полученное с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ), собранного нами нанохарвестера с массивом нитевидных нанокристаллов ZnO и плоским подвижным электродом для съема заряда. Как видно из рис. 2, *a*, длина нанокристаллов составляет примерно $1 \mu\text{m}$ при диаметре порядка 20 nm. После сборки зазор между нанокристаллами ZnO и медным подвижным электродом составлял около $5 \mu\text{m}$ в свободном состоянии.

Исследование образца на вибростенде с ускорением $1g$ (частота синусоидальных колебаний от 20–3000 Hz) показало, что устойчивый переменный сигнал от 50 mV до 1.5 V возникает при частоте от 20–120 Hz. При этом максимальное значение амплитуды генерируемого напряжения равнялось 1.5 V при частоте колебаний вибростенда 65–70 Hz. Таким образом, предлагаемая нами конструкция, несмотря на наличие в ней плоского электрода, позволила генерировать переменное напряжение в низкочастотном диапазоне.

Такое максимальное значение генерируемого напряжения удалось зарегистрировать при использовании грузиков, прикрепленных к концу верхней планки генератора. Всего в наших экспериментах мы использовали три груза общей массой 0.013 kg. Большую массу колеблющаяся пластина не выдерживала и раскалывалась. На рис. 3 показано изменение полученного напряжения с увеличением массы грузов. Как можно видеть, полученная зависимость имеет практически линейный характер. Аналогичный линейный вид имеет зависимость выходного напряжения прибора от ускорения g на вибростенде.

Чтобы убедиться, что наш прибор работает как нанохарвестер пьезоэлектрической энергии, мы попробовали зарядить конденсатор с его помощью. Провода-контакты,

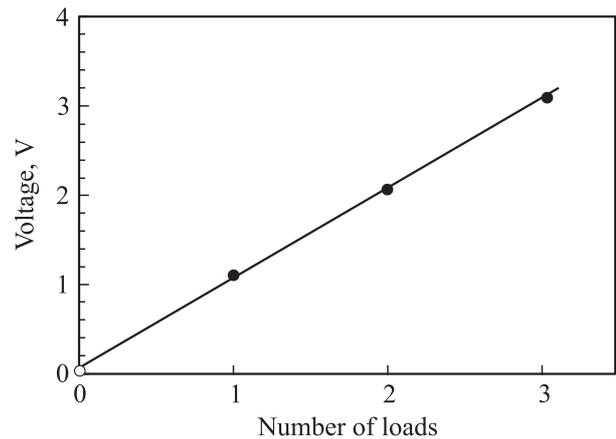


Рис. 3. Зависимость производимого наногенератором напряжения от количества прикрепленных грузов.

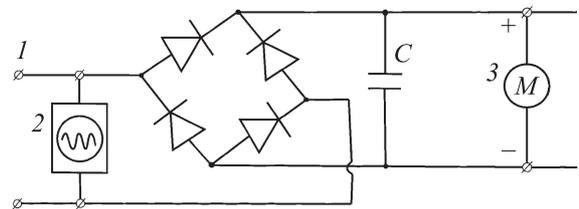


Рис. 4. Схема подключения наногенератора через диодный мост к конденсатору C для его зарядки. 1 — клеммы к харвестеру, 2 — осциллограф, 3 — мультиметр M .

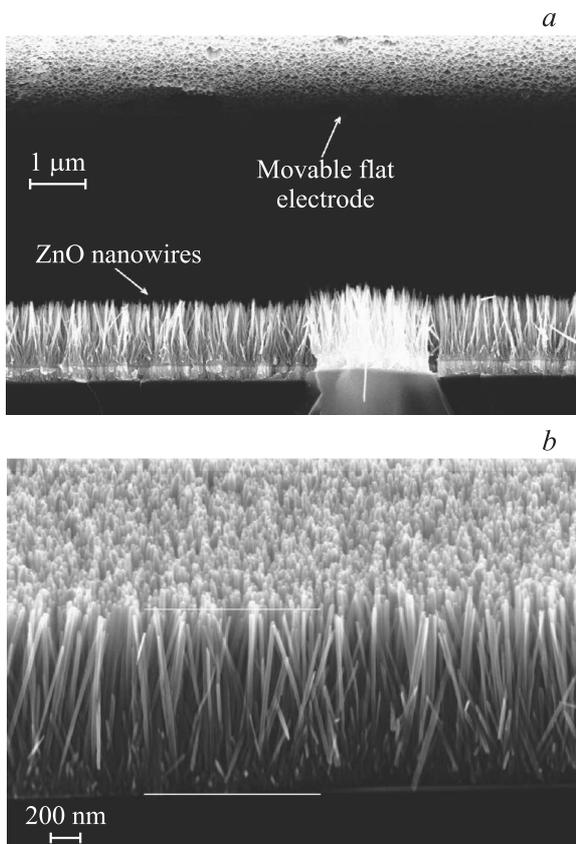


Рис. 2. *a* — РЭМ-изображение наногенератора в сборке. Показано местоположение подвижного электрода и слоя нитевидных нанокристаллов ZnO. *b* — РЭМ-изображение нитевидных нанокристаллов ZnO.

приваренные к металлическим слоям обеих пластин, подключались к схеме с конденсатором и диодным мостом (рис. 4). Поместив устройство на вибростенд и задав частоту колебаний от 50 до 80 Hz, в течение 1 min с помощью мультиметра мы наблюдали плавное увеличение напряжения на конденсаторе, достигшее значения 30 mV. Таким образом, мы убедились в том, что собранное нами устройство работает как генератор тока.

Дополнительно была проведена проверка стабильности работы нашего прибора. Через две недели показания напряжения при той же резонансной частоте упали до 50 mV. Основная причина заключается в том, что данная наноструктура является гигроскопичной, это же явление отмечалось Вонгом с коллегами. Единственный способ преодоления данного эффекта — герметизация устройства.

5. Обсуждение

В [2] также описан процесс взаимодействия объемного кристалла ZnO с зондом атомно-силового микроскопа. При давлении зонда на края торца появлялся положительный (при сгибании кристалла) и отрицательный (при разгибании) заряд. В этой же работе было объяснено, почему при давлении зондом на кристалл по

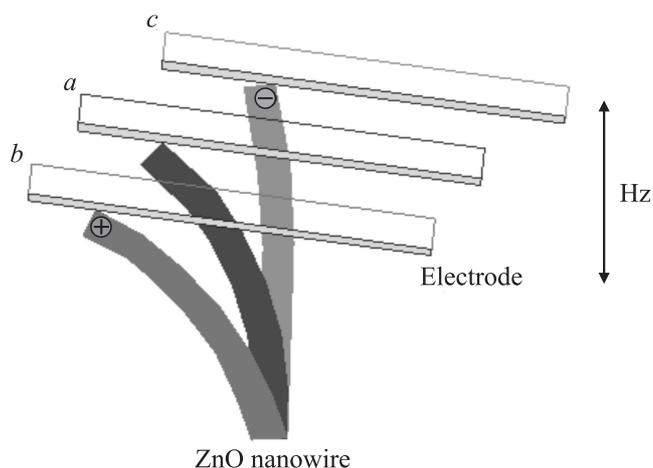


Рис. 5. Модель генерации биполярного заряда на нитевидных кристаллах ZnO. *a* — стационарное состояние наногенератора: трубки согнуты под давлением пластины подвижного электрода; *b* — подвижный электрод опускается вниз, наклоняя трубки, при этом генерируется положительный заряд; *c* — подвижный электрод поднимается вверх, трубки распрямляются, при этом генерируется отрицательный заряд.

оси роста пьезоэлектрического эффекта не наблюдалось. Таким образом, авторы [2] статьи сделали вывод о том, что в наногенераторах такого типа невозможно использование плоского электрода.

Устройство наногенератора, предложенное нами, показано на рис. 1. При таком расположении пластин и креплении их с одного края мы получаем свободно двигающийся снимающий электрод, сгибающий нанокристаллы под малым углом и воздействующий только на один край торца нанонити. Нами предложена модель, основанная на предположении (рис. 5), что при этом генерация биполярного сигнала связана с тем, что при раскочке пластин при их сближении происходит массовое сгибание нанокристаллов (на торце нанокристалла генерируется „плюс“, случай *b* на рис. 5), а при отдалении пластин — разгибание (генерируется „минус“, случай *c* на рис. 5). При этом подвижный электрод всегда касается одинаково заряженных областей нитевидных нанокристаллов. Заметим, что процесс взаимодействия нанокристаллов с подвижным электродом может оказаться гораздо сложнее. По нашему мнению, данный процесс требует отдельного, более качественного изучения и моделирования.

Наличие у нашего прибора как положительной, так и отрицательной составляющей сигнала вполне объяснимо с позиций классического пьезоэффекта (в отличие от однополярного сигнала в работах Вонга с коллегами). В простейшем случае процесс сгибания нанокристаллов можно вызвать внешней силой механического воздействия F_{out} , которая вызывает появление заряда

$$Q = dF_{out},$$

где d — пьезоэлектрический модуль. Если нанокристалл при наличии металлических контактов включен во внеш-

нюю цепь, заряд на концах пьезопроволоки расходуется из-за возникновения в цепи электрического тока. Сила F_{out} противодействует сила упругости нанокристалла

$$-F_{elast} = F_{out},$$

поэтому, если в следующий момент внешняя сила исчезает, сила упругости F_{elast} разгибает нанокристалл. В результате этого на конце нанокристалла возникает заряд противоположного знака

$$-Q = -dF_{elast},$$

а во внешней цепи возникает электрический ток противоположной направленности.

Поэтому при возникновении механических колебаний при сгибании нитевидных нанокристаллов разность потенциалов имеет одну полярность, а при разгибании — другую. Возможно, в конструкции генератора Вонга при разгибании нанокристаллов ZnO также неизбежно генерируется отрицательный заряд. Причина, по которой Вонг и его коллеги наблюдают только положительный сигнал, может быть обусловлена использованием ими ультразвуковых волн в качестве источника колебаний. Вероятно, это связано со слишком частой сменой полярности механического воздействия и инертностью поляризации материала (нанокристаллы не успевают релаксировать, в то время как верхний электрод давит на них) при накапливании заряда в процессе сгибания-разгибания нанокристаллов. При ультразвуковых воздействиях на полупроводниковые кристаллы ZnO также может иметь место акустоэлектрический эффект, вносящий вклад в генерацию электрического тока. Однако эти процессы требуют отдельных исследований и математического моделирования.

6. Заключение

В настоящей работе показано, что генерируемый пьезоэлектрический ток можно снимать плоским электродом, причем амплитуда напряжения достигает 3 В.

При работе наногенератора и сгибании-разгибании нитевидных нанокристаллов генерируется биполярный сигнал, что закономерно с точки зрения классического пьезоэффекта.

Созданное нами устройство работает как генератор тока, что подтверждается подзарядкой конденсатора на протяжении некоторого времени.

Список литературы

- [1] Y. Gao, Z.L. Wang. *Nano Lett.* **7**, 8, 2499 (2007).
- [2] X. Wang, J. Song, J. Liu, Z.L. Wang. *Science* **316**, 102 (2007).
- [3] Z.L. Wang. *Mater. Today*, **10**, 5, 20 (2007).
- [4] J. Liu, P. Fei, J. Song, X. Wang, C. Lao, R. Tummala, Z.L. Wang. *Nano Lett.* **8**, 328 (2008).
- [5] Z.L. Wang. *Adv. Funct. Mater.* **18**, 1 (2008).