



ТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ – СОФИЯ

Факултет по електронна техника и технологии

Катедра „Микроелектроника”

Маг. инж. Цветозар Дамянов Цанев

**ИЗСЛЕДВАНЕ НА ОКСИДНИ И ХИБРИДНИ ОКСИД-
ПОЛИМЕРНИ ПИЕЗОЕЛЕКТРИЧНИ ЕЛЕМЕНТИ С
ПРИЛОЖЕНИЕ В НАНО-ЕЛЕКТРОМЕХАНИЧНИ
СИСТЕМИ (НЕМС)**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация за придобиване на образователна и научна степен
"ДОКТОР"

Област: 5. Технически науки

Професионално направление: 5.2 Електротехника, електроника и автоматика

Научна специалност: Технология на електронното производство

Научен ръководител: доц. д-р инж. Мария Александрова-Пандиева

СОФИЯ, 2023 г.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от Катедрения съвет на катедра катедра „Микроелектроника“ към Факултет по електронна техника и технологии на ТУ-София на редовно заседание, проведено на 25.09.2023 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се състои на 25.01.2024 г. от 15:00 часа в Конферентната зала на БИЦ на Технически университет – София на открито заседание на научното жури, определено със заповед № ОЖ-52-62 / 16.10.2023 г. на Ректора на ТУ-София в състав:

1. Доц. д-р Светозар Кръстев Андреев – председател
2. Проф. д-р Диляна Николаева Господинова – научен секретар
3. Проф. д.т.н. Румяна Кирилова Коцилкова
4. Проф. д.ф.н. Катя Желева Вутова
5. Проф. д.т.н. Анелия Владимирова Манукова-Маринова

Рецензенти:

1. Доц. д-р Светозар Кръстев Андреев
2. Проф. д.т.н. Румяна Кирилова Коцилкова

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в канцеларията на Факултет по електронна техника и технологии на ТУ-София, блок №1, кабинет №1355.

Дисертантът е редовен докторант към катедра „Микроелектроника“ на Факултет по електронна техника и технологии. Изследванията по дисертационната разработка са направени от автора, като някои от тях са подкрепени от научноизследователски проекти.

Автор: маг. инж. Цветозар Цанев

Заглавие: Изследване на оксидни и хибридни оксид–полимерни пиезоелектрични елементи с приложение в нано-електромеханични системи

Тираж: 30 броя

Отпечатано в ИПК на Технически университет – София

I. ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Актуалност на проблема

Маломощните електронни схеми използват все по-малко енергия за захранване. Праговете напрежения на транзисторните схеми са все по-ниски, електронните компоненти стават все по-миниатюрни и като цяло консумацията на интегралните схеми намалява. Развитието на микроелектронните технологии позволява изработка на миниатюрни алтернативни източници - енергоносители (ЕН) и интегрирането им заедно с електрониката, която захранват. Все повече се развиват нови клонове в електрониката, като „интернет на нещата“ - Internet of things (IoT): развива се идеята за „интелигентни“ домове и екологични инсталации. IoT използва концепцията за свързване и управление по безжичен път, пример за това са електрическите уреди в дома. Това изисква мрежа от сензори и изпълнителни механизми. Необходимостта, батериите им да се подменят на определени интервали от време, се превръща в недостатък (някои сензори са вградени във вътрешността на уреди или в стени, което прави батериите неподходящи за такива локации). Затова, стремежът е към развитие на самоподдържащо се независимо захранване от типа на ЕН, което да е достатъчно компактно и удобно за интегриране към различни устройства. Съвместимостта на такъв тип енерго-автономни системи се развиват и в медицинската апаратура. Сензорите, следящи показателите на човешкия организъм – сърдечен ритъм, честота на дишане, кръвно налягане и др. Този тип структури може да се комбинира с ЕН, активиран от самите явления и процеси. В основата на концепцията за „зелена“ енергия стои идеята за използване на „природната“ възобновяема енергия (светлина, топлина, движение на човешкото тяло), като целта е да се намали замърсяването на планетата и да се повиши качеството на живот. Това може да се постигне чрез устройства за усвояване на енергия от възобновяеми източници. По този начин ще се намали използването на батерии, следователно и замърсяването от употребата им.

Цел на дисертационния труд, основни задачи и методи за изследване

Цел на дисертационния труд е повишаване на добива на пиезоелектрично напрежение, а в резултат на това и на електрическа мощност, в неизследвани до този момент безоловни тънкослойни материали, получени по технология, съвместима с технологията на производство на интегралните схеми.

За постигане на целта, бяха поставени следните задачи:

1) разработване на технология за получаване на нанопокрития от нови безоловни материали с контролируеми и възпроизводими параметри върху различни видове подложки (силициеви и полимерни гъвкави);

2) получаване на пиезоелектрични оксиди с вградени атоми в кристалната решетка с различно предназначение – за засилване на асиметрията на решетката и усилване на диполния момент и за увеличаване на електрическата проводимост на слоя и усилване на тока в пиезоелектрика;

3) създаване на концентратори на механично напрежение с подходяща геометрия и разпределение върху гъвкавата подложка, за усилване на механичното натоварване и увеличаване на добива на пиезоелектричен заряд от единица площ;

4) наноструктуриране на безоловните пиезоелектрични оксиди и полимери, за създаване на множество матрично организирани нанонишкове структури, чието пиезоелектрично напрежение се сумира.

Научна новост

Новостта в предложеното в дисертационния труд изследване се състои в изграждането на пиезоелектрични структури от слабо изследвани безоловни оксиди, върху гъвкави подложки. Оксидите са получени чрез стандартните за микроелектрониката процеси, но адаптирани по подходящ начин, за да се отрази спецификата на пиезоелектричните материали и на температурно-чувствителната подложка. Предложено е симулационно и експериментално изследване на влиянието на размера и разпределението на кръгови концентратори на механично напрежение в микромащаб върху поведението на тънкослойни гъвкави пиезоелектрични генератори на базата на KNbO_3 . На тази база, бе оптимизирана топологията на концентраторите, за постигане на максимален пиезоелектричен добив в зададен честотен диапазон. Разработена е технология за производство на тънкослойни пиезоелектрични генератори с подобрена ефективност на преобразуване

Реализирано е запълване на наноструктуриран аноден алуминиев оксид (ААО) с пиезоелектричен оксид и с пиезоелектричен полимер, за нуждите на МЕМС преобразователни структури. Доказано е, че наноструктурираните по този начин пиезоелектрични материали генерират по-високо напрежение, в сравнение с неструктурираните, поради полученото голямо отношение на специфична разгъната повърхност към обем.

Практическа приложимост

Изследваните елементи от новосинтезирани безоловни материали, могат да намерят приложение в наноелектромеханични (НЕМС) системи в медицината и в „умните“ домове за генериране на енергия от вибрации.

Апробация

Резултатите дисертационния труд, са апробирани в седем научни публикации. Забелязани са общо 13 цитирания без автоцитирания, всички от които от чуждестранни автори.

Резултатите бяха свързани със задачите общо на три научно-изследователски проекта. Два от тях за фундаментални научни изследвания към ФНИ (ДН 07/13/2016) „Изследване на пиезоелектричната реакция на слойни микрогенератори върху гъвкави подложки“ и (КП-06-Н27/1/2018) „Фероелектрични оксиди върху силиций за нови сензорни устройства“ и с един проект в помощ на докторанта „Изследване на оксид съдържащи

пиезоелектрични елементи с приложение в наноелектромеханични системи“ № 192ПД0006-03, НИС на ТУ-София.

Бяха разработени две лабораторни упражнения по дисциплините „Наноматериали“ и „Микроелектронни технологии за алтернативни източници на енергия“ за ОКС Магистър на специалности „Електроника“ и „Микротехнологии и наноинженеринг“ във ФЕТТ на ТУ-София. Темите са съответно „Получаване на нанокompозитни слоеве от пиезоелектрични нановлакна в диелектрична матрица“ и „Пиезоелектрични преобразуватели като генератори на електрическа енергия – технология за изготвяне и измерване на основни параметри на преобразувателите“.

Публикации

Отпечатани са 7 публикации, 6 от които индексирани в SCOPUS и Web of Science, в това число 5 статии в списания и две в сборници на IEEE конференции. Докторантът има една самостоятелна статия в списание. Две от публикациите са в списания с импакт фактор (7,147 и 3,623), една е в списание с импакт ранг. В допълнение, резултатите са представени на 5 международни конференции, три от които в България и две в чужбина.

Структура и обем на дисертационния труд

Дисертационният труд е в обем от **163** страници, като включва увод, **4 броя** глави за решаване на формулираните основни задачи, списък на основните приноси, списък на публикациите по дисертацията и използвана литература. Цитирани са общо **187** литературни източници, като (**173**) са на латиница и (**2**) на кирилица, а останалите са интернет адреси. Работата включва общо **107** фигури и **9** таблици.

II. СЪДЪРЖАНИЕ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР

За да изпълняват своето предназначение, всички устройства за „усвояване“ на енергия постигат това чрез преобразуването ѝ от неелектрическа в електрическа, като неелектрическата може да бъде механична, светлинна, топлинна, електромагнитна и др. Поради тази причина, преобразуването на енергия изисква различни технологични подходи за различните приложения. С развитието на материалознанието се синтезират нови материали, които се прилагат в технологичната реализация на устройства за чиста енергия, като сложни метал-оксидни съединения, полимери или хибриди от двата класа материали (органични и неорганични). Освен функционални качества, новите материали трябва да притежават и екологични такива. Например съдържанието на олово в материалите е категоризирано като неекологично и вредно за човешкото здраве. Едновременно с това, е необходимо новите материали да притежават сходни или подобрени характеристики, спрямо тези на използваните до момента, както и да бъдат съвместими с конвенционалните технологични процеси за

електронното производство. От конструктивна гледна точка, с развитието на миниатюризацията, в микроелектрониката се реализират устройства с все по-малки размери, изпълняващи определени функции и консумиращи все по-малко енергия. От полупроводникови и диелектрични пластини с милиметрова дебелина, се преминава към тънки слоеве с наноразмерна дебелина, след което тези слоеве се изграждат върху различни модерни носители (гъвкави подложки, текстил, целулоза и дори човешка кожа (e-skin)). Получават се сложни микро- и наноелектромеханични системи (MEMS и NEMS), които преобразуват температурна разлика, механично усилие, слънчево лъчение, химична енергия и други в електрическа енергия. Едни от най-популярните енергийни преобразуватели са тези, преобразуващи механичните деформации и вибрации в електрически заряд чрез пиезоелектричния ефект. Механичните елементи в тях се причисляват към микро- и наноелектрониката, тъй като са произведени, чрез конвенционални технологии за производство на интегрални схеми, както и са съизмерими с техните дименсии. С намаляването на размера на елементите намаляват и ресурсите за тяхното производство, което води до спестяване на производствена енергия и ниска цена, но всичко това провокира появата на нови технологични проблеми, които трябва да бъдат разрешени, за да се стигне до реализация и впоследствие успешното им внедряване на пазара. За повишаване на добива на пиезоелектричните генератори, би могло да се подходи чрез последователно или паралелно свързване на множество идентични елементи или да се покрие по-голяма повърхност с пиезоелектричен материал. В двата случая това ще доведе до намаляване на компактността на алтернативното захранване и увеличаване на контактното съпротивление, паразитният капацитет и индуктивност, заради увеличения брой електрически връзки. Затова, подходът за повишаване на добива генериран заряд е чрез използването на материали с голям пиезоелектричен коефициент или чрез получаване на развита повърхност на същата единица площ, което се постига с наноструктуриране.

Генератори на електрическа енергия (Харвестери): Пиезоелектричните преобразуватели (харвестъри), могат да се изграждат в слоен вид с помощта на стандартните методи за вакуумно разпрашване или вакуумно електронно-лъчево изпарение и да достигнат високо ниво на миниатюризация. Те са автономни и самоподдържащи се източници на енергия, които не се нуждаят от първоначално захранване, за да работят като алтернативно такова. В същото време, остават температурно стабилни в широк диапазон. Типични стойности на генерираното напрежение са 0,3-0,4 V от дебелината на слоя около 1 μm (площ обикновено 1 cm^2). Поради слабия ток, който протича през диелектричния материал, мощността от един такъв елемент е около 1-4 μW . Тя е достатъчна за захранване на сензори, следящи показателите на човешкото тяло, слухови апарати, пейсмейкъри и други свръхмаломощни консуматори.



Фиг.1.2 Области на приложение на пиезоелектричните преобразуватели [4].

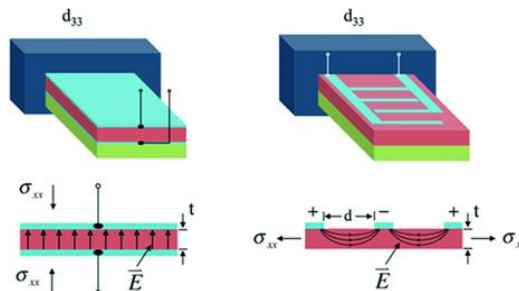
1.3. Конструктивно-технологични особености при изграждане на вибрационни МЕМС/НЕМС с приложение като генератори

Всички пиезоелектрични материали са диелектрици по природа, а механизма за генериране на пиезоелектричеството се базира на свойството им да се поляризират. Това е свойство, което притежават материалите с анизотропност в кристалната решетка. [19] Големината на асиметрията в кристалната решетка определя пиезоелектричните коефициенти, а отношението на преобразуване на механична енергия в електрически заряд се нарича пиезоелектрична константа d_{ij}

$$d_{ij} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial T_j} \right)^E = \left(\frac{\partial S_j}{\partial E_i} \right)^T \quad [16] \quad (1.1)$$

където D е отместване на електрическите заряди, T е механичното усилие, S е деформация, а E напрегнатост на електричното поле. Индексите i и j указват съответно линейните и ъглови направления, в които се развиват процесите.

За ефективно събиране на генерирания заряд и извличането му през електродите към консуматора, независимо от посоката на приложеното механично натоварване и/или кристалографска ориентация на материала, е необходима подходяща конструкция на събирателните електроди. Ако посоката на външното приложено натоварване съвпада с вътрешната ос на асиметрия на кристалната решетка, тогава диполите се ориентират с диполния си момент успоредно на оста и е удачно от двете му страни да се отложат плътни електроди (режим d_{33} , фиг. 1.10 вляво).



Фиг. 1.10 Режим на пиезоелектрично преобразуване на входната механична деформация в зависимост от относителната посока на напрежението σ_{xx} и електрическото поле E [21].

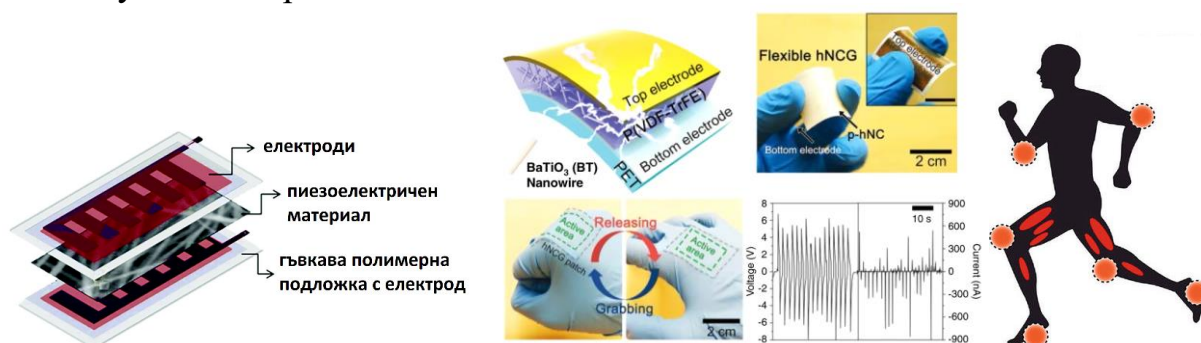
Ако към пиезоелектричния материал се приложи механично натоварване, което не е перпендикулярно на повърхността, а и оста на асиметрия не е перпендикулярна на повърхността, тогава диполите се ориентират паралелно на страничните повърхности, е по-удачно електродът да е едностранен и сегментиран като гребенчат (interdigitated – IDT, режим d_{31} , фиг. 1.10 вдясно).

1.3.1 Типови конструкции на пиезоелектричните алтернативни източници на енергия

Пиезоелектричен кантилевър (конзолна греда): Това е преобразувател с геометрия на конзолна греда. Характеризира се с висока чувствителност и висок коефициент на преобразуване, особено ако работи в честотен диапазон близък до резонансната и честота. Най-често се изгражда от силиций, поради съвместимостта му с технологиите за електронно производство. Съществуват различни изследвания, свързани с оптимизиране на формата на кантилевъра, с цел повишаване на чувствителността и механичната му устойчивост [23].

Пиезоелектрична мембрана (диафрагма): Този вид мембрана е капацитивна структура, която и е подходяща за нискочестотни приложения. Тя не осцилира и не работи в режим на резонансна честота. Изработва се от силициева пластина чрез анизотропно дълбоко ецване. Диапазонът на натоварване на мембранните пиезопреобразуватели е по-тесен, тъй като мембраната се къса по-лесно, заради това, че е захваната във всичките си точки от периферията и няма свободно стоящ край [25].

Пиезоелектрични тънки слоеве върху гъвкава полимерна подложка: Сред най-популярните решения през последните години са носимите пиезоелектрични наногенератори върху еластични полимерни подложки. Те са изцяло свободно стоящи, могат да се изрежат с произволна площ и форма, а материалите върху тях са в слоен вид, без да има нужда от сложна архитектура на преобразувателя или ограничения в работната честота и амплитуда на вибрацията.



Фиг. 1.13. Примерна структура и примерни приложения на гъвкавите и носими пиезоелектрични генератори: а) типична конфигурация [30]; б) структура, използваща движенията на човешкото тяло, за да се активира [32,33];

Приложенията на такива системи са в спорта, в медицината, в автомобилната електроника и др. Предимството им е, че са леки, тънки и следват релефа, към който се прикрепват. При слаби натоварвания са способни да произвеждат 20-25 % по-висока стойност на електрическата

енергия в сравнение с разгледаните до тук генератори. По-голям брой такива устройства, разположени върху различни участъци от човешкото тяло биха могли да осигурят захранване за Bluetooth и Wi-Fi [29].

1.3.2 Основни материали за изграждане на пиезоелектрични алтернативни източници на енергия

Кварц - базов пиезоелектричен материал: Това е кристал, чиято молекула е изградена от един атом силиций и два атома килсород. Той е естествен пиезоелектричен материал, наличен в природата и може да бъде под формата на тънка пластина

Оловно-циркониев титанат (PZT): Това е най-широко използваният пиезоелектричен материал за изграждане на пиезоелектрични генератори. Той се характеризира с отлични пиезоелектрични ($d_{33} > 200$ pC/N) и механични качества, поради което служи като еталон за сравнение на всички останали пиезоелектрични материали [39]. Друго голямо предимство е, че той може да бъде използван в поликристална форма, като от синтезираното вещество под формата на прах, може да се изгради геометрия с формата на диск, цилиндър, пластина или тънък слой.

Безоловен пиезоелектричен материал бариев титанат ($BaTiO_3$): Това е пиезоелектрична керамика с перовскитна структура, която не съдържа олово и се подрежда след PZT по отношение на пиезоелектричната си константа ($d_{33} = 160$ pC/N). Недостатъците му обаче, са голям утечен ток и саморазреждане, крехкост на керамиката и лесно термично претоварване.

Безоловен пиезоелектричен материал цинков оксид (ZnO): При него са преодолени недостатъците на $BaTiO_3$. Той обаче, се характеризира с много по-ниска пиезоелектрична константа (максимална стойност на $d_{33} \sim 20$ pC/N). Добивът на заряд обикновено се повишава чрез легиране с редкоземни елементи, като Eu^{3+} , Gd^{3+} , La^{3+} , което повишава цената на елементите [48].

Пиезоелектрични полимери (PVDF): Поливинилиден дифлуорид (polyvinylidene-di-fluoride PVDF, $(C_2H_2F_2)_n$) е един от най-атраktivните кандидати за приложения за събиране на механична енергия сред полимерните материали. Характеристиките на комерсиално наличния PVDF са пиезоелектричен коефициент ($d_{33} = 49,6$ pC/m) и отлична механична и химическа стабилност, както и желана гъвкавост. Предимства на PVDF пред неорганичните пиезоелектрични материали, са възможността на използване на прости и евтини технологични процеси за нанасяне на тънки слоеве от разтвор, като центрофугиране, пулверизиране и електроовлажняване [53] както и неговата биосъвместимост, което го прави предпочитан за имплантируеми устройства. Недостатъците на материала са невъзможност да бъде подлаган на химическо или плазмено ецване за структурирането му.

Хибридни многослойни пиезоелектрични генератори с редуване на слоевете: При този вид материали се комбинират различни слоеве като по този начин се използват предимствата на всеки от тях. Така например, ZnO наножички, които имат по-голям добив, но по-слаба механична устойчивост, се омрежват със слой PVDF, който има по-слаб пиезоелектричен отклик, но

по-голяма гъвкавост. Постига се десетократно увеличаване на генерираното напрежение, заради наноструктурирането и осемкратно подобрене на механичната устойчивост при повтарящи се цикли на сгъване-разгъване.

Композитни пиезоелектрични генератори от типа гост-приемник:

За да бъдат по-екологични и да се намали съдържанието на олово се изграждат композитни пиезоелектрични генератори, в които основното съдържание е на безоловен материал. Така например, докладван в литературата е материалът $20\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-80(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$. При $120\text{ Hz}/10\text{ g}$, устройството генерира напрежение от $2,8\text{ V}$ и мощност от $0,5\text{ mW}$ [60]. Пиезоелектричен материал натриево-калиев ниобат е съчетан със сребърни наночастици $\text{Ag}/(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$, за да се повиши електрическата проводимост (токът) на генератора, като той достига $\sim 23\text{ }\mu\text{A}$, а мощността става $113\text{ }\mu\text{W}$ [61].

1.4. Технологични процеси за изграждане на пиезоелектрични слоеве и структури с приложение като генератори на електрическа енергия

Вакуумно отлагане на пиезоелектрични оксидни слоеве: Тънки слоеве от пиезоелектрични оксиди, могат да се нанасят чрез вакуумно катодно разпръскване, както върху твърди подложки (например силиций) така и върху гъвкави (например PEN (полиетилен нафталат) или PET (полиетилен терафталат)). Това е така, поради многокомпонентния им характер. **Предимства на процеса са** контрол на кристализацията, контрол над стехиометрията на слоевете, много висока равномерност на слоя, висока плътност, висока покривна способност. **Недостатъци са** сравнително ниска скорост на отлагане на пиезоелектрични оксиди, необходимост от специализирана сложна апаратура и висока цена.

Технологии за нанасяне на пиезоелектрични полимерни слоеве: Пиезоелектричните полимери, могат да бъдат синтезирани под формата на прахове, от които се приготвят разтвори и мастила. Основните параметри, влияещи на технологичните процеси по отлагане са вискозитет на разтвора, повърхностни напрежения, размер на капките, материал на подложката, температура на нанасяне, вид на разтворителя. Основни технологии за нанасяне на разтвори от пиезоелектрични полимери са центрофугиране, пулверизиране и ситопечат.

– ***Нанасяне на покритие чрез центрофугиране:*** При тази технология се използва ефектът на центробежните сили за равномерно нанасяне на разтвори с различен вискозитет. **Предимства на процеса са** относително добра хомогенност на слоевете, няма необходимост от високотехнологично оборудване и вакуумна среда, работи се при ниски температури, висока скорост на отлагане и производителност. **Недостатък на процеса е** сравнително ниската гладкост и незадоволителна равномерност на слоевете върху големи площи или пластини, които не са с кръгла форма.

– ***Нанасяне на покритие чрез пулверизиране:*** Процесът се реализира при разкъсване на молекулите на течността, чрез прилагане на налягане, което допринася за създаването на емулсия от капки с микронни размери.

Предимства на процеса са ниски до средни (от 20 °C до 120°C) температури при изграждане на пиезоелектричните структури, няма ограничения във вида и размера на използваните подложки, много висока производителност, ниска цена. **Недостатъци** са трудно получаване на многослойни структури от сходни класове материали, поради разтворимост на подслоевите от сходните разтворители на следващите слоеве и невъзможност за прецизно структуриране на топологии и отделните елементи през стенсилни маски.

– *Нанасяне на покритие чрез ситопечат:* Процесът е адитивен (надграждане чрез добавяне), като използваните материали се прибавят селективно. Това премахва нуждата от използване на фотолитография и ецване. **Предимства на процеса** са ниските температури при нанасяне на пиезоелектричните мастила, няма ограничения във вида и размера на използваните подложки, няма необходимост от вакуумна среда, висока скорост на нанасяне. **Недостатъци** са получаването на пиезоструктури с относително големи отклонения във физичните и геометричните характеристики спрямо предварително зададените и наличието на прекалено голям брой параметри за контрол на качеството на процеса.

1.4.3. Технологии за наноструктуриране на пиезоелектрични покрития

- *Литографското наноструктуриране:* Това е базова технология за микроелектронното производство, но не може да се използва за наноструктуриране на пиезоелектрични полимери тъй като те са химически устойчиви и в следствие не могат да бъдат подлагани на ецване. **Предимствата на процеса** са възможността за изграждане на наноструктури с различни топологии, добра подреденост на обектите в структурите и прецизен контрол на процеса. **Недостатъци** са необходимост от допълнително отгряване, високотехнологична апаратура и висока цена.

- *Плазменото ецване:* Това е техника за сухо ецване, базирана на използването на реактивна плазма, която предлага алтернатива на технологията за мокро ецване на пиезоелектрични материали. **Предимство на процеса** е високата прецизност на изградените структури (техните геометрични и физични параметри отговарят на предварително зададените). **Недостатъци** са високата цена, необходимост от специализирано оборудване (установка за плазмено ецване, специфични защитни маски), токсични в някои случаи газове и ниска производителност.

– *Хидротермална технология за наноструктуриране на оксиди:* Хидротермалният синтез е един от най-простите химични подходи за производство на целеви материали при ниски температури. Този метод е много подходящ за получаване на метастабилни наноматериали. **Предимства на процеса** са ниската цена, относително прост процес, не изискващ специализирано оборудване. **Недостатъци** са неконвенционалност за микроелектронното производство, получаване само на поликристална структура на слоевете, дълго време за отлагане, използване на химически прекурсори и отделяне на вторични продукти.

1.5. Изводи към Глава 1

Към момента не съществува технологична трудност за изграждането на пиезоелектрични слоеве с наноразмерна дебелина, но при тези слоеве разстоянието в диполите не може да се измени съществено, поради което пиезоелектричната реакция е слаба. Основният проблем който, трябва да се реши е как да се постигне висока ефективност на преобразуване на енергията, висока механична устойчивост при висока степен на миниатюризация и съвместимост с конвенционалните технологии за микроелектронно производство. Към момента липсват експериментални данни за поведението на новите екологични класове безоловни пиезоелектрични материали като калиев ниобат, бариево-стронциев титанат, цинков оксид, легиран с галиев оксид и поливинилиден дифлуорид легиран с трифлуоретилен върху гъвкави полимерни, силициеви и алуминиеви подложки. Необходимо е да се изследва влиянието на технологичните условия за нанасяне и топологично формиране на тези пиезопокрития върху ефективността и устойчивата работа на наногенераторните елементи при механична деформация в реална работна среда. При технологичните процеси за наноструктуриране е възможна появата на нежелани явления в пиезослоеве (получената геометрична форма не отговаря на предварително зададената, нежелано включване на химични елементи в наноструктурата, недобра хомогенност на пиезоматериала, нежелана грапавост и др.).

Табл. 1. 3. Сравнителна таблица на производителността на пиезоелектрични генератори според геометричните им размери и конструктивни особености на електродите [64].

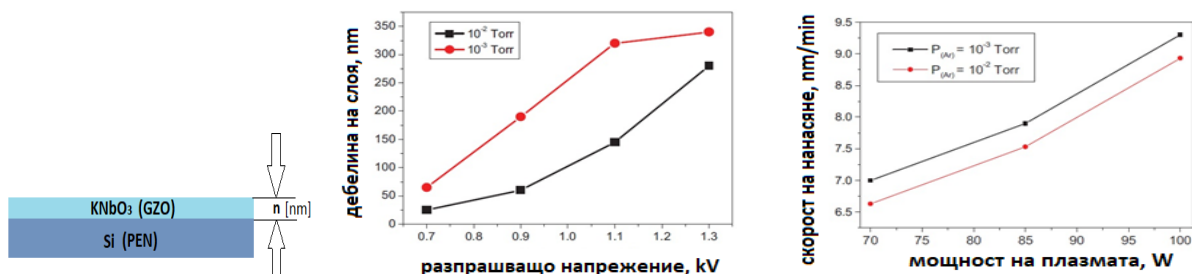
Пиезоелектричен материал и подложка	Електрод	Активна площ	Честота на вибрацията	Плътност на мощността
PVDF [PET]	Неструктуриран	8 cm ²	10 Hz	3,84 μ W/cm ²
PVDF [Polyimide Kapton®]	Неструктуриран	0.8 cm ²	1 Hz	375 nW/cm ²
PVDF [Mylar]	Неструктуриран	3.6 cm ²	5 Hz	4,33 μ W/cm ²
PZT [PET]	Неструктуриран	1 cm ²	1 Hz	4,2 nW/cm ²
PZT [PET]	Гребенчат	7,2 cm ²	0,8 Hz	13,8 μ W/cm ²
PZT [MgO]	Гребенчат	1,71 cm ²	0,4 Hz	47,5 μ W/cm ²
PZT [PET]	Гребенчат	1,82 cm ²	9,9 Hz	63,5 μ W/cm ²

ГЛАВА 2. ИЗСЛЕДВАНЕ НА ПАРАМЕТРИТЕ НА ТЕХНОЛОГИЯ ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА ТЪНКИ НЕСТРУКТУРИРАНИ ПИЕЗОЕЛЕКТРИЧНИ СЛОЕВЕ ОТ БЕЗОЛОВНИ МАТЕРИАЛИ

2.1. Изследване на тънки слоеве от калиев ниобат върху силиций за пиезоелектрични преобразуватели.

Проведено е вакуумно високочестотно катодно разпрашване на слоеве от новосинтезиран материал калиев ниобат (KNbO₃) върху силициеви подложки при различни технологични условия при различно напрежение, налягане и време на разпрашване, като в резултат на това са установени зависимостите на дебелината на слоевете и скоростта им на израстване в зависимост от параметрите на процеса. Чрез микроскопски, спектроскопски и електрически измервания, на образци с различни дебелини се откри

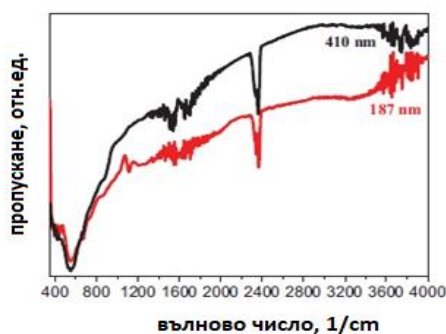
взаимовръзката между технологичните условия на получаване, химичният състав, микроструктурата, повърхностната грапавост и пиезоелектричното поведение на слоевете. Установиха се оптималните параметри на отлагане, за които е постигната възпроизводимост в свойствата на слоевете и са получени показатели като ниска средна грапавост от 1,17 % от общата дебелина и наличие на типичните за KNbO_3 фeroелектрични фази и специфичните за материала сложни кристални решетки.



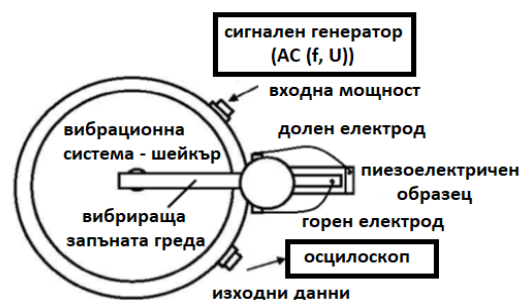
Фиг.2.1. Отложен слой от пиезоелектрик (KNbO_3 или GZO) върху различни подложки (Si и PET) с варираща дебелина „n“; Фиг.2.3.връзка между напрежението на разпрашване и дебелината на слоя от KNbO_3 при различно налягане на разпрашване Фиг.2.4. връзка между скоростта на отлагане на слой от KNbO_3 , мощността и налягането на разпрашване.

Табл.2.1. Изменение на числовите стойности на параметрите при отлагане на слоевете.

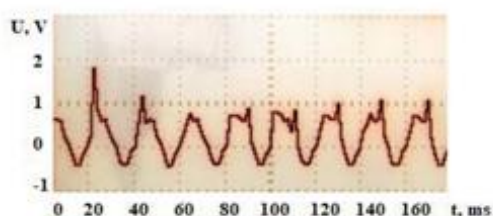
Образец №	1	2	3	4	5	6	7	8
Напрежение на плазмата [kV]	0.7	0.9	1.1	1.3	0.7	0.9	1.1	1.3
Разпрашващо налягане [Torr]	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}
Дебелина на слоевете n [nm]	60	190	320	350	20	50	130	280
Скорост на израстване [nm/min]	7	7,8	9,3	Деграда-ция	6,6	7,3	8,7	Деграда-ция



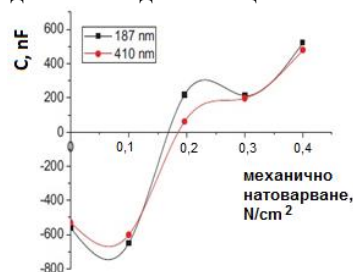
Фиг.2.6а. FTIR спектри на разпрашени слоеве от KNbO_3 .



Фиг.2.2. Измерване на пиезоелектричното напрежение по метода на свободно стояща конзолна греда.



Фиг.2.8. Генерирано напрежение във времето, измерено чрез осцилоскоп.



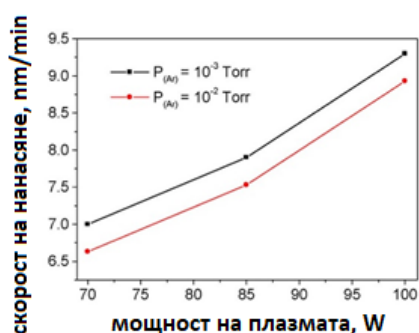
Фиг.2.7. Зависимост между капацитет на пиезоелектричните структури с KNbO_3 и приложена сила.

Най-високите измерени стойности за капацитета на преобразувателите са 522 nF и 480 nF, съответно за дебелини на слоевете от 187 nm и от 410 nm.

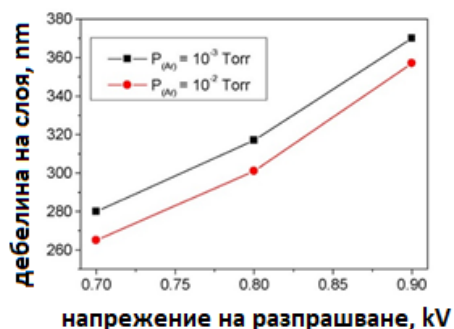
Постигната е висока чувствителност, а пиезоелектричното напрежение, съответстващо на тези стойности е от **493 mV** и **483 mV** при натоварване **0,36 N/cm² (40 g/cm²)**. По този начин е доказана способността на покритията да генерират и натрупват пиезоелектричен заряд.

2.2. Изследване на пиезоелектричното поведение на тънки слоеве от калиев ниобат, отложени върху гъвкави подложки

На следваща итерация, технологията е прехвърлена върху гъвкави подложки от полиетиленнафталат (PEN), като технологичният процес е адаптиран така, че да се избегне термична деформация на гъвкавата подложка, която е с по-нисък топлинен капацитет от силиция, най-вече в посока по-ниско разпръсващо напрежение и по-малка дебелина на слоевете.

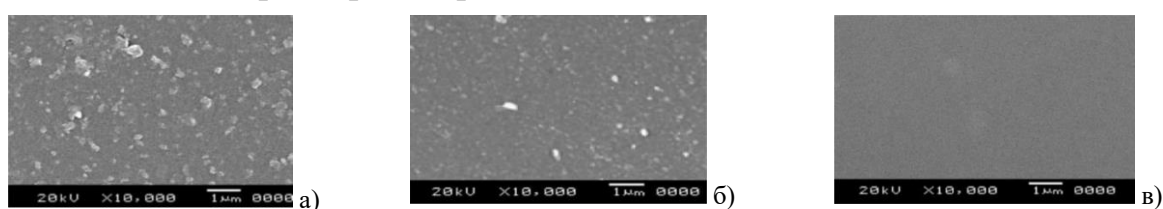


Фиг.2.10а. Скорост на отлагане на слоеве от KNbO₃ върху PEN във функция от мощността на плазмата и налягането на разпръсващия газ.

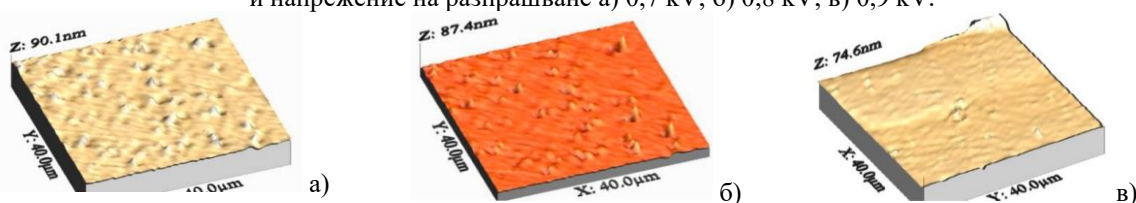


Фиг.2.10б. Дебелина на слоя от KNbO₃ във функция от разпръсващото напрежение при различни налягания на разпръсващия газ.

Намерени са оптимални параметри на отлагане и максимално допустимо напрежение на разпръсване от 0,9 kV, при което слойт е плътен, финозърнест, гладък и равномерен. Това е установено със сканираща електронна микроскопия и атомно-силова микроскопия. За дебелини в диапазона 70-90 nm са измерени стойности на грапавостта 3,6-4,7 % от общата дебелина и размер на зърната под 200 nm.



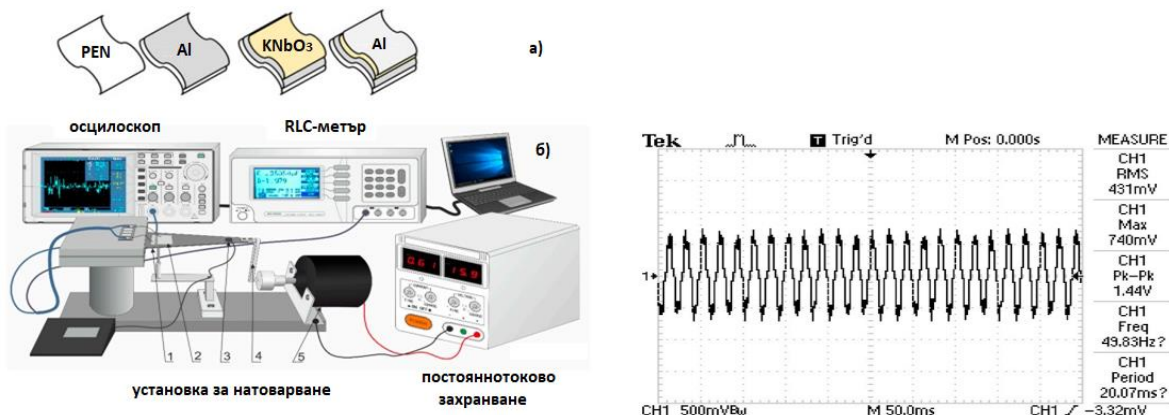
Фиг.2.11. СЕМ изображения на тънки слоеве от KNbO₃, отложени при P_{Ar} = 10⁻³ Torr и напрежение на разпръсване а) 0,7 kV; б) 0,8 kV; в) 0,9 kV.



Фиг.2.12. 3D AFM изображения, показващи грапавостта на повърхността на слоевете от KNbO₃, нанесени при различни напрежения на разпръсване а) 0,7 kV; б) 0,8 kV и в) 0,9 kV.

Гладката повърхност на генериращия слой е предпоставка за максимална контактна площ между него и електродните слоеве, и добра ефективност на събиране на зарядите. Това се потвърждава допълнително

чрез измерване на контактно съпротивление на изградените образци между пиезоелектричния слой и електрода, и корелацията им с генерираната мощност.

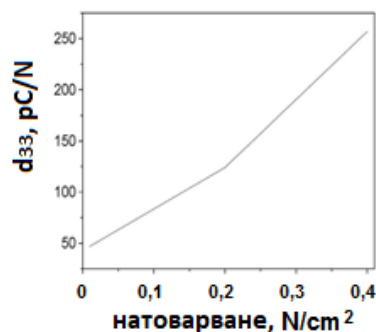


Фиг.2.9. Схема на измервателната постановка: а) пиезоелектричен харвестър изграден върху гъвкава полимерна подложка; б) лабораторен вибрационен стенд за циклично огъване, съдържащ: 1 – гредка; 2 – образец; 3 - сензор за натоварване; 4 - теглещо рамо; 5 – електродвигател (вляво); форма на пиезоелектричното напрежение от гъвкав тънкослоен генератор с KNbO_3 , генерирано при натоварване 30 N/cm^2 (вдясно).

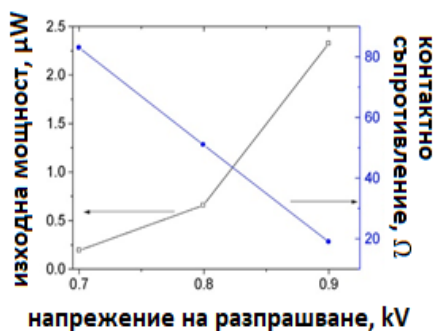
Показана е експерименталната постановка, с която се активира (натоварва) пиезоелектричната структура и максималната измерена стойност на ефективното напрежение, която е 431 mV при натоварване от 30 N/cm^2 (3 kg/cm^2), а формата му е синусоидална.



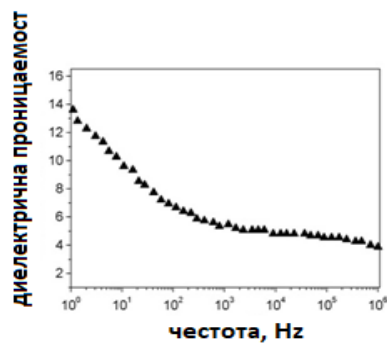
Фиг.2.13. Сравнение на генерираното напрежение от гъвкави генератори с KNbO_3 преди натоварване и след 1000 цикъла на огъване.



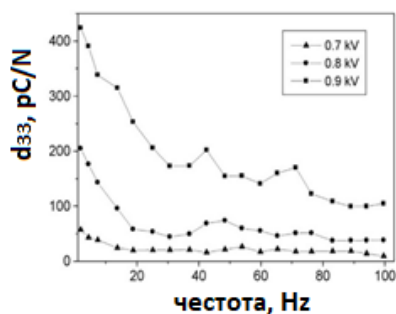
Фиг.2.196. Пиезоелектричен коефициент в зависимост от натоварването за образец с KNbO_3 , получен при оптимални параметри на разпрашване.



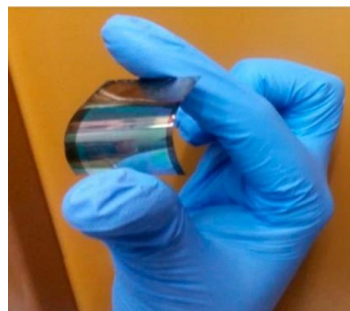
Фиг. 2.18. Мощност, генерирана от структура с тънък слой от KNbO_3 и контактно съпротивление в зависимост от напрежението на разпрашване.



Фиг. 2.17а. Честотна зависимост на относителната диелектрична проникваемост за $\text{PEN/Al/KNbO}_3/\text{Al}$.



Фиг.2.19а. Пиезоелектричен коефициент в зависимост от честотата на вибрациите при максимално натоварване за образци, изградени при различно напрежение на разпрашване.



Фиг.2.20. Снимка на изготвения гъвкав образец.

Намаляването на напрежението след 1000 повтарящи се цикъла на огъване бе приблизително 2,2%, което е индикация за устойчивост. Измерването на контактното съпротивление бе извършено и в динамичен режим, заедно с генерираната мощност за структури, получени при различно напрежение на разпрашване. Измерен е пиезоелектричният коефициент за образците в зависимост от честотата на приложеното натоварване, а за структурата, реализирана при оптималните технологични условия е снета честотна зависимост на диелектричната проникваемост и пиезоелектричният коефициент от натоварването. Получените стойности са нетипично високи за безоловни и наноструктурирани покрития, което се приписва на силната асиметрия в елементарната клетка на кристална решетка на материала (установено с ИЧ спектроскопия), водещо до еднородност при разпределянето на зарядите дори в тънки слоеве. Освен това, връзката между d_{33} и интензивността на натоварване е по-скоро линейна, което е полезно свойство за потенциални сензорни приложения в областта на биомедицината.

Табл. 2.2. Електрически параметри на гъвкав тънкослоен елемент с KNbO_3 за приложение като генератор, измерени без товар.

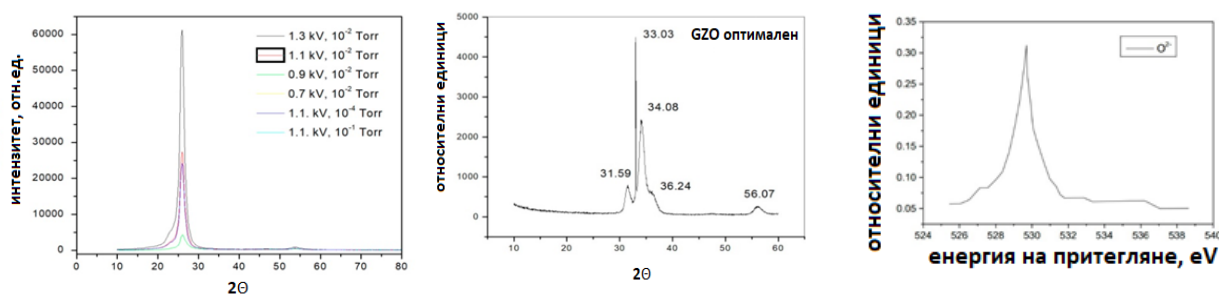
Натоварване [N/cm ² (kg/cm ²)]	Напрежение [mV]	Капацитет [pF]	Съпротивление [kΩ]	Големината на тока [μA]	Мощност [μW]
5 (~0,5)	178	591	2.419	0.735	0,130
10 (~1)	348	850	2.401	1.450	0,504
20 (~2)	37	851	2.388	1.557	0,579
30 (~3)	431	852	0.779	5.394	2,324

2.4. Изследване на нанопокрития от цинков оксид, легиран с галий (GZO) върху силициеви подложки за приложения в пиезоелектрични преобразуватели

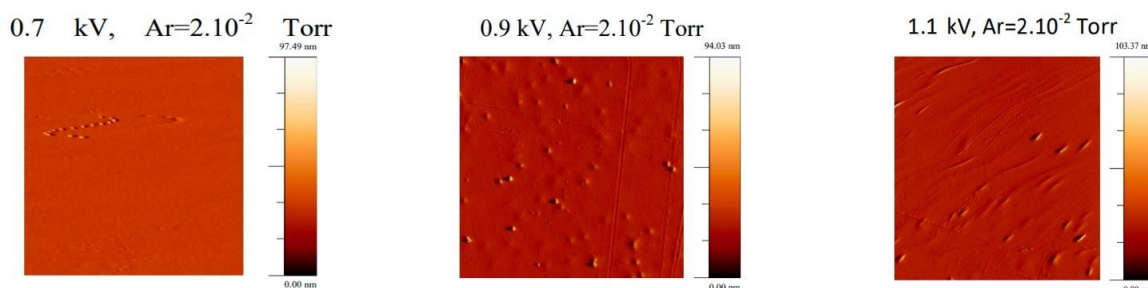
Подходът за контрол над свойствата на материала чрез легиране, се прилага за повишаване на проводимостта на пиезоелектричните слоеве, респективно мощността на структурите, защото обикновено тези материали са диелектрични по природа, а по този начин се увеличава токът през единица обем. Най-обещаващите резултати за постигане на контролируема морфология и възпроизводима микроструктура на слоевете, се постигат при

ZnO, легиран с Ga. Слабо изследвани обаче, са пиезоелектричните свойства на слоеве от такъв тип, в което се състои новостта на предложеното изследване. За получаването на образците се използва технология за ВЧ разпрашване със следните параметри: Източник за разпрашване - мишнена от Zn (50 wt %) и Ga (50 wt %); Налягане на кислородния поток - 10^{-4} Torr; Общо налягане на разпрашване - от 10^{-4} Torr до 10^{-1} Torr; Напрежение на разпрашване - от 0,7 kV до 1,3 kV; Подложки - Si (100) с размери 3 cm x 3 cm

Подходът за контрол над свойствата на материала чрез легиране, се прилага за повишаване на проводимостта на пиезоелектричните слоеве, респективно мощността на структурите, защото обикновено тези материали са диелектрични по природа, а по този начин се увеличава токът през единица обем. Най-обещаващите резултати за постигане на контролируема морфология и възпроизводима микроструктура на слоевете, се постигат при ZnO, легиран с Ga. Слабо изследвани обаче, са пиезоелектричните свойства на слоеве от такъв тип, в което се състои новостта на предложеното изследване. Подходът за установяване на оптимални условия на нанасяне е същият – изготвя се серия от образци при различни напрежения и налягания на разпрашване и се изследват микроструктурата, химичния състав и повърхностната морфология съответно с рентгенова дифракция, рентгенова фотоелектронна спектроскопия и атомно-силов микроскоп. Критериите за оптималност са: кристалност на слоя и химичен състав, съответстващ на наличие на свързваща фаза Ga_2O_3 (галиев оксид), които са потвърдени и грапавост на слоя под 5 % от общата дебелина, която е постигната (2,7 %) за една от комбинациите условия.



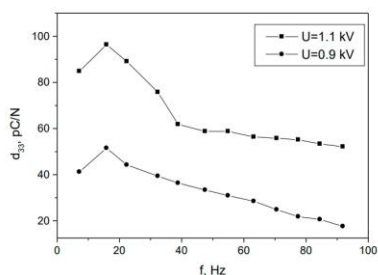
Фиг.2.24. Рентгенови дифрактограми на легирани тънки слоеве от GZO върху силиций в зависимост от напрежението и налягането на разпрашване: 0,9 kV - 1,1 kV; 2×10^{-2} Torr (вляво); за слой при оптимално напрежение на разпрашване 0,9 kV (в средата) и XPS спектроскопии на същия слой (вдясно).



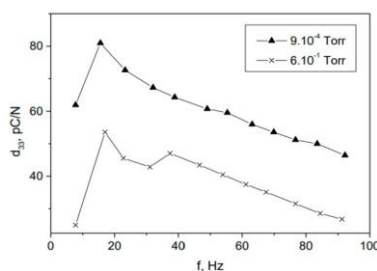
Фиг. 2.25. AFM изображения на нанопокрития от GZO, отложени при различни режими на разпрашване.

Данните за зависимостта на пиезоелектричния коефициент на слоевете, отложени при различни напрежения и налягания на разпрашване във

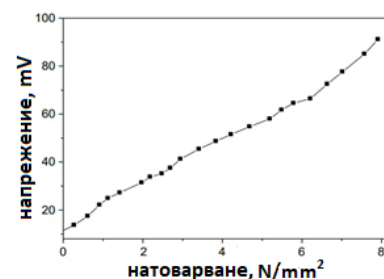
функция от вибрационната честота, са показани на Фиг. 2.27а. и Фиг.2.27б. Стойността е със 100 pC/N по-ниска, отколкото при калиевия ниобат. Ефективността на преобразуване е висока в областта на по-ниските честоти и достига максимални стойности при 16-17 Hz. Структурата е чувствителна на слабо натоварване с долен праг от $0,018 \text{ N/mm}^2$ (2 g/mm^2), но е крехка и издържа до $3,6 \text{ N/mm}^2$ (800 g/mm^2) преди GZO слойт да се напука. Поради това, бе направено заключението, че структурата е по-подходяща за сензор на слаби натоварвания, отколкото за носим източник на енергия и нанасяне върху полимерна подложка не е направено. Бе изградена силициева мембрана чрез анизотропно ецване, покрита с GZO нанопокритие и метализирана, което бе основата за създаване на MOS сензорна структура с висока линейност.



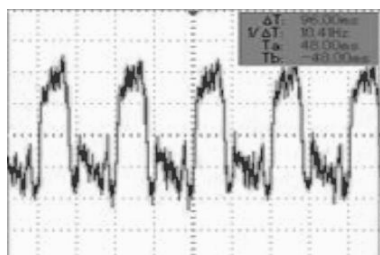
Фиг.2.27а. Пиезоелектричен коефициент в зависимост от честотата на вибрациите за слоеве GZO, разпрашени при 0,9 kV и 1,1 kV ($2,5 \times 10^{-2}$ Torr).



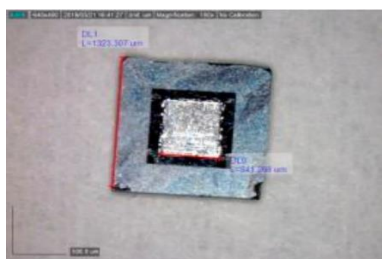
Фиг.2.27б. Пиезоелектричен коефициент в зависимост от честотата на вибрациите за слоеве GZO, разпрашени при 9×10^{-4} Torr и $6 \cdot 10^{-1}$ Torr (1,1 kV).



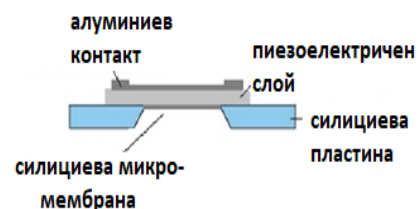
Фиг.2.29б. Зависимост между напрежението и механичното натоварване на структурата в граници от $0,018 \text{ N/mm}^2$ (2 g) до $3,6 \text{ N/mm}^2$ (800 g).



Фиг.2.29а. Форма на напрежението, генерирано от за циклично повтарящо се механично натоварване от $0,018 \text{ N/mm}^2$.



Фиг.2.28а. Лицева страна на скрайбирана единична мембрана (1 mm^2), покрита с GZO слой.



Фиг. 2.28б. Схематично представяне на сечението на пиезоелектричен преобразувател с мембрана от силиций, покрита с GZO слой.

2.5. Изводи към Глава 2

С помощта на конвенционална технология за отлагане на слоеве в микроелектрониката, успешно бяха получени тънки слоеве от KNbO_3 с контролируеми параметри. Получените резултати показват, че те притежават отличен пиезоелектричен отговор. Функционалността на слоевете бе демонстрирана чрез изработка на преобразувателна структура, показваща генериране на стабилен и периодичен сигнал с амплитуда, имаща правопрпорционална зависимост от приложеното механично натоварване. Ефективните стойности на генерираното напрежение и тока за най-добрите образци са съответно 431 mV и $5,394 \mu\text{A}$ (генерирана мощност $2,32 \text{ mW}$).

Предложена е схема за обработка на сигнала, която съдържа АС/DC преобразувател и микрочип, достъпен в търговската мрежа. По отношение на новите тънки слоеве от KNbO_3 , бе демонстрирано, че са успешно изградени върху гъвкава PEN подложка, което ги прави пригодни за носими захранвания на маломощни портативни устройства. Пиезоелектричните коефициенти превъзхождат други безоловни съединения, което прави предложения нов елемент предпочитан по отношение на портативност и ефективност. Бяха разпраснени наноразмерни слоеве от ZnO , легиран с Ga върху силициева мембрана. Разработените технологични режими се оказаха неблагоприятни за прилагане върху гъвкави подложки, но много подходящи за МЕМС/НЕМС сензори на натиск/натоварване с висока чувствителност.

ГЛАВА 3. ИЗСЛЕДВАНЕ НА ТЪНКОСЛОЙНИ ПИЕЗОЕЛЕКТРИЧНИ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ С КОНЦЕНТРАТОРИ НА МЕХАНИЧНО НАПРЕЖЕНИЕ

За да се повиши пиезоелектричният добив е предложено структуриране на слоеве, за получаване на зони със силно концентриране на вътрешни механични напрежения. Тук е изследвано влиянието на размера и разпределението на кръгови концентратори върху поведението на тънкослойни гъвкави пиезоелектрични генератори на базата на KNbO_3 , като симулационно е определена най-добрата топология на концентраторите с оглед подобряване на пиезоелектричното поведение спрямо неструктуриран елемент със същите размери и слой. Използван е софтуер COMSOL Multiphysics и омрежване по метода на крайните елементи. За да се достигне до симулационни резултати се създава библиотека на материала калиев ниобат, който не е стандартно наличен и се интегрира моделът на Риц, описващ връзката между механичните величини и геометрията на концентраторите.

3.1. Симулационно изследване на тънкослойни пиезоелектрични преобразуватели с концентратори на механично напрежение

Новостта на изследването се състои в оценката на влиянието на размера и разпределението на кръгови концентратори върху електромеханичното поведение на тънкослойни гъвкави пиезоелектрични генератори на базата на KNbO_3 и да се реализира експериментална структура за тестване според установената от симулацията оптимална топологична картина. Дебелина на подложката е с размер от $125\ \mu\text{m}$, а повърхността с площ от $3,15\ \text{cm}^2$. Върху подложката се поставя алуминиев електрод със същата площ и се задава дебелина от $200\ \text{nm}$. Върху първия електрод виртуално се изгражда пиезоелектричен слой KNbO_3 с дебелина от $570\ \text{nm}$ и площ $2,4\ \text{cm}^2$ и се добавя и горен алуминиев електрод ($200\ \text{nm}$; $2,25\ \text{cm}^2$).

3.1.2. Метод на Риц

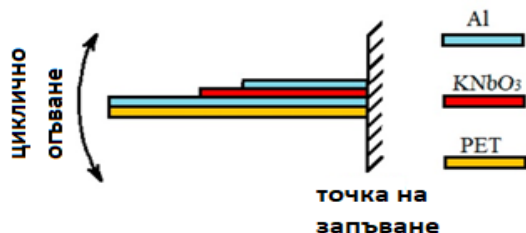
Използван е симулационен модел тип едностранно запъната конзолна греда с определени гранични условия, определящи необходимите степени на свобода, като уравненията са подробно представени в дисертацията.

Симулацията е реализирана по метода на крайните елементи за фиксирана конзолна греда тип „кантилевър“. Такъв тип анализи имат широко приложение при симулиране на физични ефекти в микроелектронни структури МЕМС и НЕМС [152].

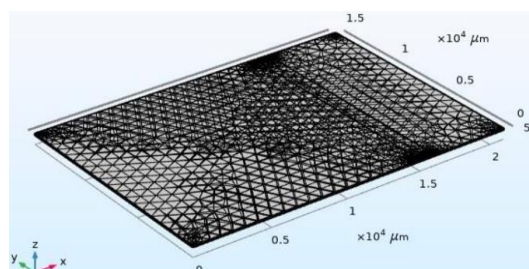
Табл.3.1. Геометрични и физични параметри на материалите при симулацията.

Параметри	Описание	Стойност	Мерна ед.
L	Дължина на греда	21	mm
b	Широчина на греда	15	mm
h_p	Дебелина на пиезоелектричен слой	570	nm
h_s	Дебелина на подложка	125	μm
h_e	Дебелина на електроден слой	200	nm
Y_s	Модул на Юнг на подложката	2,95	GPa
Y_p	Модул на Юнг на пиезоелектрика	90	GPa
ρ_s	Плътност на материала за подложка	1380	kg/m^3
ρ_p	Плътност на пиезоелектрика	4624	kg/m^3

В резултат на извършване на симулациите, бяха получени данни за пиезоелектричния потенциал и собствените честоти на структурите, чиито разпределения по площта на елемента са представени на долния ред първо за неструктуриран слой, за да има база за сравнение.



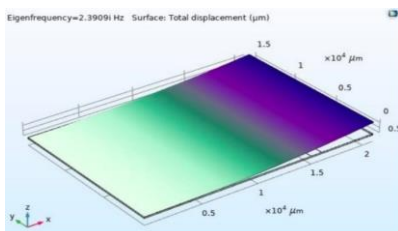
Фиг.3.3. Закрепване на структурата тип конзолна греда (кантилевър), използвано при симулациите.



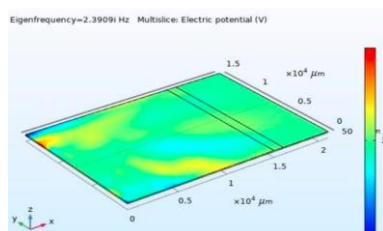
Фиг.3.8. Омрежване на структура (meshing), необходимо за реализиране на симулациите.

3.1.3. Резултати от проектирането и симулационния анализ

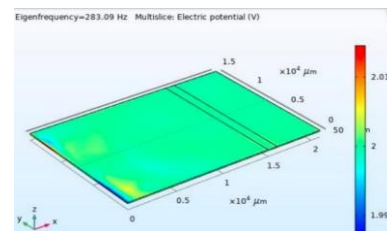
До определяне на оптималната геометрична структура на устройството се стигна чрез разглеждане на неговите собствени честоти, както и техните модални форми. Това са формите на разтрептяващата вълна, която преминава през проектираната структура за конкретната резонансна честота. Бяха изследвани до 5 собствени честоти при всички образци с различна топология на горния електрод, сред които с два размера на концентратори асиметрично разположени, един размер асиметрични и един размер симетрични.



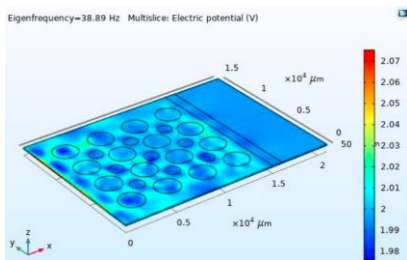
Фиг.3.9. Форма на механичната вълна при собствена честота от 2,4 Hz



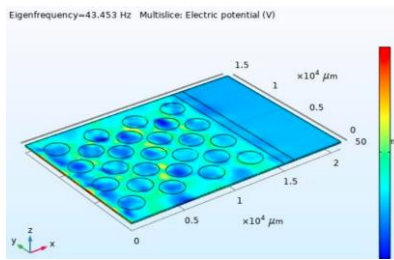
Фиг. 3.10. Електрически потенциал при 1-ва резонансна честота 2,39 Hz



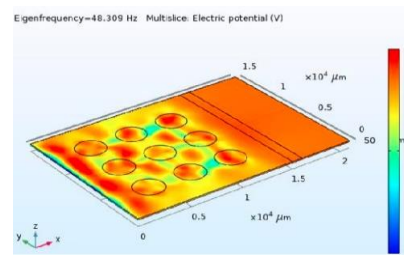
Фиг. 3.10. Електрически потенциал при 2-ра резонансна честота 283,1 Hz



Фиг.3.12. Концентратори с два размера – неблагоприятно разпределение на електрическия потенциал и собствена честота 39 Hz.



Фиг.3.13. Кръгли концентратори с еднакъв диаметър, асиметрични - подобро разпределение на потенциала и собствена честота 43,5 Hz.

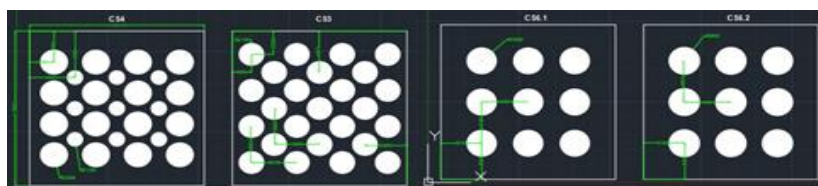


Фиг. 3.14. Оптимална структура с концентратори с диаметър 2,6 mm симетрични – оптимално разпределение на потенциала и собствена честота 48,3Hz.

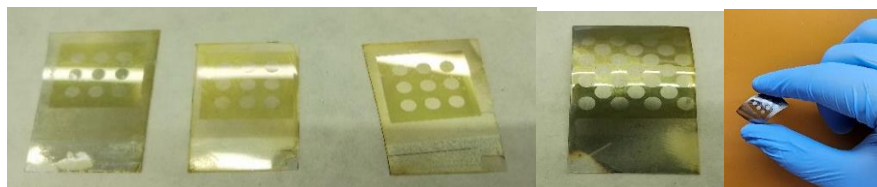
Структурата с 9 концентратора показва оптимално поведение, тъй като се постигна висок електрически потенциал от 2,07 V, който е равномерно разпределен в около 50% от вътрешноструктурния обем.

3.2. Експериментално изготвяне на тънкослойни пиезоелектрични преобразуватели с концентратори

Изработиха се фотошаблони за фотолитографско структуриране на кръговите концентратори и експериментално реализиране на структурите с цел потвърждение на симулационните резултати.



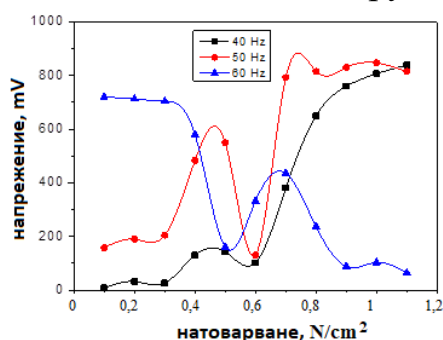
Фиг. 3.17. Проект на фотошаблони за фотолитографско структуриране на горния електрод с формата, размерите и разпределението на концентраторите.



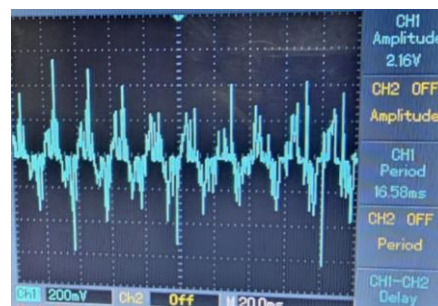
Фиг.3.18. Снимки на реализираните структури с концентратори на механично напрежение.

От измерените данни за генератора с концентратори на механични напрежения се вижда, че при натоварване от $0,4 \text{ N/cm}^2$ ($\sim 40 \text{ g/cm}^2$) и честота 50 Hz, се получава напрежение от 483 mV, спрямо 161 mV при същите условия за генератор без концентратори. Това е с около 66 % повишаване на стойността на електрическото напрежение. Добивът на електрическа енергия от образец с концентратори е $181 \mu\text{W}$ вместо $130 \mu\text{W}$ за неструктуриран образец при натоварване от 1 N/cm^2 ($\sim 110 \text{ g/cm}^2$), което е повишаване на добива на електрическа енергия с 28 %, като нараства до около 50 % при силни натоварвания до 30 N/cm^2 ($\sim 3 \text{ kg/cm}^2$) вероятно поради нелинейност на процесите в структурираните образци и разпределението на диполите в зоните под концентраторите на механично напрежение. Разликата между симулационните резултати и измерването е 4,3 % по отношение на напрежението и 3,5 % по отношение на резонансната честота, което е в

рамките на допустимата грешка, породена от производствените толеранси на тестваните елементи и инструменталната грешка на измервателните уреди.



Фиг.3.19. Зависимост на генерираното пиезоелектрично напрежение от натоварването при различни честоти на вибрацията за структури с 9 концентратора с колонно-редова подредба.



Фиг. 3.20. Форма на генерирания електрически сигнал от структура с 9 концентратора при натоварване от 0,4 N/cm².

Табл. 3.2. на изследваните структурирани и неструктурирани тънкослойни пиезоелектрични генератори с KNbO₃ при максимално натоварване от 30 N/cm².

	Неструктуриран	Структуриран симулация	Структуриран експеримент
Максимално напрежение, V	0,431	2,07	2,16
Честота, Hz	42	48,3	50
Мощност на електрическа енергия, μW	2,324	(симулацията не дава стойност на ток)	5,825

3.3. Изводи към Глава 3

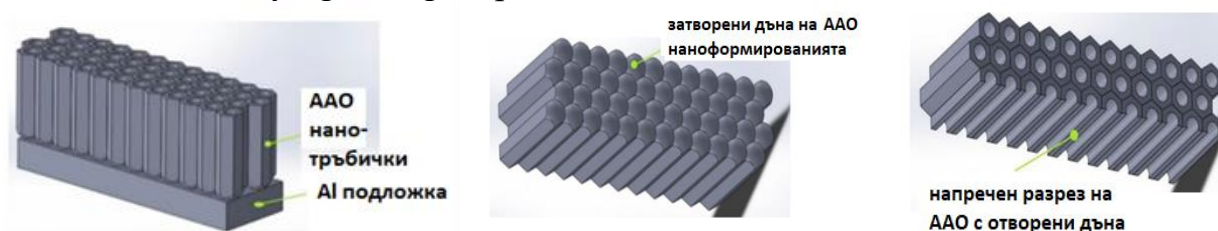
В изследването бяха проектирани и симулирани пиезоелектрични гъвкави структури на основата на калиев ниобат, с конструкция от конзолен тип и с оптимизирана топология на концентратори. Бяха получени резултати за честотните диапазони и електрическите потенциали при различни геометрии на концентратори на механично напрежение. **Симулационните резултати показват, че определено кръгово геометрично структуриране на горния електрод може да подобри електрическия потенциал във вътрешността на устройството.** При симулациите се постигна най-висок електрически потенциал от 2,07 V разпределен в около 50% от вътрешността и собствена честота от 48,3 Hz. Всички симулирани структури имаха еднакъв материален обем с изключение на горния електрод. При него промяната в обема на материала в наноскалата (може да се разглежда като повърхнина) варираше в зависимост от различните топологии (брой на концентраторите, различни диаметри, подредба). По-равномерното разпределение на механичните напрежения и електрическите потенциали е при структурите с по-голям диаметър и един тип размер, разположени колонно-редово. Хипотезата, че концентратори от смесен тип с различни размери, разположени шахматно може да доведе до по-добър ефект не се потвърди. Така, симулационното изследване показва, че въпреки намаляването на ефективната площ на покритието с 50 % спрямо плътния неструктуриран слой, може да се постигне 5 пъти по-голямо електрическо напрежение от генерираното от плътния слой. Разликата между симулационните резултати и измерването е 4,3 % по отношение на напрежението и 3,5 % по отношение на

резонансната честота, което е в рамките на допустимата грешка, породена от производствените толеранси на тестваните елементи и инструменталната грешка на измервателните уреди за съответния обхват.

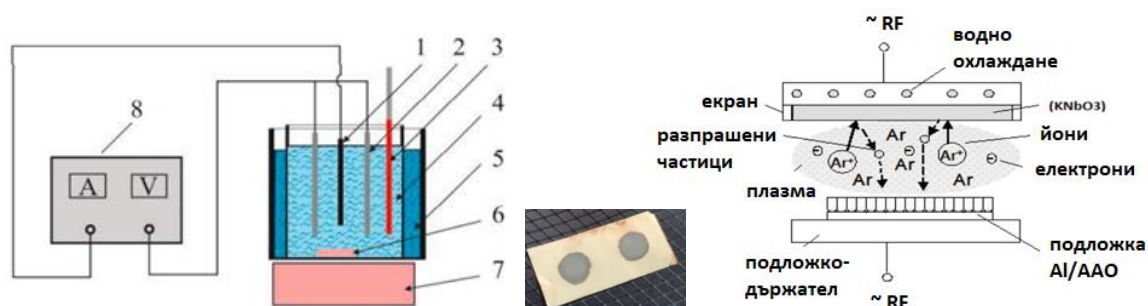
ГЛАВА 4. ИЗСЛЕДВАНЕ НА НАНОСТРУКТУРИРАНИ ПИЕЗОЕЛЕКТРИЧНИ ОКСИДНИ И ПОЛИМЕРНИ СЛОЕВЕ

4.1. Изследване на шаблонно запълване на нанопорест аноден алуминиев оксид ААО с пиезоелектричен оксид

Новостта на изследването се състои в запълването на нанопореста мембрана от аноден алуминиев оксид (ААО) с безоловни пиезоелектрични материали с цел тяхното наноструктуриране за увеличаване на функционалната им повърхност и следователно, за повишаване на добива на пиезоелектричен заряд. За да се изследва влиянието на размера на порите (диаметър и дълбочина) върху степента им на запълване, са приложени различни режими за анодиране на алуминий, както и различни методи за формиране на пълнителя от пиезоелектричен материал в матрицата (вакуумно разпръскване на пиезоелектричен оксид и капиллярно всмукване на пиезоелектричен полимер). ААО осигурява механична устойчивост за различни НЕМС приложения, издържащи голям брой цикли на механична деформация както и идеална вертикална подредба на израсващите нановлакна. За целта след анодиране на алуминия се отварят дъната на нанотръбичките от ААО чрез ецване и мембраната се зарежда във вакуумна инсталация за двустранно разпръскване на калиев ниобат.



Фиг.4.1а-в 3D визуализация на пореста матрица от ААО с отворени дъна, способстваща израстването на нановлакна от пиезоелектрични материали.



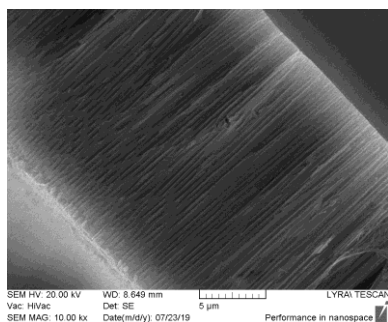
Фиг. 4.2. Установка за отлагане слоеве от нанопорест ААО (вляво): 1 – алуминиева подложка за анод; 2 – катод от неръждаема стомана; 3 – контролер на температурата; 4 – електролит; 5 – охлаждаща вода; 6 – магнитна капсула; 7 – магнитна бъркалка; 8 – постояннотоково захранване; Фиг. 4.3 Получен образец (в средата); Фиг. 4.4 Установка за вакуумно високочестотно разпръскване на KNbO_3 върху мембрана от ААО (вдясно).

В началото на експеримента, преди анодирането се подготвят четири алуминиеви подложки с чистота 99,3 % и размери 10 mm x 40 mm x 0,1 mm. Всички подложки се почистват в разтвор на 40 % NaOH за 30 s при 30 °C.

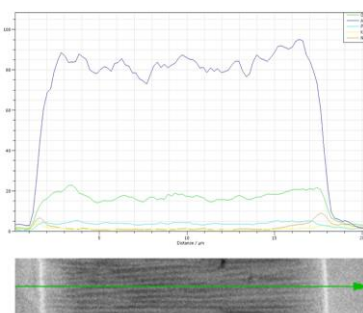
Остатъците от естествен оксид бяха отстранени в разтвор на 40 g/l CrO₃:90 ml/l H₃PO₄ при температура от 75 °C и време от 20 min. Формиран ААО с различна дебелина и диаметър на порите бяха получени в електролитен разтвор от 5% H₃PO₄ без прегряване и дефекти. Условиата на процеса са: напрежение на анодиране $U_s = 150V$ (необходимото напрежение за този вид електролитен разтвор); ток през системата $I = 0,7 A/dm^2 \div 22 A/dm^2$ (големината на тока е функция от температурата на разтвора и размерите на анодираната площ), температура на електролита $T_a = 13^\circ C \div 15^\circ C$, ($\pm 0,1^\circ C$) и продължителност на процеса $t = 10 min \div 120 min$ [184]. Промяната на параметрите на процеса влияе върху диаметъра на порите, дебелините на стените им, геометричната им подреденост, както и на дебелината на самия оксиден слой. Установката за отлагане на ААО е показана на Фиг. 4.2. В последствие бе установена възможността за използване на анодна наноструктура от двустранно отворени пори, като шаблон за запълване с пиезоелектричен материал от KNbO₃. За проникване на пиезоматериала в порите, бе използвано вакуумно високочестотно разпръскване (Фиг. 4.4.)

4.1.2. Анализ на получените резултати за наноструктуриран калиев ниобат, като част от микрогенераторна структура

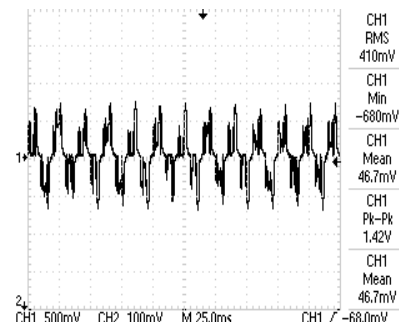
В резултат на така описания експеримент, бяха изградени ААО структури с обща дебелина 18 μm и проникване на KNbO₃ двустранно в оксидния слой. Напречното сечение бе изследвано, чрез СЕМ в комбинация с енергийно-дисперсионна спектроскопия (EDX) за определяне на разпределението на съдържанието на даден елемент в обема на порите, които са с диаметър под 150 nm (и които могат да се разглеждат като нанотръбички, заради дебелината си от почти 6 μm). Вижда се проникването на материала калиев ниобат в обема и по вътрешните стени на порите. Резултатите показват, че независимо от незапълнените изцяло с пиезоелектричен материал нанотръбички от ААО, наноструктурираните слоеве генерират по-високо напрежение (ефективна стойност 410 mV), в сравнение с неструктурираните (ефективна стойност 278 mV) при едно и също натоварване (0,4 N/cm²).



Фиг. 4.6. СЕМ изображение (разрез) на оксидната порестра структура от ААО, показваща проникването на KNbO₃ в обема на нанотръбичките.



Фиг. 4.7. Елементен анализ в сечението на ААО нанотръбички, запълнени с KNbO₃.

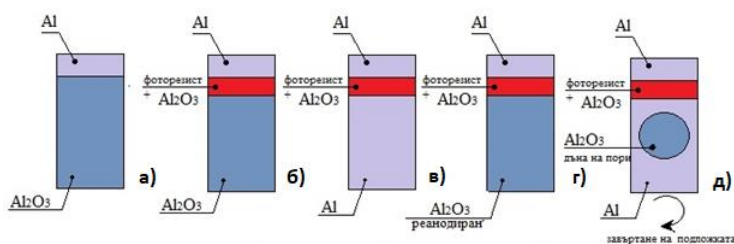


Фиг. 4.8. Пиезоелектрично напрежение, генерирано от структурирания KNbO₃ в матрицата на ААО слой.

С цел разширяване на nanopорите на ААО и улесняване на проникването на молекулите от KNbO_3 за по-добро запълване на наноструктурираната матрица, са въведени технологични подобрения спрямо първоначалните изследвания. Задава се по-високо напрежение на анодиране (над 100V) при едновременно потушаване на екзотермичната реакция в електролита, посредством специално проектиран модул. Той е окомплектован от стандартни части и включва Пелтие елементи с подходящ топлинен капацитет и долна температурна граница на охлаждане 2 °С, радиаторни ребра за намаляване на термоконтактното съпротивление и вентилатори за подобряване на конвекцията. Според охлаждания обем могат да се свържат няколко идентични модула (Фиг. 4.10). Разтворът на електролита беше от 5 % H_3PO_4 при 13 °С, анодното напрежение бе в диапазона между 100 V и 150 V, а времето за анодиране беше от 10 до 130 мин. (Фиг. 4.12). Друго технологично подобрение бе потапянето на запълнената с пиезоелектрик ААО мембрана в разтвор на електропроводящ полимер PEDOT:PSS за изравняване на нивото на повърхността и дозапълване на нанотръбичките, за които степента на запълване е по-слаба. Това изравняване на повърхността, се прави с цел увеличаване на контактната площ на мембраната с електродите и понижаване на контактното съпротивление.



Фиг. 4.10. Модул за охлаждане на електролит за анодиране по време на разширяване на диаметъра на ААО нанотръбичките.



Фиг. 4.12. Технологична схема на изготвяне на мембранните образци: а) първоначално анодиране, б) нанасяне фоторезист върху оксидния слой с цел по-добра адхезия, в) ецване на първичния оксид, г) реанодиране, д) двустепенно ецване на оксида и алуминия и отваряне на дъната на порите.

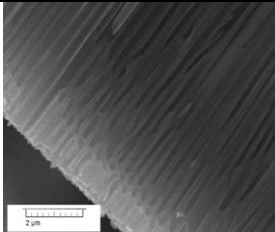
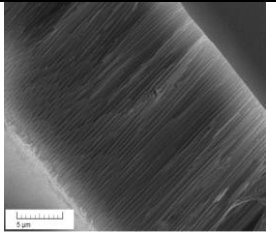
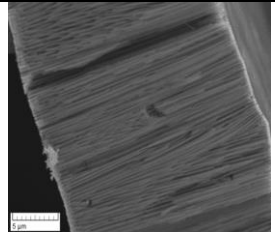
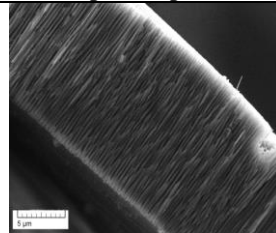
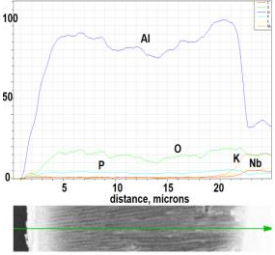
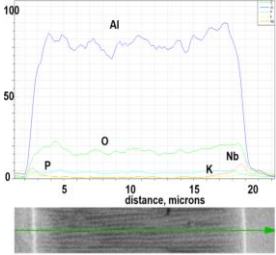
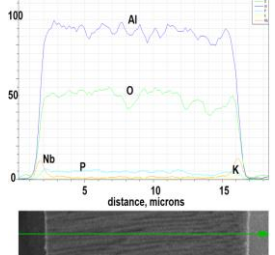
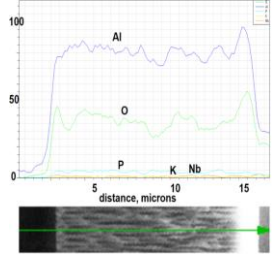
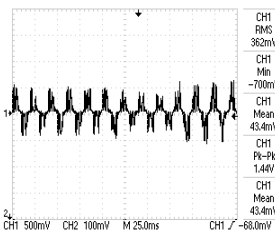
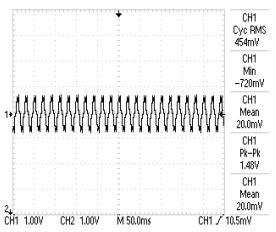
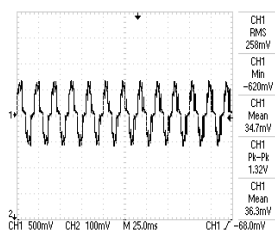
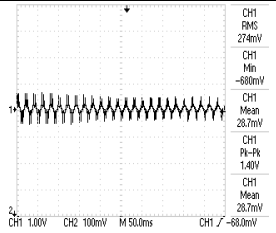
Разработени са 4 режима на двустепенна анодизация при различни условия на анодиране, след което е установено по-добро запълване на нанотръбичките от ААО с калиев ниобат след разширяване на nanopорите, като степента на подреденост на формираните нанонишки е различна. Резултатите от електрическите измервания показват стабилно пиезоелектрично напрежение във функция от времето. Мембраната, получена чрез двустепенна анодизация, комбинирана с разширяване на nanopорите генерира напрежение от 454 mV, което впоследствие бе установено като най-високото получено спрямо останалите измерени.

4.3. Изследване на шаблонно запълване на nanopорест аноден алуминиев оксид ААО с пиезоелектричен полимер

За образец, получен по технология с двустепенна анодизация, и разширяване на nanopорите, върху отворените пори на мембраната се

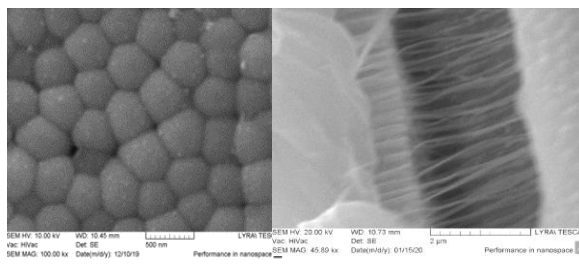
накапва пиезоелектричен полимер поливинилиден дифлуорид-трифлуоретилен (PVDF-TrFE под формата на мастило). От двете страни на мембраната се създава разлика в налягането, предизвикващо смукателен ефект и проникване на мастилото във вътрешността на ААО матрицата. От СЕМ изображенията се вижда равномерното запълване на нанопорите на повърхността и успешното формиране на достатъчно на брой вертикални нановлакна от пиезоелектричен полимер за генериране на измеримо пиезоелектрично напрежение. По литературни данни максималното напрежение, генерирано от неструктуриран PVDF-TrFE 1 N/cm^2 ($\sim 100 \text{ g/cm}^2$) е около 90 mV , поради по-ниския пиезомодул на материала. От разработения тук НЕМС генераторен елемент се вижда, че мембраната се спуква при $0,91 \text{ N/cm}^2$ (93 g/cm^2), но при това масонатоварване, генерираното напрежение е 308 mV или три пъти по-високо от докладваното, поради ефекта от наноструктурирането.

Табл.4. Сравнение на морфологията, елементния анализ и електрическите сигнали за ААО, получен при различни технологични параметри на анодиране и запълнен с KNbO_3

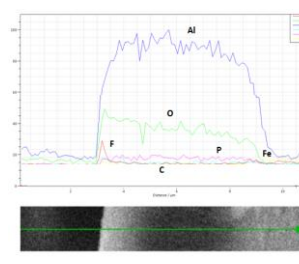
	Двустепенна анодизация	Двустепенна анодизация+разширяване	Без цялостно ецване на оксидния слой	Диаметър на порите разширен в ецващ разтвор
Напречен разрез				
Елементен анализ				
Генериран сигнал				



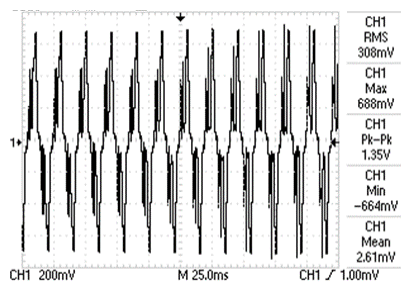
Фиг.4.17а. Снимка на образец, съдържащ ААО мембрана с PVDF-TrFE.



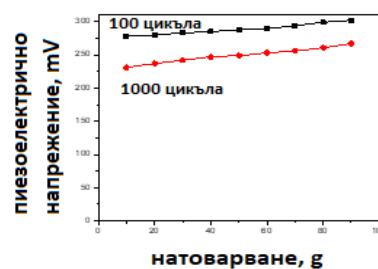
Фиг. 4.17б и 4.17в. СЕМ снимки (изглед отгоре и в напречен разрез) на запълнени нанотръбички с PVDF-TrFE.



Фиг.4.17г. Елементен анализ на запълнени с PVDF-TrFE.



Фиг.4.17ж. Форма е ефективна стойност на сигнала, генериран от елемент ААО+PVDF-TrFE.



Фиг.4.17е. Зависимост на пиезоелектричното напрежение, генерирано от мембрана ААО+PVDF-TrFE при различен брой вибрационни цикли.

След 1000 цикъла на повторение на стимулиращата вибрация, спадът на напрежението в целия диапазон на натоварване е 13 %, тоест наноструктурирането прави структурите по-крежки и податливи на механична деформация, но по-ефективни. Постигнато е повишаване на генерираната електрична енергия на единица обем, а именно $0,453 \mu\text{W}$ от наноструктуриран образец с ефективна площ 6 cm^2 вместо $0,130 \mu\text{W}$ от неструктуриран KNbO_3 със същия еквивалентен обем (3,5 пъти повишаване на добива на енергия).

4.2.3. Влияние на дължината на пиезоелектричните нанонишки върху преобразователните способности на генераторните елементи

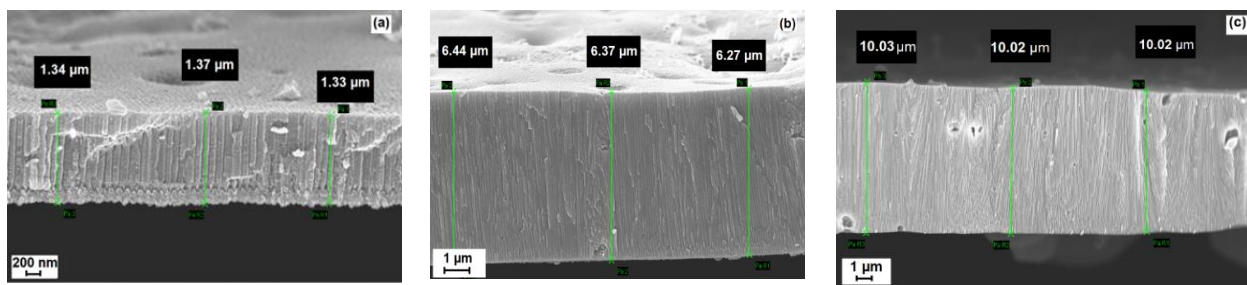
Изготвени са образци с три различни дължини на нано̀трьбичките, респективно на бъдещите нановлакна от пиезоелектричен материал. Средната им дължина бе $1,35 \mu\text{m}$, $6,35 \mu\text{m}$ и $10,02 \mu\text{m}$. Диаметърът на нанонишките е $\sim 250 \text{ nm}$ при всички видове образци. Генераторът проявява отклик с отлична линейност по отношение на масонатоварването и в трите случая на дължина на нановлакната.

Табл. 4.1. Сравнение на амплитудата и честотата на генерираното напрежение, и мощността от елементите с KNbO_3 върху гъвкава основа при еднаква площ от $\sim 6 \text{ cm}^2$.

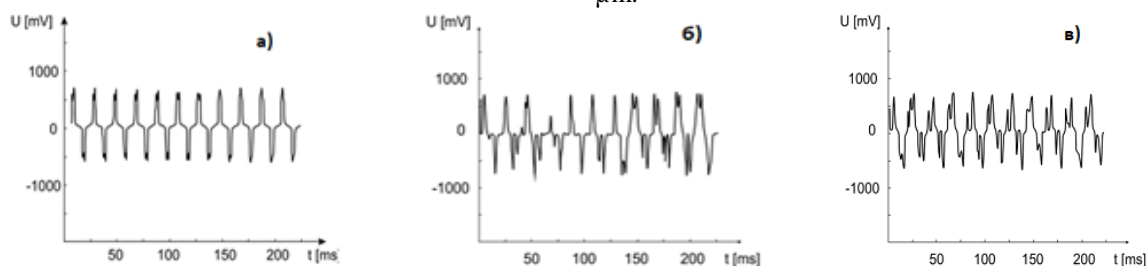
	Неструктуриран	Структуриран - симулация	Структуриран - експеримент	Наноструктуриран с ААО матрица
Максимално напрежение, V	0,431 (3 kg)	2,07 (3 kg)	2,16 (3 kg)	1,04 (90 g)
Честота, Hz	42	48,3	50	50
Мощност, μW	2,324	(симулацията не дава стойност на тока)	2,912	4,33

Увеличаването на дължината на пиезоелектричните нановлакна води до повишаване на чувствителността в изследвания диапазон на натоварване. Получените резултати са в съответствие с теоретичните прогнози, тъй като е доказано, че при по-голяма дължина на нановлакна, огъваемостта на наноструктурирания елемент е по-голяма, така че е по-лесно да се постигне генериране на по-високо изходно напрежение поради по-голямото им отклонение. Генерираното напрежение от най-дългите нановлакна е 450 mV . Структурата с дължина на нанонишките $1,3 \mu\text{m}$ показва чувствителност от

0,4 mV/N, тази с дължина на нанонишките 6,3 μm показва 1,7 mV/N, а с дължина 10 μm - 2,3 mV/N (съотношението на диаметъра към дължината варира в диапазона между 5 и 40 за трите случая).



Фиг. 4.18. Напречно сечение на пиезоелектрични нанонишки от KNbO_3 с различна дължина между 1 и 10 μm .



Фиг. 4.20. Генерирано напрежение от елемент $\text{Al}/\text{AAO}/\text{KNbO}_3/\text{PEDOT:PSS}/\text{Al}$ с различна дължина на пиезоелектричните нанонишки при циклично натоварване: а) 1,3 μm ; б) 6,3 μm ; в) 10 μm .

4.3. Изводи към Глава 4

Бе изследвана възможността за прилагане на нанопорест ААО, като шаблон за наноструктуриране на пиезоелектрични материали, които се използват при слойните генератори. Резултатите показаха, че наноструктурирането в комбинация както с разпръснат пиезоелектричен оксид, така и с капилярно просмукано пиезоелектрично полимерно мастило, може да бъде успешно по отношение на повишаването на пиезоелектричното напрежение и ефективността на преобразуване на енергия. Увеличаването на точността при контрола на параметрите на процеса на анодиране (особено температура) за разширяване на диаметъра на порите, както и реанодирането водят до подобряване на производителността на структурите. Структурите с разширени диаметри показват по-слабо и бавно насищане при отворите на порите и от двете страни на ААО мембраните. Вследствие на това, отлагането във вътрешния обем на оксида е с по-добра проникваща способност в дълбочина. От другата страна, реанодираните мембрани показват наличие на непрекъсващ пиезоелектричен материал по вътрешните стени на нанотръбичките. Получените подредени нанонишки повишават чувствителността на елемента към механични въздействия. Направено бе сравнение на генериращите способности на няколко елемента от еднакви материали, но използващи ААО с различни геометрични характеристики (диаметър на порите и дължина на нанотръбичките). Те показаха значително повишаване на стойностите на пиезоелектрично напрежение в сравнение с плътни, неструктурирани пиезоелектрични слоеве и структури такива с концентратори на механично напрежение.

От резултатите получени в хода на изследванията и изложени по-горе, могат да бъдат дефинирани следните проноси с научно-приложен и приложен характер:

НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

1. Разработена е технология за контролируемо получаване на нанопокрития от новосинтезиран пиезоелектричен материал калиев ниобат (KNbO_3) чрез вакуумно разпрашване. Изследвано е за първи път поведението на тънкослойни преобразуватели от безоловен материал KNbO_3 и е показано, че те могат да работят в режим на алтернативен източник на енергия (наногенератор) като доставят енергия $\sim 7,8 \text{ mW/N}$ ($\sim 780 \mu\text{W/kg}$).

2. Разработена е методика за тестване на пиезоелектричната реакция на тънкослойни пиезоелектрични генератори от KNbO_3 и е направен теоретичен анализ на поведението им, като на база на теоретичните изчисления и експерименталните данни е получена информация за фундаментални процеси, развиващи се в структурите (например типа на поляризация).

3. Разработена е технология за контролируемо получаване на нанопокрития от новосинтезиран пиезоелектричен материал цинково-галиев оксид (GZO). Получени са нови взаимовръзки между пиезоелектричните коефициенти, морфологията на слоевете и технологичните условия на получаване на слоевете, които са използвани при изграждането на сензорна структура от мембранен тип с подобрена чувствителност от $5 \text{ mV/g}\cdot\text{mm}^2$.

4. За първи път се изследва тънкослоен пиезоелектричен генератор, съдържащ кръгови концентратори на механично напрежение. Предложена е топология за структуриране на наноразмерни слоеве в генераторната структура, водеща до повишен добив на електрическа енергия при резонансна честота в нискочестотния диапазон.

5. Разработена е технология за производство на тънкослойни пиезоелектрични генератори с подобрена ефективност на преобразуване, поради структурираните с концентратори слоеве.

6. Създадена е технология за наноструктуриране на пиезоелектрични оксиди и полимери под формата на нановлакна чрез матрично-асистирано израстване в нанопорест аноден алуминиев оксид. Реализирани и изследвани са генераторни елементи с повишена ефективност на преобразуване на механични въздействия в електрическа енергия спрямо елементи с неструктурирани слоеве или със структурирани концентраторни електроди.

ПРИЛОЖЕН ПРИНОС

Създадена е лабораторна установка за анодиране на алуминий при повишено напрежение за разширяване на диаметъра на нанопорите с поддържане на ниска постоянна температура, спомагащо за регулярността на размера и разпределението на нановлакната в диелектричната матрица.

СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ ПО ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Публикации в списания, индексирани в Scopus и Web of Science:

1. Aleksandrova, M.P., **Tsanev, T.D.**, Pandiev, I.M., Dobrikov, G.H., Study of piezoelectric behaviour of sputtered KNbO₃ nanocoatings for flexible energy harvesting, Energy (Elsevier, IF 2020 - 7.147, кватил Q1), vol. 205, 118068, 2020, (забелязани 6 цитирания в SCOPUS).

2. Aleksandrova, M., **Tsanev, T.**, Dobrikov, G., Kolev, G., Sophocleous, M., Georgiou, J., Denishev, K., Sputtering of Ga-doped ZnO nanocoatings on silicon for piezoelectric transducers, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (SJR 2019 - 0,198) vol. 618(1), 012014, 2019.

3. **Tsanev, T.**, Aleksandrova, M., Ivanova, T., Dobrikov, G., Investigation of Lead-free Potassium Niobate Thin Films on Silicon for Piezoelectric Transducers, 10th National Conference with International Participation, ELECTRONICA 2019 - Proceedings, 8825592, 2019.

4. **T. D. Tsanev**, Design and simulation of piezoelectric transducers with optimized topology, International Journal on Technical and Physical Problems of Engineering (Q3, SJR 0.19), 2020, 12(4), pp. 1–5.

5. Aleksandrova, M., **Tsanev, T.**, Gupta, A., Kumar Singh, A., Dobrikov, G., Videkov, V., “Sensing ability of ferroelectric oxide nanowires grown in templates of nanopores”, Materials (MDPI, IF 2020 - 3.623, кватил Q2), 2020, 13(7), 1777, (забелязани 4 цитирания в SCOPUS).

Публикация в реферирано списание:

6. **T. Tsanev**, M. Aleksandrova, B. Tzaneva, V. Videkov, “An Approach for Nanostructuring of Piezoelectric Materials by Template-assisted Growth in Porous Aluminum Oxide”, Advanced Materials Letters, 11 (10), 20101566, (забелязано 1 цитиране в SCOPUS).

Публикации в сборници с доклади от научни форуми:

7. **Tsanev, T.**, Aleksandrova, M., Videkov, V., “Study of Nanoporous Anodic Aluminum Oxide as a Template Filled with Piezoelectric Materials”, IEEE 31st International Conference on Microelectronics, MIEL 2019 - Proceedings, 2019, pp. 125–128, 8889627 (забелязани 2 цитирания в SCOPUS).

СПИСЪК НА ИЗПОЛЗВАНАТА В АВТОРЕФЕРАТА ЛИТЕРАТУРА

[4] Yang Z, Zhou S, Zu J, Inman D, High-Performance Piezoelectric Energy Harvesters and Their Applications, 2, 4, 2018, 642-697.

[16] Li J-F, Lead-Free Piezoelectric Materials, WILEY-VCH GmbH. 2021.

[19] 176-1987 - IEEE Standard on Piezoelectricity, DOI: 10.1109/IEEESTD.1988.79638, ICS Code: 17.220.01, 1988.

[21] Priya S, Song H-C, Zhou Y, Varghese R, Chopra A, Kim S-G, Kanno I, Wu L, Ha D S, Ryu J, Polcawich R G, A Review on Piezoelectric Energy Harvesting: Materials, Methods, and Circuits, Energy Harvesting and Systems, 4, 1, 2017, 3-39.

- [23] Guo L, Wang H, Multi-physics modeling of piezoelectric energy harvesters from vibrations for improved cantilever designs, *Energy*, 263, 2023, 125870.
- [25] Le B, Omran N, Hassanin A H, Kandas I, Gamal M, Shehata N, Shyha I, Flexible piezoelectric PVDF/TPU nanofibrous membranes produced by solution blow spinning, *Journal of Materials Research and Technology*, 24, 2023, 5032-5041.
- [29] Liu Y, Khanbareh H, Halim M A, Feeney A, Zhang X, Heidari H, Ghannam R, Piezoelectric energy harvesting for self-powered wearable upper limb applications, 2, 8, 2021, 1459-1479.
- [32] Jeong C K, Baek C, Kingon A I, Park K I, Kim S H, Lead-Free Perovskite Nanowire-Employed Piezopolymer for Highly Efficient Flexible Nanocomposite Energy Harvester, *Small*. 2018 May; 14(19):1704022, PMID: 29655226.
- [33] Wang J, Wang H, Thakor N V, Lee C. Self-powered direct muscle stimulation using a triboelectric nanogenerator (TENG) integrated with a flexible multiple-channel intramuscular electrode, *ACS Nano* 2019;13:3589-3599.
- [39] Galassi C, *Electroceramics and Ceramics and Glasses in Energy Generation and Storage*, *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, Elsevier, 2021.
- [48] Bhadwal N, Mrad R B, Behdinan K, Review of Zinc Oxide Piezoelectric Nanogenerators: Piezoelectric Properties, Composite Structures and Power Output, *Sensors* 2023, 23(8), 3859.
- [53] Aleksandrova M, Spray deposition of piezoelectric polymer on plastic substrate for vibrational harvesting and force sensing applications, *AIMS Materials Science* 5 (6), 1214-1222.
- [60] Jeong S-J, Kim M-S, Song J-S, Lee H K, Two-layered piezoelectric bender device for micro-power generator, *Sensors and Actuators A: Physical*, 148, 1, 2008, 158-167.
- [61] Huan Y, Zhang X, Song J, Zhao Y, Wei T, Zhang G, Wang X, High-performance piezoelectric composite nanogenerator based on Ag/(K, Na) NbO₃ heterostructure, *Nano Energy* 2018, 50, 62–69.
- [64] Le Scornec J, Guiffard B, Seveno R, Le Cam V, Frequency tunable, flexible and low cost piezoelectric micro-generator for energy harvesting, *Sensors and Actuators A: Physical*, 312, 2020, 112148.
- [152] Tabatabaian M, *COMSOL5 for Engineers (Multiphysics Modeling)*, Mercury Learning and Information; Illustrated edition (August 21, 2015), ISBN: 1942270429.
- [184] Nasirpouri F, *Electrodeposition of Nanostructured Materials*, Springer, Switzerland, 2017.

SUMMARY

Investigation of oxide and hybrid oxide-polymer piezoelectric elements with application in nanoelectromechanical systems (NEMS)

Tsvetozar Tsanev

Today, various areas in microelectronics are increasingly developing. Low-power circuits are being improved in terms of miniaturization and power consumption. Modern microelectronic technologies allow the fabrication of portable alternative energy sources, such as piezoelectric microgenerators, as well as their integration with the electronics they supply. For these reasons, they have been a subject of research in recent years. One of the most promising materials for research, are those made of environmentally friendly (lead-free) piezoelectric oxides.

The goal of this study is to increase the yield of piezoelectric voltage, and as a result, the electric power, generated from unexplored lead-free thin-film materials, grown by a technology, compatible with the conventional fabrication flow for integrated circuits large-scale production.

This work presents the developed technology for deposition of nanoscale thin film from modern lead-free piezoelectric oxides (KNbO₃, Gallium-doped ZnO (GZO)), which were produced with controllable and reproducible parameters, using vacuum RF sputtering. The microstructure, chemical composition and surface morphology of the films were characterized by FTIR, AFM, SEM, XPS EDX, and XRD analyses. Electrical parameters were measured at mechanical stimulation with defined intensity and frequency. The achieved values were found to be competitive to those of lead-containing oxides. Maximum RMS voltage of up to 431 mV at a load of 30 N/cm² and piezoelectric coefficients up to 200 pC/N were obtained.

A study of piezoelectric microgenerators with different topologies of mechanical concentrators patterns for internal stress gain was conducted by "COMSOL Multiphysics". The obtained results showed an increase of the electric potential up to 26 %, as compared to identical structures made of non-patterned films. Test samples were produced, following the concentrators geometry from the simulation, and the obtained data confirmed the simulated ones.

A technology for enhancement the power, generated by a nanostructured piezoelectric oxide and piezoelectric polymer as fillers in a porous matrix of anodic aluminum oxide (AAO) was proposed. The nanopores with a diameter of 100 nm - 150 nm and AAO thicknesses of 1,3 μm - 10,02 μm were produced. The microgenerators showed higher electrical output parameters with up to 48%, as compared to the generators with mechanical stress concentrators, designed with the same volume of material and the same applied mechanical load of 30 N/cm².

The workability of all energy harvesting elements was validated by charging a supercapacitor, as a part of a power processing system with a specialized integrated circuit intended for power supply of low-power consumers.