



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΗΛΕΚΤΡΟΟΠΤΙΚΗΣ & ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**Κατασκευή και χαρακτηρισμός πιεζοηλεκτρικών νανογεννητριών
σε εύκαμπτα υποστρώματα**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΝΙΚΟΛΑΟΣ Λ. ΔΑΜΙΓΟΣ

Επιβλέπων Καθηγητής ΣΗΜΜΥ:

Δημήτρης Τσαμάκης

Επιβλέπων Ερευνητής ΕΚΕΦΕ “Δ”:

Χρήστος Τσάμης

Αθήνα, Νοέμβριος 2016



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΗΛΕΚΤΡΟΟΠΤΙΚΗΣ & ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**Κατασκευή και χαρακτηρισμός πιεζοηλεκτρικών νανογεννητριών
σε εύκαμπτα υποστρώματα**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΝΙΚΟΛΑΟΣ Α. ΔΑΜΙΓΟΣ

Επιβλέπων Καθηγητής ΣΗΜΜΥ:

Δημήτρης Τσαμάκης

Επιβλέπων Ερευνητής ΕΚΕΦΕ “Δ”:

Χρήστος Τσάμης

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή την - 11- 2016

.....
Δ. Τσαμάκης

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Ι. Ξανθάκης

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Χρ. Τσάμης

Διευθυντής Ερευνών,
ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

Αθήνα, Νοέμβριος 2016

.....
Νικόλαος Λ.Δαμίγος

Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Copyright © Νικόλαος Λ. Δαμίγος, Αθήνα, 2016
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ' ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στις εγκαταστάσεις του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (INN) του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών “Δημόκριτος”.

Ολοκληρώνοντας αυτή την εργασία, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα μου, Δρ. Χρήστο Τσάμη, Διευθυντή Ερευνών του INN, για την αμέριστη βοήθεια και υποστήριξη του, καθώς και τη συνεχή θεωρητική και πρακτική του καθοδήγηση καθ’ όλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Τον επιβλέποντα της εργασίας Καθ. Δ. Τσαμάκη, καθώς και τον Καθ. Γ. Ξανθάκη για τις χρήσιμες υποδείξεις και παρατηρήσεις τους. Ευχαριστώ την ερευνήτρια του INN Ε. Μακαρώνα για τις πολύτιμες συμβουλές της. Ευχαριστώ επίσης όλο το ερευνητικό προσωπικό του INN για το άριστο κλίμα συνεργασίας που είχαμε.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την συνεχή στήριξη που μου παρείχε όλο αυτό το διάστημα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι ο σχεδιασμός, η κατασκευή και ο χαρακτηρισμός νανογεννητριών σε εύκαμπτα υποστρώματα για την συλλογή της μηχανικής ενέργειας από τις δονήσεις του περιβάλλοντος. Ως πιεζοηλεκτρικό υλικό επιλέχθηκε το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) για την οικολογική του φύση και βιοσυμβατότητα, καθώς και την δυνατότητα εφαρμογής του σε πληθώρα υποστρωμάτων. Στην παρούσα εργασία ως υποστρώματα χρησιμοποιήθηκαν το karton και διάφορα είδη χαρτιού. Αρχικά, έγινε η ανάλυση των κυριότερων μηχανισμών συλλογής ενέργειας και περιγράφηκαν οι ενεργειακές ανάγκες στην σύγχρονη κοινωνία. Στη συνέχεια έγινε καταγραφή των σπουδαιότερων πιεζογεννητριών σε νανοδομές και αναλύθηκαν οι βασικές αρχές του πιεζοηλεκτρισμού. Ακολούθως κατασκευάστηκαν οι νανογεννήτριες σε karton σε δύο υλοποιήσεις με διαφορετικό σχεδιασμό. Η ανάπτυξη των νανοδομών ZnO έγινε με υδροθερμική μέθοδο σε χαμηλή θερμοκρασία. Ο χαρακτηρισμός των διατάξεων έγινε με την χρήση εμβόλου σε διάφορες συνθήκες μηχανικής διέγερσης. Επιπρόσθετα μελετήθηκε η επίδραση της εναπόθεσης μονωτικών υμενίων στα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των διατάξεων. Ακόμη, χρησιμοποιήθηκε κύκλωμα τετραπλασιαστή για την αποθήκευση της παραγόμενης ενέργειας σε πυκνωτή, όπου οι τιμές ισχύος εξόδου κυμάνθηκαν μεταξύ 0,29 – 13.2 nW.

Τέλος, μελετήθηκε για πρώτη φορά η ανάπτυξη νανοδομών ZnO, όχι στην επιφάνεια αλλά στον όγκο υποστρωμάτων χαρτιού με στόχο την ανάπτυξη 3-διαστατων πιεζοηλεκτρικών υλικών με βελτιωμένα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά. Χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά υποστρώματα χαρτιού και μελετήθηκαν τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των νανοδομών σαν συνάρτηση του υποστρώματος και των συνθηκών ανάπτυξης των νανοδομών. Από την ανάλυση των πειραμάτων εξήχθησαν χρήσιμες πληροφορίες για την ανάπτυξη 3-διάστατων πιεζοηλεκτρικών υλικών για την κατασκευή νανογεννητριών συλλογής μηχανικής ενέργειας από το περιβάλλον αλλά και 3-διάστατων αρχιτεκτονικών νανοραβδίων/νανοδομών για εφαρμογή σε άλλα πεδία ενδιαφέροντος όπως χημικοί αισθητήρες, φωτοβολταϊκά, κτλ.

Λέξεις κλειδιά : Συλλογή ενέργειας, νανογεννήτριες, πιεζοηλεκτρισμός, οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), μηχανική διέγερση

ABSTRACT

The purpose of this thesis is the design, the manufacturing and the characterization of nanogenerators on flexible substrates in order to collect mechanical energy from the vibrations of the surrounding. As a piezoelectric material we selected Zinc Oxide (ZnO) because of its ecological nature and biocompatibility and applicability to a variety of substrates. In this paper, as substrates we used kapton and various kinds of paper. Initially, we analyzed the main energy collection systems and the energy needs in contemporary society. Then we recorded the greatest piezogenerators in nanostructures and the principles of piezoelectricity analyzed. Subsequently, the nanogenerators constructed in kapton in two embodiments with a different design. The growth of ZnO nanostructures was made by hydrothermal method at low temperature. The characterization of the devices made with a piston in various mechanical stimulation conditions. Additionally, the effect of depositing insulating films on electrical characteristics of the devices was studied. Moreover, quadrupled circuit used for storing the energy generated in a capacitor, where the output power values ranged between 0,29 - 13.2 nW.

Finally, for the first time the development of ZnO nanostructures was studied, not on the surface but at the volume of paper substrates to develop three-dimensional piezoelectric materials with improved electrical characteristics. Different paper substrates were used and studied the morphological characteristics of the nanostructure as a function of the substrate and the nanostructure growth conditions. The analysis of the experiments extracted useful information for the development of three-dimensional piezoelectric materials for the construction of nanogenerators capable of collecting mechanical energy from the environment and three-dimensional architectural nanorods / nanostructures for application in other fields of interest such as chemical sensors, solar panels, etc.

Key words: Energy collection, nanogenerators, piezoelectricity, Zinc Oxide (ZnO), mechanical stimulation

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	16
1.1 Ενεργειακές Ανάγκες	16
1.2 Συλλογή Ενέργειας	16
1.3 Βασικές Αρχές Συλλογής Ενέργειας	18
1.3.1 Πιεζοηλεκτρικές Γεννήτριες	18
1.3.2 Ηλεκτρομαγνητικές Γεννήτριες	19
1.3.3 Ηλεκτροστατικές Γεννήτριες	20
1.3.4 Τριβοηλεκτρικές Γεννήτριες	22
1.4 Σύγκριση Γεννητριών	23
1.5 Πιεζοηλεκτρισμός σε νανοδομές	23
1.5.1 Σε εύκαμπτα υποστρώματα	24
1.5.2 Εναλλακτικές δομές πιεζοηλεκτρικών γεννητριών	26
1.6 Σύνοψη	28
2. ΠΙΕΖΟΗΛΕΚΤΡΙΣΜΟΣ	29
2.1 Πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο	29
2.2 Διέπουσες Εξισώσεις	30
2.3 Πιεζοηλεκτρικά υλικά	30
2.4 Εφαρμογές πιεζοηλεκτρικών υλικών	32
2.5 Οξείδιο του ψευδαργύρου - ZnO	34
2.5.1 Κρυσταλλική δομή ZnO	35
2.5.2 Ηλεκτρικές ιδιότητες ZnO	36
2.5.3 Επαφή Schottky ZnO / Au	36
2.5.4 Οπτικές ιδιότητες ZnO	38
2.5.5 Πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες του ZnO	39
2.6 Τεχνικές ανάπτυξης και εναπόθεσης ZnO	41

2.6.1 Εισαγωγή	41
2.6.2 Βασικές μεθοδολογίες σύνθεσης και μηχανισμοί ανάπτυξης ZnO	42
3. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΝΑΝΟΓΕΝΝΗΤΡΙΩΝ ΣΕ ΕΥΚΑΜΠΤΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ	44
3.1 Εισαγωγή	44
3.2 Τεχνικές βελτιστοποίησης	44
3.3 Διαδικασία κατασκευής σε υπόστρωμα karton	45
3.3.1 Καθαρισμός υποστρώματος	49
3.3.2 Ανάπτυξη στρώματος πυρήνωσης (seeding layer)	49
3.3.3 Ανάπτυξη νανοδομών ZnO	51
3.3.4 Εναπόθεση Ατομικού Στρώματος (ALD)	52
3.3.5 Προστασία των νανοδομών με PMMA	53
3.3.6 Εναπόθεση μετάλλου για χρήση ως ηλεκτρόδιο	54
3.4 Φωτογραφίες SEM	55
3.5 Τεχνική ιοντοβολής (Sputtering)	57
3.6 Σύνοψη	58
4. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΓΕΝΝΗΤΡΙΩΝ ΣΕ ΚΑΡΤΟΝ	59
4.1 Εισαγωγή	59
4.2 Αρχή λειτουργίας νανογεννήτριας	59
4.3 Χαρακτηρισμός με εξωτερική διέγερση	59
4.3.1 Χειρωνακτική διέγερση	60
4.3.2 Χαρακτηρισμός νανογεννητριών με χρήση μηχανικού εμβόλου	63
4.3.3 Χρήση κυκλώματος για συλλογή ενέργειας	67
4.4 Συμπεράσματα	68
5. Κατασκευή 3D νανογεννητριών σε χαρτί	70
5.1 Εισαγωγή	70
5.2 Ανάπτυξη νανοδομών ZnO σε χαρτί	71

5.3 Χαρακτηρισμός χαρτιού	72
5.3.1 Χαρακτηρισμός SEM	72
5.3.2 Ανάλυση αποτελεσμάτων	79
5.3.3 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός	81
5.4 Συμπεράσματα	82
6. Συμπεράσματα- Προοπτικές	83
Παράρτημα Α – Βαθμονόμηση Συστήματος εναπόθεσης λεπτών υμενίων (Sputtering)	85

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1.1 : Πηγές μηχανικής ενέργειας στην καθημερινότητα _____	17
Πίνακας 1.2 : Μηχανική ενέργεια από τυπικές ανθρώπινες κινήσεις και εκτιμώμενη ηλεκτρική ενέργεια ανά κίνηση _____	17
Πίνακας 1.3 : Μέγιστη ενεργειακή πυκνότητα των μετατροπέων _____	23
Πίνακας 2.1 : Πιεζοηλεκτρικά υλικά _____	32
Πίνακας 3.1 : Συνοπτική περιγραφή παρασκευής νανογεννητριών-design A _____	47
Πίνακας 3.2 : Συνοπτική περιγραφή παρασκευής νανογεννητριών-design B _____	48
Πίνακας 3.3 : Σειρά δειγμάτων που κατασκευάστηκαν(Design A) _____	55
Πίνακας 3.4 : Σειρά δειγμάτων που κατασκευάστηκαν(Design B) _____	55
Πίνακας 4.1 : Μέγιστο πιεζοηλεκτρικό σήμα των δειγμάτων _____	62
Πίνακας 4.2 : Ενέργεια που παρήχθη στα 5 λεπτά διέγερσης από το έμβολο _____	68
Πίνακας 5.1 : Χαρτί 80gr σε διάφορες μεγεθύνσεις _____	73
Πίνακας 5.2 : Χαρτί 80gr υπό γωνία 70° σε διάφορες μεγεθύνσεις _____	74
Πίνακας 5.3 : Χαρτί 200gr σε διάφορες μεγεθύνσεις _____	75
Πίνακας 5.4 : Χαρτί 200gr υπό γωνία 70° σε διάφορες μεγεθύνσεις _____	76
Πίνακας 5.5 : Χαρτί 300gr σε διάφορες μεγεθύνσεις _____	77
Πίνακας 5.6 : Χαρτί 300gr υπό γωνία 70° σε διάφορες μεγεθύνσεις _____	78
Πίνακας 5.7 : Χαρτί 80gr με τα 3 είδη gel(x700) _____	79
Πίνακας 5.8 : Εικόνες SEM σε χαρτί 200gr _____	80
Πίνακας 5.9 : Χαρτί 300gr με τα 3 είδη gel(x5000) _____	80

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1.1 : Παράδειγμα μίας απλής πιεζοηλεκτρικής γεννήτριας _____	18
Εικόνα 1.2 : Αναπαράσταση κυκλώματος μίας πιεζοηλεκτρικής μικρογεννήτριας _____	19
Εικόνα 1.3 : Είδη ηλεκτρομαγνητικών γεννητριών _____	19
Εικόνα 1.4 : Αναπαράσταση κυκλώματος μίας ηλεκτρομαγνητικής μικρογεννήτριας _____	20
Εικόνα 1.5 : Σχηματική απεικόνιση ηλεκτροστατικής γεννήτριας _____	21
Εικόνα 1.7 : Αναπαράσταση είδους τριβογεννήτριας _____	23
Εικόνα 1.8 : Πρώτη νανογεννήτρια κατασκευασμένη σε πλαστικό υπόστρωμα _____	24
Εικόνα 1.9 : a) Πολυκαρβονική μεμβράνη 100nm έπειτα από την ανάπτυξη του ZnO, b) Γραφικό διάγραμμα μιας περιοχής της συσκευής _____	25
Εικόνα 1.10 : Σχηματική αναπαράσταση της δομής της νανογεννήτριας ανάμεσα σε δύο φύλλα χαρτιού _____	26
Εικόνα 1.11 : Νανοδομημένο ZnO σε φυλλοειδή μορφή _____	27
Εικόνα 1.12 : a) Ίνα κέβλαρ επιστρωμένη με ZnO νανοραβδία, b) Πεπλεγμένες ίνες κέβλαρ η μία από τις οποίες είναι επιστρωμένη με χρυσό, c) Μικροσκοπική φωτογραφία SEM από την περιοχή επιφάνειας των δύο ινών _____	28
Εικόνα 2.1 : Πιεζοηλεκτρική πλάκα για χρήση σε μουσικά όργανα _____	33
Εικόνα 2.2 : Πιεζοηλεκτρικός κινητήρας (New scale technologies Inc.) _____	34
Εικόνα 2.3 : Οι τρεις κρυσταλλικές δομές του ZnO : a) Wurtzite (εξαγωνική συμμετρία), b) Blende cubic symmetry, c) rocksalt (ορυκτό άλας) _____	35
Εικόνα 2.4 : a) Ηλεκτρονικά επίπεδα σε ένα μέταλλο b) και σε έναν ημιαγωγό, c) ενεργειακό διάγραμμα μίας επαφής Schottky υπό ορθή πόλωση χωρίς στρώμα διεπαφής, d) με στρώμα διεπαφής _____	37
Εικόνα 2.5 : Διασπορά του τακτικού δείκτη διάθλασης n_o και του έκτακτου δείκτη διάθλασης n_e σε κρύσταλλο ZnO _____	38

Εικόνα 2.6 : Α) Φάσμα εκπομπής μιας συστοιχίας ZnO νανοραβδίων ανεπτυγμένων με υδροθερμική μέθοδο, Β) Ορατές εκπομπές κεντραρισμένες από 3 Γκαουσιανές στα σημεία G1) 525 nm, G2) 580nm, G3) 660nm	39
Εικόνα 2.7 : Πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο σε μοναδιαίο κύτταρο ZnO (όπου P διάνυσμα διπόλου)	40
Εικόνα 2.8 : Παρουσίαση των δύο πιεζοηλεκτρικών μοντέλων a) 33 mode, b) 31 mode	41
Εικόνα 2.9 : Ανάπτυξη των νανοραβδίων κατά την διαδικασία του growth	43
Εικόνα 2.10 : Συστοιχία νανοραβδίων από φωτογραφία SEM	43
Εικόνα 3.1 : a) Σχηματική απεικόνιση μετατόπισης ελεύθερων φορέων κατά την εφαρμογή υπερήχων, b) πιεζοηλεκτρικό δυναμικό με βάση την συγκέντρωση ελεύθερων φορέων.	45
Εικόνα 3.2: Δομή του karton (Structure of poly-oxydiphenylene-pyromellitimide)	46
Εικόνα 3.3 : Στάδια ανάπτυξης του ZnO (καθαρισμός – Εναπόθεση σπόρων – Growth) πάνω σε υπόστρωμα Au	49
Εικόνα 3.4 : Spin Coater	51
Εικόνα 3.5 : Το hotplate που χρησιμοποιήθηκε (Velp F20500051)	51
Εικόνα 3.6 : Υδατόλουτρο που χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη των νανοραβδίων	52
Εικόνα 3.7 : Μεταλλική μάσκα για την δημιουργία των ηλεκτροδίων	52
Εικόνα 3.8 : Απεικόνιση λεπτού υμενίου με την τεχνική ALD	53
Εικόνα 3.10 : Τελική μορφή πιεζογεννήτριας (Design B)	55
Εικόνα 3.11 : Φωτογραφία SEM - Li ratio 0	56
Εικόνα 3.12 : Φωτογραφία Sem - Li ratio 0.5	56
Εικόνα 3.13 : Κάτοψη νανοδομών χωρίς Lithium Doping	56
Εικόνα 3.14 : Κάτοψη νανοδομών με Lithium Doping σε αναλογία 0,5	56
Εικόνα 3.15 : Διάταξη τεχνικής ιοντοβολής	58
Εικόνα 4.1 : Παρουσίαση της πειραματικής διάταξης	60
Εικόνα 4.2 : Τάση εξόδου ανοιχτού κυκλώματος του δείγματος B2	61
Εικόνα 4.3 : Διέγερση της νανογεννήτριας με έναν χτύπο (B2)	62

Εικόνα 4.4 : Διάταξη χαρακτηρισμού των εύκαμπτων νανογεννητριών με χρήση μηχανικού εμβόλου _____	63
Εικόνα 4.5 : Τάσεις εξόδου Device A5(design A,4hr growth undoped) - _____	64
Device A14(design A,4hr growth, doped Li ratio 0,5) _____	64
Εικόνα 4.6 : Τάσεις εξόδου Device A5(design A,4hr growth undoped) - _____	64
Device A4(design A,4hr growth undoped, ALD) _____	64
Εικόνα 4.7 : Τάσεις εξόδου Device A13(design A,4hr growth, doped Li ratio 0,5, ALD) - ____	65
Device A14(design A,4hr growth, doped Li ratio 0,5) _____	65
Εικόνα 4.8 : Τάσεις εξόδου Device A17(design A,8hr growth, doped Li ratio 0,5) - _____	66
Device B2(design B,8hr growth, doped Li ratio 0,5) _____	66
Εικόνα 4.9 : Τάσεις εξόδου Device A17(design A,8hr growth, doped Li ratio 0,5) - _____	66
Device A14(design A,4hr growth, doped Li ratio 0,5) _____	66
Εικόνα 4.10 : Αρχικά στάδια φόρτισης πυκνωτή από τις διάφορες γεννήτριες που αναπτύχθηκαν _____	68
Εικόνα 5.1 : Νανογεννήτρια βασισμένη σε κοινό χαρτί(Kwon-Ho Kim et al.) _____	70
Εικόνα 5.2 : Διάτρητη μεταλλική μάσκα _____	71
Εικόνα 5.3 : Μικροσκόπιο SEM (scanning electron microscope) _____	72
Εικόνα 5.5 : Πιεζογεννήτρια χαρτιού _____	81
Εικόνα 5.6 : Θόρυβος στον παλμογράφο από το δίκτυο _____	82
Παράρτημα εικόνα 1 : Όργανο μέτρησης του προφίλ επιφανειών (tallister) _____	86

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Ενεργειακές Ανάγκες

Στη σύγχρονη εποχή, όπου η ζήτηση ενέργειας αυξάνεται έντονα στις αναπτυγμένες και μη περιοχές του κόσμου, καθίσταται επιτακτική η ανάγκη εύρεσης και εξάπλωσης νέων ενεργειακών τεχνολογιών. Η παγκόσμια ενεργειακή κατανάλωση αναμένεται να τετραπλασιαστεί έως το 2050 με αποτέλεσμα να απαιτείται ουσιαστική βελτίωση όσον αφορά την αποτελεσματικότερη αξιοποίηση της ενέργειας η οποία θα οφείλεται σε αυτόνομες τεχνολογικές μεταβολές.¹

Η νανοτεχνολογία έχει θεωρηθεί μία θετική προσέγγιση στην λύση της αυξανόμενης απειλής της ενεργειακής κρίσης. Στοχεύοντας προς μία ευφυή και αποτελεσματική ολοκλήρωση, με γνώμονα την χαμηλή κατανάλωση ισχύος, την ταχεία αντίδραση και την οικολογική συνείδηση, έχει παρουσιαστεί μία πληθώρα νέων νανοσυσκευών όπως ηλιακά κύτταρα (solar cells), **νανογεννήτριες** (nanogenerators), **δίοδοι φωτοεκπομπής** (light-emitted-diodes LED), **αισθητήρες κ.α.**²

Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει το κομμάτι των νανογεννητριών και μάλιστα αυτών που χρησιμοποιούν πιεζοηλεκτρικά υλικά για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Παρότι η ανακάλυψη των πιεζοηλεκτρικών υλικών έγινε σχεδόν έναν αιώνα νωρίτερα, η χρήση τους σε νανοδομές είναι σχετικά πρόσφατη και η κατανόηση των φαινομένων στην νανοκλίμακα βρίσκεται ακόμα υπό διαμόρφωση.

Οι νανογεννήτριες στόχο έχουν την αυτονόμηση συστημάτων ενέργειας, δηλαδή την ενεργειακή ανεξαρτησία τους ανοίγοντας νέους ορίζοντες στην τεχνολογική εξέλιξη. (αυτόνομα δίκτυα αισθητήρων, wearables κα)

1.2 Συλλογή Ενέργειας

Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο, η θερμική ενέργεια και η ηλεκτρομαγνητική επαγωγή αποτελούν τις πλέον καθιερωμένες τεχνολογίες για την συλλογή ενέργειας. Σε πολλές όμως περιπτώσεις η πρόσβαση στους αισθητήρες είναι δύσκολη ή το πλήθος τους είναι τόσο μεγάλο σε μία ευρύτερη γεωγραφική περιοχή που καθιστούν αδύνατη την αντικατάσταση της τροφοδοσίας τους (μπαταρίες). Μία αυτάρκης πηγή η οποία εκμαιεύει την ενέργεια του περιβάλλοντος και δεν απαιτεί οποιαδήποτε συντήρηση είναι ποθητή και αρκετές φορές

αναγκαία. Οποιοδήποτε σύστημα ενεργειακά ανεξάρτητο πρέπει να είναι ικανό να περισυλλέγει την παράπλευρη ενέργεια του περιβάλλοντος και να την αποθηκεύει για μελλοντική χρήση. Για παράδειγμα ένα νανορομπότ το οποίο χρησιμοποιείται για διαγνωστικούς ή θεραπευτικούς σκοπούς σε ανθρώπινο σώμα, είναι σχεδόν αδύνατο να ανακτηθεί για αντικατάσταση της τροφοδοσίας του, ή ακόμη σε στρατιωτικούς αισθητήρες παρακολούθησης όπου το εχθρικό περιβάλλον καθιστά αδύνατη την προσέγγισή τους. Η πηγή της μηχανικής ενέργειας μπορεί να είναι ένα κινούμενο ανθρώπινο σώμα ή οποιαδήποτε δομή που ταλαντώνεται. Έτσι αντιλαμβανόμαστε ότι η ανάπτυξη τεχνολογίας για την συλλογή ενέργειας από το περιβάλλον είναι ιδιαίτερα επιθυμητή.³

Ανθρώπινο σώμα/ κίνηση	Μεταφορές	Υποδομές	Βιομηχανία	Περιβάλλον
Αναπνοή, ροή αίματος, περπάτημα, τρέξιμο, ομιλία, κινήσεις άκρων	Αυτοκίνητα, τραίνα, τροχοί, δονήσεις, φρένα, θόρυβος	Γέφυρες, σπίτια, τούνελ, φάρμες, συστήματα κλιματισμού	Κινητήρες, κομπρέσορες, ψυκτικά μηχανήματα, ανεμιστήρες	Άνεμος, θαλάσσια κύματα, ακουστικά κύματα

Πίνακας 1.1 : Πηγές μηχανικής ενέργειας στην καθημερινότητα

Δραστηριότητα	Μηχανική Ενέργεια	Κινητική Ενέργεια	Γενόμενη ηλεκτρική ενέργεια ανά κίνηση
Ροή αίματος	0.93 W	0.16 W	0.16 J
Αναπνοή	0.83 W	0.14 W	0.84 J
Άνω άκρα	3.00 W	0.51 W	2.25 J
Δάκτυλο	6.9-19 mW	1.2-3.2 mW	226-406 μJ
Περπάτημα	67 W	11-39 W	18.8 J

Πίνακας 1.2 : Μηχανική ενέργεια από τυπικές ανθρώπινες κινήσεις και εκτιμώμενη ηλεκτρική ενέργεια ανά κίνηση

Η συλλογή ενέργειας από αυτές τις πηγές μπορούν να καταστήσουν αυτάρκειες τους εκάστοτε αισθητήρες, καθώς η χρήση προηγμένων υλικών και βελτιώσεων στον τομέα την μικροηλεκτρονικής έχουν μειώσει κατά πολύ τις ενεργειακές ανάγκες.

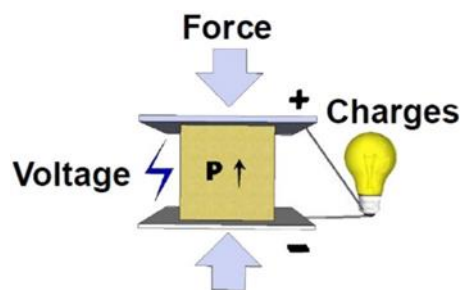
1.3 Βασικές Αρχές Συλλογής Ενέργειας

Την τελευταία δεκαετία η συγκομιδή ενέργειας(energy harvesting) βασίζεται κυρίως στις δονήσεις. Το ερευνητικό κίνητρο σε αυτόν τον τομέα έγκειται στην μειωμένη απαίτηση ισχύος των ηλεκτρονικών στοιχείων, όπως είναι τα ασύρματα δίκτυα αισθητήρων που χρησιμοποιούνται σε παθητικές και ενεργητικές εφαρμογές παρακολούθησης. Ο απόλυτος στόχος αυτού του ερευνητικού πεδίου είναι η τροφοδότηση μικρών ηλεκτρονικών συσκευών εκμεταλλευόμενοι την δονητική ενέργεια που είναι διαθέσιμη στο περιβάλλον. Εάν αυτό καταστεί δυνατό, η απαίτηση για εξωτερική παροχή ενέργειας καθώς επίσης και τα κόστη συντήρησης για περιοδική αλλαγή μπαταρίας και των χημικών αποβλήτων τους θα μειωθούν δραματικά.

Οι τέσσερις βασικοί μηχανισμοί μετατροπής ενέργειας είναι ο *πιεζοηλεκτρισμός*, ο *ηλεκτρομαγνητισμός*, η *ηλεκτροστατική μεταγωγή* και ο *τριβοηλεκτρισμός*.⁴

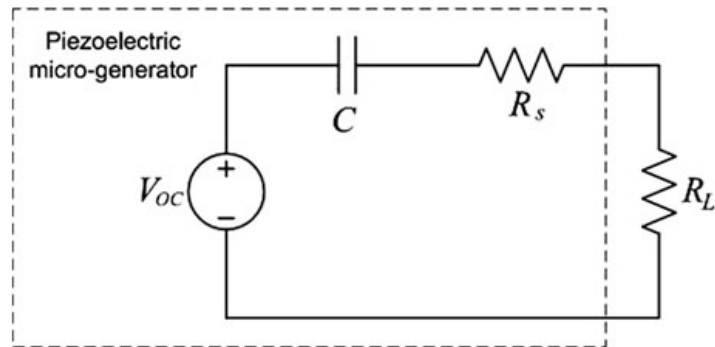
1.3.1 Πιεζοηλεκτρικές Γεννήτριες

Το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο ανακαλύφθηκε από τους Pierre & Jacques Currie το 1880. Αυτό αφορά την ικανότητα ορισμένων υλικών(ιδιαίτερα οι κρύσταλλοι και κάποια κεραμικά υλικά) να δημιουργούν ένα δυναμικό ηλεκτρισμό, όταν εφαρμόζεται κάποια μηχανική πίεση. Η ηλεκτρική πόλωση είναι ανάλογη με την εφαρμοζόμενη δύναμη και ουσιαστικά αποτελεί την μηχανική σε ηλεκτρική μετατροπή. Τα πλέον συνήθη πιεζοηλεκτρικά υλικά είναι τα PZT, PVDF, ZnO καθώς και συνθετικές ίνες (MFC).⁵



Εικόνα 1.1 : Παράδειγμα μίας απλής πιεζοηλεκτρικής γεννήτριας

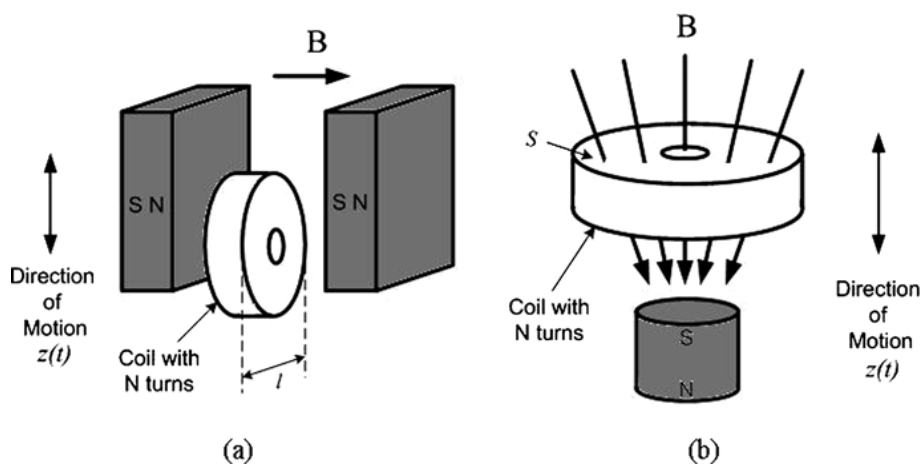
Οι πιεζοηλεκτρικές γεννήτριες έχουν απλή δομή αλλά οι μηχανικές ιδιότητες των πιεζοηλεκτρικών υλικών μπορούν να περιορίσουν την συνολική απόδοση και τη διάρκεια ζωής της γεννήτριας.



Εικόνα 1.2 : Αναπαράσταση κυκλώματος μίας πιεζοηλεκτρικής μικρογεννήτριας

1.3.2 Ηλεκτρομαγνητικές Γεννήτριες

Η ηλεκτρομαγνητική επαγωγή ανακαλύφθηκε από τον Michael Faraday το 1831. Σύμφωνα με την θεωρία του αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού στα άκρα του αγωγού όταν μεταβάλλεται η μαγνητική ροή που διέρχεται από την επιφάνεια που ορίζει ο αγωγός αυτός. Σε μία ηλεκτρομαγνητική γεννήτρια χρησιμοποιούνται μόνιμοι μαγνήτες για την παραγωγή ισχυρού μαγνητικού πεδίου και σαν αγωγός χρησιμοποιείται ένα πηνίο. Το σύστημα λειτουργεί και παράγει ηλεκτρική ενέργεια από τις δονήσεις που προκαλούν σχετική μετατόπιση στα στοιχεία του μηχανισμού.



Εικόνα 1.3 : Είδη ηλεκτρομαγνητικών γεννητριών

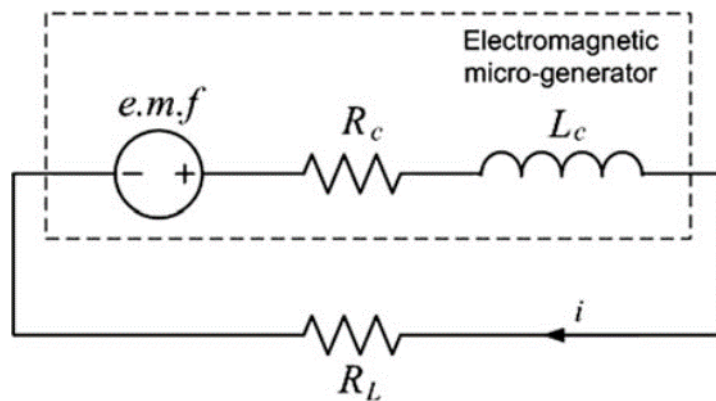
Στην εικόνα 1.3^α το μαγνητικό πεδίο είναι ομοιόμορφο και διαφέρει αναλόγως της σχετικής μετατόπισης του πηνίου ανάμεσα στους δυο μαγνήτες. Σε αυτή την περίπτωση, η περιλαμβανόμενη ηλεκτροπαραγωγή δύναμη δίνεται από τον τύπο :

$$e.m.f = -N * I * B * \frac{dz}{dt}$$

Στην εικόνα 1.3^β το μαγνητικό πεδίο εξαρτάται από την απόσταση μεταξύ του μαγνήτη και του πηνίου. Η περιλαμβανόμενη ηλεκτροπαραγωγή δύναμη δίνεται από τον τύπο:

$$e.m.f = -N * S * \frac{dB}{dz} * \frac{dz}{dt}$$

Όπου N είναι ο αριθμός των τυλιγμάτων, l το μήκος του σπειρώματος, B η ροή πυκνότητας που διέρχεται από στο σπείρωμα και dz/dt η σχετική ταχύτητα μεταξύ των μαγνητών και του πηνίου. Και στις δυο περιπτώσεις η ηλεκτροπαραγωγή δύναμη εξαρτάται από την ταχύτητα της σχετικής κίνησης του πηνίου με τους μαγνήτες.



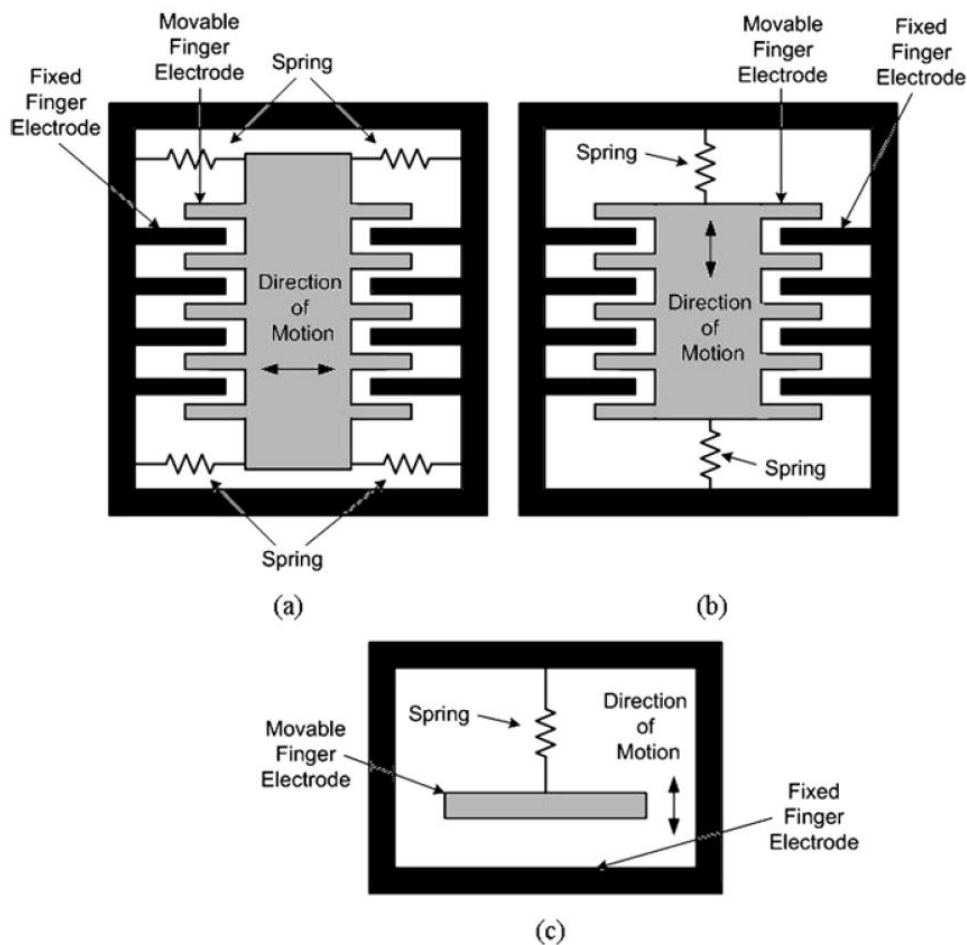
Εικόνα 1.4 : Αναπαράσταση κυκλώματος μίας ηλεκτρομαγνητικής μικρογεννήτριας

Οι ηλεκτρομαγνητικές γεννήτριες χαρακτηρίζονται από υψηλά ρεύματα εξόδου και μικρές τάσεις. Επίσης αποδίδουν καλύτερα σε μεγάλες διαστάσεις παρά στη μικροκλίμακα, εξαιτίας της αδύναμης ηλεκτρομαγνητικής σύζευξης που δημιουργείται από τις μεθόδους κατασκευής των MEMS.

1.3.3 Ηλεκτροστατικές Γεννήτριες

Η αρχή λειτουργίας μιας ηλεκτροστατικής γεννήτριας είναι ένας μεταβλητός πυκνωτής, η χωρητικότητα του οποίου μεταβάλλεται από τις μηχανικές δονήσεις. Αυτή η χωρητικότητα εξαρτάται από το είδος του πυκνωτή και παίρνει μέγιστες και ελάχιστες τιμές. Το ρεύμα θα

μεταφερθεί από τον πυκνωτή σε μία συσκευή αποθήκευσης καθώς η χωρητικότητα θα μειώνεται. Έτσι η μηχανική ενέργεια θα μετατραπεί σε ηλεκτρική ενέργεια. Τις ηλεκτροστατικές γεννήτριες μπορούμε να τις κατατάξουμε σε τρεις κατηγορίες. Στην πρώτη κατηγορία μεταβάλλεται η απόσταση μεταξύ του εξωτερικού πλαισίου και των ηλεκτροδίων που κινούνται(εικόνα 1.5a). Στην δεύτερη κατηγορία μεταβάλλεται η απόσταση μεταξύ των κινούμενων και ακίνητων ηλεκτροδίων(εικόνα 1.5b). ενώ στην Τρίτη περίπτωση μεταβάλλεται το κενό ανάμεσα στις πλάκες των ηλεκτροδίων(εικόνα 1.5c).



Εικόνα 1.5 : Σχηματική απεικόνιση ηλεκτροστατικής γεννήτριας

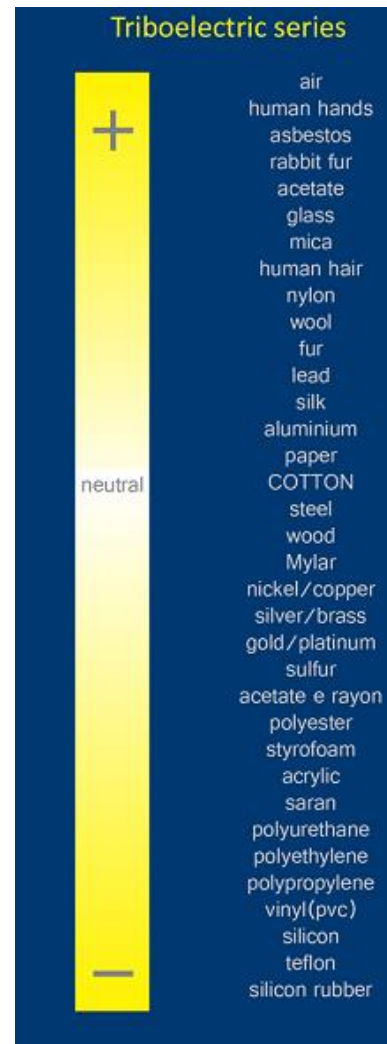
Το σημαντικότερο πλεονέκτημα τους είναι η δυνατότητά για ολοκλήρωση στη μικροηλεκτρονική (ολοκληρωμένα κυκλώματα). Οι ηλεκτροστατικές γεννήτριες μπορούν να υλοποιηθούν με την τεχνολογία VLSI καθώς ο τρόπος κατασκευής τους είναι παρόμοιος . Από την άλλη μεριά, το κύριο μειονέκτημά τους είναι ότι απαιτούν μια αρχική τάση η φορτίο προκειμένου να ξεκινήσουν τη λειτουργία τους. Ακόμη παρουσιάζουν μεγάλη αντίσταση εξόδου με αποτέλεσμα να μην είναι κατάλληλες για χρήση ως τροφοδοτικά. Παρόλα αυτά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη φόρτιση μπαταριών και να εκμεταλλευτούν την ίδια μπαταρία για να αντλήσουν το αρχικό τους φορτίο.

1.3.4 Τριβοηλεκτρικές Γεννήτριες

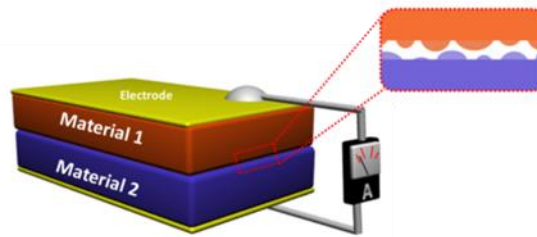
Το τριβοηλεκτρικό φαινόμενο (γνωστό και ως τριβοηλεκτρική φόρτιση) είναι μία μορφή ηλεκτροδότησης μέσω της επαφής, στην οποία συγκεκριμένα υλικά φορτίζονται ηλεκτρικά όταν έρθουν σε επαφή τριβής με άλλα υλικά. Ο στατικός ηλεκτρισμός της καθημερινότητας οφείλεται κυρίως στο τριβοηλεκτρικό φαινόμενο. Η πολικότητα και η δύναμη των φορτίων που παράγονται διαφέρουν ανάλογα με τα υλικά, την τραχύτητα των επιφανειών τους, την θερμοκρασία, την ένταση και άλλες ιδιότητες.

Το τριβοηλεκτρικό φαινόμενο δεν είναι ιδιαίτερα προβλέψιμο και γι' αυτό μπορούν να γίνουν μόνο γενικοποιήσεις. Μπορεί να παρομοιαστεί με το φαινόμενο της προσκόλλησης, όπου δυο υλικά αποτελούμενα από διαφορετικά μόρια τείνουν να 'κολλήσουν' μεταξύ τους χάρη σε μια μορφή χημικής αντίδρασης (adhesion phenomenon). Τότε τα γειτονικά ανόμοια μόρια ανταλλάσσουν ηλεκτρόνια και όταν απομακρυνθούν μακριά το ένα από το άλλο, οι δυνάμεις συγκόλλησης (bonding forces) δημιουργούν αυτό που ονομάζεται τριβή. Έτσι τα υλικά φορτίζονται θετικά ή αρνητικά αναλόγως ποιο είναι ο δότης και ποιο ο δέκτης. Τα κινούμενα φορτία μπορεί να είναι ηλεκτρόνια ή ιόντα/μόρια.⁶

Τα πλέον συνήθη υλικά που χρησιμοποιούνται στις τριβογεννήτριες είναι το χαρτί, υφάσματα, PTFE, PDMS, AI, PVC κ.α. Η απόδοση μετατροπής ενέργειας κυμαίνεται από 50-85%. Στην [Εικόνα 1.6] παρουσιάζεται η τριβοηλεκτρική σειρά με βάση την οποία τα διάφορα υλικά διαχωρίζονται και κατατάσσονται ανάλογα με την ικανότητα τους να δέχονται ή να δίνουν ηλεκτρόνια. Θεωρητικά όσο περισσότερο απέχουν δύο στοιχεία μεταξύ τους, τόσο μεγαλύτερος τριβοηλεκτρισμός θα παραχθεί.



(Εικόνα 1.6 : Τριβοηλεκτρική σειρά)



Εικόνα 1.7 : Αναπαράσταση είδους τριβογεννήτριας

1.4 Σύγκριση Γεννητριών

Τύπος	Κυρίαρχη εξίσωση	Πρακτικό μέγιστο	Θεωρητικό μέγιστο
Πιεζοηλεκτρική	$E_{max} = \frac{\sigma_y^2 k^2}{2Y}$	17,7mJ/cm ³	335 mJ/cm ³
Ηλεκτρομαγνητική	$E_{max} = \frac{B^2}{2\mu_0}$	4 mJ/cm ³	400 mJ/cm ³
Ηλεκτροστατική	$E_{max} = \frac{1}{2} \epsilon E^2$	4 mJ/cm ³	44 mJ/cm ³

Πίνακας 1.3 : Μέγιστη ενεργειακή πυκνότητα των μετατροπέων⁷

Εξαιτίας της υψηλής πυκνότητας ενέργειας επιλέχθηκε η χρήση πιεζοηλεκτρικού υλικού στην παρούσα διπλωματική εργασία. Σκοπός της αποτέλεσε η κατασκευή νανογεννητριών σε εύκαμπτα υποστρώματα (karton, χαρτί) για την εκμετάλλευση της μηχανικής ενέργειας του περιβάλλοντος. Ως πιεζοηλεκτρικό υλικό χρησιμοποιήθηκε το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) για την οικολογική του ταυτότητα και βιοσυμβατότητα.

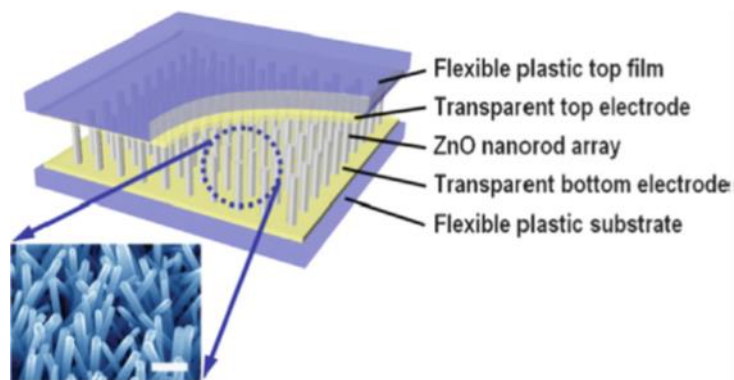
1.5 Πιεζοηλεκτρισμός σε νανοδομές

Η πρώτη πιεζοηλεκτρική γεννήτρια δημιουργήθηκε από τον Z.L.Wang το 2007 χρησιμοποιώντας ως πιεζοηλεκτρικό υλικό το οξείδιο του ψευδαργύρου. Ο χαρακτηρισμός των νανοραβδίων έγινε με την βοήθεια του AFM (atomic force microscopy) όπου η ακίδα του μικροσκοπίου παραμόρφωνε την άκρη του νανοραβδίου και καταγραφόταν η πτώση τάσης μέσω ειδικού κυκλώματος. Η μέγιστη πτώση τάσης που μετρήθηκε ήταν 0.6 V, ικανή για την ορθή πόλωση μίας συμβατικής διόδου.

Στις ακόλουθες παραγράφους παρουσιάζονται νανογεννήτριες σε εύκαμπτα υλικά αλλά και πάνω σε χαρτί που έχουν σχεδιάσει και κατασκευάσει διάφορες ερευνητικές ομάδες.

1.5.1 Σε εύκαμπτα υποστρώματα

Το 2009 οι Choi et al.⁸ παρουσίασαν για πρώτη φορά ανεπτυγμένες νανοδομές ZnO πάνω σε πλαστικό υπόστρωμα. Χρησιμοποιώντας τεχνικές ανάπτυξης των νανοδομών σε χαμηλές θερμοκρασίες με διαλύματα zinc nitrate- HMT, κατάφεραν να αναπτύξουν το πιεζοηλεκτρικό υλικό σε επιφάνεια PES(polyethersulfone) στην οποία πρώτα είχε γίνει επίστρωση με ITO (indium-tin oxide). Σε αυτή την περίπτωση τα άνω ηλεκτρόδια της διάταξης, με ή χωρίς επίστρωση rd-au, πιέστηκαν πάνω στις δομές των νανοραβδίων. Χρησιμοποιώντας την επίστρωση rd-au επετεύχθη μεγαλύτερη τάση εξόδου, εκμαιεύοντας $10\mu\text{A cm}^{-2}$, όταν πιέζονταν με 0,9kg πίεση.

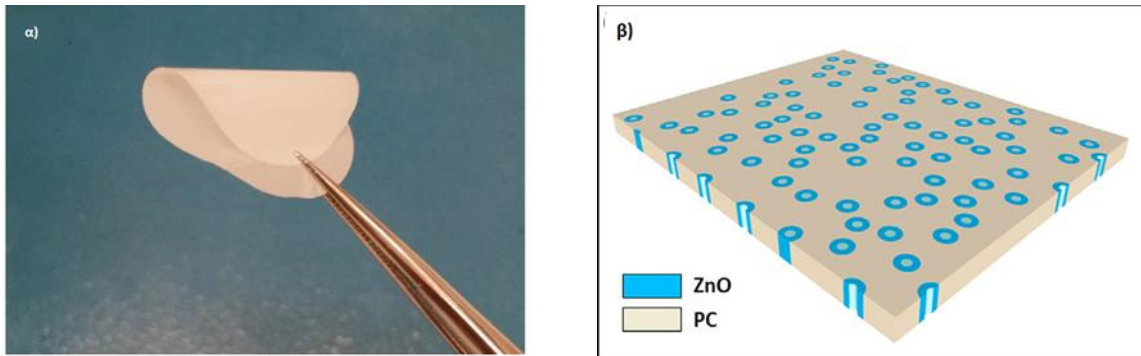


Εικόνα 1.8 : Πρώτη νανογεννήτρια κατασκευασμένη σε πλαστικό υπόστρωμα

Οι Lee et al.⁹ μελέτησαν την δομή της χημικής ανάπτυξης του ZnO επικαλυμμένο με PMMA και επιστρωμένο με ένα μέταλλο(συνήθως χρυσό). Το 2011 παρουσίασαν μία τέτοια δομή κατασκευασμένη πάνω σε υπόστρωμα karton. Τα νανοραβδία σε αυτή την περίπτωση εκτίθονταν στην επιφάνεια αφαιρώντας το PMMA χρησιμοποιώντας εγχάραξη με πλάσμα και έπειτα ένα χρυσό ηλεκτρόδιο πιεζόταν στην πάνω πλευρά. Με την άσκηση μηχανικής πίεσης στο karton, είχαν μέγιστη τάση ανοιχτοκύκλωσης 350mV και μέγιστη πυκνότητα ρεύματος 125nA cm^{-2} . Αυτές οι τιμές στην συνέχεια αυξήθηκαν σε 2,1 V με την χρήση πολλών τέτοιων συσκευών σε στρώσεις.

Οι Stassi et al.¹⁰ ανέπτυξαν σε μία πορώδη πολυκαρβονική επιφάνεια νανοραβδία ZnO, δημιουργώντας έτσι μία ιδιαίτερα εύκαμπτη συσκευή για χρήση ως νανογεννήτρια. Η

κατασκευή τους έγινε χρησιμοποιώντας 3 είδη μεμβρανών όπου το καθένα είχε διαφορετικό μέγεθος πόρου (30, 50, 100nm). Η ανάπτυξη των νανοραβδίων έγινε με υδροθερμική μέθοδο, χρησιμοποιώντας διάλυμα ZnO συγκέντρωσης 25mM, 12,5 mM HMTA και 5mM polyethylenimine (PEI) όπου παρέμειναν για 3 ώρες. Έπειτα τοποθετήθηκαν ηλεκτρόδια πλατίνας πάχους 50nm και έγιναν σάντουιτς με ένα φιλμ πολυαμιδίου το οποίο είχε επιμεταλλωθεί με ένα παχύ στρώμα χαλκού.

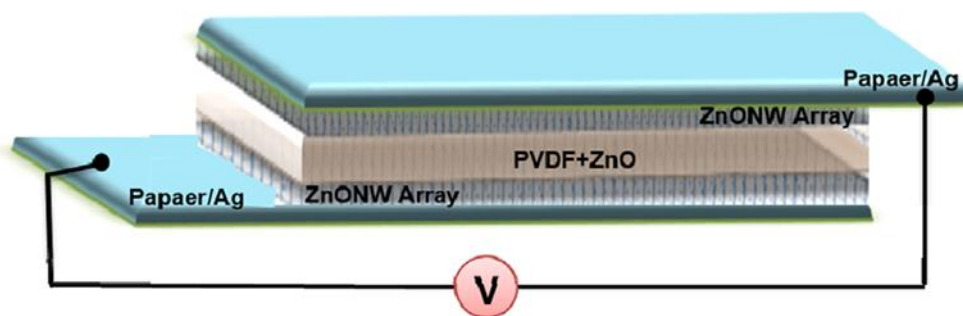


Εικόνα 1.9 : α) Πολυκαρβονική μεμβράνη 100nm έπειτα από την ανάπτυξη του ZnO, β) Γραφικό διάγραμμα μιας περιοχής της συσκευής

Οι μετρήσεις που έγιναν σε μηχανικό σέικερ έδειξαν ότι στην συσκευή με πόρους των 100nm υπήρξε μέγιστη τάση εξόδου 1.15 volt και μέγιστο ρεύμα 100mA .

Διάφορες συσκευές έχουν δημιουργηθεί αναπτύσσοντας νανοδομές ZnO σε υποστρώματα **χαρτιού** , δίνοντας έτσι την δυνατότητα ανάπτυξης μεγάλης επιφάνειας συλλεκτών ενέργειας.

Οι E.S. Nour et al.¹¹ κατασκεύασαν νανογεννήτρια σε υπόστρωμα χαρτιού για την συλλογή ενέργειας κατά την γραφή πάνω σε αυτό. Συγκεκριμένα χρησιμοποίησαν απλό χαρτί το οποίο αρχικά καθάρισαν υπερηχητικά σε ακετόνη-αιθανόλη και εν συνεχεία εναπόθεσαν πάνω σε αυτό στρώμα χρωμίου/ασημιού (10/50nm αντίστοιχα). Έπειτα από την χημική ανάπτυξη του πιεζοηλεκτρικού υλικού (ZnO) με μία ειδική τεχνική (stencil print method) αναπτύχθηκαν τα νανοραβδία. Δύο ίδιες τέτοιες επιφάνειες τοποθετήθηκαν face to face και καλώδια συνδέθηκαν και στις δύο πλευρές. Η ακόλουθη εικόνα παρουσιάζει αυτό το fabrication.



Εικόνα 1.10: Σχηματική αναπαράσταση της δομής της νανογεννήτριας ανάμεσα σε δύο φύλλα χαρτιού

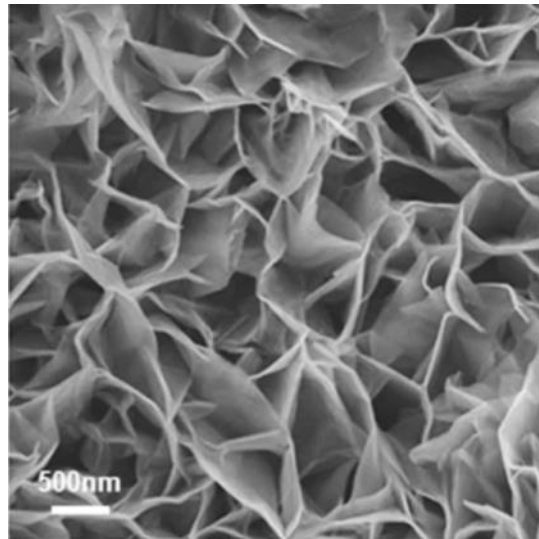
Ο χαρακτηρισμός έγινε γράφοντας πάνω στο χαρτί ασκώντας πίεση $8,2- 28,4 \text{ N/cm}^2$. Η μέγιστη τιμή τάσης με γρήγορη γραφή ήταν $4,8 \text{ mV}$ και 2 mV για αργή γραφή. Μέγιστο μετρούμενο ρεύμα ήταν 14.4 mA .

Οι Yu Qiu et al.¹² ανέπτυξαν δομές ZnO πάνω σε κοινό χαρτί. Αφού αρχικά το καθάρισαν με υπέρηχους σε ακετόνη- αιθανόλη για 10 λεπτά, εναπόθεσαν με την τεχνική sputtering στρώμα σπόρων πάχους 20nm και στη συνέχεια με υδροθερμική μέθοδο ανέπτυξαν τα νανοραβδία. Το διάλυμα ήταν ισομοριακό των αντιδρώντων zinc acetate dehydrate και HMTA. Η συγκέντρωση κυμαινόταν από $7,5 - 30 \text{ mM}$ και ο χρόνος του growth από $30-300$ λεπτά στους 95°C . Για ηλεκτρόδια χρησιμοποιήθηκαν δύο μικρές ποσότητες από silver paste εκατέρωθεν του χαρτιού. Διαπιστώθηκε ότι όσο μεγαλύτερη ήταν η συγκέντρωση του διαλύματος τόσο μεγαλύτερο ήταν το πάχος αλλά και το ύψος των νανοραβδίων. Για τον χαρακτηρισμό ασκήθηκε μία περιοδική χειροκίνητη πίεση και η μέγιστη τιμή τάσης ήταν 80mV για την συσκευή με την μεγαλύτερη συγκέντρωση διαλύματος.

1.5.2 Εναλλακτικές δομές πιεζοηλεκτρικών γεννητριών

Η ανάπτυξη των νανοραβδίων ZnO μπορεί να γίνει με απλό τρόπο, χρησιμοποιώντας χαμηλής θερμοκρασίας χημικές μεθόδους, σε μία πληθώρα υποστρωμάτων. Με την χρήση της γνωστής χημικής μεθόδου ZnO – HMT κανονικά αναπτύσσονται νανοραβδία, αλλά όταν χρησιμοποιείται σε επιφάνεια πολυαιθερασουλφόνης επικαλυμμένης με αλουμίνιο(PES) παράγονται νανοφύλλα από ZnO. Αυτό οφείλεται σε αντίδραση με το στρώμα αλουμινίου.

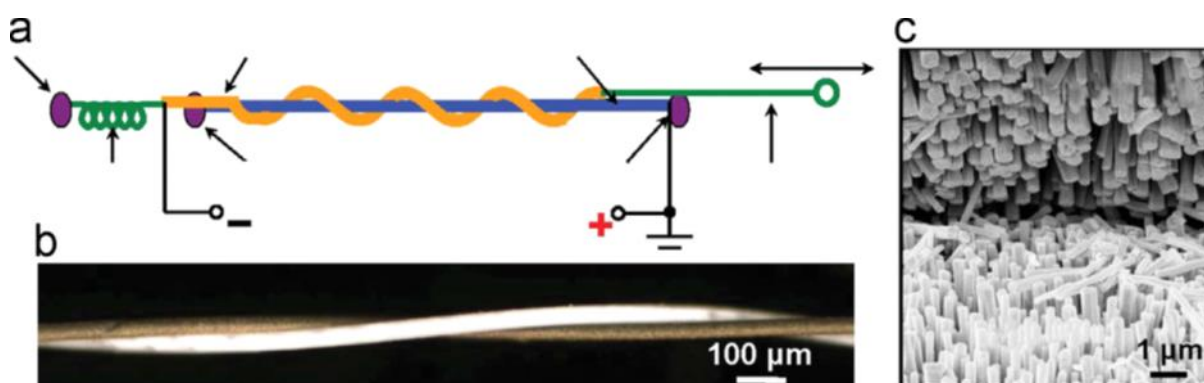
Έπειτα ένα πολυμερές υπόστρωμα επικαλυμμένο με χρυσό πιέστηκε πάνω από τα νανοδομημένα φύλλα του ZnO και η μέγιστη ενέργεια που εκμαιεύτηκε 0,75V (ανοιχτοκυκλώματος) με ρεύμα $16\mu\text{A cm}^{-2}$ με χρήση δύναμης 4 κιλών.¹³



Εικόνα 1.11 : Νανοδομημένο ZnO σε φυλλοειδή μορφή

Οι Y.Qin et al. παρουσίασαν το 2008 μία συσκευή συλλογής ενέργειας από ZnO κατασκευασμένη πάνω σε μία ίνα κέβλαρ. Στην ίνα επιστρώθηκαν σπόροι με την τεχνική του sputtering, οι οποίοι οδήγησαν στην ανάπτυξη των ZnO νανοραβδίων χρησιμοποιώντας χημικές μεθόδους ανάπτυξης. Τα νανοραβδία σταθεροποιήθηκαν πάνω στην ίνα επιστρώνοντάς τα με τετρααιθοξυσιλάνιο και έπειτα στεγνώθηκαν τεντώνοντας μία δεύτερη ίνα η οποία ήταν επιστρωμένη με χρυσό.

Από τις δοκιμές παρήχθη μέγιστη τάση ανοιχτοκυκλώματος 1mV και ρεύμα μόλις 5pA γεγονός που οφείλεται στην μη ύπαρξη κάτω ηλεκτροδίου δηλαδή κάτω από το sputtered ZnO.



Εικόνα 1.12 : α) Ίνα κέβλαρ επιστρωμένη με ZnO νανοραβδία, β)Πεπλεγμένες ίνες κέβλαρ η μία από τις οποίες είναι επιστρωμένη με χρυσό, γ)Μικροσκοπική φωτογραφία SEM από την περιοχή επιφάνειας των δύο ινών

1.6 Σύνοψη

Στο κεφάλαιο αυτό έγινε εισαγωγή στις σύγχρονες ενεργειακές ανάγκες της κοινωνίας και παρουσιάστηκαν οι βασικές αρχές συλλογής ενέργειας. Τέλος, αναφέρονται μερικές από τις σπουδαιότερες πιεζογεννήτριες από την διεθνή βιβλιογραφία και κάποιες εναλλακτικές δομές πιεζοηλεκτρικών γεννητριών.

2. ΠΙΕΖΟΗΛΕΚΤΡΙΣΜΟΣ

2.1 Πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο

Πιεζοηλεκτρισμός είναι το ηλεκτρικό φορτίο που συσσωρεύεται σε ορισμένα στερεά υλικά (όπως οι κρύσταλλοι, ορισμένα κεραμικά και βιολογικές ύλες όπως τα οστά, το DNA και διάφορες πρωτεΐνες) όταν υποστούν μηχανική καταπόνηση. Η λέξη πιεζοηλεκτρισμός (piezoelectricity) υποδηλώνει ηλεκτρική ενέργεια που προκύπτει από πίεση. Προέρχεται από την ελληνική λέξη πιάζω και την λέξη ήλεκτρον που σημαίνει κεχριμπάρι, μία αρχαία πηγή ηλεκτρικού φορτίου. Ο πιεζοηλεκτρισμός ανακαλύφθηκε το 1880 από τους Γάλλους φυσικούς Jacques και Pierre Curie.

Το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο μπορεί να γίνει κατανοητό ως η γραμμική ηλεκτρομηχανική αλληλεπίδραση μεταξύ της μηχανικής και ηλεκτρικής κατάστασης κρυσταλλικών υλικών, χωρίς συμμετρία αντιστροφής. Αποτελεί μία αντιστρεπτή διαδικασία. Τα υλικά που εμφανίζουν πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο (η εσωτερική παραγωγή ηλεκτρικού φορτίου που προκύπτει από μια εφαρμοσμένη μηχανική δύναμη) εμφανίζουν επίσης ένα αντίστροφο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο (εσωτερική παραγωγή ενός μηχανικού στελέχους που προκύπτει από ένα εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο). Για παράδειγμα οι κρύσταλλοι ζirkονίου θα παράξουν μετρήσιμο πιεζοηλεκτρισμό όταν η στατική δομή τους θα παραμορφωθεί 0,1% της αρχικής τους κατάστασης. Αντίθετα, οι ίδιοι κρύσταλλοι θα αλλάξουν περίπου 0,1% της στατικής τους διάστασης όταν ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο εφαρμοστεί σε αυτούς. Το αντίστροφο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο χρησιμοποιείται στην παραγωγή του από κύματα υπερήχων (ultrasonic sound waves).¹⁴

Η φύση του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου είναι στενά συνδεδεμένη με την εμφάνιση ηλεκτρικής διπολικής ροπής σε στερεά. Αυτό προκαλείται για τα ιόντα είτε στο κρυσταλλικό πλέγμα με ασύμμετρο περιβάλλον φόρτισης (όπως στα BaTiO₃ και PZT) είτε να μεταφέρονται άμεσα από μοριακές ομάδες. Η πυκνότητα των δίπολων μπορεί εύκολα να υπολογιστεί για τους κρυστάλλους, αθροίζοντας τις διπολικές ροπές ανά όγκο της μοναδιαίας κρυσταλλογραφικής κυψελίδας. Δίπολα τα οποία βρίσκονται κοντά το ένα στο άλλο τείνουν να ευθυγραμμιστούν σε περιοχές που ονομάζονται τομές Weiss. Οι τομές αυτές είναι συνήθως τυχαία ευθυγραμμισμένες, αλλά μπορούν να ευθυγραμμιστούν με την διαδικασία

της πόλωσης όπου ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται κατά πλάτος του υλικού σε υψηλές θερμοκρασίες. Παρόλα αυτά δεν μπορούν να πολωθούν όλα τα πιεζοηλεκτρικά υλικά.

2.2 Διέπουσες Εξισώσεις

Οι βασικές εξισώσεις που διέπουν ένα στατικό πιεζοηλεκτρικό υλικό αποτελούνται από 4 σετ εξισώσεων: την εξίσωση μηχανικής ισορροπίας (2.1) , την καταστατική εξίσωση (2.2), την εξίσωση γεωμετρικής συμβατότητας (2.3) και την εξίσωση Gauss για το ηλεκτρικό πεδίο (2.4). Κατάσταση μηχανικής ισορροπίας έχουμε όταν δεν υφίσταται δύναμη, $f_e^{(b)} = 0$, που να ασκείται στο σώμα

$$\nabla \sigma = f_e^{(b)} = 0 \quad (2.1)$$

όπου σ είναι το τανιστής τάσης, ο οποίος σχετίζεται με την παραμόρφωση ϵ , το ηλεκτρικό πεδίο \vec{E} και την ηλεκτρική μετατόπιση \vec{D} μέσω των ακόλουθων καταστατικών εξισώσεων

$$\begin{cases} \sigma_p = c_{pq} \epsilon_q - e_{kp} E_k \\ D_i = e_{iq} \epsilon_q - k_{ik} E_k \end{cases} \quad (2.2)$$

όπου c_{pq} είναι η γραμμική ελαστική σταθερά, e_{kp} είναι ο γραμμικός ελαστικός συντελεστής και k_{ik} είναι η διηλεκτρική σταθερά.

Η εξίσωση γεωμετρικής συμβατότητας είναι ένας γεωμετρικός περιορισμός που πρέπει να ικανοποιείται από την τάση ϵ_{ij}

$$e_{ilm} e_{jrp} \frac{\partial^2 \epsilon_{mp}}{\partial x_i \partial x_q} = 0 \quad (2.3)$$

Στην εξίσωση (2.3) οι δείκτες είναι στον κανονικό ορισμό και η Nye σημειογραφία δεν χρησιμοποιείται. Οι e_{ilm} και e_{jrp} είναι αντισυμμετρικοί τανυστές Levi-Civita.

Τέλος υποθέτοντας ότι δεν υπάρχουν ελεύθερα φορτία $\rho_e^{(b)}$, η εξίσωση Gauss θα πρέπει να ικανοποιείται

$$\nabla D = \rho_e^{(b)} = 0 \quad (2.4)$$

Η εξίσωση (2.4) εφαρμόζεται για μονωτικά πιεζοηλεκτρικά υλικά. ¹⁵

2.3 Πιεζοηλεκτρικά υλικά

Από τις 32 τάξεις κρυστάλλων, οι 21 είναι μη κεντροσυμμετρικές (δηλαδή δεν έχουν κέντρο συμμετρίας) αποτελώντας εν δυνάμει πιεζοηλεκτρικά υλικά. Συγκεκριμένα 20 τύποι

κρυστάλλων παρουσιάζουν άμεσο πιεζοηλεκτρισμό, δέκα εκ των οποίων αντιπροσωπεύουν την τάξη των πολικών κρυστάλλων. Οι πολικοί κρύσταλλοι δείχνουν μία αυθόρμητη πόλωση χωρίς μηχανική καταπόνηση λόγω της μη μηδενικής διπολικής ροπής που σχετίζεται με την δομή του κρυστάλλου, εμφανίζοντας και πυροηλεκτρικές ιδιότητες. Σε περίπτωση που η διπολική ροπή αναστραφεί με την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου τότε το υλικό ονομάζεται σιδηροηλεκτρικό (ferroelectric).¹⁶

Οι πολικοί κρύσταλλοι με $P \neq 0$ (όπου P η πυκνότητα δίπολων) εκδηλώνουν το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο με την αλλαγή του μεγέθους ή της κατεύθυνσης της P ή και των δύο.

Οι μη πολικοί αλλά πιεζοηλεκτρικοί κρύσταλλοι παρουσιάζουν μία πόλωση P διαφορετική από το μηδέν μόνο με την εφαρμογή ενός μηχανικού φορτίου. Αυτή η αλλαγή μετασχηματίζει το υλικό από μία μη πολική τάξη κρυστάλλου (P=0) σε μία πολική (P≠0).

Πολλά υλικά, φυσικά ή τεχνητά, παρουσιάζουν πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες. Ο ακόλουθος πίνακας παρουσιάζει τα σπουδαιότερα από αυτά.

Κατηγορία	Πιεζοηλεκτρικά Υλικά
Φυσικά σχηματιζόμενοι κρύσταλλοι	Quartz, Βερνιλίτης(AlPO ₄), Σακχαρόζη (ζάχαρη), άλας Rochelle, Topaz, Tourmaline-group minerals, PbTiO ₃ (τιτανικό άλας) κ.α.
Βιολογικά υλικά	Οστά, τένοντας, μετάξι, ξύλο, σμάλτο οδοντίνης, DNA, διάφορες πρωτεΐνες
Συνθετικοί κρύσταλλοι	Langasite (La ₃ Ga ₅ SiO ₁₄), Gallium orthophosphate (GaPO ₄), Lithium niobate (LiNbO ₃), Lithium tantalate (LiTaO ₃)
Συνθετικά κεραμικά ¹⁷	Zinc oxide (ZnO)–Wurtzite structure, Barium titanate (BaTiO ₃), Potassium niobate (KNbO ₃),

	Sodium tungstate (Na_2WO_3), Ba ₂ NaNb ₅ O ₅ , Pb ₂ KNb ₅ O ₁₅ ,
Πιεζοκεραμικά απουσία μολύβδου	Sodium potassium niobate ($(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$), Bismuth ferrite (BiFeO_3), Sodium niobate (NaNbO_3), Bismuth titanate ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$), Sodium bismuth titanate ($\text{NaBi}(\text{TiO}_3)_2$)

Πίνακας 2.1 : Πιεζοηλεκτρικά υλικά

2.4 Εφαρμογές πιεζοηλεκτρικών υλικών

Επί του παρόντος, η μεγαλύτερη αίτηση αγοράς αφορά την βιομηχανικό και κατασκευαστικό τομέα. Ισχυρή ζήτηση υπάρχει ακόμη για ιατρικά όργανα καθώς και στον κλάδο των τηλεπικοινωνιών και πληροφοριών. Η παγκόσμια ζήτηση σήμερα ξεπερνάει τα 14 δις δολάρια, γεγονός που υποδηλώνει την χρησιμότητα του πιεζοηλεκτρισμού στην καθημερινότητα μας. Η πληθώρα των πιεζοηλεκτρικών υλικών αφορά τους πιεζοκρυστάλλους και τα πιεζοπολυμερή που συναντούν την ταχύτερη ανάπτυξη λόγω χαμηλού βάρους και μικρού μεγέθους.

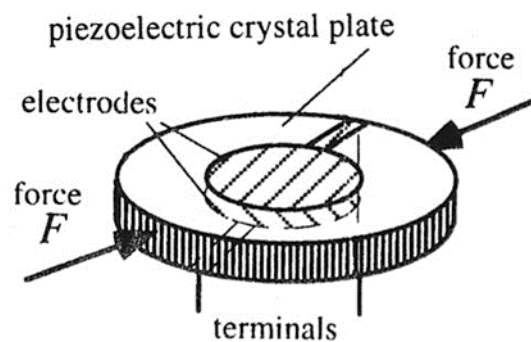
Υψηλές τάσεις και ηλεκτρονικά ισχύος

Ο άμεσος πιεζοηλεκτρισμός ορισμένων υλικών όπως το quartz, μπορεί να δημιουργήσει διαφορές δυναμικού χιλιάδων βολτ. Η πλέον γνωστή εφαρμογή είναι στους ηλεκτρικούς αναπτήρες όπου με το πάτημα του κουμπιού πιέζεται ένας πιεζοηλεκτρικός κρύσταλλος παράγοντας υψηλής τάσης ηλεκτρικό ρεύμα. Έτσι δημιουργείται σπινθήρας που ανάβει τον αναπτήρα.

Τα πιεζοηλεκτρικά στοιχεία συναντούν πληθώρα εφαρμογών όπως στην ανίχνευση και δημιουργία κυμάτων σόναρ, παρακολούθηση ενέργειας σε εφαρμογές υψηλής ισχύος(ιατρική περίθαλψη, βιομηχανική επεξεργασία), σε χημικούς και βιολογικούς αισθητήρες, για τον εντοπισμό των κινήσεων των μυών(acceleromyography), σε αισθητήρες υπερήχων για την ανίχνευση ηχητικών εκπομπών κα.

Αισθητήρες

Η αρχή λειτουργίας ενός πιεζοηλεκτρικού αισθητήρα είναι ότι μία δύναμη δρα σε δυο αντίθετες όψεις του αισθητήριου στοιχείου. Ανάλογα με τον σχεδιασμό του αισθητήρα, το πιεζοηλεκτρικό στοιχείο μπορεί να πιεστεί κατά μήκος ή εγκάρσια . Η ανίχνευση των διακυμάνσεων της πίεσης, με τη μορφή του ήχου, είναι η πιο κοινή εφαρμογή των αισθητήρων(πιεζοηλεκτρικά μικρόφωνα, πιεζοηλεκτρικά pickups, μικρόφωνα επαφής). Συνήθως χρησιμοποιούνται με ήχους υψηλής συχνότητας σε κεφαλές υπερήχων για ιατρική απεικόνιση και για βιομηχανικές μη καταστρεπτικές δοκιμές (industrial nondestructive testing - NDT).

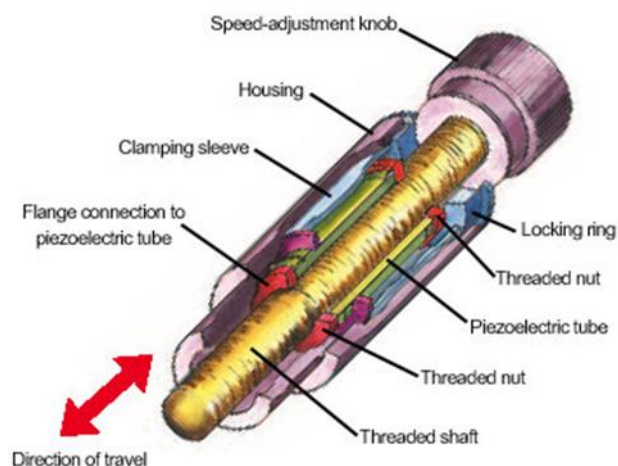


Εικόνα 2.1 : Πιεζοηλεκτρική πλάκα για χρήση σε μουσικά όργανα

Ενεργοποιητές

Οι πιεζοηλεκτρικοί κρύσταλλοι αποτελούν το πιο σημαντικό εργαλείο στην τοποθέτηση αντικειμένων με εξαιρετική ακρίβεια(μικρότερη από μm). Αυτό συμβαίνει διότι πολύ υψηλά ηλεκτρικά πεδία αντιστοιχούν σε μικροσκοπικές αλλαγές στο πλάτος του κρυστάλλου.

Μια από τις σπουδαιότερες εφαρμογές του, αποτελούν οι πιεζοηλεκτρικοί κινητήρες, όπου τα πιεζοηλεκτρικά στοιχεία εφαρμόζουν μια κατευθυντική δύναμη σε έναν άξονα προκαλώντας την περιστροφή. Λόγω των εξαιρετικά μικρών αποστάσεων, ο πιεζοηλεκτρικός κινητήρας θεωρείται ως υψηλής ακρίβειας αντικατάσταση των βηματικών κινητήρων.



Εικόνα 2.2 : Πιεζοηλεκτρικός κινητήρας (New scale technologies Inc.)

Τύποι πιεζοηλεκτρικών κινητήρων:

- Οι κινητήρες ταξιδιού (travelling wave motor) που χρησιμοποιούνται στις φωτογραφικές μηχανές για αυτόματη εστίαση
- Κινητήρες γραμμικής κίνησης (inchworm motors)
- Ορθογώνιοι τεταρτοκυκλικοί κινητήρες (Rectangular four-quadrant motors) με υψηλή πυκνότητα ισχύος ($2,5\text{W}/\text{cm}^3$) και ταχύτητα που κυμαίνεται από $10\text{ nm}/\text{s}$ σε $800\text{ mm}/\text{s}$
- Βηματικοί πιεζοηλεκτρικοί κινητήρες που χρησιμοποιούν το φαινόμενο stick-slip.

Με εξαίρεση τον βηματικό κινητήρα, οι υπόλοιποι έχουν την ίδια αρχή λειτουργίας. Οδηγούνται από διπλές ορθογώνιες δονήσεις με διαφορά φάσης 90° , και αναγκάζουν το σημείο επαφής μεταξύ των δύο επιφανειών να δονείται σε ελλειπτική τροχιά. Η μία επιφάνεια είναι σταθερή επομένως η άλλη υπόκειται σε κίνηση. Συνήθως ο κρύσταλλος διεγείρεται από ημιτονοειδές σήμα κύματος στην συχνότητα συντονισμού του κινητήρα. Με αυτόν τον τρόπο, μπορεί να παραχθεί υψηλό πλάτος δόνησης, χρησιμοποιώντας πολύ χαμηλή τάση.

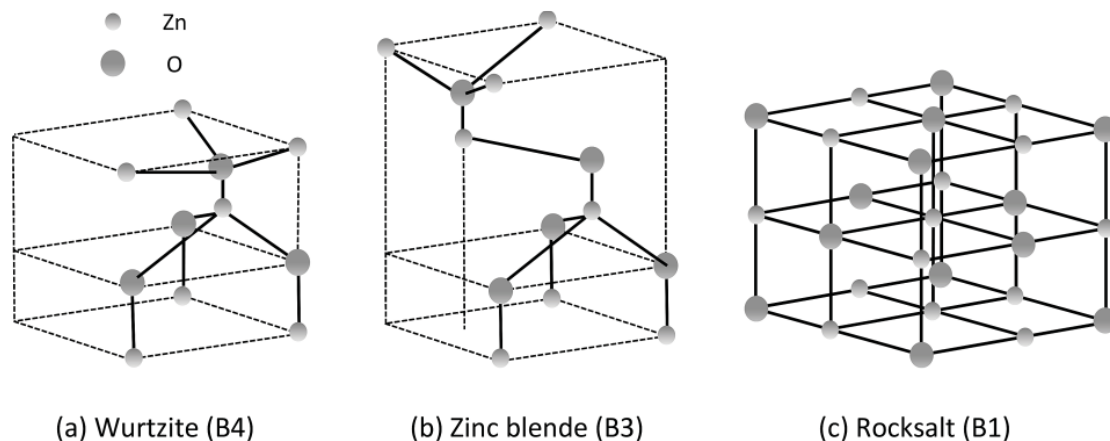
2.5 Οξείδιο του ψευδαργύρου - ZnO

Το οξείδιο του ψευδαργύρου, ως ένα σημαντικό ημιαγώγιμο υλικό, έχει μελετηθεί συστηματικά την τελευταία δεκαετία λόγω των πολλών μοναδικών του ιδιοτήτων. Σε αυτή

την ενότητα παρουσιάζονται οι κρυσταλλικές δομές του ZnO και οι βασικές φυσικές ιδιότητες όπως ηλεκτρικές, οπτικές και πιεζοηλεκτρικές.

2.5.1 Κρυσταλλική δομή ZnO

Το οξείδιο του ψευδαργύρου αποτελεί μία ανόργανη δυαδική ένωση που ανήκει στην II-VI ομάδα ημιαγωγικών υλικών. Το ZnO κρυσταλλώνεται τόσο σε κυβική μορφή, όσο και σε εξαγωνική μορφή βουρτσίτη(Wurtzite). Διαθέτει τρεις διαφορετικές κρυσταλλογραφικές φάσεις: Wurtzite(B4), κυβική μορφή σφαλερίτη (B3) και ορυκτού άλατος (rocksalt B1). Η δομή βουρτσίτη(εξαγωνική) είναι θερμοδυναμικά σταθερή σε θερμοκρασία δωματίου. Η δομή σφαλερίτη είναι μετασταθής και μπορεί να σταθεροποιηθεί έπειτα από ετεροεπιταξιακή ανάπτυξη(hetero-epitaxial growth) σε υποστρώματα κυβικής συμμετρίας. Τέλος, η δομή ορυκτού άλατος μπορεί να ληφθεί εφαρμόζοντας μια σχετικά υψηλή πίεση (10-15 GPa) στην δομή βουρτσίτη. Είναι μία μετασταθής φάση, όμως μπορούν να παρατηρηθούν και σε ατμοσφαιρική πίεση. Η πλέον συνηθισμένη μορφή του ZnO, φυσική ή τεχνητή, είναι η εξαγωνική μορφή Wurtzite.¹⁸



Εικόνα 2.3 : Οι τρεις κρυσταλλικές δομές του ZnO : a) Wurtzite (εξαγωνική συμμετρία), b) Blende cubic symmetry, c) rocksalt (ορυκτό άλας)

Η δομή Wurtzite μπορεί απλά να περιγραφεί από δύο συμπαγή εξαγωνικά δίκτυα το ένα από το Zn^{2+} (κατιόντα ψευδαργύρου) και το άλλο από το O^{2-} (ανιόντα οξυγόνου). Αυτή η δομή παρουσιάζει μία πόλωση στον κάθετο άξονα που οφείλεται στην έλλειψη κέντρου συμμετρίας καθιστώντας το εκμεταλλεύσιμο στον τομέα της ηλεκτρικής ενέργειας για ενεργειακά ανεξάρτητες συσκευές.

Λαμβάνοντας υπόψη την κρυσταλλική δομή του ZnO, από τις σχέσεις (2.1) , (2.2), (2.3), (2.4) έχουμε:

$$c_{pq} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{(c_{11} - c_{12})}{2} \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

$$e_{kp} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

$$\kappa_{ik} = \begin{pmatrix} \kappa_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \kappa_{33} \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

2.5.2 Ηλεκτρικές ιδιότητες ZnO

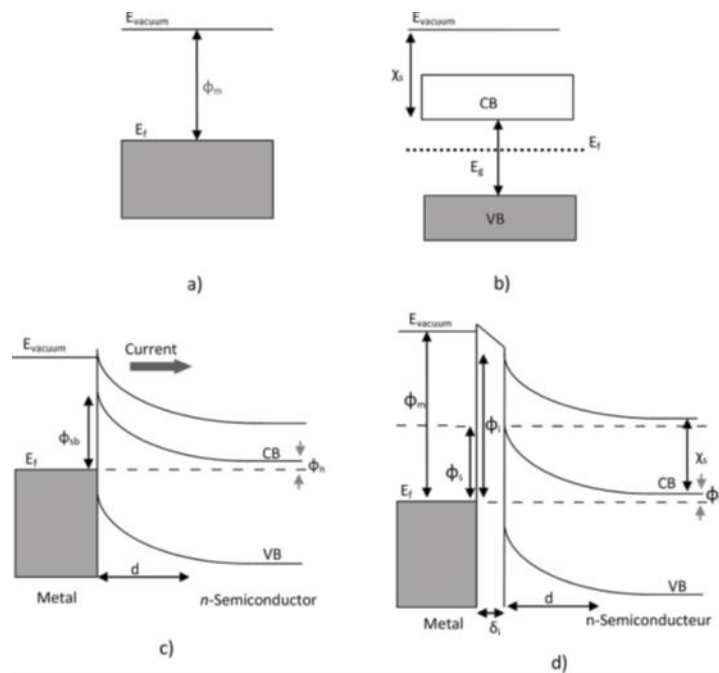
Το οξείδιο του ψευδαργύρου είναι ένας ημιαγωγός με μεγάλο ενεργειακό διάκενο 3.37 eV σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτή η ενέργεια που ονομάζεται επίσης χάσμα, αντιστοιχεί στην απαραίτητη ενέργεια που χρειάζεται ένα ηλεκτρόνιο για να περάσει από την ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Το ZnO έχει επίσης μεγάλη ενέργεια δέσμησης εξιτονίων 60meV. Το ZnO που δεν έχει ντοπαρισθεί(undoped) είναι εγγενώς n-type λόγω του σχηματισμού των δοτών (κενές θέσεις O και παρενθετικών Zn). Νοθεύοντάς το, δηλαδή χρησιμοποιώντας στοιχεία που αντικαθιστούν τα άτομα ψευδαργύρου, επιτυγχάνεται η διατήρηση του ενεργειακού διακένου. Έτσι αυξάνεται η απόδοση του ως πιεζοηλεκτρικό υλικό καθιστώντας το ιδιαίτερα ελκυστικό σε ηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές.

2.5.3 Επαφή Schottky ZnO / Au

Όλες οι εφαρμογές που περιλαμβάνουν συστοιχίες νανοσυρμάτων ZnO, απαιτούν μία αξιόπιστη Ωμική και/ή μία ηλεκτρική επαφή Schottky μεταξύ των νανοραβδίων ZnO και του υποστρώματος καθώς και των ηλεκτροδίων. Η καλύτερη κατανόηση της φύσης της ηλεκτρικής επαφής μεταξύ του υποστρώματος και/ή των ηλεκτροδίων και των νανοραβδίων

ZnO είναι απαραίτητη και κρίσιμη για όλες τις συσκευές που περιλαμβάνουν νανοδομημένο ZnO.

Υπάρχουν δύο τύποι επαφής μεταξύ ενός μετάλλου και ενός ημιαγωγού: η Ωμική (Ohmic) και η Schottky. Αυτή η επαφή είναι Ωμική όταν η χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης (I-V) είναι γραμμική, το οποίο σημαίνει ότι τα ηλεκτρόνια παρουσιάζουν μία συμμετρική μεταφορά είτε προς τα εμπρός ή αντιστρόφως λόγω της ανυπαρξίας δυναμικού φράγματος στην διεπαφή μετάλλου-ημιαγωγού. Όταν όμως ένα δυνητικό φραγμός σχηματίζεται στην διεπαφή, τα ηλεκτρόνια σε αυτό το περιβάλλον δεν θα είναι συμμετρικά. Έτσι το ρεύμα μπορεί να προσαρμοστεί ανάλογα με την εφαρμοζόμενη τάση. Αυτός ο τύπος της επαφής ονομάζεται Schottky προς τιμήν του Γερμανού φυσικού Walter H. Schottky.



Εικόνα 2.4 : a) Ηλεκτρονικά επίπεδα σε ένα μέταλλο b) και σε έναν ημιαγωγό, c) ενεργειακό διάγραμμα μίας επαφής Schottky υπό ορθή πόλωση χωρίς στρώμα διεπαφής, d) με στρώμα διεπαφής

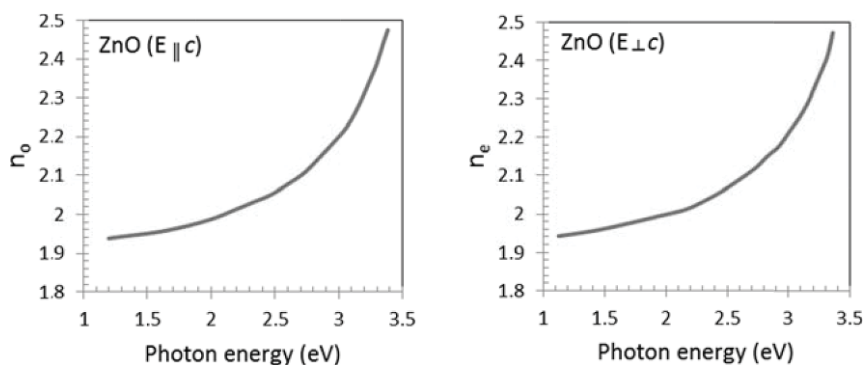
Η παρουσία μιας επαφής Schottky μεταξύ μετάλλου/ημιαγωγού λειτουργεί ως δίοδος. Δηλαδή όταν το μέταλλο έχει μεγαλύτερο δυναμικό, τα ηλεκτρόνια κοντά στην διεπαφή αφήνουν τους δότες του ημιαγωγού και κινούνται προς την περιοχή του μετάλλου και έτσι το ρεύμα μπορεί να διαπεράσει την διεπαφή. Σε περίπτωση αντίστροφου δυναμικού, το μέταλλο έχει χαμηλότερο δυναμικό και επομένως τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να διαπεράσουν το φράγμα και να φτάσουν στην πλευρά του ημιαγωγού δημιουργώντας μία

κατάσταση εκτός λειτουργίας.¹⁹ Κατά τη διάρκεια του σχηματισμού της επαφής μετάλλου/N-type ημιαγωγού, τα ηλεκτρόνια αφήνουν το περιβάλλον της περιοχής του ημιαγωγού που οδηγεί σε μία περιοχή θετικού φορτίου που ονομάζεται περιοχή εξάντλησης(με μήκος d). Ομοίως στο περιβάλλον του μετάλλου δημιουργείται μία περιοχή με αρνητικό δυναμικό. Σε κατάσταση ισορροπίας τα επίπεδα Fermi των δύο επιφανειών είναι ίσα.

2.5.4 Οπτικές ιδιότητες ZnO

Το ZnO είναι ένα διαφανές υλικό στην ορατή περιοχή, που οφείλεται στο ευρύ του διάκενο και έτσι χαρακτηρίζεται ως ένα διαφανές αγώγιμο οξείδιο (transparent conductive oxide-TCO).

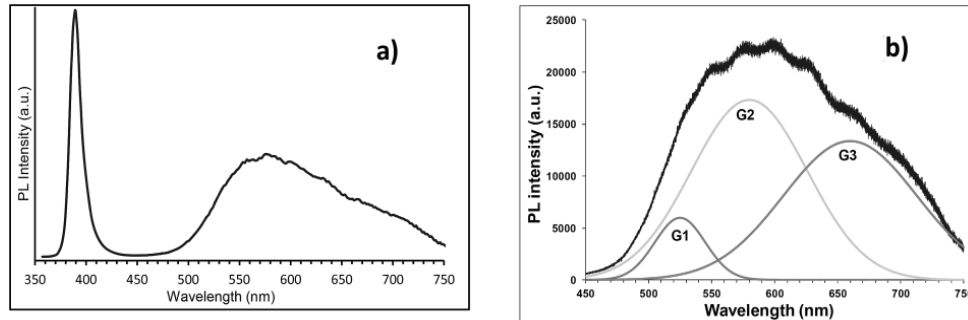
Λόγω της ανισοτροπίας της εξαγωνικής κρυσταλλικής δομής του, το διερχόμενο φως από έναν κρύσταλλο ZnO θα υπόκειται στο οπτικό φαινόμενο της διπλής διάθλασης. Η διάδοση του φωτός σε αυτή την περίπτωση θα πραγματοποιηθεί σε δύο κατευθύνσεις: στην πρώτη θα διαδοθεί με πόλωση παράλληλα στον οπτικό άξονα του κρυστάλλου με ένα κανονικό δείκτη διάθλασης, στην δεύτερη θα διαδοθεί με πόλωση κάθετη στον οπτικό άξονα με ένα διαφορετικό δείκτη διάθλασης που σημειώνεται ως n_e . Το ακόλουθο σχήμα δείχνει την διασπορά των δεικτών διάθλασης του φωτός σε έναν κρύσταλλο ZnO ως συνάρτηση του μήκους κύματος.



Εικόνα 2.5 : Διασπορά του τακτικού δείκτη διάθλασης n_o και του έκτακτου δείκτη διάθλασης n_e σε κρύσταλλο ZnO

Οι εκπομπές υπεριώδους φωτός και η φωτοφωταύγεια στους κρυστάλλους ZnO έχει προκαλέσει μεγάλο ενδιαφέρον χάρη στις ορατές ιδιότητες φωταύγειας(σε θερμοκρασία δωματίου) σε οπτοηλεκτρονικές συσκευές. Το φάσμα εκπομπής σε νανοσύρματα ZnO

παρουσιάζει κορυφή εκπομπής UV στα 385nm με κυρίαρχη και ευρεία εκπομπή στην ορατή περιοχή, που εκτείνεται από το πράσινο μέχρι το κόκκινο(480-750nm). Η προέλευση της ορατής εκπομπής συνήθως αποδίδεται σε δομικά κατασκευαστικά λάθη του ZnO, όπως επιφανειακές ατέλειες/ ρηχό επίπεδο, επιφανειακά υδροξείδια ως πιθανοί δότες κα.

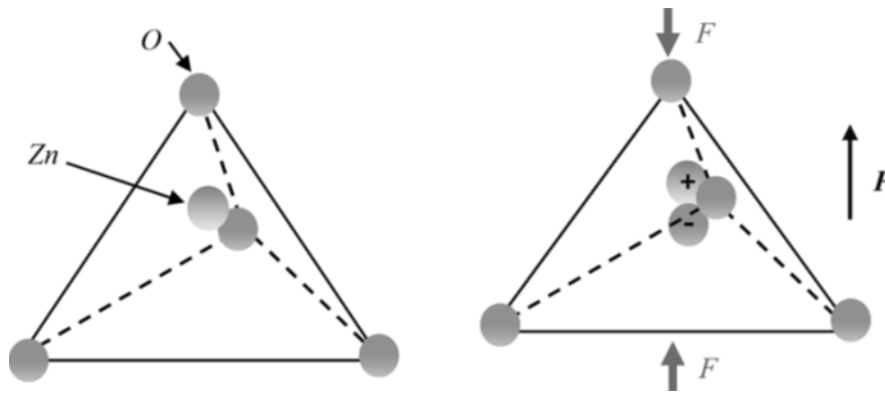


Εικόνα 2.6 : Α) Φάσμα εκπομπής μιας συστοιχίας ZnO νανοραβδίων ανεπτυγμένων με υδροθερμική μέθοδο, Β) Ορατές εκπομπές κεντραρισμένες από 3 Γκαουσιανές στα σημεία G1) 525 nm, G2) 580nm, G3) 660nm

2.5.5 Πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες του ZnO

Στους ενιαίους πιεζοηλεκτρικούς κρυστάλλους, οι πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες οφείλονται στα άτομα και επαναλαμβάνονται σε όλη την δομή λόγω της υψηλής κρυσταλλικότητας. Δηλαδή η μη συμμετρική κατανομή των θετικών και αρνητικών φορτίων ξεκινά από ένα μοναδιαίο κύτταρο και επαναλαμβάνεται μέσα από όλη την ύλη. Έτσι ένα τεταμένο υλικό έχει ως αποτέλεσμα την καθαρή πόλωση στην επιφάνεια.

Το οξείδιο του ψευδαργύρου(ZnO) ανήκει στην κατηγορία των πιεζοηλεκτρικών υλικών και οφείλει τις ανισότροπες πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες στην κρυσταλλική δομή του και στην έλλειψη κέντρου συμμετρίας. Έτσι στο μοναδιαίο κύτταρο, στο βαρύκεντρο, τα θετικά και αρνητικά φορτία δεν αλληλοαναιρούνται και εμφανίζεται ένα ηλεκτρικό δίπολο εντός του κρυστάλλου(όταν υπάρχει μηχανική καταπόνηση). Η αλληλεπίδραση του ηλεκτρικού διπόλου με ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο μπορεί επίσης να παραμορφώσει τον κρύσταλλο αποτελώντας το αντίστροφο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο.



Εικόνα 2.7 : Πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο σε μοναδιαίο κύτταρο ZnO (όπου P διάνυσμα διπόλου)

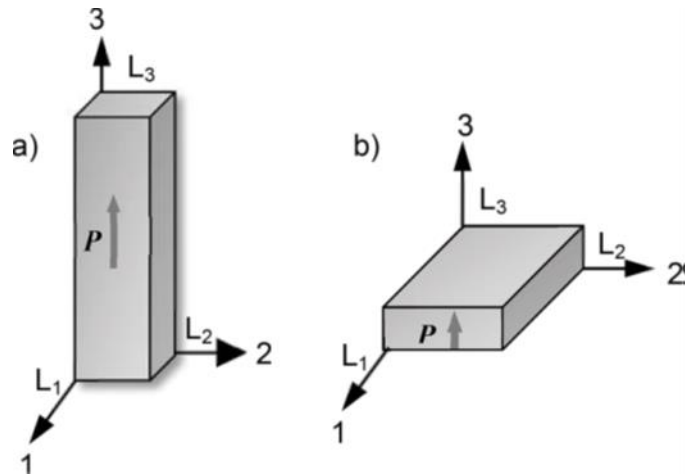
Η έννοια του πιεζοηλεκτρισμού βασίζεται στην σύζευξη των μηχανικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων του υλικού. Αυτές οι ιδιότητες σχετίζονται μεταξύ τους λόγω των τανυστών. Η μηχανική και ηλεκτρική συμπεριφορά μπορεί να μοντελοποιηθεί με δύο γραμμικοποιημένες καταστατικές εξισώσεις. Οι εξισώσεις περιέχουν δύο μηχανικές και δύο ηλεκτρικές μεταβλητές. Επομένως το πιεζοηλεκτρικό και αντίστροφα πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο μοντελοποιείται από την ακόλουθες εξισώσεις:

$$D = d * T + e^T * E \quad (2.8)$$

$$S = s^E * T + d^T * E \quad (2.9)$$

Όπου D το διάνυσμα της ηλεκτρικής μετατόπισης, T το εφαρμοζόμενο μηχανικό στρες, e^T η διηλεκτρική επιτρεπτότητα, E το ηλεκτρικό πεδίο, S το διάνυσμα της μηχανικής πίεσης, s^E η μήτρα ελαστικότητας υπό συνθήκες σταθερού ηλεκτρικού πεδίου και τα d και d^t οι πιεζοηλεκτρικοί συντελεστές φορτίου για το άμεσο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο ($C \cdot N^{-1}$) και το αντίστροφο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο ($m \cdot V^{-1}$) αντίστοιχα.

Υπάρχουν δύο λειτουργίες ζεύξης των πιεζοηλεκτρικών υλικών : η διαμόρφωση στοίβας (mode 33) και η διαμόρφωση κάμψης (mode 31). Πάντα η κατεύθυνση πόλωσης γίνεται στον άξονα "3".



Εικόνα 2.8 : Παρουσίαση των δύο πιεζοηλεκτρικών μοντέλων a) 33 mode, b) 31 mode

Το μοντέλο 31 αποδείχθηκε πιο αποτελεσματικό υπό την εφαρμογή μικρών δυνάμεων και χαμηλών συχνοτήτων, εν αντιθέσει με το μοντέλο 33 που αποδείχθηκε πιο παραγωγικό υπό την εφαρμογή μεγάλων δυνάμεων και υψηλών συχνοτήτων.

Τα νανοσύρματα ZnO υπερτερούν σε σχέση με τα χύδην υλικά λόγω της υψηλής αναλογίας διαστάσεων (μήκος / διάμετρος), ικανά να αντέξουν τις μεγάλες μηχανικές καταπονήσεις για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Έτσι αποτελεί το πλέον ελπιδοφόρο πιεζοηλεκτρικό υλικό για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

2.6 Τεχνικές ανάπτυξης και εναπόθεσης ZnO

2.6.1 Εισαγωγή

Η έννοια της νανογεννήτριας εισήχθη για πρώτη φορά με την μέτρηση των πιεζοηλεκτρικών ιδιοτήτων του ZnO χρησιμοποιώντας μικροσκόπιο AFM (atomic force microscope). Το ZnO έχει δομή βουρτσίτη στην οποία τα κατιόντα ψευδαργύρου με τα ανιόντα οξυγόνου σχηματίζουν μία τετραεδρική δομή. Η έλλειψη κέντρου συμμετρίας οδηγεί σε πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο εκμεταλλεόμενο την σχετική μετατόπιση των ανιόντων και κατιόντων όπως αναλύθηκε προηγουμένως. Μονοδιάστατες νανοδομές από ZnO έχουν αναπτυχθεί με την χρήση πολλών τεχνικών και έχουν γίνει αρκετές βελτιστοποιήσεις για την κατασκευή καλύτερης ποιότητας νανοραβδίων ZnO. Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναλυθούν οι κυριότεροι μέθοδοι ανάπτυξης και θα παρουσιαστούν διαφορετικές εκδοχές κατασκευής νανογεννητριών που υπάρχουν στην βιβλιογραφία.

2.6.2 Βασικές μεθοδολογίες σύνθεσης και μηχανισμοί ανάπτυξης ZnO

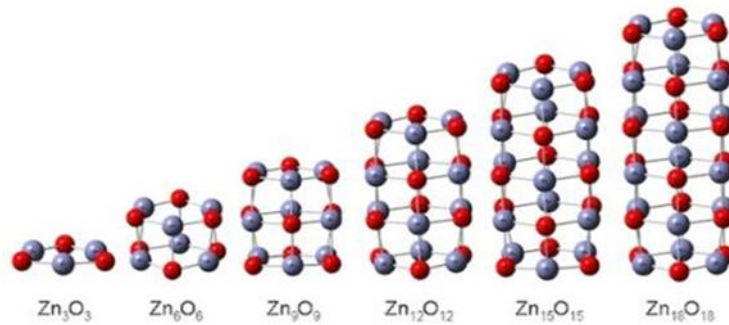
Μονοδιάστατες νανοδομές από ZnO έχουν συντεθεί χρησιμοποιώντας ένα μεγάλο εύρος από τεχνικές όπως υγρές χημικές μέθοδοι, φυσική εναέρια εναπόθεση (physical vapor deposition), μέταλλο-οργανική φυσική εναέρια εναπόθεση (metal-organic physical vapor deposition/MOCVD), επιταξία μοριακής δέσμης (molecular beam epitaxy, MBE), εναπόθεση παλμικού λέιζερ (pulsed laser deposition), ιοντοβολή (sputtering), μέθοδοι ροής, ηλεκτροστροφικές (electrospinning), μέθοδος top-down μέσω εγχάραξης κ.α.

Από τις παραπάνω τεχνικές η φυσική αέρια εναπόθεση και οι μέθοδοι ροής συνήθως απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα να προσδώσουν προσμίξεις και ακαθαρσίες στις νανοδομές ZnO με σχετική ευκολία. Επομένως, είναι λιγότερο πιθανές για εφαρμογή σε εύκαμπτα οργανικά υποστρώματα για πιθανές αναδιπλώμενες ή φορητές ηλεκτρονικές συσκευές. Οι MOCVD και MBE μπορούν να δώσουν συστοιχίες από νανοδομές ZnO υψηλής ποιότητας, αλλά με μικρή ομοιομορφία κατά την εναπόθεση και υπάρχουν περιορισμοί στην επιλογή υποστρωμάτων. Επίσης, το πειραματικό κόστος είναι αρκετά υψηλό και για το λόγο αυτό δεν είναι ευρέως διαδεδομένες ως τεχνικές. Απαιτείται ακριβός και εξεζητημένος εξοπλισμός και περιλαμβάνουν πολύπλοκες διαδικασίες. Η εναπόθεση με παλμικό laser, η ιοντοβολή και οι τεχνικές top-down έχουν μικρή ελεγχιμότητα και επαναληψιμότητα σε σύγκριση με τις άλλες τεχνικές.

Οι υδροθερμικές μέθοδοι και η ηλεκτροχημική εναπόθεση αποτελούν τεχνικές χαμηλού κόστους, παράγοντας καλοσηματισμένα και καλά προσανατολισμένα νανοραβδία ZnO. Οι χαμηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται (<100°C) και το χαμηλό κόστος διεξαγωγής κάθε πειράματος, τις καθιστούν κατάλληλες για χρήση.

Η υδροθερμική μέθοδος απαιτεί μία διαδικασία δύο βημάτων. Το πρώτο βήμα αποτελεί την εναπόθεση σπόρων (seeding layer) πάνω στο καθαρισμένο υπόστρωμα που υπόκειται στην διαδικασία και το δεύτερο βήμα αποτελεί την ανάπτυξη των νανοραβδίων ZnO πάνω στο στρώμα των σπόρων. Η εναπόθεση σπόρων πραγματοποιείται με δυο μεθόδους : είτε με sputtering (τεχνική ιοντοβολής) είτε με την επίστρωση κolloειδών κβαντικών κουκίδων. Η εναπόθεση σπόρων αποτελεί ένα πολύ σημαντικό βήμα της διαδικασίας καθώς με το κατάλληλο πάχος και είδος του seeding layer επιτυγχάνονται καλύτερης ποιότητας και σωστού προσανατολισμού νανοραβδία. Αυτό συμβαίνει διότι τα νανοραβδία κατά την ανάπτυξη τους σχηματίζουν πυρήνες κατά προτίμηση μεταξύ δυο παρακείμενων κόκκων. Το

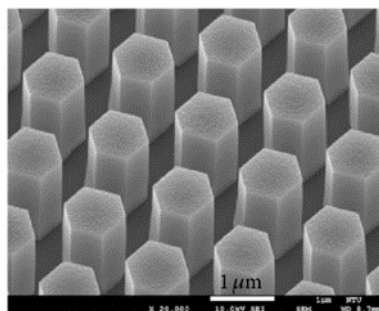
πλάτος των νανοραβδίων δεν υπερβαίνει τα 100 nm, κάτι που καθορίζεται από το μέγεθος κόκκου των πολυκρυσταλλικών σπόρων.



Εικόνα 2.9 : Ανάπτυξη των νανοραβδίων κατά την διαδικασία του growth

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε η υδροθερμική μέθοδος ανάπτυξης νανοραβδίων ZnO. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήσαμε διάλυμα απιονισμένου νερού με προσθήκη Zinc Nitrate Hexahydrate ($Zn(NO_3)_2$) και HMTA (Hexamethylenetetramine). Το HMTA υδρολύεται με αργό ρυθμό μέσα στο διάλυμα παράγοντας OH^- . Αν και η ακριβής λειτουργία του HMTA δεν είναι ξεκάθαρη, μάλλον δρα ως διδοντική βάση Lewis ενώνοντας δύο ιόντα Zn^{2+} και ενισχύει την ανισοτροπική ανάπτυξη κατά την κατεύθυνση [0001]. Σε περίπτωση ταχείας υδρόλυσής του μέσα στο νερό, τα ανιόντα ψευδαργύρου θα μετατρέπονταν σε ίζημα λόγω υψηλού pH στο διάλυμα και δεν θα γινόταν ανάπτυξη καλής ποιότητας νανοραβδίων.

Ως υπόστρωμα στην συγκεκριμένη τεχνική μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε οποιοδήποτε υλικό δεν είναι υδατοδιαλυτό όπως πυρίτιο, karton, χαρτί κα.



Εικόνα 2.10 : Συστοιχία νανοραβδίων από φωτογραφία SEM

3. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΝΑΝΟΓΕΝΝΗΤΡΙΩΝ ΣΕ ΕΥΚΑΜΠΤΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ

3.1 Εισαγωγή

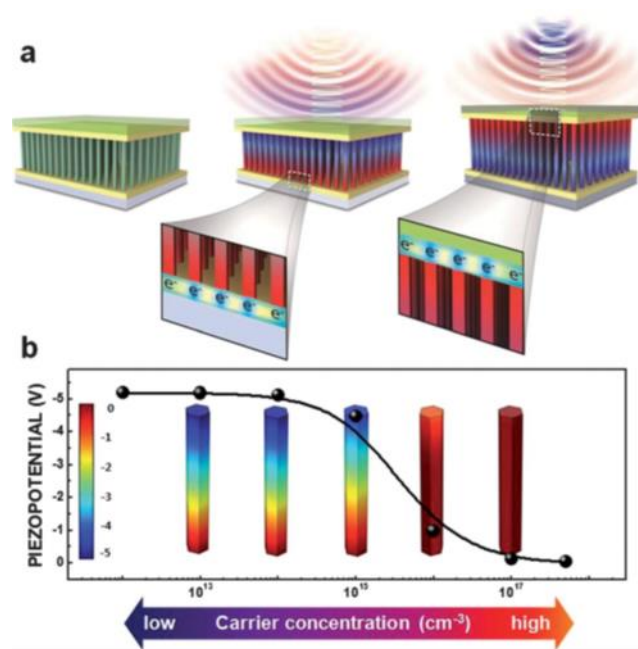
Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι διαδικασίες κατασκευής των νανογεννητριών και όλα τα στάδια επεξεργασίας τους. Στην παρούσα διπλωματική εργασία κατασκευάστηκαν δυο είδη νανογεννητριών σε εύκαμπτα υποστρώματα. Ο πρώτος τύπος δημιουργήθηκε πάνω σε karton ,το οποίο είναι ένα πολυμερές, ενώ ο άλλος τύπος αποτελεί μια σειρά νανογεννητριών που δημιουργήθηκαν σε διάφορα είδη χαρτιού. Το πιεζοηλεκτρικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν το οξειδίο του ψευδαργύρου(ZnO). Όλες οι διαδικασίες κατασκευής των νανογεννητριών έλαβαν χώρα στις εγκαταστάσεις του ΕΚΕΦΕ “ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ”.

3.2 Τεχνικές βελτιστοποίησης

Η απόδοση συγκομιδής ενέργειας είναι τεράστιας σημασίας για την υλοποίηση μίας νανογεννήτριας υψηλής απόδοσης ισχύος που χρησιμεύει ως βάση για αυτοτροφοδοτούμενα ηλεκτρονικά. Η απόδοση της πιεζοηλεκτρικής ενέργειας μίας νανογεννήτριας μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά ελέγχοντας την πυκνότητα των ελεύθερων φορέων καθώς και της διεπιφανειακής ενέργειας των νανοραβδίων ZnO .

Το καλύτερο πιεζοηλεκτρικό υλικό είναι ένας τέλειος μονωτής, όμως στην πραγματικότητα εμφανίζονται σημαντικά εμπόδια στην απόδοση της νανογεννήτριας λόγω ύπαρξης ελεύθερων φορτισμένων φορέων. Όταν ασκείται μία μηχανική δύναμη σε ένα νανοραβδίο ZnO , ελεύθερα ηλεκτρόνια από την ζώνη αγωγιμότητας μετακινούνται στις περιοχές με το πιεζοηλεκτρικό δυναμικό, μειώνοντας το δραστικά. Έτσι μένουν κενοί ιονισμένοι δότες στην περιοχή με το αρνητικό δυναμικό και συσσωρευμένα ηλεκτρόνια στην περιοχή με το θετικό δυναμικό των νανοραβδίων. Ακόμη, ένα ατελές ενεργειακό χάσμα μεταξύ του μεταλλικού ηλεκτροδίου της συσκευής και του πιεζοηλεκτρικού ημιαγωγού, προκαλεί ρεύμα διαρροής μεταξύ μετάλλου-ημιαγωγού με αποτέλεσμα την μείωση του πιεζοηλεκτρικού δυναμικού.²⁰ Το οξειδίο του ψευδαργύρου είναι από την φύση του n-type επομένως για την μείωση των ελεύθερων φορέων λύση αποτελεί η χρήση p-type στοιχείων, όπως είναι το λίθιο. Έπειτα η μόνωση του πιεζοηλεκτρικού υλικού περιφερειακά αποτελεί κομβικό σημείο στην απόδοση μίας νανογεννήτριας. Για τον σκοπό αυτό έχουν δοκιμαστεί αρκετές τεχνικές, όπως

επίστρωση υμενίου PMMA, ALD(atomic layer deposition), ολεϊκό οξύ(oleic acid molecules), τριοξείδιο του μολύβδου(MoO₃) κ.α.



Εικόνα 3.1 : a) Σχηματική απεικόνιση μετατόπισης ελεύθερων φορέων κατά την εφαρμογή υπερήχων, b) πιεζοηλεκτρικό δυναμικό με βάση την συγκέντρωση ελεύθερων φορέων.

Με την χρήση βελτιωμένων τεχνικών, η απόδοση των συσκευών μπορεί να διπλασιαστεί όπως έδειξαν οι Jung Inn Sohn et al, όπου συνέκριναν συσκευές ντοπαρισμένες με λίθιο και μη. Τα αποτελέσματα έδειξαν μία διαφορά στην παραγόμενη ενέργεια τουλάχιστον 7% καθώς και όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του λιθίου τόσο λιγότεροι ελεύθεροι φορείς υπάρχουν.

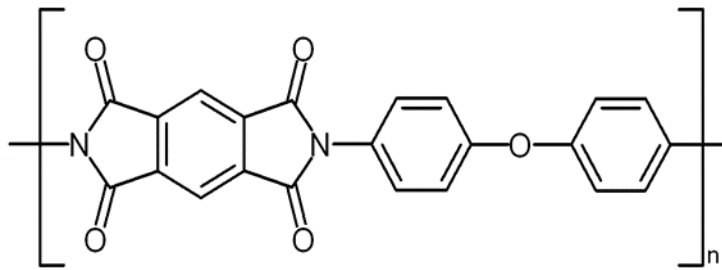
3.3 Διαδικασία κατασκευής σε υπόστρωμα karton

Νανοραβδία ZnO μπορούν να αναπτυχθούν πάνω σε οργανικά υποστρώματα και να διαμορφωθούν με πολλούς τρόπους όπως με την τεχνική της εναπόθεσης σπόρων (seeds) είτε με τεχνική sputtering (τεχνική ιοντοβολής) σε θερμοκρασία δωματίου. Με την σειρά τους αυτά θα οδηγήσουν σε ανάπτυξη νανοραβδίων υψηλής πυκνότητας.

Για την κατασκευή των νανογεννητριών χρησιμοποιήθηκε το karton, το οποίο αποτελεί ένα εύκαμπτο πολυμερές με μεγάλη θερμική αντοχή(-269° - +400°C). Χρησιμοποιείται, εκτός άλλων, για την κατασκευή εύκαμπτων τυπωμένων κυκλωμάτων καθώς και για θερμικές

κουβέρτες με χρήση στα διαστημικά σκάφη, τους δορυφόρους και ποικίλες διαστημικές εφαρμογές.


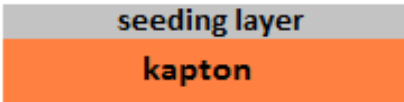
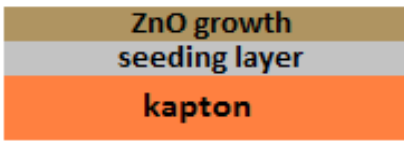
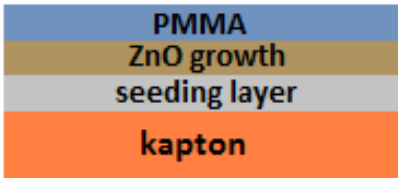

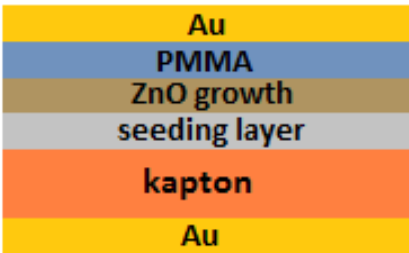
Η χημική ονομασία του kaptan είναι poly (4,4'-oxydiphenylene-pyromellitimide) και η σύνθεση του αποτελεί παράδειγμα της χρήσης διανυδρίτη στο στάδιο του πολυμερισμού. Η θερμική του αγωγιμότητα σε συνδυασμό με τις καλές διηλεκτρικές ιδιότητες και την διαθεσιμότητα του σε λεπτά φύλλα το έχουν κάνει ιδιαίτερα δημοφιλές καθώς προσφέρει ηλεκτρική μόνωση σε χαμηλές θερμικές κλίσεις.²¹



Εικόνα 3.2: Δομή του kaptan (Structure of poly-oxydiphenylene-pyromellitimide)

Για την διαδικασία κατασκευής πιεζοηλεκτρικών νανογεννητριών σε kaptan σχεδιάστηκαν δύο είδη (Design A & Design B). Οι διαφορές στην κατασκευή των δύο ειδών νανογεννητριών αφορά τον τρόπο με τον οποίο κατασκευάστηκαν, δηλαδή την σειρά με την οποία εναποτέθηκαν/παρασκευάστηκαν τα διάφορα στρώματα/υμένια πάνω στο kaptan. Στους ακόλουθους πίνακες παρουσιάζονται τα Designs.







Υλοποίηση A

I. Καθαρισμός υποστρώματος	
II. Εναπόθεση seeding layer με χρήση sol-gel και spin coating	
III. Ανάπτυξη νανοδομημένου υμενίου ZnO με υδροθερμική μέθοδο	
IV. Επίστρωση με PMMA	
V. Εναπόθεση μετάλλου για χρήση άνω ηλεκτροδίου	
VI. Εναπόθεση μετάλλου για χρήση κάτω ηλεκτροδίου	

Πίνακας 3.1 : Συνοπτική περιγραφή παρασκευής νανογεννητριών-design A

Όπως παρατηρούμε στον παραπάνω πίνακα, μετά τον καθαρισμό του kapton, εναποθέτουμε το στρώμα σπόρων με φυγοκέντρηση, ακολούθως μέσω υδροθερμικής μεθόδου αναπτύσσουμε τις νανοδομές ZnO και έπειτα επιστρώνουμε λεπτό υμένιο PMMA. Τέλος, με την τεχνική της ιοντοβολής (sputtering) εναποθέτουμε υμένιο χρυσού εκατέρωθεν του kapton, για χρήση ως άνω και κάτω ηλεκτρόδια. Σε ορισμένα δείγματα εναποτέθηκε επίστρωση με ALD, αποτελώντας ακόμη ένα στάδιο πριν την επίστρωση του PMMA.

Υλοποίηση B

I. Καθαρισμός υποστρώματος	
II. Εναπόθεση χρυσού για χρήση ως ηλεκτρόδιο	
III. Εναπόθεση seeding layer με την τεχνική της ιοντοβολής (sputtering)	
IV. Ανάπτυξη νανοδομημένου υμενίου ZnO με υδροθερμική μέθοδο	
V. Επίστρωση με PMMA	
VI. Εναπόθεση χρυσού για χρήση ως άνω ηλεκτρόδιο	

Πίνακας 3.2 : Συνοπτική περιγραφή παρασκευής νανογεννητριών-design B

Στο design B, σε αντίθεση με το προηγούμενο, όλες οι επιστρώσεις τοποθετούνται από την μία επιφάνεια του kapton. Σε αυτή την περίπτωση το seeding layer έγινε με την τεχνική του sputtering.

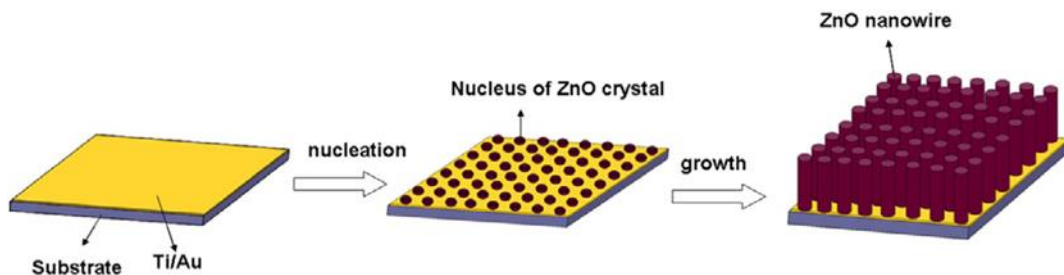
Το process flow των νανογεννητριών περιγράφεται λεπτομερώς στις επόμενες υποενότητες.

3.3.1 Καθαρισμός υποστρώματος

Το καρτον καθαρίστηκε επιμελώς στο εργαστήριο της χημείας για την απομάκρυνση κάθε είδους ακαθαρσίας που ενδεχομένως επιδρούσε αρνητικά στο τελικό αποτέλεσμα της συσκευής. Χρησιμοποιήθηκε ακετόνη-προπανόλη-απιονισμένο νερό (acetone-isopropanol-DI water) και έπειτα άζωτο υπό πίεση για την εξάλειψη εναπομένουσας υγρασίας. Ακολούθως τοποθετήθηκε μέσα σε μεταλλικές μάσκες οι οποίες κατασκευάστηκαν στο μηχανουργείο.

3.3.2 Ανάπτυξη στρώματος πυρήνωσης(seeding layer)

Στην παρούσα διπλωματική εργασία επιλέχθηκε η υδροθερμική μέθοδος ανάπτυξης του ZnO, καθώς παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι άλλων τεχνικών. Συγκεκριμένα, έχει υψηλή απόδοση, χρήση ήπιων συνθηκών κατά της εφαρμογή της (87-89°C), είναι φιλική στο περιβάλλον καθώς η διαδικασία γίνεται απουσία καταλύτη, έχει χαμηλό κόστος και δεν απαιτείται εξειδικευμένος εξοπλισμός.



Εικόνα 3.3 : Στάδια ανάπτυξης του ZnO (καθαρισμός – Εναπόθεση σπόρων – Growth) πάνω σε υπόστρωμα Au

Η ανάπτυξη του πιεζοηλεκτρικού υλικού γίνεται σε δύο στάδια: Α) εναπόθεση στρώματος σπόρων(seeding layer) και Β) ανάπτυξη(growth) του ZnO.

Η εναπόθεση σπόρων μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο τρόπους. Είτε με την χρήση sol-gels(επίστρωση κolloειδών κβαντικών κουκίδων) είτε με την εναπόθεση υμενίου ZnO με την τεχνική της ιοντοβολής(sputtering).

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν και οι δυο μέθοδοι. Συγκεκριμένα κατασκευάστηκαν στο εργαστήριο της χημείας τρία είδη διαλυμάτων. Το πρώτο διάλυμα αποτελείται από αιθανόλη (C_2H_6O) και ένυδρο οξικό ψευδάργυρο ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) και ονομάστηκε E-gel. Το δεύτερο αποτελείται από Ισοπροπανόλη ($CH_3CH(OH)CH_3$), Zinc Acetate Dihydrate ($C_4H_{10}O_6Zn$) και Triethanolamine ($C_6H_{15}NO_3$) το οποίο ονομάστηκε T-gel. Το τρίτο

αποτελείται από αιθανόλη (C_2H_6O), Zinc Acetate Dihydrate ($C_4H_{10}O_6Zn$) και καυστική σόδα ($NaOH$) το οποίο ονομάστηκε D-gel.

Για το E-gel, προσθέσαμε το zinc acetate μέσα στην αιθανόλη σε δοχείο, το οποίο τοποθετήσαμε πάνω σε ειδικό hotplate με δυνατότητα μαγνητικής ανάδευσης του διαλύματος. Όταν η θερμοκρασία άγγιξε τους $60^\circ C$ συνεχίσαμε την ανάδευση για ακόμη 30 λεπτά και έπειτα αφήσαμε να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου πριν τη χρήση του.

Το T-gel παρασκευάστηκε διαλύοντας Zinc Acetate Dihydrate μέσα σε ισοπροπανόλη, θερμαίνοντας το διάλυμα μέσα σε υδατόλουτρο και προσθέσαμε Triethanolamine όταν η θερμοκρασία έφτασε στους $85^\circ C$. Η ανάδευση συνεχίστηκε για ακόμη 10 λεπτά και τελικά το διάλυμα ήταν έτοιμο για χρήση έπειτα από 24 ώρες.

Για το D-gel προσθέσαμε Zinc Acetate Dihydrate μέσα σε αιθανόλη και μετά από ανάδευση στο hotplate προσθέσαμε την καυστική σόδα. Αυξήσαμε την θερμοκρασία στους $60^\circ C$ όπου συνεχίσαμε την ανάδευση για ακόμη 30 λεπτά. Πριν τη χρήση του αφήσαμε να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου.

Για την δημιουργία του υμενίου (seeding layer) αποτελούμενο από νανοσωματίδια ZnO χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της φυγοκέντρησης. Η μέθοδος αυτή απαιτεί την χρήση απλού εξοπλισμού (spin coater).

Στην πρώτο design νανογεννητριών, το διάλυμα που χρησιμοποιήσαμε ήταν E-gel συγκέντρωσης 40mM για την δημιουργία του στρώματος σπόρων. Συγκεκριμένα ρυθμίσαμε το spinner [Σχήμα 3.4] στις 1000rpm (17rps) για 30s και τοποθετήσαμε το δείγμα πάνω στο spinner. Το spinner διαθέτει σύστημα κενού στην περιοχή επιφάνειας με τις μεταλλικές μάσκες ώστε να διατηρούνται σταθερές κατά την φυγοκέντρηση. Συλλέξαμε ποσότητα E-gel με σύριγγα και ενσταλάξαμε ποσότητα αυτού πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος αφού πρώτα φιλτραρίστηκε με ειδικό φίλτρο. Έπειτα ενεργοποιήσαμε τον spinner για την απόρριψη περίσσειας ποσότητας Sol-gel και η διαδικασία επαναλήφθηκε για 10 φορές. Ακολούθως έγινε θερμαντική ανόπτηση (annealing) στους $350^\circ C$ για 10 λεπτά στο hotplate.



Εικόνα 3.4



Εικόνα 3.5

Εικόνα 3.4 : Spin Coater

Εικόνα 3.5 : Το hotplate που χρησιμοποιήθηκε (Velp F20500051)

Στο δεύτερο design νανογεννητριών, η δημιουργία του seeding layer έγινε με την τεχνική της ιοντοβολής (sputtering). Συγκεκριμένα επιστρώθηκε πάνω στο υπόστρωμα seeding layer πάχους 100nm σε μία συγκεκριμένη περιοχή του καρτον επιφάνειας 1x2 cm².

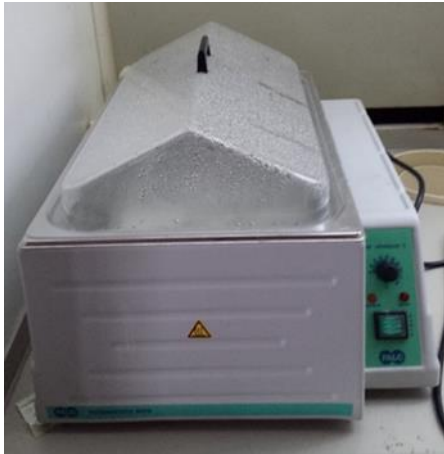
3.3.3 Ανάπτυξη νανοδομών ZnO

Στο στάδιο αυτό πραγματοποιείται η ανάπτυξη των νανοδομών ZnO, με την χρήση διαλύματος ανάπτυξης(διάλυμα Growth). Το διάλυμα αυτό αποτελείται από ένυδρο νιτρικό ψευδάργυρο(Zinc Nitrate Hexahydrate)(N₂O₆Zn.6H₂O), εξαμέθυλενοτετραμίνη (HMTA, (CH₂)₆N₄) με χρήση ή όχι νόθευσης λιθίου. Συγκεκριμένα παρασκευάσαμε και χρησιμοποιήσαμε ισομοριακά διαλύματα των αντιδρώντων Zinc Nitrate Hexahydrate και HMTA (hexamethylenetetramine) με συγκέντρωση 40 mM εμπλουτισμένα με λίθιο με αναλογία 0,5.

Η διαδικασία είναι η εξής: Σε καθαρό δοχείο ζέσεως τοποθετείται η ποσότητα του απιονισμένου νερού (DI water) και έπειτα τοποθετείται η ποσότητα του ένυδρου νιτρικού ψευδαργύρου. Το δοχείο τοποθετείται πάνω στο hotplate όπου ενεργοποιείται η μαγνητική ανάδευση έως ότου διαλυθεί πλήρως και ακολούθως προστίθεται το HMTA συνεχίζοντας την ανάδευση. Στην προαναφερθείσα διαδικασία προσθέτουμε και το λίθιο αν θέλουμε να ντοπάρουμε το διάλυμά μας. Όταν το μείγμα ομογενοποιηθεί, τοποθετούμε το δοχείο μέσα στο υδατόλουτρο[Σχήμα 3.6] και μετράμε τακτικά την θερμοκρασία του διαλύματος έως ότου σταθεροποιηθεί στους 87-89°C. Τα δείγματα, τα οποία είναι ήδη επιστρωμένα με το seeding layer, τοποθετούνται μέσα σε ειδική βάση και εμβαπτίζονται στο διάλυμα. Το ποτήρι ζέσεως σκεπάζεται για να αποφευχθεί η εξάτμιση του διαλύματος, που θα έχει ως αποτέλεσμα την

αλλαγή της συγκέντρωσής του. Ο χρόνος εμφάνισης κυμάνθηκε από 1,5-8 ώρες. Στις περιπτώσεις που ο συνολικός χρόνος εμφάνισης υπερέβαινε τις 4 ώρες, γινόταν αντικατάσταση του διαλύματος με νέο ίδιας συγκέντρωσης.

Μετά το πέρας της υδροθερμικής ανάπτυξης, τα δείγματα εκπλένονται με απιονισμένο νερό και ακολούθως στεγνώνονται με αέριο άζωτο υπό πίεση.



Εικόνα 3.6

Εικόνα 3.6 : Υδατόλουτρο που χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη των νανοραβδίων



Εικόνα 3.7

Εικόνα 3.7 : Μεταλλική μάσκα για την δημιουργία των ηλεκτροδίων

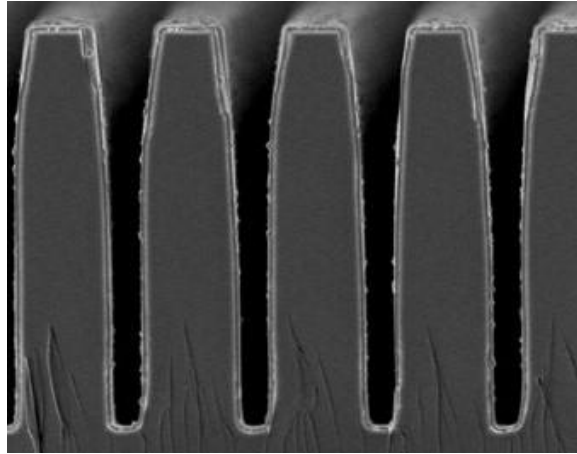
3.3.4 Εναπόθεση Ατομικού Στρώματος (ALD)

Η εναπόθεση ατομικού στρώματος (Atomic Layer Deposition), γνωστή και ως Επιταξία Ατομικού Στρώματος (ALE), είναι μία τεχνική φάσης ατμών ικανή να παράγει λεπτές μεμβράνες σε πληθώρα υλικών. Αυτή η τεχνική βασίζεται σε διαδοχικές, αυτοπεριοριζόμενες αντιδράσεις και προσφέρει έλεγχο πάχους υμενίου σε επίπεδο Angstrom. Λόγω του μηχανισμού σχηματισμού των φιλμ, τα αέρια δεν αντιδρούν μέχρι να έρθουν σε επαφή με την επιφάνεια του υλικού προς επίστρωση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη του φιλμ με διαδοχικές ατομικές στοιβάδες πάνω στην επιφάνεια, όπου το πάχος, τα δομικά και χημικά χαρακτηριστικά μπορούν να ελεγχθούν στην ατομική κλίμακα.²²

Η ALD έχει αναδειχθεί ως ένα ισχυρό εργαλείο για πολλές βιομηχανικές και ερευνητικές εφαρμογές όπως στην μικροηλεκτρονική, στα φωτοβολταϊκά, στην αποθήκευση ενέργειας ως κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων²³ κ.α.

Η ανάπτυξη ενός υλικού με την μέθοδο ALD απαιτεί την αντίδραση δύο κύριων χημικών ενώσεων. Η μία από αυτές είναι η πρόδρομη ένωση (precursor) και αποτελεί μία οργανική

ένωση η οποία περιέχει το ένα από τα χημικά στοιχεία του προς εναπόθεση επιθυμητού υμενίου. Η δεύτερη είναι το οξειδωτικό μέσο(oxidant), όπου συνήθως χρησιμοποιείται είτε το νερό είτε το όζον.



Εικόνα 3.8 : Απεικόνιση λεπτού υμενίου με την τεχνική ALD

Στην πιο απλή εκδοχή του, το σύστημα ALD, αποτελείται από τον θάλαμο αντιδράσεων (chamber) μέσα στον οποίο τοποθετούνται τα υποστρώματα και λαμβάνουν χώρα οι χημικές αντιδράσεις. Ακόμη υπάρχει αντλία κενού, η οποία εξασφαλίζει κενό στο θάλαμο των αντιδράσεων καθώς και δοχεία των πρόδρομων ενώσεων. Η διάταξη εφοδιάζεται με ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου του χρόνου ανοίγματος κλεισίματος των βαλβίδων των δοχείων των πρόδρομων ενώσεων καθώς και σύστημα θέρμανσης αυτών όταν κρίνεται αναγκαίο.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η τεχνική ALD ακολούθως μετά την ανάπτυξη των νανοδομών του ZnO. Οι συνθήκες εκτέλεσης της επίστρωσης ALD είναι 50nm τριοξειδίου του αλουμινίου (Al_2O_3) στους 250° χρησιμοποιώντας ως πρόδρομη ένωση trimethylaluminium (TMA) και ως οξειδωτικό μέσο το νερό. Η επίστρωση με ALD έγινε για την μόνωση των νανοδομών.

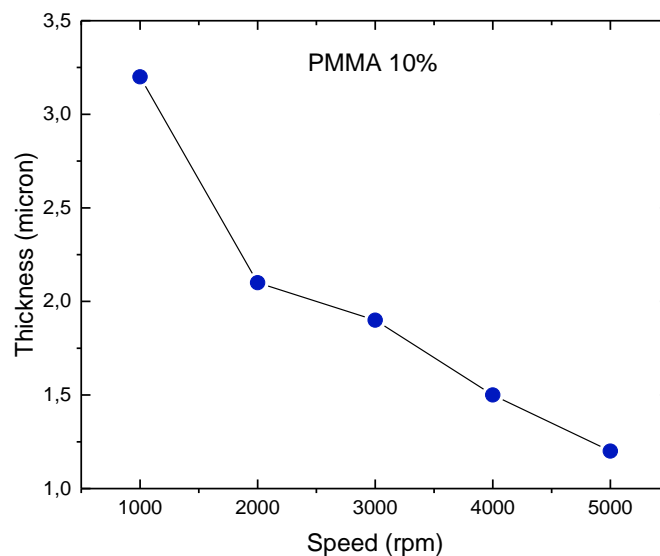
Η εναπόθεση ατομικού στρώματος(ALD) έγινε σε συνεργασία με το Πανεπιστήμιο Πατρών.

3.3.5 Προστασία των νανοδομών με PMMA

Αφού ολοκληρώθηκε η διαδικασία της ανάπτυξης και εναπόθεσης των υμενίων με το ALD , υμένια από PMMA εναποτέθηκαν με φυγοκέντρωση σε διάφορες ταχύτητες περιστροφής του spinner, ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό πάχος υμενίου.

Για το συγκεκριμένο σκοπό εκτελέστηκε πείραμα για την καταγραφή της σχέσης της ταχύτητας περιστροφής του spinner και του πάχους υμενίου. Συγκεκριμένα, έγιναν δοκιμές σε κομμάτια πυριτίου, όπου ενσταλάχτηκε με πιπέτα ποσότητα PMMA με συγκέντρωση 10%. Στην συνέχεια εκτελέσαμε 5 περιστροφές του spinner, κάθε μία με διαφορετική ταχύτητα περιστροφής, για 30s. Οι συνθήκες εκτέλεσης ήταν 1000rpm, 2000rpm, 3000rpm, 4000rpm, 5000rpm. Ακολούθως, τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο hotplate σε θερμοκρασία 90°C για 1hr ώστε να σταθεροποιηθεί στο PMMA.

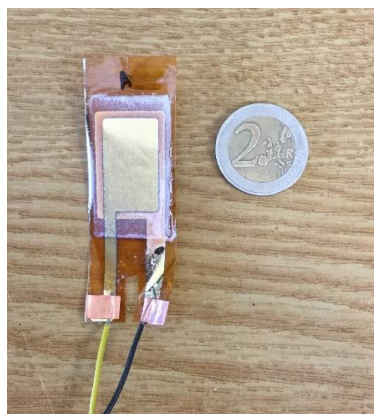
Έπειτα, τα δείγματα πυριτίου χαραχτήκαν σε συγκεκριμένο σημείο ώστε να απομακρυνθεί το επιστρωμένο PMMA και με την βοήθεια του προφιλόμετρου μετρήθηκε η υψομετρική διαφορά πυριτίου-υμενίου PMMA. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στο [Σχήμα 3.8].



Εικόνα 3.9 : Γραφική απεικόνιση της σχέσης ταχύτητας περιστροφής – πάχους υμενίου

3.3.6 Εναπόθεση μετάλλου για χρήση ως ηλεκτρόδιο

Σε αυτό το στάδιο εναποτέθηκε υμένιο χρυσού, το οποίο χρησιμεύει στην εκμείωση της παραγόμενης ενέργειας από τις πιεζογεννήτριες. Για τον σκοπό αυτό, κατασκευάστηκαν στο μηχανουργείο ειδικές μεταλλικές μάσκες όπως φαίνεται στο [Σχήμα 3.7]. Ανάλογα με το design, τα ηλεκτρόδια εναποτέθηκαν είτε στην αρχή της διαδικασίας κατασκευής της πιεζογεννήτριας (design B), είτε στο τέλος εκατέρωθεν του karton (design A). Το πάχος του μετάλλου που εναποτέθηκε ήταν 100nm.



Εικόνα 3.10 : Τελική μορφή πιεζογεννήτριας (Design B)

Τα δείγματα που κατασκευάστηκαν παρουσιάζονται στους ακόλουθους πίνακες.

Design A

Δείγμα	Διάλυμα Seed- Συγκέντρωση	Συγκέντρωση Διαλ. Growth/ ώρες	Νόθευση Λιθίου	ALD	Εναπόθεση PMMA(rpm)
A4	E-gel - 40mM	40mM/4hr	-	NAI	4krpm
A5	E-gel - 40mM	40mM/4hr	-	-	4krpm
A13	E-gel - 40mM	40mM/4hr	0,5 ratio	NAI	4krpm
A14	E-gel - 40mM	40mM/4hr	0,5 ratio	-	4krpm
A17	E-gel - 40mM	40mM/8gr	0,5 ratio	-	4krpm

Πίνακας 3.3 : Σειρά δειγμάτων που κατασκευάστηκαν(Design A)

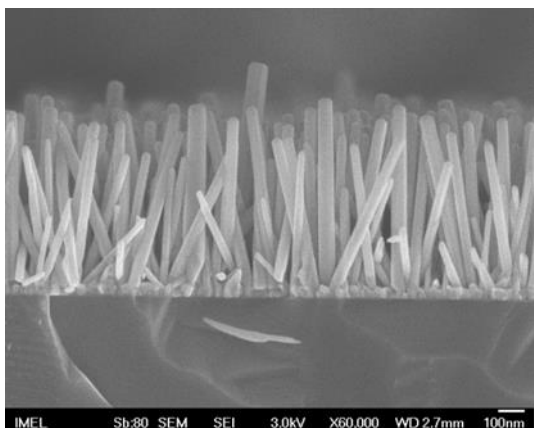
Design B

Δείγμα	Πάχος υμενίου σπόρων(Sputtered)	Συγκέντρωση Διαλ. Growth/ ώρες	Νόθευση Λιθίου	ALD	Εναπόθεση PMMA(rpm)
B1	100nm	40mM/4hr	0,5 ratio	-	1krpm
B2	100nm	40mM/8hr	0,5 ratio	-	1krpm

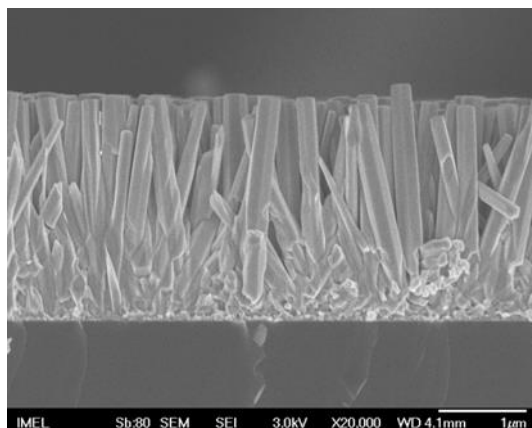
Πίνακας 3.4 : Σειρά δειγμάτων που κατασκευάστηκαν(Design B)

3.4 Φωτογραφίες SEM

Κατά την εκτέλεση των πειραμάτων, τοποθετήθηκε μαζί με τα δείγματα μας μάρτυρας ώστε να εξεταστεί ακολούθως στο Sem για την απεικόνιση των ανεπτυγμένων δομών. Στην [Εικόνα 3.11] φαίνεται από cross section φωτογραφία η απεικόνιση του seed layer και από πάνω η ανάπτυξη των νανοραβδίων χωρίς ντοπάρισμα λιθίου. Στην [Εικόνα 3.12] έχει γίνει ανάπτυξη του ZnO με χρήση λιθίου σε αναλογία 0,5.



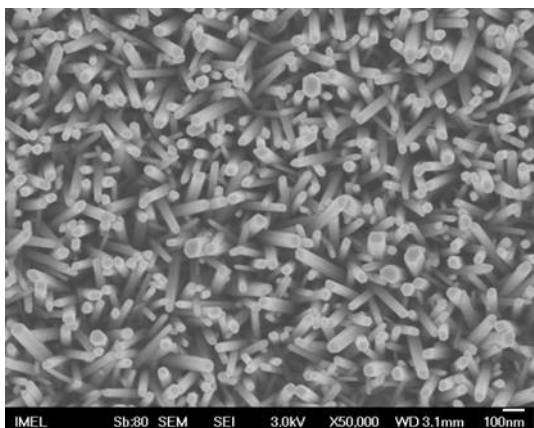
Εικόνα 3.11 : Φωτογραφία SEM - Li ratio 0



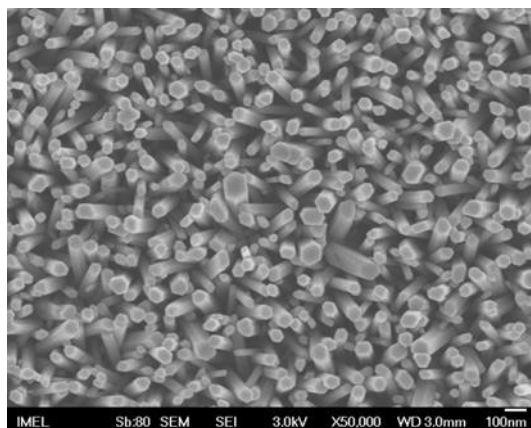
Εικόνα 3.12 : Φωτογραφία Sem - Li ratio 0.5

Παρατηρούμε ότι στην ανάπτυξη του οξειδίου του ψευδαργύρου με την χρήση λιθίου, τα νανοραβδία παρουσιάζουν σημαντικά μεγαλύτερη πυκνότητα ανάπτυξης. Και στις δύο περιπτώσεις η διαδικασία του growth διήρκησε 4 ώρες.

Στις ακόλουθες εικόνες ([Εικόνα 3.13] και [Εικόνα 3.14] φαίνονται από κάτοψη οι ανεπτυγμένες δομές χωρίς ντοπάρισμα λιθίου αλλά και με χρήση λιθίου (0,5 ratio) αντίστοιχα. Παρατηρούμε και πάλι ότι η πυκνότητα των νανοραβδίων είναι σημαντικά μεγαλύτερη με την χρήση λιθίου, γεγονός πολύ σημαντικό για την απόδοση των συσκευών αργότερα.



Εικόνα 3.13 : Κάτοψη νανοδομών χωρίς Lithium Doping



Εικόνα 3.14 : Κάτοψη νανοδομών με Lithium Doping σε αναλογία 0,5

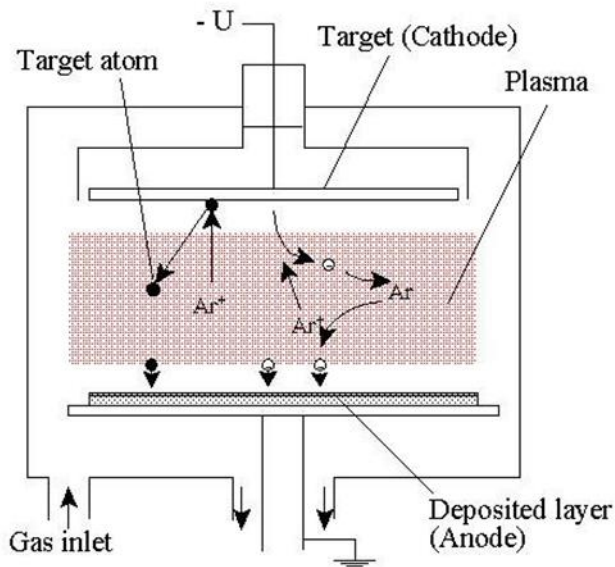
Η χρήση λιθίου κατά την διαδικασία ανάπτυξης των νανοδομών προωθεί πλευρικούς ρυθμούς ανάπτυξης πολύ νωρίς στα πειράματα. Δεν έχει καταστεί ακόμη σαφές εάν αυτό οφείλεται στην ενσωμάτωση του λιθίου στην νανοδομή ή λόγω μεταβολών στην οξύτητα του διαλύματος που χρησιμοποιείται κατά την διάρκεια του growth.

3.5 Τεχνική ιοντοβολής (Sputtering)

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως η μία από τις δύο τεχνικές που χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη στρώματος πυρήνωσης(seeding layer) είναι η τεχνική ιοντοβολής(sputtering). Η τεχνική ιοντοβολής αποτελεί μία μέθοδο φυσικής εναπόθεσης ατμών, με την οποία εναποτίθεται λεπτό φιλμ από το υλικό που κάθε φορά χρησιμοποιείται. Στην τεχνική sputtering το υλικό προς εναπόθεση, στόχος, εξατμίζεται εξαιτίας του βομβαρδισμού του με θετικά φορτισμένα ιόντα, συνήθως αργό. Για την αποτελεσματική μεταφορά ορμής, το ατομικό βάρος του αερίου που χρησιμοποιείται πρέπει να είναι κοντά στο ατομικό βάρος του στόχου. Η ύπαρξη πολλών παραμέτρων που ελέγχουν την τεχνική του sputtering, την καθιστούν μία δύσκολη διαδικασία που επιτρέπει όμως μεγάλο έλεγχο επί της ανάπτυξης και της μικροδομής της μεμβράνης.

Στην τεχνική του DC sputtering, ο στόχος αποτελεί μία αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια έλκοντας τα θετικά φορτισμένα ιόντα προς αυτή. Αυτή η τεχνική προϋποθέτει το υλικό να είναι αγώγιμο. Ανάμεσα στις δύο πλάκες(άνοδος- κάθοδος) αναπτύσσεται μεγάλη διαφορά δυναμικού και έτσι λόγω ιοντισμού των ιόντων του αερίου, δημιουργείται πλάσμα. Στην άνοδο τοποθετείται το υπόστρωμα που θα γίνει η εναπόθεση και στην κάθοδο τοποθετείται ο στόχος του υλικού προς εναπόθεση. Τα θετικά ιόντα του πλάσματος προσπίπτουν με μεγάλη ταχύτητα στο στόχο, εξάγοντας άτομα τα οποία με την σειρά τους συμπυκνώνονται πάνω στο υπόστρωμα.

Στο RF sputtering υπάρχει η δυνατότητα εναπόθεσης υλικών που δεν είναι αγώγιμα. Το ηλεκτρικό δυναμικό εναλλάσσεται από θετικό σε αρνητικό αναγκάζοντας τα ηλεκτρόνια του στόχου να ταλαντώνονται και εν τέλει ιονίζουν τα άτομα του πλάσματος κοντά στον στόχο.²⁴



Εικόνα 3.15 : Διάταξη τεχνικής ιοντοβολής

Για την εκτέλεση των πειραμάτων, πραγματοποιήθηκε καλιμπράρισμα της τεχνικής ιοντοβολής με στόχο την ομοιόμορφη εναπόθεση των υλικών. Οι συνθήκες και τα αποτελέσματα του πειράματος περιγράφονται στο Παράρτημα Α.

3.6 Σύνοψη

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάστηκε η διαδικασία κατασκευής των πιεζοηλεκτρικών νανογεννητριών βασισμένων στο ZnO ως πιεζοηλεκτρικό υλικό. Σχεδιάστηκαν και κατασκευάστηκαν δύο είδη νανογεννητριών design A ή design B, με διαφορετικές συνθήκες. Η κατασκευή τους απαιτεί μία σειρά από βήματα χημικών διεργασιών και την χρήση διάφορων οργάνων και εργαλείων.

4. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΓΕΝΝΗΤΡΙΩΝ ΣΕ ΚΑΡΤΟΝ

4.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο υλοποιείται ο χαρακτηρισμός των νανογεννητριών κατασκευασμένες σε karton. Το στάδιο αυτό αφορά τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό και την ανίχνευση πιεζοηλεκτρικού σήματος μέσω της μηχανικής παραμόρφωσης των δομών. Συγκεκριμένα τα δείγματά μας χαρακτηρίστηκαν με εξωτερική χειρωνακτική διέγερση, με χρήση μηχανικού εμβόλου και τέλος χρησιμοποιήσαμε ένα κύκλωμα τετραπλασιαστή για να αποθηκεύσουμε την παραγόμενη ενέργεια σε έναν πυκνωτή.

4.2 Αρχή λειτουργίας νανογεννήτριας

Η αρχή λειτουργίας της εύκαμπτης γεννήτριας έγκειται στο γεγονός ότι το νανοδομημένο υμένιο ZnO αποτελείται από νανοραβδία ZnO τα οποία είναι πολύ πυκνά ανεπτυγμένα μεταξύ τους και έτσι εξετάζουμε τις εξής περιπτώσεις.

- **Δεσμός μεταξύ των νανοραβδίων είναι πολύ ισχυρός.**

Όταν το karton κάμπτεται από την πλευρά που έχει το νανοδομημένο ZnO, τότε το νανοδομημένο υμένιο υπόκειται σε θλίψη. Αυτό οδηγεί σε εφελκυσμό και δημιουργείται μία διαφορά δυναμικού στα ηλεκτρόδια από επαγόμενα φορτία.

- **Δεσμός μεταξύ των νανοραβδίων είναι ασθενής**

Τότε υπάρχει η πιθανότητα ύπαρξης κενών ανάμεσα στα νανοραβδία και δεν θα υπάρχει καθόλου παραγωγή πιεζοηλεκτρικού δυναμικού από το υμένιο στα ηλεκτρόδια όταν αυτό βρίσκεται σε εφελκυσμό. Αν θεωρήσουμε όμως ότι τα νανοραβδία είναι πυκνά πλεγμένα μεταξύ τους τότε μπορούν να συμπιεστούν και να υπάρξει μία μειωμένη παραγωγή δυναμικού κατά 50% σε σχέση με πριν.²⁵

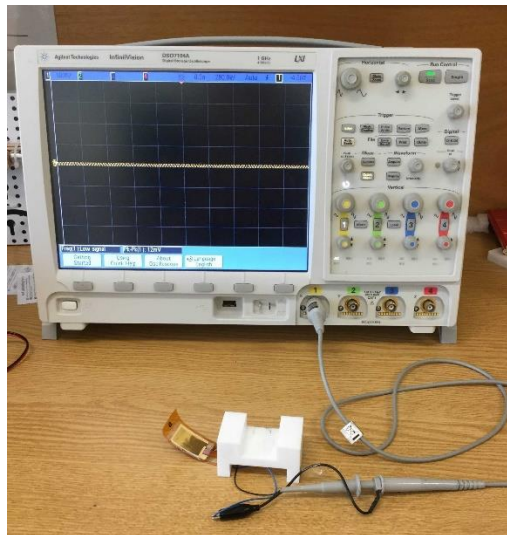
4.3 Χαρακτηρισμός με εξωτερική διέγερση

Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων που κατασκευάσαμε έγινε σε 3 στάδια. Στο πρώτο στάδιο συνδέσαμε κάθε γεννήτρια στον παλμογράφο και ασκήσαμε χειρωνακτική πίεση για την παραγωγή πιεζοηλεκτρισμού. Στο δεύτερο στάδιο χρησιμοποιήσαμε μηχανικό

έμβολο για να συστηματοποιήσουμε τις μετρήσεις μας και να συγκρίνουμε το πιεζοηλεκτρικό σήμα που εκλαμβάνουμε από την κάθε νανογεννήτρια. Τέλος, συνδέσαμε τις πιεζογεννήτριες σε εξωτερικό κύκλωμα για την φόρτιση πυκνωτή και μετρήσαμε την παραγόμενη ενέργεια.

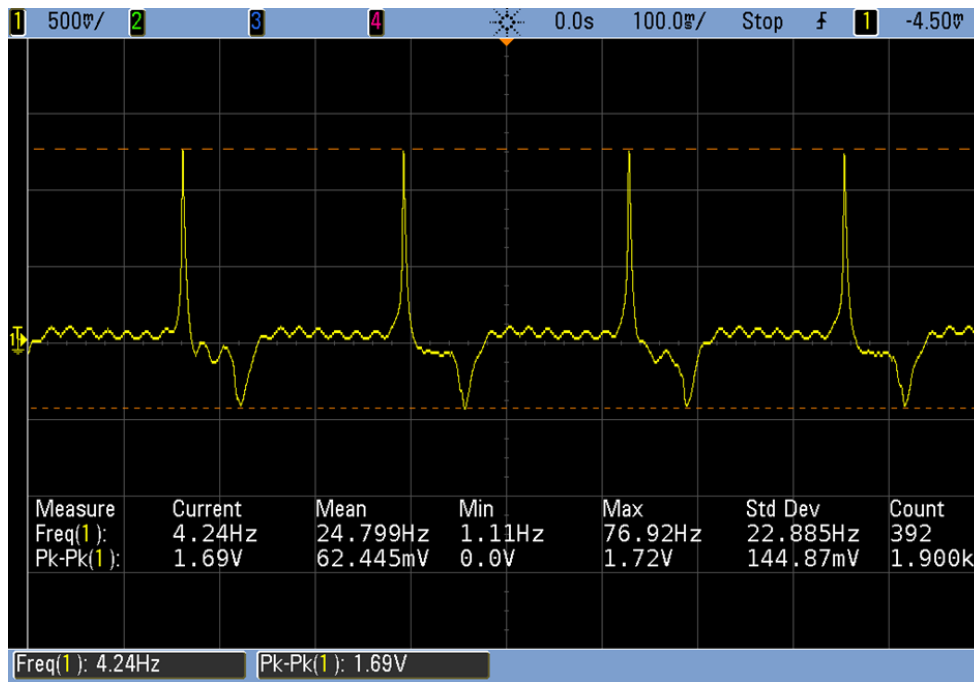
4.3.1 Χειρωνακτική διέγερση

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από τις νανογεννήτριες στις οποίες έχει τοποθετηθεί στα ηλεκτρόδια χαλκοταινία και έχουν συνδεθεί καλώδια. Η βασική ιδέα λειτουργίας της πειραματικής διάταξης βασίζεται στην διέγερση των νανογεννητριών, ασκώντας τους μία μηχανική χειρωνακτική περιοδική πίεση. Οι παραμορφώσεις λόγω πίεσης στην νανογεννήτρια προκαλούσαν παραγωγή τάσης και ρεύματος. Οι μετρήσεις έγιναν σε παλμογράφο τελευταίας γενιάς της εταιρείας Agilent Technologies.



Εικόνα 4.1 : Παρουσίαση της πειραματικής διάταξης

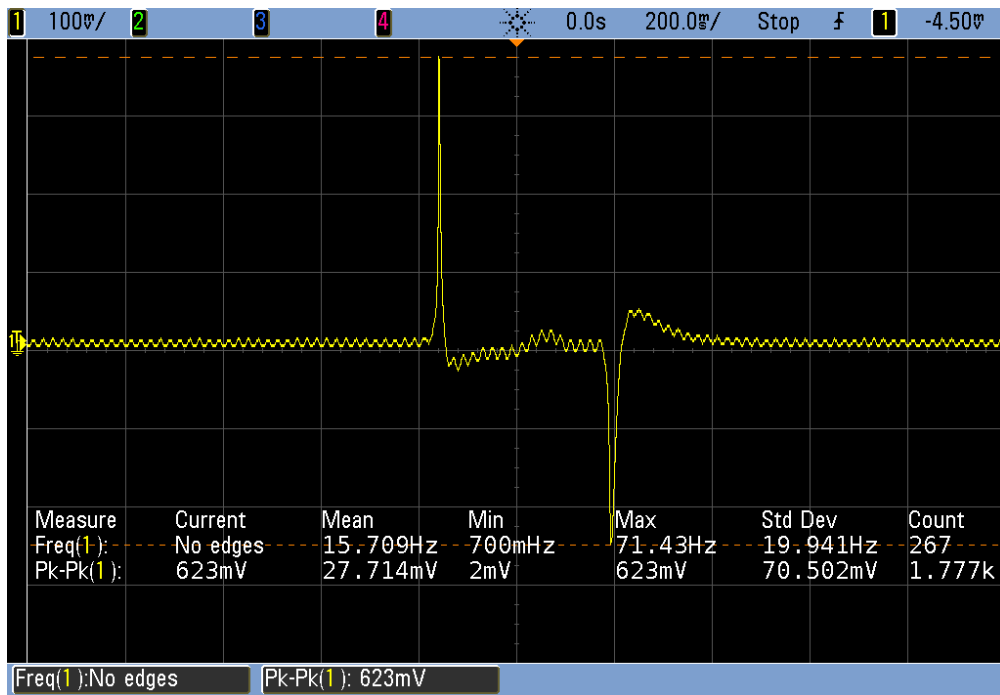
Αρχικά εξετάστηκε η σειρά των devices με design B. Η πιεζογεννήτριες συνδέθηκαν στον παλμογράφο με το probe και κατόπιν ασκήθηκε πίεση για την παραγωγή πιεζοηλεκτρισμού. Στην σειρά δειγμάτων B1(4hr growth) δεν καταφέραμε να παράξουμε πιεζοηλεκτρικό σήμα παρά τις παρατεταμένες προσπάθειές μας, γεγονός που μάλλον οφείλεται στην βραχυκύκλωση του άνω και του κάτω ηλεκτροδίου. Στην σειρά δειγμάτων B2, παρήχθη πιεζοηλεκτρισμός ο οποίος καταγράφηκε και παρουσιάζεται ακολούθως :



Εικόνα 4.2 : Τάση εξόδου ανοιχτού κυκλώματος του δείγματος B2

Παρατηρούμε ότι η κυματομορφή παρουσιάζει μια ημιτονική συμπεριφορά, εμφανίζοντας μέγιστα και ελάχιστα. Τα μέγιστα εμφανίζονται κατά την διέγερση(χτύπο της νανογεννήτριας), ενώ τα ελάχιστα κατά την απομάκρυνση της διέγερσης από αυτήν. Ακολούθως εμφανίζεται ένας τέτοιος χτύπος, όπου στα πρώτα μισά εφαρμόσαμε την πίεση στην νανογεννήτρια και έπειτα από λίγο αφαιρέσαμε την πίεση από αυτή [Εικόνα 4.3].

Αυτό συμβαίνει επειδή το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο είναι χρονικά μεταβαλλόμενο. Κατά την συμπίεση, στους κρυστάλλους του ZnO δημιουργείται μία πολικότητα και έτσι λαμβάνουμε ένα σήμα. Κατά την απομάκρυνση της πίεσης από την νανογεννήτρια, οι κρύσταλλοι αποσυμπιέζονται με αποτέλεσμα να προκύπτει μία αντίθετη πολικότητα, η οποία ουσιαστικά οφείλεται στην επιστροφή των φορτίων στην αρχική τους θέση.



Εικόνα 4.3 : Διέγερση της ναογεννήτριας με έναν χτύπο (B2)

Ακολούθησε ο χαρακτηρισμός όλων των δειγμάτων που κατασκευάστηκαν και παρατίθεται πίνακας με το μέγιστο πιεζοηλεκτρικό σήμα που εκμειεύσαμε.

Δείγμα	Μέγιστο Πιεζοηλεκτρικό Σήμα
A4	3.1V
A5	1,548V
A13	1,517
A14	1,089V
A17	678mV
B1	Δεν ανιχνεύτηκε σήμα
B2	1,72V

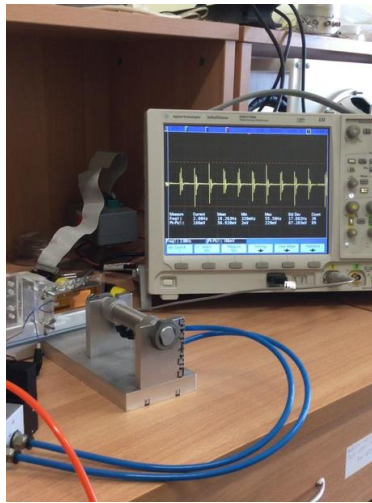
Πίνακας 4.1 : Μέγιστο πιεζοηλεκτρικό σήμα των δειγμάτων

Παρατηρούμε ότι μέγιστη τάση παρήγαγε η γεννήτρια A4 (3,1 volt) . Θεωρητικά με βάση την βιβλιογραφία θα περιμέναμε για την σειρά των δειγμάτων που έγινε 4 ώρες growth, βέλτιστο σήμα να παράξει η γεννήτρια A13 στην οποία έχει γίνει ντοπάρισμα λιθίου και έχει επιστρωθεί με ALD. Ακόμη συγκρίνοντας τις γεννήτριες A17 και B2 στις οποίες έχει γίνει

growth για 8 ώρες, η B2 παράγει αρκετά καλύτερο σήμα γεγονός που οφείλεται είτε στην διαφορά του design είτε στο ντοπάρισμα λιθίου που έγινε κατά την ανάπτυξη των νανοραβδίων.

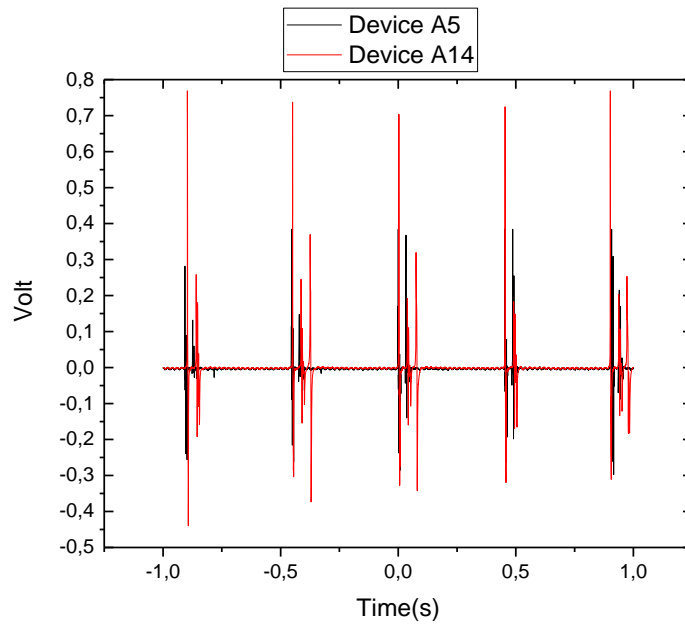
4.3.2 Χαρακτηρισμός νανογεννητριών με χρήση μηχανικού εμβόλου

Σε αυτό το στάδιο χρησιμοποιήσαμε μηχανικό έμβολο για τον χαρακτηρισμό των νανογεννητριών. Η λειτουργία του εμβόλου γινόταν μέσω πνευματικού συστήματος με εξωτερική τροφοδοσία από φιάλη πεπιεσμένου αέρα και έτσι το έμβολο εκτελούσε παλινδρομική κίνηση. Η διάταξη είχε τη δυνατότητα ρύθμισης της συχνότητας παλινδρόμησης, όπως και της επιτάχυνσης του εμβόλου. Οι νανογεννήτριες τοποθετήθηκαν σε ειδική ακλόνητη βάση από πλεξιγκλάς σε σταθερή απόσταση από το έμβολο, με σταθερό το ένα άκρο και το άλλο, ελεύθερο να κάμπτεται κατά την κρούση με το άκρο του εμβόλου. Η έξοδος συνδέθηκε στην είσοδο ψηφιακού παλμογράφου, όπου και η καταγραφή της τάσεως γινόταν σε πραγματικό χρόνο.



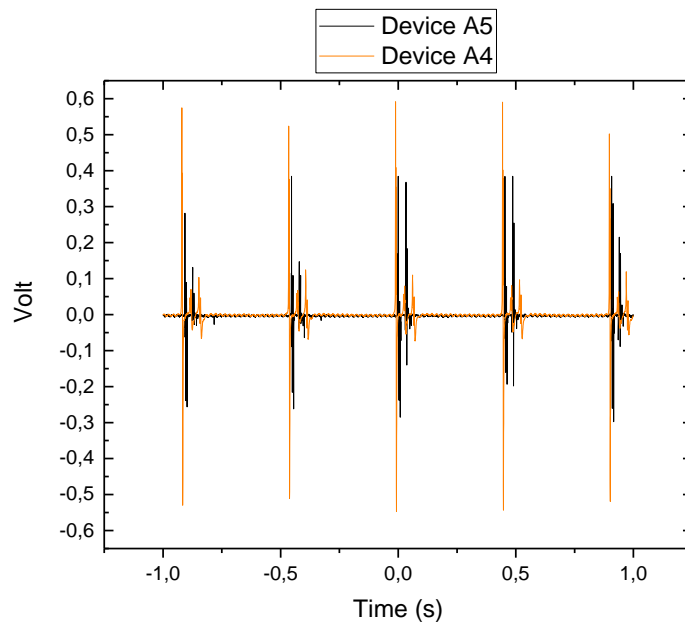
Εικόνα 4.4 : Διάταξη χαρακτηρισμού των εύκαμπτων νανογεννητριών με χρήση μηχανικού εμβόλου

Αρχικά, ρυθμίστηκε η συχνότητα κρούσης του εμβόλου καθώς και η επιτάχυνσή του και παρέμειναν σταθερές καθόλη την διάρκεια των πειραμάτων. Αυτό έγινε για να ασκείται κάθε φορά η ίδια πίεση στις νανογεννήτριες με σκοπό τον συγκριτικό χαρακτηρισμό. Ακολούθως, μελετήθηκαν όλα τα δείγματα και έπειτα παρουσιάζονται συγκριτικά διαγράμματα της απόδοσης των νανογεννητριών. Τα διαγράμματα έγιναν με την βοήθεια του προγράμματος Origin.



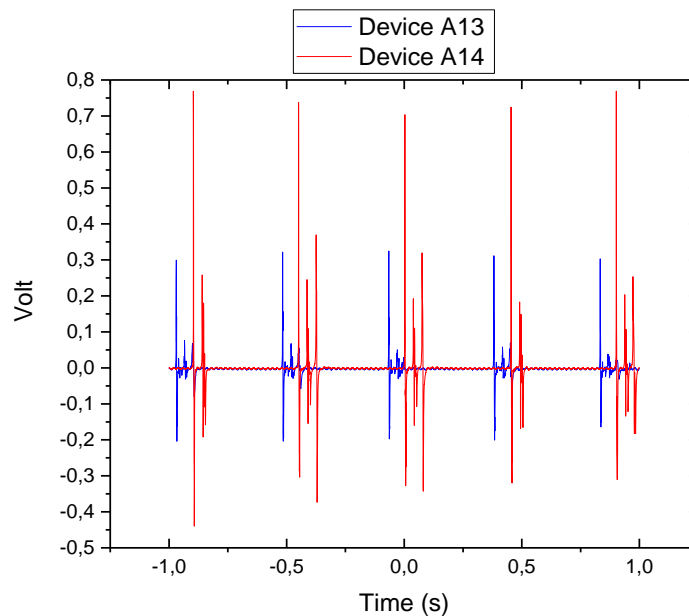
Εικόνα 4.5 : Τάσεις εξόδου Device A5(design A,4hr growth undoped) -
Device A14(design A,4hr growth, doped Li ratio 0,5)

Στο δείγμα A14 η παραγόμενη τάση είναι τριπλάσια αυτής του δείγματος A5 γεγονός που οφείλεται στην χρήση λιθίου κατά την ανάπτυξη των νανοδομών του ZnO. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της μείωσης των ελεύθερων φορέων, οι οποίοι τείνουν να μειώνουν δραστικά το πιεζοηλεκτρικό σήμα.



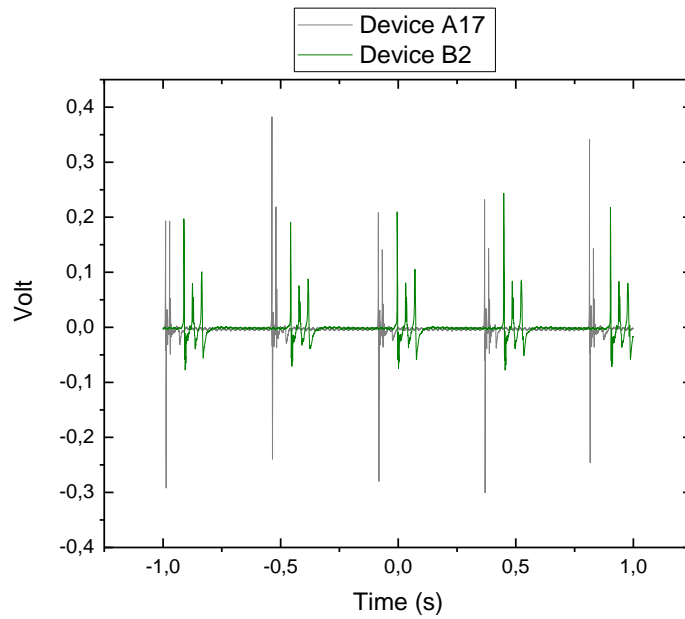
Εικόνα 4.6 : Τάσεις εξόδου Device A5(design A,4hr growth undoped) -
Device A4(design A,4hr growth undopped, ALD)

Εδώ παρατηρούμε την επίδραση του ALD στο δείγμα A4 όπου η τάση εξόδου είναι μεγαλύτερη σε σχέση με το δείγμα A5(ίδια διαδικασία κατασκευής με το A4 χωρίς ALD). Το ALD ουσιαστικά μονώνει κάθε νανοραβδίο ξεχωριστά και έτσι υπάρχει μικρότερη μεταφορά φορτίων από και προς το πιεζοηλεκτρικό υλικό.



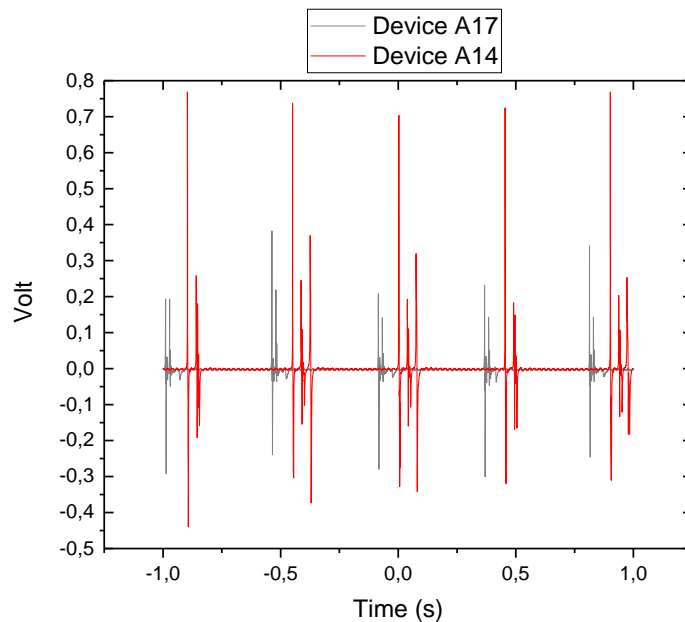
Εικόνα 4.7 : Τάσεις εξόδου Device A13(design A,4hr growth, doped Li ratio 0,5, ALD) -
Device A14(design A,4hr growth, doped Li ratio 0,5)

Παρατηρούμε ότι το δείγμα A14 παράγει καλύτερο πιεζοηλεκτρικό σήμα σε σχέση με το A13. Να τονιστεί ότι η μόνη διαφορά στην κατασκευή των δύο δειγμάτων είναι η επίστρωση ALD στο δείγμα A13. Θα περιμέναμε καλύτερη παραγόμενη τάση από το device A13 καθώς το ALD λειτουργεί ως μονωτικό και έτσι υπάρχει μικρότερη κίνηση φορτίων που τείνουν να μειώσουν το πιεζοηλεκτρικό σήμα. Αυτή η διαφορά στις μετρήσεις μας μπορεί να οφείλεται στις συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος.



Εικόνα 4.8 : Τάσεις εξόδου Device A17(design A,8hr growth, doped Li ratio 0,5) -
Device B2(design B,8hr growth, doped Li ratio 0,5)

Παρατηρούμε ότι η συσκευή A17 παράγει καλύτερο πιεζοηλεκτρικό σήμα συγκριτικά με την B2. Αυτό οφείλεται στην διαφορά του design και στην οποία οφείλονται οι διαφορές στην παραγόμενη τάση.



Εικόνα 4.9 : Τάσεις εξόδου Device A17(design A,8hr growth, doped Li ratio 0,5) -
Device A14(design A,4hr growth, doped Li ratio 0,5)

Στο συγκεκριμένο συγκριτικό διάγραμμα θα περιμέναμε η ναογεννήτρια A17(8hr growth) να παράξει μεγαλύτερη τάση σε σχέση με την A14(4hr growth). Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, περισσότερες ώρες growth έχουν ως αποτέλεσμα μεγαλύτερου μεγέθους ναοραβδία και ως συνέπεια καλύτερο πιεζοηλεκτρικό σήμα. Συγκεκριμένα οι Goli Nagaraju et al.²⁶ διαπίστωσαν και τεκμηρίωσαν την επίδραση του χρόνου ανάπτυξης στο μέγεθος των ναοδομών, καθώς και στην παραγόμενη τάση από αυτές.

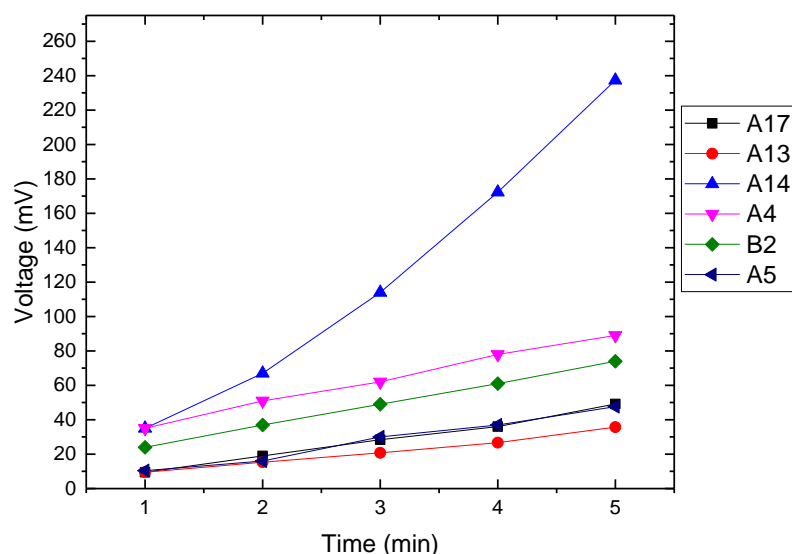
4.3.3 Χρήση κυκλώματος για συλλογή ενέργειας

Για την συλλογή ενέργειας από τις ναογεννήτριες, χρησιμοποιήσαμε έναν τετραπλασιαστή τάσης (Quadrupler), ικανός να λαμβάνει τα εναλλασσόμενα σήματα που δίνουν οι γεννήτριες, να τα ανορθώνει και να τα αποθηκεύει σε πυκνωτή. Η χρήση του κυκλώματος έγινε διότι η τάση των πιεζοηλεκτρικών γεννητριών ήταν μικρή και για να είναι αξιοποιήσιμη έπρεπε να πολλαπλασιαστεί .

Η πειραματική διάταξη αποτελούταν από το σύστημα του μηχανικού εμβόλου, το οποίο διέγειρε τις ναογεννήτριες. Οι ακροδέκτες των ναογεννητριών συνδέθηκαν στον τετραπλασιαστή τάσης και η ενέργεια αποθηκευόταν σε πυκνωτή χωρητικότητας 0,47μF . Αφού αρχικά εκφορτίσαμε τον πυκνωτή, εξετάσαμε κάθε ναογεννήτρια ξεχωριστά, όπου μετρούσαμε την τάση στα άκρα του πυκνωτή ανά 1 λεπτό, για 5 λεπτά συνολικά. Έπειτα υπολογίσαμε την παραγόμενη ενέργειας κάθε μίας ναογεννήτριας χρησιμοποιώντας τον τύπο :

$$U = \frac{1}{2} * C * V^2 \quad (\text{τύπος 4.1})$$

Παρατίθεται συγκριτικό διάγραμμα των ναογεννητριών σχετικά με την παραγόμενη τάση ανά λεπτό διέγερσης από το μηχανικό έμβολο.



Εικόνα 4.10 : Αρχικά στάδια φόρτισης πυκνωτή από τις διάφορες γεννήτριες που αναπτύχθηκαν

Ακολουθώς υπολογίζεται η παραγόμενη στα 5 λεπτά από την διέγερση του εμβόλου.

Δείγμα	A4	A5	A13	A14	A17	B2
Ενέργεια	1,86 nW	0,53 nW	0,29 nW	13,2 nW	0,57 nW	1,29 nW

Πίνακας 4.2 : Ενέργεια που παρήχθη στα 5 λεπτά διέγερσης από το έμβολο

Μέγιστη παραγόμενη ενέργεια παρουσιάζει η γεννήτρια A14, παρότι στις δοκιμές ανοιχτοκύκλωσης δεν παρουσίαζε μέγιστη τάση. Αυτό συμβαίνει διότι η ενέργεια που παράγεται εξαρτάται εξίσου και από το παραγόμενο ρεύμα καθότι :

$$S = V * I$$

Το στοιχείο που καθορίζει την απόδοση μίας γεννήτριας είναι η συνολικά παραγόμενη ενέργεια και όχι μεμονωμένα η τάση ή το ρεύμα που παράγει.

4.4 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός των νανογεννητριών. Κατά την σύγκριση των αποτελεσμάτων διαπιστώθηκε η βελτίωση του πιεζοηλεκτρικού σήματος με τις

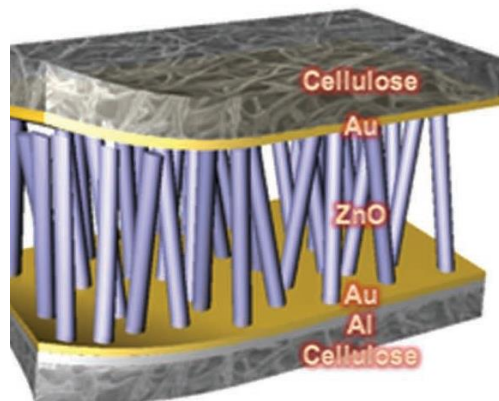
τεχνικές νόθευσης λιθίου και της εναπόθεσης ατομικού στρώματος (ALD). Στις περιπτώσεις των συσκευών A13 και A17 όπου θα περιμέναμε βελτιωμένο πιεζοηλεκτρικό σήμα λόγω χρήσης βελτιωτικών τεχνικών, δεν κατέστη δυνατό εξαιτίας αστοχίας υλικών ή συνθηκών διεξαγωγής του πειράματος. Με εξαίρεση μία νανογεννήτρια(B1) η οποία δεν λειτούργησε, οι υπόλοιπες παρήγαγαν μετρήσιμο πιεζοηλεκτρικό σήμα. Με την χρήση ενός κυκλώματος τετραπλασιαστή (Quadrupler), καταφέραμε να αποθηκεύσουμε αυτή την ενέργεια σε έναν πυκνωτή.

5. Κατασκευή 3D νανογεννητριών σε χαρτί

5.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία έτη, η αύξηση της ζήτησης για πράσινες ηλεκτρονικές συσκευές (green electronics), οδήγησε στην ανάπτυξη βιοσυμβατών και βιοαποδομήσιμων συσκευών που μπορούν να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια. Το κοινό χαρτί, που αποτελείται από πολλαπλά στρώματα κυτταρίνης, έχει αναγνωριστεί ως το πλέον φιλικό προς το περιβάλλον υλικό. Επιπλέον, διαθέτει τα πλεονεκτήματα της ευελιξίας, του μικρού βάρους, χαμηλού κόστους και ανακύκλωσης. Ως εκ τούτου, πολλές προσπάθειες έχουν γίνει για καινοτόμα ηλεκτρονικά με βάση το χαρτί για αποθήκευση ενέργειας και εφαρμογές μετατροπής όπως μπαταρίες Li-ion, αυτοτροφοδοτούμενοι πυκνωτές, ηλιακές κυψέλες και νανογεννήτριες.

Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν πολλές περιπτώσεις επιστημόνων που κατασκεύασαν νανογεννήτριες χρησιμοποιώντας το χαρτί ως υπόστρωμα. Ενδεικτικά αναφέρουμε τους Kwon-Ho Kim et al.²⁷ οι οποίοι κατασκεύασαν μία νανογεννήτρια αναπτύσσοντας οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) ανάμεσα σε δύο φύλλα χαρτιού, αφού προηγουμένως τα είχαν επιστρώσει με χρυσό για χρήση ως ηλεκτρόδια [Εικόνα 5.1].



Εικόνα 5.1 : Νανογεννήτρια βασισμένη σε κοινό χαρτί (Kwon-Ho Kim et al.)

Σε αντίθεση όμως με όσα έχουμε αναφερθεί στη βιβλιογραφία η πειραματική μελέτη που εκπονήθηκε στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας επικεντρώθηκε στην αξιοποίηση της 3-διάστατης δομής του χαρτιού, στοχεύοντας στην ανάπτυξη πιεζοηλεκτρικών νανοδομών οξειδίου του ψευδαργύρου στο εσωτερικό του χαρτιού για την κατασκευή 3-διάστατων υμενίων. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν διάφορα είδη χαρτιού και διαφορετικά διαλύματα. Οι διαδικασίες και τα αποτελέσματα αναφέρονται στις επόμενες υποενότητες.

5.2 Ανάπτυξη νανοδομών ZnO σε χαρτί

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων επιλέχθηκαν 3 είδη χαρτιού :

- Χαρτί 80gr/m² (plain paper)
- Χαρτί 200gr/m² (glossy)
- Χαρτί 300gr/m² (carton)

Τα χαρτιά αφού κόπηκαν σε κατάλληλες διαστάσεις, τοποθετήθηκαν σε διάτρητες μεταλλικές μάσκες [Εικόνα 5.3]. Στο κάθε είδος χαρτιού έγιναν 3 πειράματα, το καθένα σε διαφορετικό είδος gel. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν e-gel (Ethanol – Zinc Nitrate Dihydrate) με συγκέντρωση 40 mM, T-gel (Isopropanol - Zinc Acetate Dihydrate – Triethanolamine) συγκέντρωσης 100 mM , D-gel (Ethanol - Zinc Acetate Dihydrate – NaOH) συγκέντρωσης 40 mM .



Εικόνα 5.2 : Διάτρητη μεταλλική μάσκα

Τα χαρτιά παρέμειναν σε κάθε είδος gel για 1 ώρα ώστε να εμποτιστούν εις βάθος και να δημιουργήσουν στο εσωτερικό του χαρτιού κατάλληλες επιφάνειες για την ανάπτυξη του πιεζοηλεκτρικού υλικού. Έπειτα έγινε annealing για μία ώρα στους 90°C. Ακολούθησε growth διαμέσου της υδροθερμικής μεθόδου, με ισομοριακό διάλυμα των αντιδρώντων Zinc Nitrate Hexahydrate και HMTA (hexamethylenetetramine) συγκέντρωσης 40mM, όπου παρέμειναν για 4 ώρες. Η θερμοκρασία του υδατόλουτρου ήταν στους 87°C σταθερή. Μετά το πέρας της διαδικασίας τα χαρτιά στέγνωσαν σε hotplate για μία ώρα στους 70°C.

Μετά την εκτέλεση των πειραμάτων, δεν παρατηρήθηκε διάβρωση στη συνοχή των χαρτιών παρά την έντονη καταπόνησή τους.

5.3 Χαρακτηρισμός χαρτιού

Ο χαρακτηρισμός του χαρτιού αποτελείται από 2 στάδια. Αρχικά, τα δείγματα εξετάστηκαν στο SEM για την εύρεση ανεπτυγμένων δομών κατά την επιφάνεια αλλά και στο εσωτερικό των διαφόρων τύπων χαρτιού. Στο δεύτερο στάδιο επιστρώσαμε τα δείγματα με μία αγώγιμη πάστα (Silver paste), και στην οποία προσαρμόσαμε καλώδια εκατέρωθεν του χαρτιού. Εφαρμόζοντας πίεση προσπαθήσαμε να παράξουμε πιεζοηλεκτρικό σήμα.

5.3.1 Χαρακτηρισμός SEM

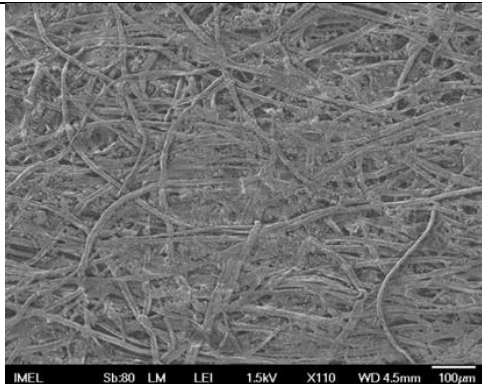
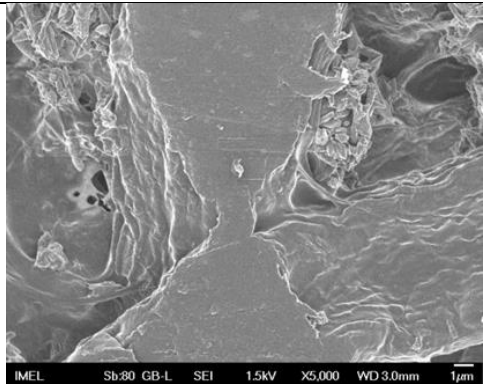
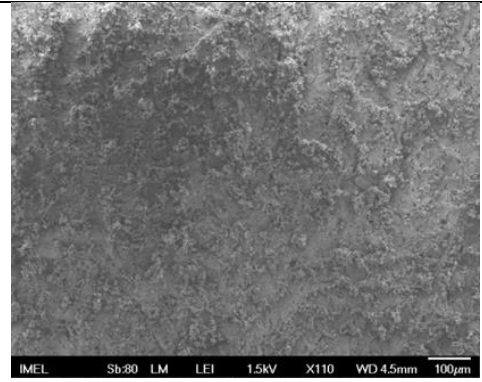
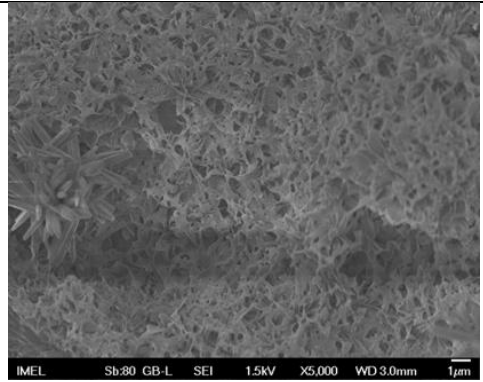
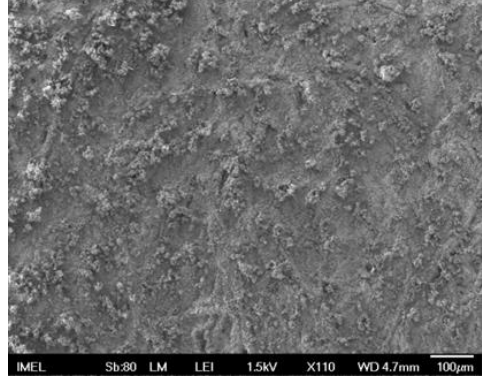
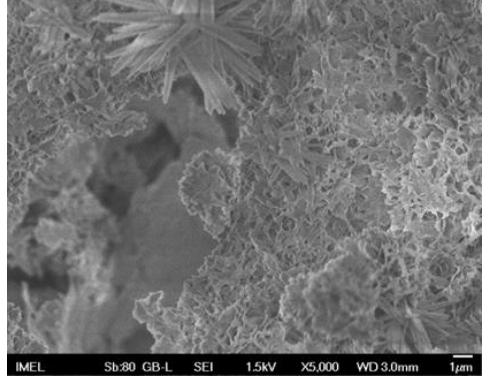
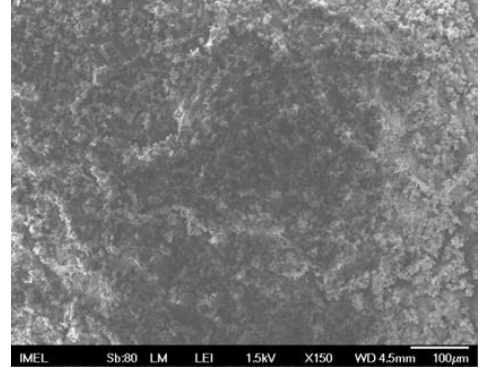
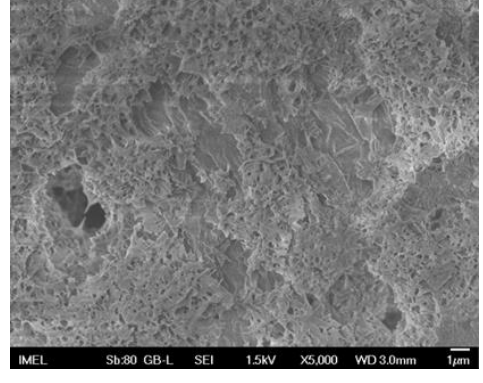
Οι συσκευές εξετάστηκαν στο SEM (scanning electron microscope) το οποίο αποτελεί έναν τύπο ηλεκτρονικού μικροσκοπίου που σκανάρει τα δείγματα με μία εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με τα άτομα του δείγματος, που παράγουν διάφορα σήματα που περιέχουν πληροφορίες σχετικά με την επιφανειακή τοπογραφία και τη σύνθεση του δείγματος. Έτσι επιτυγχάνονται πολύ μεγάλες μεγεθύνσεις ικανές να προβάλλουν δομές στην κλίμακα του micron.²⁸



Εικόνα 5.3 : Μικροσκόπιο SEM (scanning electron microscope)

Στα δείγματα χαρτιού έγινε αποξήρανση για την απαλοιφή οποιασδήποτε υγρασίας, που θα μπορούσε να προκαλέσει ρύπανση στο SEM. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο hotplate όπου παρέμειναν για 1 ώρα στους 70°C. Έπειτα τοποθετήθηκαν σε τρυβλία τα οποία σφραγίστηκαν με παραφίλμ για να αποφευχθεί η εισχώρηση υγρασίας σε αυτά, έως ότου μελετηθούν στο SEM. Οι εικόνες από το SEM παρατίθενται ακολούθως σε πίνακες

PAPER 80gr

	X110	X5000
Reference	 <p style="font-size: small; text-align: center;">IMEL Sb:80 LM LEI 1.5kV X110 WD 4.5mm 100µm</p>	 <p style="font-size: small; text-align: center;">IMEL Sb:80 GB-L SEI 1.5kV X5,000 WD 3.0mm 1µm</p>
E- gel(40mM)	 <p style="font-size: small; text-align: center;">IMEL Sb:80 LM LEI 1.5kV X110 WD 4.5mm 100µm</p>	 <p style="font-size: small; text-align: center;">IMEL Sb:80 GB-L SEI 1.5kV X5,000 WD 3.0mm 1µm</p>
T- gel(100mM)	 <p style="font-size: small; text-align: center;">IMEL Sb:80 LM LEI 1.5kV X110 WD 4.7mm 100µm</p>	 <p style="font-size: small; text-align: center;">IMEL Sb:80 GB-L SEI 1.5kV X5,000 WD 3.0mm 1µm</p>
D- gel(40mM)	 <p style="font-size: small; text-align: center;">IMEL Sb:80 LM LEI 1.5kV X150 WD 4.5mm 100µm</p>	 <p style="font-size: small; text-align: center;">IMEL Sb:80 GB-L SEI 1.5kV X5,000 WD 3.0mm 1µm</p>

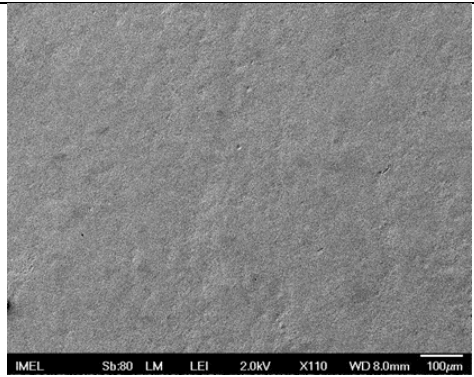
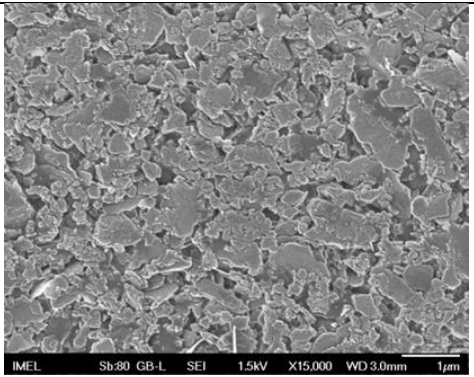
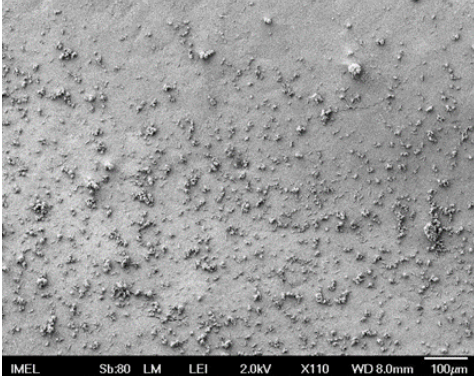
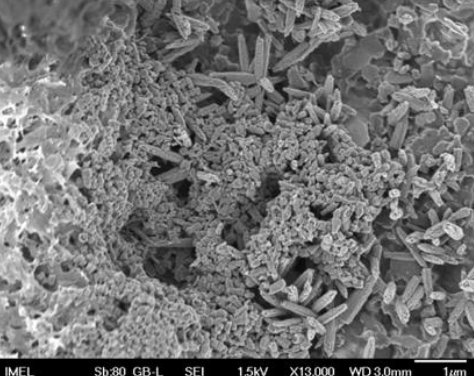
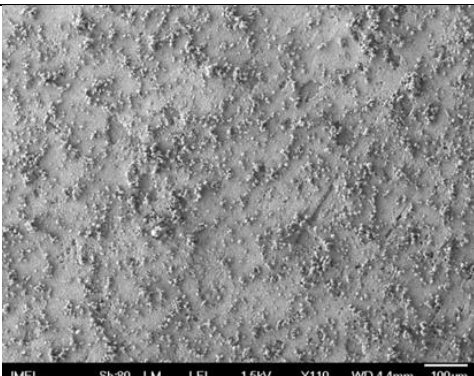
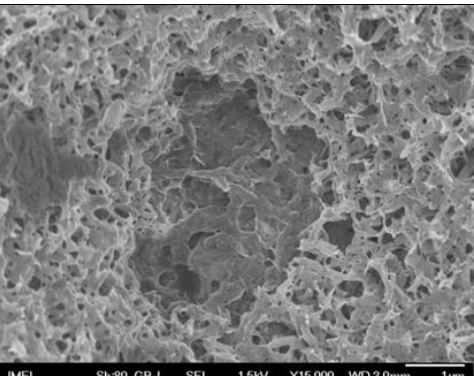
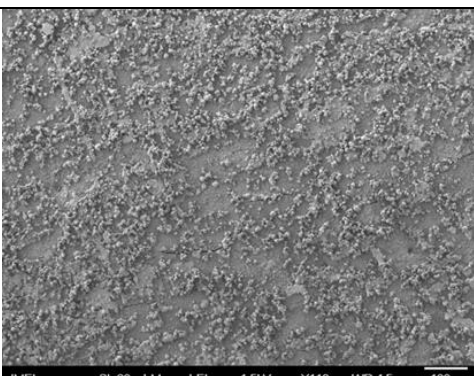
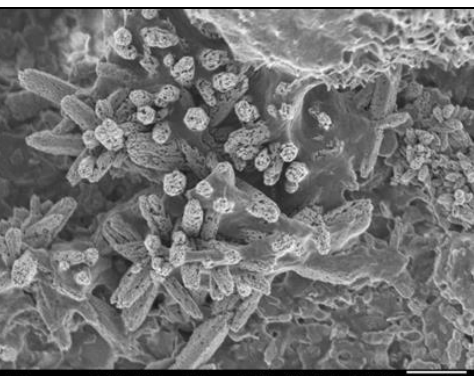
Πίνακας 5.1 : Χαρτί 80gr σε διάφορες μεγεθύνσεις

PAPER CROSS SECTION 80gr 70°

	X65	X10000
Reference		
E-gel(40mM)		
T-gel(100mM)		
D-gel(40mM)		

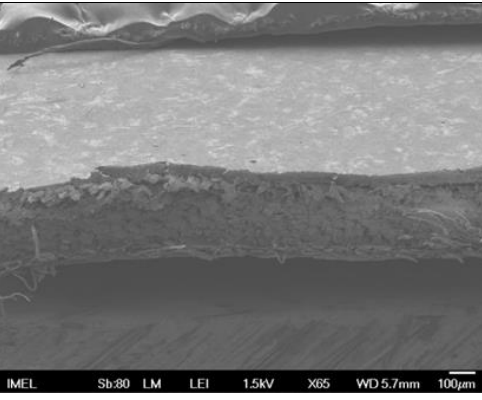
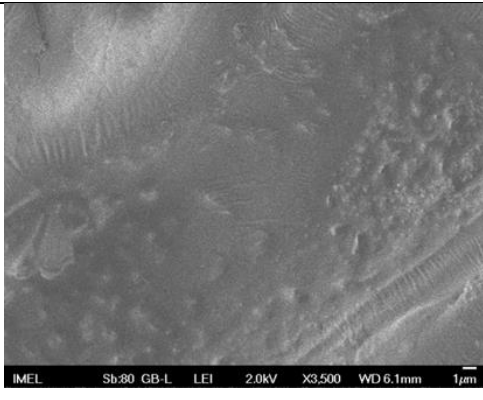
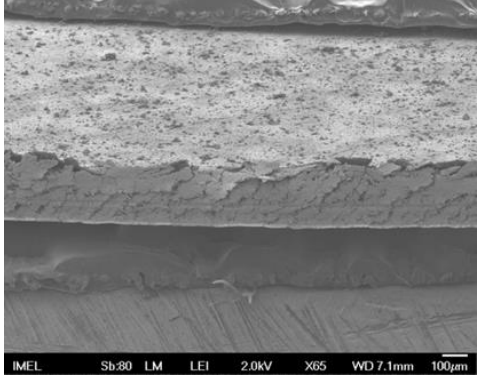
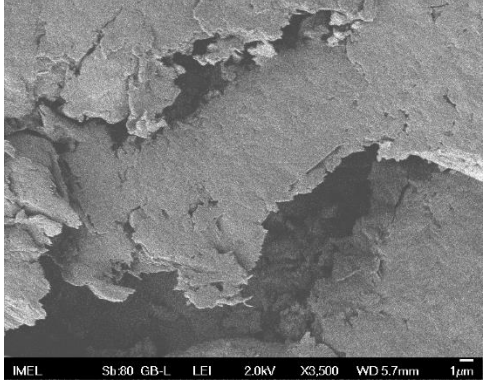
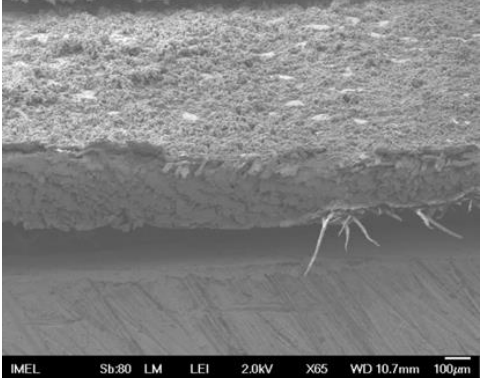
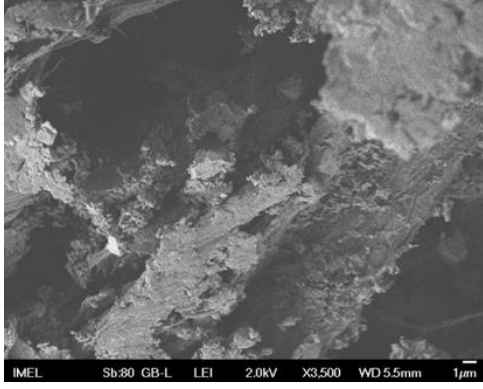
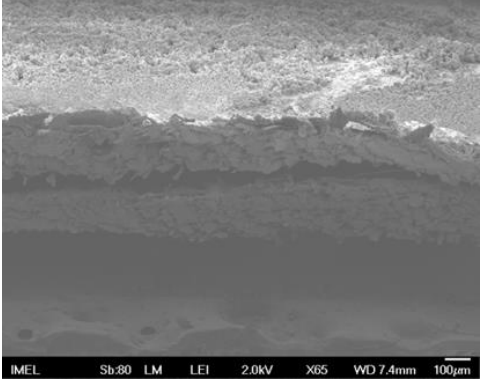
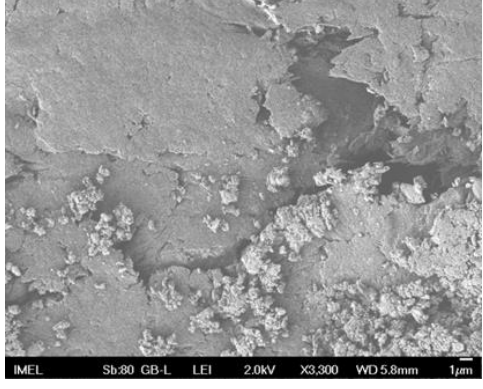
Πίνακας 5.2 : Χαρτί 80gr υπό γωνία 70° σε διάφορες μεγεθύνσεις

PAPER 200gr

	X110	X5000
Reference		
E- gel(40mM)		
T- gel(100mM)		
D- gel(40mM)		

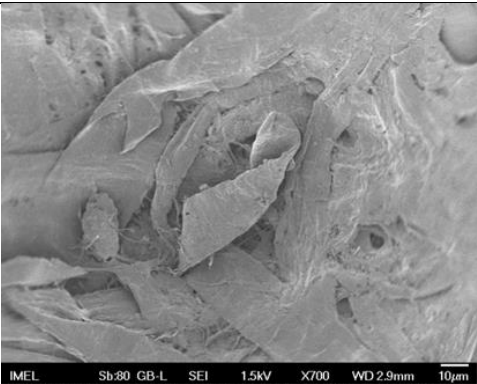
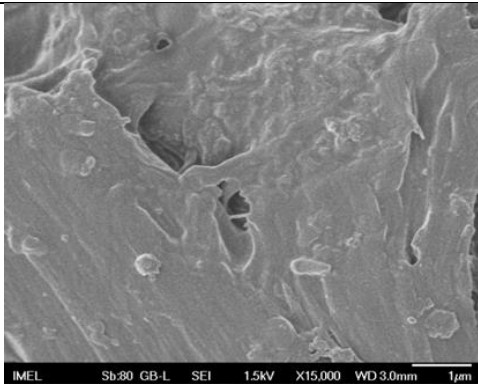
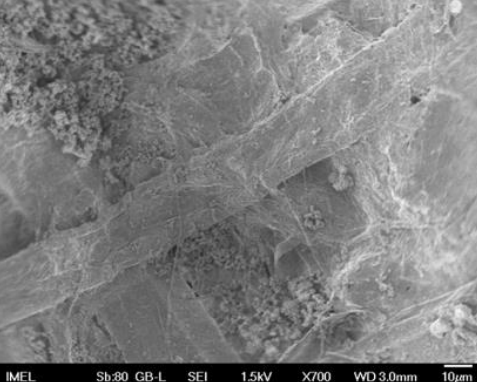
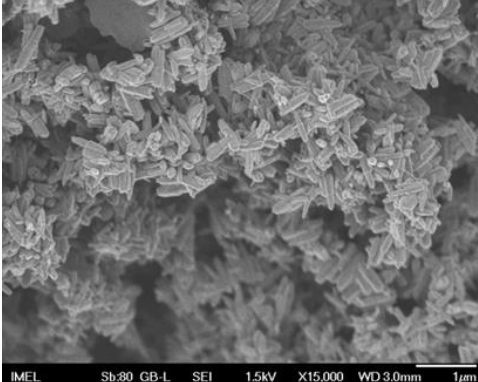
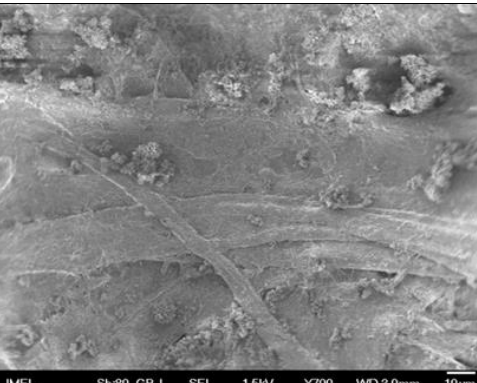
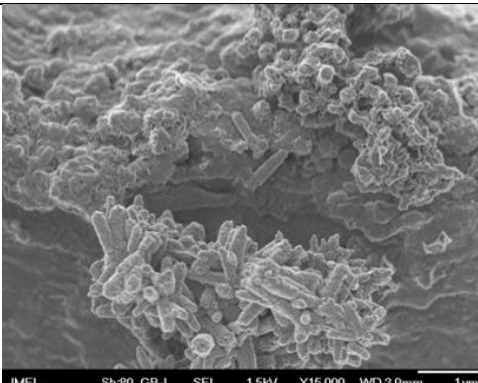
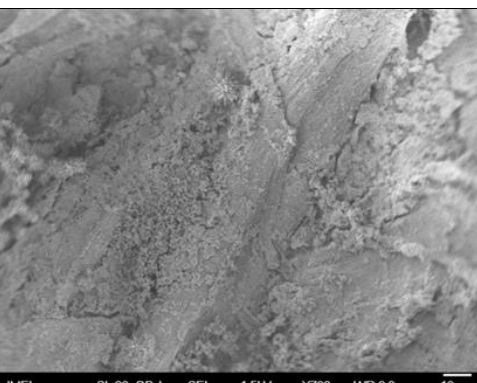
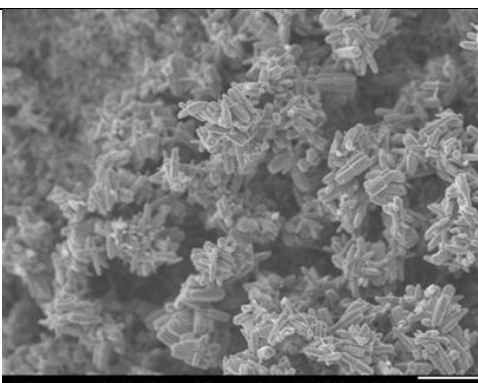
Πίνακας 5.3 : Χαρτί 200gr σε διάφορες μεγεθύνσεις

PAPER CROSS SECTION 200gr 70°

	X65	X3500
Reference		
E-gel(40mM)		
T-gel(100mM)		
D-gel(40mM)		

Πίνακας 5.4 : Χατί 200gr υπό γωνία 70° σε διάφορες μεγεθύνσεις

PAPER 300gr

	X110	X15000
Reference		
E- gel(40mM)		
T- gel(100mM)		
D- gel(40mM)		

Πίνακας 5.5 : Χαρτί 300gr σε διάφορες μεγεθύνσεις

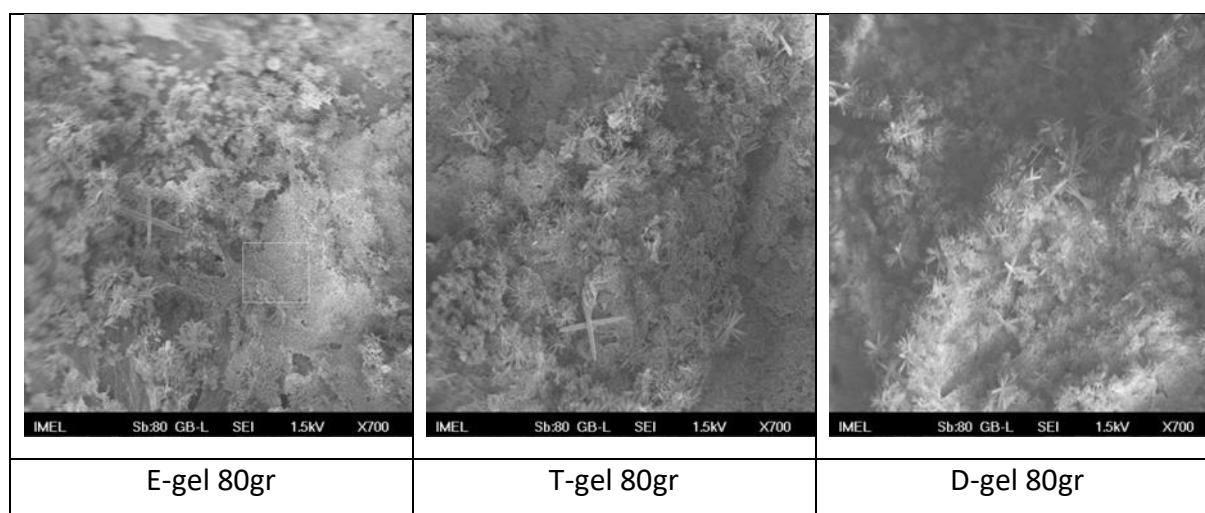
PAPER CROSS SECTION 300gr 70°

	X65	X3500
Reference		
E- gel(40mM)		
T- gel(100mM)		
D- gel(40mM)		

Πίνακας 5.6 : Χαρτί 300gr υπό γωνία 70° σε διάφορες μεγεθύνσεις

5.3.2 Ανάλυση αποτελεσμάτων

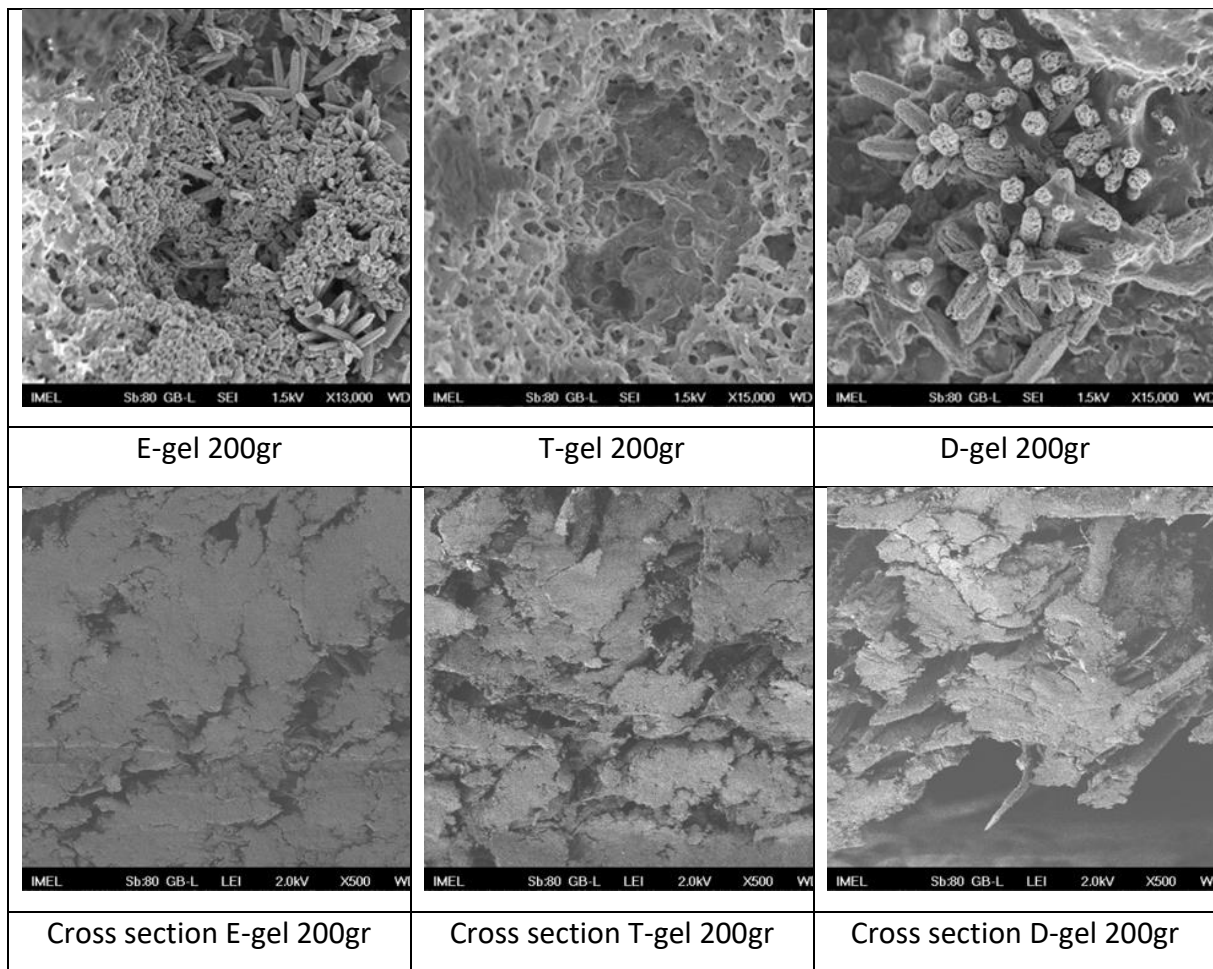
Από την ανάλυση των φωτογραφιών από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, παρατηρούμε ανάπτυξη νανοδομών πάνω στην επιφάνεια των χαρτιών, νανοδομές που έχουν είτε φυλλοειδή μορφή είτε μορφή νανοραβδίων. Συγκεκριμένα παρατηρούμε στο χαρτί των 80gr [Πίνακας 5.1] την ανάπτυξη νανοδομών και στα τρία είδη gel που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διαδικασία του seeding. Δεν παρουσιάζονται σημαντικές διαφορές στην μορφολογία των νανοδομών του ZnO ανάμεσα στα διάφορα είδη gel. [Πίνακας 5.7]



Πίνακας 5.7 : Χαρτί 80gr με τα 3 είδη gel(x700)

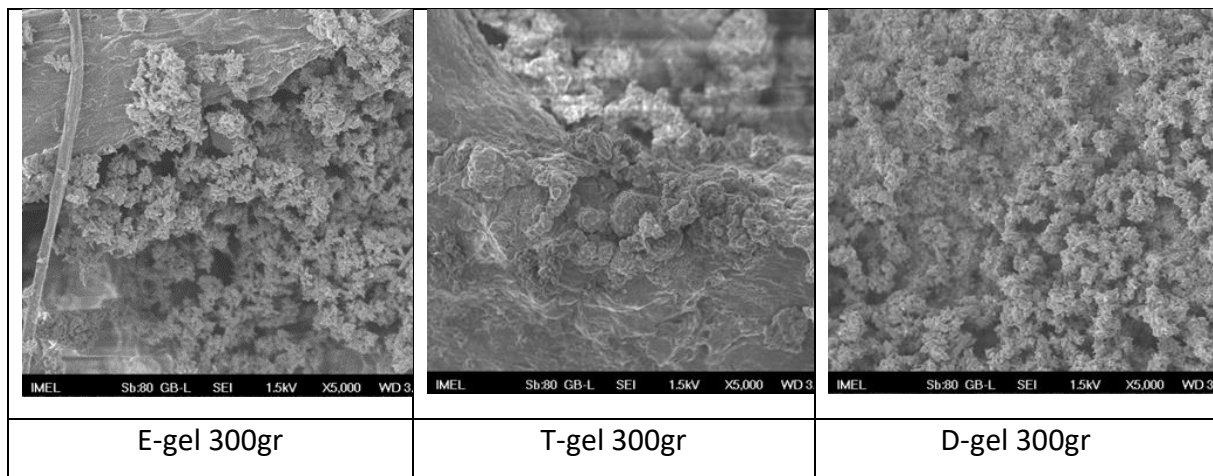
Στις φωτογραφίες Cross section(υπό γωνία 70°) [Πίνακας 5.2] παρουσιάζεται αλλαγή στην μορφολογία του χαρτιού, με τις ίνες της κυτταρίνης να έχουν διασταλεί από την καταπόνηση του υδατόλουτρου. Στο εσωτερικό δεν διαφαίνονται ανεπτυγμένες δομές, δηλαδή δεν παρατηρείται κάποια εναλλαγή σε σχέση με το χαρτί αναφοράς (χαρτί το οποίο δεν υπέστη καμία κατεργασία). Η θέαση οποιασδήποτε ανεπτυγμένης νανοδομής στο εσωτερικό των χαρτιών αποτελεί από τη φύση της μια δύσκολη διαδικασία. Αυτό συμβαίνει διότι κατά την κοπή του χαρτιού για την μελέτη του, το νυστέρι που χρησιμοποιείται ουσιαστικά συμπαρασύρει όλη την δομή του χαρτιού, καταστρέφοντας όποια μορφή νανοδομής έχει σχηματιστεί.

Στο χαρτί των 200gr [Πίνακας 5.8] παρατηρείται σημαντικά περισσότερη ανάπτυξη δομών με την χρήση του E-gel σε σχέση με τα άλλα είδη gel. Συγκεκριμένα παρατηρούνται και δομές νανοραβδίων, όχι όμως στη δομή βουρτσίτη. Στις φωτογραφίες cross section[Πίνακας 5.8] παρατηρείται όπως και πριν αλλαγή στην μορφολογία του χαρτιού με τις ίνες της κυτταρίνης να έχουν διασταλεί χωρίς όμως να παρατηρούνται δομές ανεπτυγμένες στο εσωτερικό του.



Πίνακας 5.8 : Εικόνες SEM σε χαρτί 200gr

Τέλος, στο χαρτόνι των 300gr [Πίνακας 5.9] έχουν αναπτυχθεί στην επιφάνεια του χαρτιού νανοδομές οι οποίες μπορούν να περιγραφούν ως νανοραβδία. Φυλλοειδής μορφής νανοδομές δεν παρατηρούνται όπως στα υπόλοιπα είδη χαρτιού. Στο εσωτερικό του δεν διακρίνονται νανοδομές [Πίνακας 5.6].



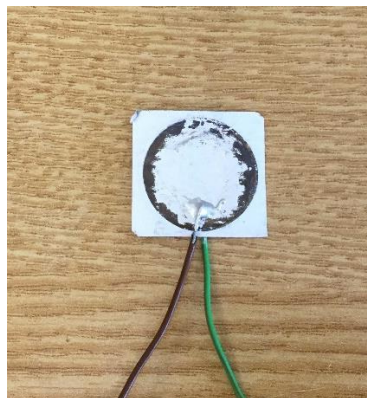
Πίνακας 5.9 : Χαρτί 300gr με τα 3 είδη gel(x5000)

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να διευκρινιστεί ότι κατά την κατασκευή του χαρτιού, χρησιμοποιούνται διάφορα χημικά και ουσίες για να πάρει το χαρτί την μορφή του, τα οποία δύναται να μην ευνοούν την ανάπτυξη δομών στο εσωτερικό του. Ακόμη, το ίδιο το χαρτί χρησιμοποιώντας τις ίνες της κυτταρίνης, μπορεί να μην επιτρέπει την εισχώρηση του ZnO στο εσωτερικό του, δηλαδή να λειτουργεί ως φίλτρο.

5.3.3 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός

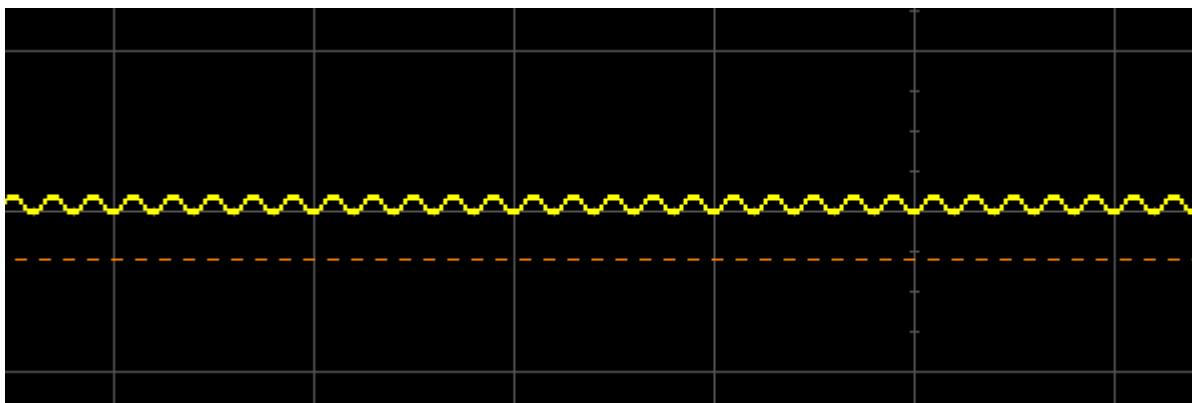
Για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των συσκευών, επιστρώθηκε εκατέρωθεν του χαρτιού υμένιο χρυσού, πάχους 100nm. Διαπιστώθηκε ότι η επιφάνεια στην οποία είχε επιστρωθεί ο χρυσός δεν ήταν αγωγίμη, γεγονός που οφείλεται στις μεγάλες ανομοιομορφίες που παρουσιάζει το ανάγλυφο του χαρτιού.

Έπειτα, στα δείγματα μας επιστρώθηκε αγωγίμη πάστα (silver paste) δύο συστατικών και στην οποία προσαρτήθηκαν καλώδια [Εικόνα 5.3].



Εικόνα 5.5 : Πιεζογεννήτρια χαρτιού

Κατόπιν συνδέσαμε την γεννήτρια στον παλμογράφο και της ασκήσαμε πίεση με σκοπό την παραγωγή πιεζοηλεκτρισμού. Σε όλες τις δοκιμές διέγερσης της γεννήτριας δεν διαπιστώθηκε κάποιο διακριτό πιεζοηλεκτρικό σήμα, παρά μόνο θόρυβος (40-60Hz).



Εικόνα 5.6 : Θόρυβος στον παλμογράφο από το δίκτυο

Η μη ανίχνευση του πιεζοηλεκτρικού σήματος μπορεί να οφείλεται στο ότι αναπτύχθηκαν νανοδομές μόνο στην επιφάνεια του χαρτιού και όχι στο εσωτερικό του. Ακόμη και αν είχαν αναπτυχθεί στο εσωτερικό του χαρτιού, τα έπρεπε να παρουσιάζουν πολύ μεγάλη πυκνότητα μεταξύ τους ώστε να έχουν ισχυρό δεσμό. Η απουσία σήματος δύσκολα θα μπορούσε να οφείλεται στην επισκίαση των φορέων που δημιουργούνται από το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο, από τους ελεύθερους φορείς που υπάρχουν στο χαρτί. Αυτό εξηγείται διότι το χαρτί θεωρείται καλό μονωτικό. Λόγω της φύσης του χαρτιού που αποτελείται από κυτταρίνη και από άλλα πρόσθετα χημικά για να πάρει την μορφή του, ίσως να μην ευνοείται την ανάπτυξη νανοδομών σε αυτό.

5.4 Συμπεράσματα

Η ανάπτυξη τριών διαστάσεων νανοδομών στο εσωτερικό του χαρτιού, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Μέχρι σήμερα στην διεθνή βιβλιογραφία δεν είχε αναφερθεί κάποια προσπάθεια ανάπτυξης νανοδομών στο εσωτερικό του χαρτιού. Σε αυτό το κεφάλαιο, έγινε μία προσπάθεια ανάπτυξης 3-διάστατης πιεζοηλεκτρικής δομής από ZnO στο εσωτερικό του χαρτιού, για εφαρμογή σε πιεζογεννήτριες εκτελώντας μία σειρά πειραμάτων. Μετά την κατασκευή των διάφορων συσκευών, μελετήθηκαν στο Sem για την εύρεση ανεπτυγμένων δομών τόσο στην επιφάνεια όσο και στο εσωτερικό του. Δεν διαπιστώθηκε κάποια νανοδομή στο εσωτερικό του χαρτιού και δεν ανιχνεύτηκε πιεζοηλεκτρικό σήμα κατά τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό του.

6. Συμπεράσματα- Προοπτικές

Οι πρόσφατες ηλεκτρονικές συσκευές έχουν αυστηρές απαιτήσεις όσον αφορά το μέγεθος, το βάρος και την ενέργεια που καταναλώνουν. Η ηλεκτρική ενέργεια που απαιτείται για την τροφοδότηση αυτών επηρεάζει άμεσα το μέγεθος των μπαταριών και επομένως και το τελικό μέγεθος και βάρος της συσκευής. Με απώτερο στόχο τον σχεδιασμό και κατασκευή επιτυχημένων φορητών συσκευών, οι οποίες θα ελαχιστοποιούν το μέγεθος και θα μεγιστοποιούν τον χρόνο λειτουργίας τους, θα πρέπει να είναι ενεργειακά αποδοτικές ή αυτοτροφοδοτούμενες. Τα τελευταία χρόνια υπήρξε αυξανόμενη ζήτηση για υψηλής απόδοσης φορητές γεννήτριες λόγω της ευρείας κατανάλωσης φορητών ηλεκτρονικών συσκευών.

Φωτοβολταϊκές, θερμοηλεκτρικές και πιεζοηλεκτρικές γεννήτριες αποτελούν τους πλέον ισχυρούς υποψηφίους για φορητές συσκευές οι οποίες θα είναι ενεργειακά ανεξάρτητες. Ανάμεσα σε αυτές οι πιεζοηλεκτρικοί συλλέκτες ενέργειας, οι οποίοι είναι ικανοί να μετατρέψουν την μηχανική ενέργεια σε ηλεκτρική, έχουν αποκτήσει μεγάλη προσοχή. Συγκρίνοντας με τις φωτοβολταϊκές συσκευές οι οποίες έχουν ένα συγκεκριμένο αποδοτικό χρόνο λειτουργίας, οι πιεζοηλεκτρικοί συλλέκτες ενέργειας δεν περιορίζονται στον χρόνο και τον χώρο καθώς μηχανικές πηγές ενέργειας, όπως η κίνηση του σώματος, η ροή του αίματος, ο χτύπος της καρδιάς, ο άνεμος, η παλίρροια, χαμηλής συχνότητας σεισμικές δονήσεις, και ο ήχος από το κοντινό περιβάλλον είναι δεδομένες.

Κινούμενοι σε αυτό το μήκος κύματος, στην παρούσα διπλωματική εργασία κατασκευάσαμε ένα σύνολο από νανογεννήτριες σε εύκαμπτα υλικά (karton και χαρτί) με σκοπό την εκμετάλλευση της μηχανικής ενέργειας του περιβάλλοντος. Στα προηγούμενα κεφάλαια παρουσιάστηκε λεπτομερώς η κατασκευή και ο χαρακτηρισμός νανογεννητριών σε εύκαμπτα υποστρώματα με χρήση ως πιεζοηλεκτρικού υλικού το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO). Η επιλογή του ZnO έγινε με γνώμονα την οικολογική του φύση, βιοσυμβατική του ταυτότητα καθώς και την δυνατότητα ανάπτυξης του σε πληθώρα υποστρωμάτων με χαμηλό κόστος. Το πιεζοηλεκτρικό υλικό αναπτύχθηκε με χρήση της υδροθερμικής μεθόδου.

Όσον αφορά το χαρτί, επιχειρήθηκε για πρώτη φορά η δημιουργία τριών διαστάσεων (3D) νανογεννήτριας, δηλαδή την ανάπτυξη νανοδομών στο εσωτερικό του χαρτιού και όχι στην επιφάνειά του. Τα χαρτιά εμβαπτίστηκαν στα διάφορα sol-gels και έπειτα έγινε growth με

υδροθερμική μέθοδο χωρίς να χάσουν την μορφολογία τους παρά την έντονη καταπόνησή τους.

Ο χαρακτηρισμός των συσκευών περιλάμβανε την μηχανική καταπόνηση τους με σκοπό την παραγωγή πιεζοηλεκτρικού σήματος. Όσον αφορά τα δείγματα που κατασκευάστηκαν σε karton, τα αποτελέσματα ήταν ιδιαίτερος ενθαρρυντικά καθώς διαπιστώθηκε ξεκάθαρο πιεζοηλεκτρικό σήμα, με τάση που έφτασε και τα 3,1V. Στην περίπτωση του χαρτιού, δεν καταφέραμε να εκμαιεύσουμε κάποιο πιεζοηλεκτρικό σήμα. Χρησιμοποιήσαμε μηχανικό έμβολο για την συστηματοποίηση των μετρήσεων μας, σε σκοπό την σύγκρισή τους υπό τις ίδιες συνθήκες διέγερσής τους. Τέλος, με την χρήση ενός κυκλώματος τετραπλασιαστή (Quadrupler), καταφέραμε να αποθηκεύσουμε σε πυκνωτή την παραγόμενη ενέργεια από τις πιεζογεννήτριες με μέγιστη ενέργεια που έφτασε τα 13,2nW .

Η κατασκευή νανογεννητριών σε εύκαμπτα υποστρώματα είναι ένας κλάδος που απασχολεί ιδιαίτερα την επιστημονική κοινότητα, καθώς η ενεργειακή αυτονομία ηλεκτρονικών συστημάτων γίνεται ολοένα και περισσότερο αναγκαία με την έντονη διείσδυσή τους στην καθημερινή ζωή. Περαιτέρω έρευνα θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί στην βελτίωση του πιεζοηλεκτρικού υλικού δοκιμάζοντας νέες τεχνικές για την μείωση των ελεύθερων φορέων και την δοκιμή νέων designs. Τέλος, για την ανάπτυξη τριών-διαστάσεων πιεζογεννητριών σε χαρτί, απαιτούνται νέα πειράματα και την δοκιμή μεθόδων ικανές να παράξουν πιεζοηλεκτρικό σήμα.

Παράρτημα Α – Βαθμονόμηση Συστήματος εναπόθεσης λεπτών υμενίων

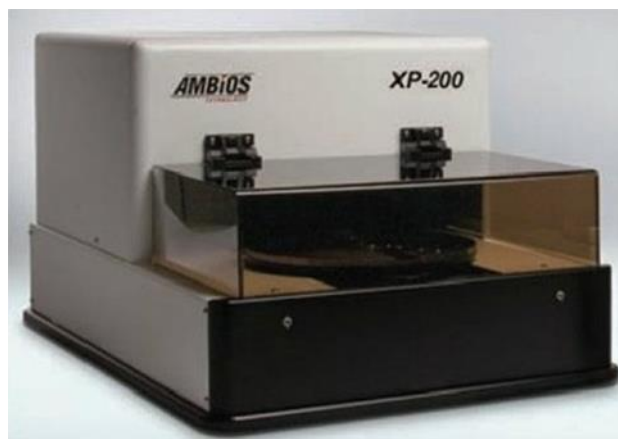
(Sputtering)

Η διαδικασία του καλιμπραρίσματος του sputtering έγινε διότι υπήρχαν ανομοιομορφίες στην κατανομή του υλικού προς εναπόθεση πάνω στα δείγματα μας. Οι δοκιμές έγιναν σε δισκία πυριτίου 3 ιντσών και εκτελέστηκαν συνολικά 4 πειράματα, δυο με παλιό στόχο και άλλα δυο με νέο στόχο. Σκοπός αυτού του πειράματος ήταν η επιλογή των κατάλληλων συνθηκών για καλύτερη ομοιομορφία και μικρότερες υψομετρικές διαφορές του προς εναπόθεση υλικού πάνω στα εκάστοτε δείγματα. Οι συνθήκες των πειραμάτων περιγράφονται στον ακόλουθο πίνακα. Στόχος ήταν το πάχος των 100nm.

Δισκίο	Ισχύς	Πίεση	Απόσταση	Χρόνος
W1	100W-RF	10mTorr	5cm	6min 39sec
W2	100W-RF	3mTorr	10cm	12min
W3 (ΝΕΟΣ ΣΤΟΧΟΣ)	100W-RF	3mTorr	10cm	12min
W4 (ΝΕΟΣ ΣΤΟΧΟΣ)	100W-RF	10mTorr	5cm	6min 39sec

Παράρτημα πίνακας 1 : Συνθήκες διεξαγωγής πειραμάτων RF Sputtering

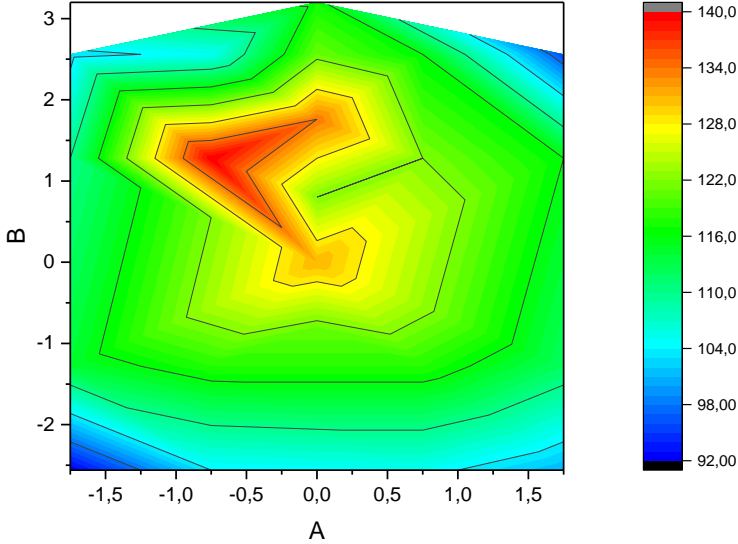
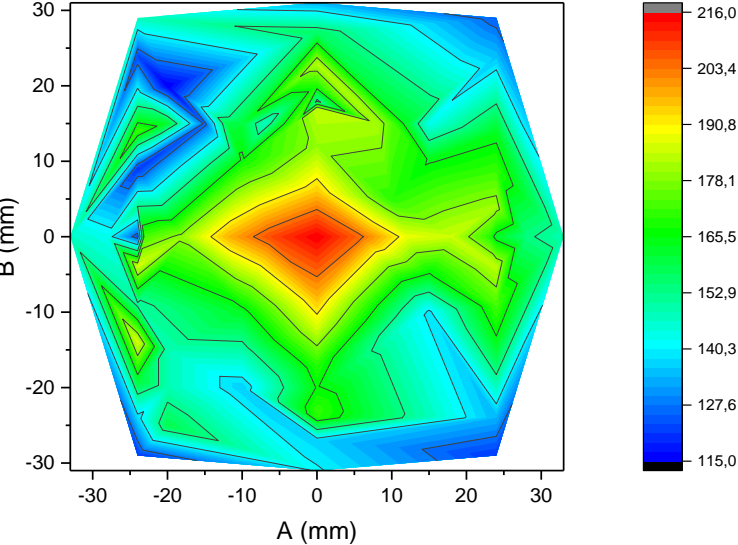
Έπειτα από την εκτέλεση των πειραμάτων, στα δείγματα έγινε lift-off με ακετόνη-προπανόλη απιονισμένο νερό. Ακολούθως μετρήθηκαν στο όργανο μέτρησης προφίλ επιφανειών (profilometer) με σκοπό την χαρτογράφηση του δισκίου για την γραφική απεικόνιση του.

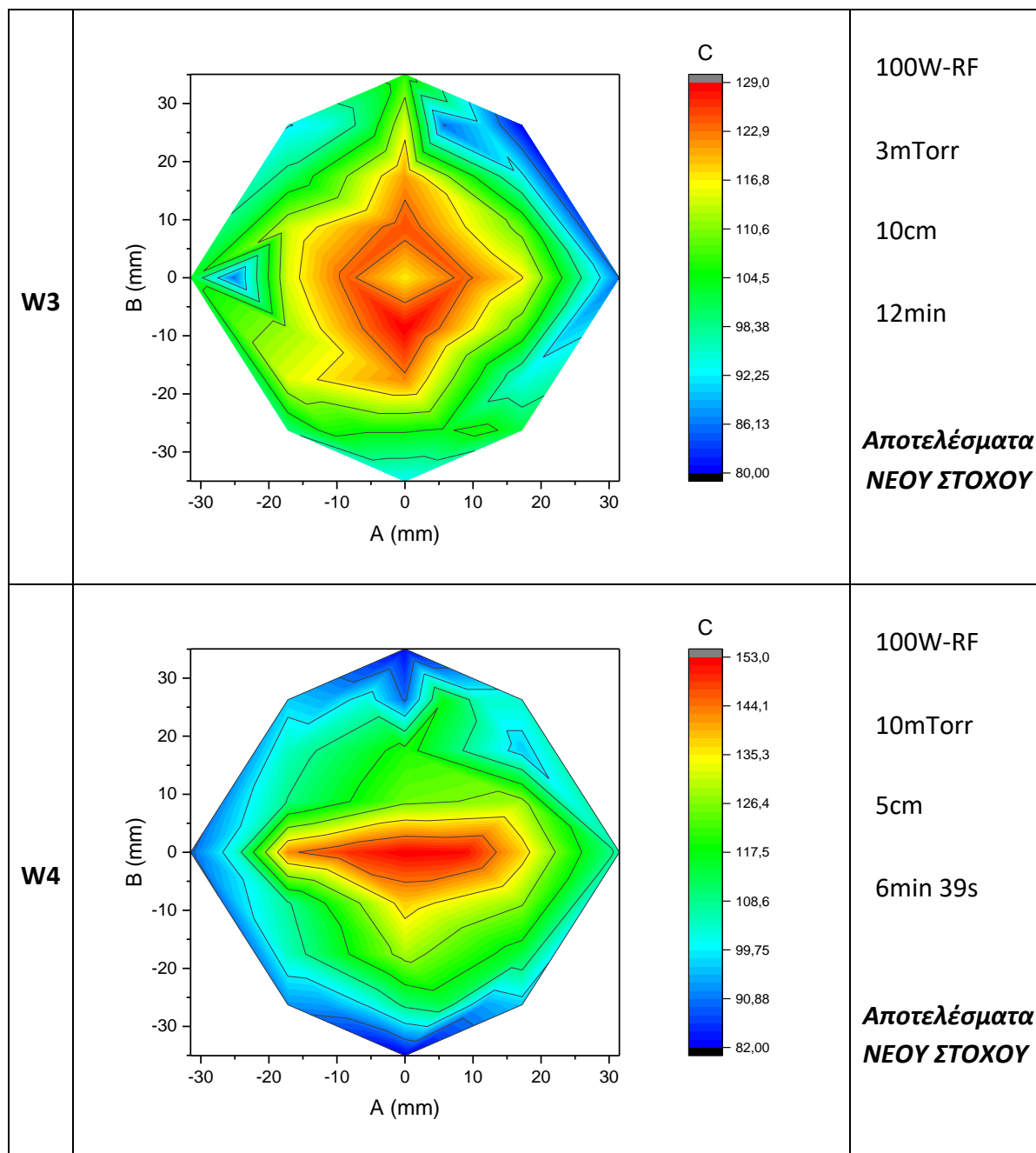


Παράρτημα εικόνα 1 : Όργανο μέτρησης του προφίλ επιφανειών (tallister)

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ακολούθως σε διαγράμματα contour (Origin).

Αποτελέσματα

W1		100W-RF 10mTorr 5cm 6min 39s
W2		100W-RF 3mTorr 10cm 12min



Παράρτημα πίνακας 2 : Χαρτογράφηση των δισκίων πυριτίου για
καλιμπράρισμα του sputtering

Συμπεράσματα

Στο δισκίο W1 παρατηρούμε ελάχιστη μέτρηση στα 92nm και μέγιστη μέτρηση στα 140nm δηλαδή έχουμε απόκλιση 52%. Υπάρχει σχετική ομοιομορφία και τα αποτελέσματα βρίσκονται κοντά στα 100nm που είχαν θεσπιστεί ως πάχος-στόχος.

Στο δισκίο W2 παρατηρούμε ελάχιστη μέτρηση στα 115nm και μέγιστη μέτρηση στα 216nm δηλαδή έχουμε απόκλιση 87%. Όπως εξάγεται από το γράφημα παρατηρούμε ομοιόμορφη μείωση του ύψους από το κέντρο του δισκίου προς τις άκρες. Ο στόχος των 100nm δεν επετεύχθη.

Στο δισκίο W3 παρατηρούμε ελάχιστη μέτρηση στα 80nm και μέγιστη μέτρηση στα 129nm δηλαδή έχουμε απόκλιση 61%. Να σημειωθεί ότι οι μετρήσεις έγιναν με τον **νέο στόχο**. Για τις ίδιες συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος στην περίπτωση του νέου στόχου είχαμε μικρότερη απόκλιση και βρισκόμαστε πιο κοντά στα 100nm που είχαμε θέσει σαν στόχο.

Τέλος στο δισκίο W4 παρατηρούμε ελάχιστη μέτρηση στα 82nm και μέγιστη μέτρηση στα 153nm δηλαδή έχουμε απόκλιση 87%. Παρατηρούμε ότι έχουμε μεγάλη απόκλιση και τα αποτελέσματα δεν είναι τα επιθυμητά. Οι μετρήσεις έγιναν με τον **νέο στόχο**.

Οι συνθήκες που επελέγησαν και αξιολογήθηκαν ως οι πλέον επιθυμητές είναι αυτές του δισκίου W3 δηλαδή ισχύς 100W-RF, 3mT πίεση, 12min χρόνος, 10cm απόσταση. Εκτός από την ποσοστιαία απόκλιση θεωρήθηκε ότι στα πειράματα του νέου στόχου θα υπήρχε και καλύτερη κρυσταλλογραφία όσον αφορά το sputtering του ZnO.

Αναφορές

- ¹ <https://ec.europa.eu/research/energy>
- ² Zheng Zhanga, Qingliang Liaoa, Yanhao Yu, Xudong Wangb, Yue Zhanga, “Enhanced photoresponse of ZnO nanorods-based self-powered photodetector by piezotronic interface engineering”, Nano energy ,2014
- ³ Wang Z. L., “Nanogenerators for Self-Powered Devices and Systems”, Georgia Institute of Technology, SMARTech digital repository, 2011
- ⁴ Alper Erturk, Daniel J. Inman, “PIEZOELECTRIC ENERGY HARVESTING”, John Wiley & Sons, 2011
- ⁵ T. Kazmierksi and S. Beeby “Energy Harvesting Systems”, Springer, 2011
- ⁶ https://en.wikipedia.org/wiki/Triboelectric_effect
- ⁷ Γ. Νιάρχος, “Σχεδιασμός και κατασκευή μικρογεννήτριας για τη συλλογή ενέργειας από μηχανικές δονήσεις”, Αθήνα 2013
- ⁸ M.-Y. Choi,D.Choi,M.-J.Jin,I.Kim,S.-H.S.-W.Kim, J.-Y.Choi,S.Y.Lee,J.M.Kim, Advanced Materials,(2009)
- ⁹ M. Lee, J. Bae,J.Lee,C.-S.Lee,S.Hong,Z.L.Wang,Energy Environmental Science, (2011)
- ¹⁰ Stefano Stassi, Valentina Cauda, Carminna Ottone, Angelica Chiodoni, “Flexible piezoelectric energy nanogenerator based on ZnO nanotubes hosted in a polycarbonate membrane”, Science Direct, 2015
- ¹¹ E.S. Noura, M.O.Sandberg, M.Willander, O.Nur, “Handwriting enabled harvested piezoelectric power using ZnO nanowires/polymer composite on paper substrate”, Science Direct, 2014
- ¹² Yu Qiu, Dechao Yang, Jixue Lei, Heqiu Zhang, Jiuyu Ji, Bing Yin, Jiming Bian, Yu Zhao, Lizhong Hu, “Controlled growth of ZnO nanorods on common paper substrate and their application for flexible piezoelectric nanogenerators”, Springer, 2014
- ¹³ C.K. Jeong,K.-I.Park,J.Ryu,G.-T.Hwang,K.J.Lee,” Large-Area and Flexible Lead-Free Nanocomposite Generator Using Alkaline Niobate Particles and Metal Nanorod Filler”, Advanced Materials,2014
- ¹⁴ Gautschi, G. Piezoelectric Sensorics: “Force, Strain, Pressure, Acceleration and Acoustic Emission Sensors, Materials and Amplifiers”, Springer, 1990
- ¹⁵ Wang Z. L., “Nanogenerators for Self-Powered Devices and Systems”, Georgia Institute of Technology, SMARTech digital repository, 2011
- ¹⁶ <https://en.wikipedia.org/wiki/Piezoelectricity>
- ¹⁷ Jaffe, B. Cook, W. R.; Jaffe, H, Piezoelectric Ceramics. New York: Academic,1971
- ¹⁸ Yamin Leprince- Wang, “Piezoelectric ZnO Nanostructure for Energy Harvesting”, Wiley, 2015
- ¹⁹ <http://www.futureelectronics.com/en/diodes/schottky-diodes.aspx>
- ²⁰ Jung Inn Sohn, Seung Nam Cha, Byong Gwon Song, Sanghyo Lee, “Engineering of efficiency limiting free carriers and an interfacial energy barrier for an enhancing piezoelectric generation”, Energy & Enviromental Science, 2013
- ²¹ <https://en.wikipedia.org/wiki/Kapton>
- ²² <http://www.picosun.com/en/technology/>
- ²³ Richard W. Johnson, Adam Hultqvist, Stacey F. Bent, “A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications”, Materials Today, 2014

²⁴ <http://link.springer.com/referenceworkentry>

²⁵ Γ. Νιάρχος, “Σχεδιασμός και κατασκευή μικρογεννήτριας για τη συλλογή ενέργειας από μηχανικές δονήσεις”, Αθήνα 2013

²⁶ Goli Nagaraju, Yeong Hwan Ko, Jae Su Yu,” Effect of diameter and height of electrochemically-deposited ZnO nanorod arrays on the performance of piezoelectric nanogenerators”, Materials Chemistry and Physics, 2014

²⁷ Kwon-Ho Kim , Keun Young Lee , Ju-Seok Seo , Brijesh Kumar , and Sang-Woo Kim, “Paper-Based Piezoelectric Nanogenerators with High Thermal Stability”, Small, 2011

²⁸ www.nanoscience.com/technology/sem-technology/