



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ ΚΑΙ ΤΗΛΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΣΤΗ ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Ανάπτυξη τριβοηλεκτρικών νανογεννητριών με σκοπό την
συγκομιδή ενέργειας απο μηχανικές κινήσεις**

Αικατερίνη Π. Γιαννούλη

Επιβλέπων

Δρ. Χρήστος Τσάμης

Διευθυντής Ερευνών, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

ΑΘΗΝΑ

ΙΟΥΝΙΟΣ 2019

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ανάπτυξη τριβοηλεκτρικών νανογεννητριών με σκοπό την συγκομιδή ενέργειας απο μηχανικές κινήσεις

Αικατερίνη Π.Γιαννούλη

A.M.: MM261

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

Δρ. Χρήστος Τσάμης

Διευθυντής Ερευνών, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Δρ. Αγγελική Αραπογιάννη, Καθηγήτρια

Δρ. Σπυρίδων Γαρδέλης, Αναπληρωτής Καθηγητής

ΙΟΥΝΙΟΣ 2019

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής είναι η κατασκευή και ο χαρακτηρισμός τριβογεννητριών με χρήση διηλεκτρικών υλικών υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς (high-k) για τη συλλογή ενέργειας από μηχανικές κινήσεις του περιβάλλοντος. Η συγκομιδή ενέργειας από μικρής κλίμακας μηχανικές κινήσεις και η μετατροπή της σε ηλεκτρική ενέργεια για την τροφοδότηση των αυτόνομων ηλεκτρονικών συστημάτων αποτελεί ερευνητικό πεδίο που μελετάται σε παγκόσμιο επίπεδο. Η αρχή λειτουργίας των τριβογεννητριών που μελετήθηκαν σε αυτήν την εργασία στηρίζεται στην αξιοποίηση του τριβοηλεκτρικού φαινομένου που εμφανίζεται κατά την τριβή μεταξύ δύο διαφορετικών επιφανειών.

Το τριβόμενο ζεύγος των επιφανειών της τριβογεννήτριας σε αυτήν την διπλωματική διαμορφώθηκαν πάνω σε δισκία πυριτίου. Με την μέθοδο εναπόθεσης ατομικού στρώματος (ALD) έγινε επόθεση διηλεκτρικών υλικών υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς για διαφορετικά πάχη ατομικών στρωμάτων. Τα διηλεκτρικά υλικά που μελετήθηκαν ήταν το οξείδιο του Αλουμινίου Al_2O_3 , το οξείδιο του χαφνίου HfO_2 , το οξείδιο του τανταλίου Ta_2O_5 και το οξείδιο του ζirkονίου ZrO_2 . Η μελέτη της τραχύτητας των επιφανειών που δημιουργήθηκαν, μελετήθηκαν με το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης AFM ώστε να αναλυθεί η συγκεκριμένη τοπογραφία κάθε δείγματος.

Στη συνέχεια έγινε ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός κάθε εναποτιθέμενου υλικού με δύο από τους βασικούς τρόπους λειτουργίας των τριβογεννητριών, κάθετη επαφή-απομάκρυνση και πλευρική συρόμενη κίνηση. Επίσης, μελετήθηκε η ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας των τριβογεννητριών σε εξωτερικό πυκνωτή με τη χρήση κυκλώματος τετραπλασιαστή. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων κατέδειξαν διαφορετική συμπεριφορά για κάθε ένα από τα χρησιμοποιούμενα οξείδια. Από την ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων φαίνεται πως το τριβοηλεκτρικό φαινόμενο επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως το είδος του διηλεκτρικού το πάχος του εναποτιθέμενου υμενίου, την τραχύτητα των τριβόμενων επιφανειών. Η συνθετότητα του τριβοηλεκτρικού φαινομένου που δεν έχει επιτρέψει ακόμα την πλήρη εξήγηση του μηχανισμού λειτουργίας του απαιτεί προσεχτικό σχεδιασμό των τριβογεννητριών και κυρίως έλεγχο της επιφανειακής τραχύτητας που φαίνεται να έχει την μεγαλύτερη επίδραση στην τελική απόδοση της.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Συγκομιδή ενέργειας από το περιβάλλον

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Συλλογή ενέργειας, Τριβογεννήτρια, τριβοηλεκτρικό φαινόμενο, υλικά υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς, μικροσκόπιο ατομικής δύναμης AFM

ABSTRACT

The aim of the thesis is the development and characterization of tribogenerators based on high-k dielectric materials in order to harvest abundant mechanical energy. Harvesting energy from small-scale mechanical movements and converting it into electricity to supply autonomous electronic systems is a research field that is being studied globally. The principle operation of the tribogenerators studied in this work, is based on the exploitation of the triboelectric phenomenon that occurs during the friction between two different surfaces.

Silicon wafers were used as the substrates to fabricate the tribo-pairs used in this work. The high-k dielectric materials were developed by the Atomic Layer Deposition technique (ALD) in different thicknesses. The dielectric materials used were aluminum oxide Al_2O_3 , hafnium oxide HfO_2 , tantalum oxide Ta_2O_5 and zirconium oxide ZrO_2 . The roughness analysis of the formed surfaces was performed using the Atomic Force Microscopy (AFM) in order to investigate the specific topography of each sample.

Furthermore, the electrical characterization of each deposited material was done in two different fundamental operation modes, the contact-Separation mode and the Lateral Sliding mode. Also, the energy storage capacity of the tribogenerators was studied in an external capacitor using a quadruple circuit. The results of the measurements indicate different behavior for each of the oxides used. From the analysis of the experimental results it appears that the triboelectric effect is influenced by various factors such as the type of dielectric the thickness of the deposited film, the roughness of the surfaces of the tibo-pairs. The complexity of the triboelectric phenomenon, which has not yet allowed a complete explanation of its operating mechanism, requires a careful design of the tribogenerators and, in particular, the control of the surface roughness which seems to have the greatest effect on tribogenerator output performance.

SUBJECT AREA: Energy Harvesting

KEYWORDS: Energy Harvesting, Tribogenerator, triboelectric effect, high dielectric constant Atomic Force Microscopy AFM

Σε όσους προσπαθούν

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντά μου Δρ. Χρήστο Τσάμη, Διευθυντή Ερευνών του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (INN) του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» για την εμπιστοσύνη που μου έχει δείξει όλα αυτά τα χρόνια, ήδη από τις προπτυχιακές μου σπουδές. Η συνεχής επιστημονική καθοδήγηση, η ψυχολογική και ηθική υποστήριξη του καθ'όλη την διάρκεια της υλοποίησης της παρούσας διπλωματικής, υπήρξε καθοριστική για την ολοκλήρωση της.

Ευχαριστώ όλους τους συνεργάτες και φίλους του εργαστηρίου Συλλογής Ενέργειας και Αυτόνομων Αισθητήρων του INN για το άριστο κλίμα συνεργασίας, την Δρ. Αριάδνη Κερασίδου, τον μεταπτυχιακό φοιτητή Γιάννη Μαγειρα για την ηθική συμπαράσταση και ειδικότερα την προπτυχιακή φοιτήτρια Βασιλική Πρίφτη για την πολύτιμη βοήθεια και την υποστήριξη της. Ένα ιδιαίτερο ευχαριστώ στην μεταπτυχιακή φοιτήτρια, συνεργάτιδα και φίλη Αντιγόνη Σιάρακα, που με την εφευρετικότητά της και την αστείρευτη ενέργεια της αποτέλεσε την κινητήριο δύναμη του εργαστηρίου.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους του τεχνικούς του εργαστηρίου Νανοτεχνολογίας και Μικροσυστημάτων του INN για την συμβολή τους στη παρούσα διπλωματική.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κ. Γιώργο Ασημογιώργο, Σίμο, Αντρέα, Παναγιώτη, Ευγενία και Βασιλίνα που στάθηκαν κάτι παραπάνω από οικογένεια για μένα, όλο αυτό το χρονικό διάστημα.

Επίσης, ένα μεγάλο ευχαριστώ ανήκει στους φίλους μου που, με στηρίζουν και με συντροφεύουν όλα αυτά τα χρόνια.

Τέλος, το πιο θερμό ευχαριστώ στην οικογένεια μου, το σημείο αναφοράς μου, για την στήριξη και την αγάπη τους.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1.ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ	15
1.1 Εισαγωγή	15
1.2 Ενεργειακές Απαιτήσεις	15
1.3 Συλλογή ενέργειας απο το περιβάλλον	17
1.4 Μέθοδοι συγκομιδής ενέργειας διαφόρων μορφών ενέργειας	18
1.5 Συστήματα συλλογής ενέργειας	19
2.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ ΤΡΙΒΟΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΝΑΝΟΓΕΝΝΗΤΡΙΩΝ	20
2.1 Εισαγωγή	20
2.2 Το φαινόμενο του τριβοηλεκτρισμού	20
2.3 Τριβοηλεκτρική σειρά	21
2.4 Γεννήτρια Van de Craaff	24
2.5 Τριβοηλεκτρικές Νανογεννήτριες	25
2.6 Θεωρητικό μοντέλο τριβοηλεκτρικής νανογεννήτριας	26
2.6.1 Λειτουργία με κάθετη επαφή- διαχωρισμό (vertical contact-separation mode).....	27
2.6.2 Πλευρική συρόμενη λειτουργία (contact- sliding mode)	30
2.6.3 Λειτουργία μονού ηλεκτροδίου (single- electrode mode)	33
2.6.4 Λειτουργία ελεύθερων τριβοηλεκτρικών στρωμάτων (freestanding triboelectric-layer mode)	34
2.7 Εφαρμογές	35
3.ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΠΥΡΙΤΙΟΥ.....	44
3.1 Εισαγωγή	44
3.2 Δισκία Πυριτίου.....	44
3.2.1 Το πυρίτιο	44
3.2.2 Μέθοδος Czochralski.....	45
3.2.3 Μέθοδοι καθαρισμού δισκίων Si	48
3.2.4 Προσθήκη λεπτών υμενίων στα δισκία Si	49
3.3 Υμένια υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς.....	49
3.4 Εναπόθεση λεπτών υμενίων	51
3.4.1. Τεχνικές εναπόθεσης.....	51
3.4.2. Εναπόθεση Ατομικού Στρώματος (ALD)	52
3.5 Τριβοηλεκτρικές νανογεννήτριες με υλικά υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς (high-k materials)	54
4.ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	56
4.1 Εισαγωγή	56
4.2 Χαρακτηρισμός των τριβόμενων επιφανειών της τριβογεννήτριας.....	56
4.3 Μικροσκοπία Ατομικής δύναμης (AFM).....	57
4.3.1 Αρχή λειτουργίας του AFM	57
4.3.2 Τα μέρη ενός AFM.....	57

4.3.3 Τρόποι σάρωσης μικροσκοπίας AFM	61
4.3.3.1 Διάγραμμα Ατομικής δύναμης – Μετατόπισης	61
4.4 Πειραματική διαδικασία μέτρησης AFM.....	65
4.4.1 Επεξεργασία και ανάλυση εικόνων AFM.....	66
4.5 Αποτελέσματα και εικόνες χαρακτηρισμού δειγμάτων υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς.....	67
5.ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΤΡΙΒΟΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΓΕΝΝΗΤΡΙΩΝ.....	72
5.1 Εισαγωγή	72
5.2 Περιγραφή πειραματικής διάταξης.....	72
5.3 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας	73
5.3.1 Πλευρική συρόμενη λειτουργία (contact-sliding mode)	73
5.3.2 Κάθετη κίνηση επαφής διαχωρισμού (Tapping mode).....	76
5.4 Φόρτιση πυκνωτή	78
5.5 Ανάλυση αποτελεσμάτων	81
5.5.1 Εξάρτηση τριβοηλεκτρικού σήματος από την επιφανειακή τραχύτητα.....	81
6.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	83
ΑΝΑΦΟΡΕΣ	85

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1 Απαιτήσεις ισχύος για διάφορες εφαρμογές: Αυξανόμενες απαιτήσεις για φορητά/προσαρτούμενα ηλεκτρονικά με χαμηλή κατανάλωση ισχύος	16
Σχήμα 1.2 Βασικά δομικά στοιχεία των ηλεκτρονικών συστημάτων μετατροπής μηχανικής ενέργειας.	19
Σχήμα 2.1 Τριβοηλεκτρικό φαινόμενο.....	21
Σχήμα2.2 Αρχή λειτουργίας γεννήτριας Van de Graaff. (1) Μαεταλλική σφαίρα (2) Πάνω ηλεκτρόδιο (3) πάνω τροχός (4)η πλευρά του ιμάντα που συσσωρεύονται τα θετικά φορτία (5)η πλευρά του ιμάντα που συσσωρεύονται αρνητικά φορτία (6) κάτω τροχός (μέταλλο) (7) κάτω ηλεκτρόδιο (γείωση) (8) σφαιρική συσκευή φορτισμένη αρνητικά (9) παραγόμενος ηλεκτρικός σπινθήρας	25
Σχήμα2.3 Οι τέσσεροι βασικοί τρόποι λειτουργίας των τριβοηλεκτρικών νανογεννητριών.(α) Λειτουργία κάθετου τρόπου επαφής- διαχωρισμού (β) Λειτουργία πλευρικού τρόπου ολίσθησης (γ) Λειτουργία μονού ηλεκτροδίου (δ) Λειτουργία ελεύθερων τριβοηλεκτρικών στρωμάτων.....	27
Σχήμα2.4 Αρχή λειτουργίας κάθετης επαφής- διαχωρισμού.(α) Λειτουργία ανοιχτού κυκλώματος (open- circuit). (β) Λειτουργία βραχυκυκλώματος (short- circuit).	28
Σχήμα 2.5 Θεωρητικό μοντέλο τριβογεννήτρια διηλεκτρικού με διηλεκτρικό σε διάταξη κάθετης επαφής- διαχωρισμού.	29
Σχήμα 2. 6 Αρχή λειτουργίας του μηχανισμού της τριβογεννήτριας που βασίζεται στο διαχωρισμό των επιφανειών στην κατεύθυνση του επιπέδου.....	31
Σχήμα 2.7 Θεωρητικό μοντέλο της τριβογεννήτριας διηλεκτρικού με διηλεκτρικό με πλευρικά συρόμενη λειτουργία	32
Σχήμα 2. 8 Αρχή λειτουργίας τριβογεννήτριας μονού ηλεκτροδίου. Πλήρης κύκλος δημιουργίας ηλεκτρικής ενέργειας υπο συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.	33
Σχήμα 2.9 Η δομή τριβογεννήτριας μονού ηλεκτροδίου με λειτουργία κάθετης επαφής- διαχωρισμού.....	34
Σχήμα 2.10 Η διάταξη της συσκευής της τριβογεννήτριας με ελεύθερα τριβοηλεκτρικά στρώματα και η αρχή λειτουργίας της.....	35
Σχήμα 3.1 Η κρυσταλλική δομή του διαμαντού.....	45
Σχήμα 3.2 Η μέθοδος Czochralski	46
Σχήμα 3.3 Τα κύρια κρυσταλλογραφικά επίπεδα και οι δείκτες Miller που τα χαρακτηρίζουν	47
Σχήμα 3.4 Σχηματική απόδοση των κρυσταλλογραφικών διευθύνσεων σε ένα δισκίο πυριτίου (100).....	47
Σχήμα 3.5 Οι χαρακτηριστικές κύριες και δευτερεύουσες εγκοπές των δισκίων πυριτίου	48
Σχήμα 3.6 Πυκνωτής MOS	49
Σχήμα 3.7 Μέθοδος εναπόθεσης ALD.....	53
Σχήμα 4.1 Αρχή λειτουργίας του μικροσκοπίου Ατομικής Δύναμης.....	57
Σχήμα 4.2 Τα μέρη ενός AFM.....	58
Σχήμα 4.3 Μικροσκόπιο AFM όπου η βάση με το δείγμα παραμένει σταθερή και η σάρωση πραγματοποιείται από την ακίδα που μετακινείται κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος.....	59

Σχήμα 4.4 Εκτροπή της δέσμης λείζερ σε ένα μικροσκόπιο ατομικής δύναμης. Η κάμψη της προβόλου αλλάζει τη θέση της δέσμης λείζερ στον φωτοανιχνευτή. Η απόσταση της προβόλου από τον φωτοανιχνευτή D_{cd} είναι μεγάλη, έτσι μια μικρή εκτροπή προκαλεί μεγάλη απόκλιση στον ανιχνευτή	60
Σχήμα 4.5 Βρόχος ανατροφοδότησης ενός μικροσκοπίου AFM	61
Σχήμα 4.6 Σάρωση επιφάνειας δείγματος	61
Σχήμα 4.7 Διάγραμμα ατομικής δύναμης συναρτήσει της ενδοατομικής απόστασης	62
Σχήμα 4.8 Σάρωση με επαφή (Contact Mode)	63
Σχήμα 4.9 Ταλαντούμενη σάρωση (tapping mode). Εισάγεται ένα σήμα εισόδου που αναγκάζει την πρόβολο να ταλαντώνεται. Η αλληλεπίδραση με το δείγμα μεταβάλλει την ταλάντωση. Η προκύπτουσα ταλάντωση από την κάμψη της προβόλου μετρίεται και συγκρίνεται με την ταλάντωση εισόδου.	63
Σχήμα 4.10 Σάρωση χωρίς επαφή σε συνθήκες περιβάλλοντος. Στην αριστερή εικόνα το tip κινείται πάνω από στο στρώμα μόλυνσης ενώ στην δεξιά έχει εισχωρήσει σε αυτό.	64
Σχήμα 4.11 Σχηματική απεικόνιση των πεδίων δυνάμεων στο οποίο πραγματοποιείται κάθε τρόπος σάρωσης με το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης	65
Σχήμα 4.12 Εικόνες μέτρησης AFM της επιφάνειας των δειγμάτων Al_2O_3 . (α) Εικόνα AFM των 20nm (β) Αντίστοιχη 3D απεικόνιση των 20nm. (γ) Εικόνα AFM των 40nm (δ) Αντίστοιχη 3D απεικόνιση των 40nm (ε) Εικόνα AFM των 70nm (στ) Αντίστοιχη 3D απεικόνιση των 70nm.	69
Σχήμα 4.13 Εικόνες μέτρησης AFM της επιφάνειας των δειγμάτων Ta_2O_5 . (α) Εικόνα AFM των 20nm (β) Αντίστοιχη 3D απεικόνιση των 20nm. (γ) Εικόνα AFM των 40nm (δ) Αντίστοιχη 3D απεικόνιση των 40nm (ε) Εικόνα AFM των 70nm (στ) Αντίστοιχη 3D απεικόνιση των 70nm	70
Σχήμα 4.14 Εικόνες μέτρησης AFM της επιφάνειας των δειγμάτων HfO_2 . (α) Εικόνα AFM των 20nm (β) Αντίστοιχη 3D απεικόνιση των 20nm.	70
Σχήμα 4.15 Εικόνες μέτρησης AFM της επιφάνειας των δειγμάτων ZrO_2 . (α) Εικόνα AFM των 20nm (β) Αντίστοιχη 3D απεικόνιση των 20nm	71
Σχήμα 4.16 Η διακύμανση της τραχύτητας της επιφάνειας των διαφορετικών οξειδίων για το ίδιο πάχος των 20nm	71
Σχήμα 5.1 Σχηματική απεικόνιση της τριβογεννήτριας του εργαστηρίου σε πλευρική συρόμενη λειτουργία	73
Σχήμα 5.2 Συγκεντρωτικό διάγραμμα όλων των οξειδίων για το ίδιο πάχος των 20nm σε πλευρικά συρόμενη λειτουργία της τριβογεννήτριας.	74
Σχήμα 5.3 Διαγράμματα μεταβολής της τάσης εξόδου V_{out} με τον χρόνο, του ZrO_2 (α) πρώτη μέτρηση (β) τελευταία μέτρηση	75
Σχήμα 5.4 Συγκεντρωτικό διάγραμμα των δειγμάτων οξειδίου του τανταλίου για διαφορετικά πάχη σε πλευρικά συρόμενη λειτουργία της τριβογεννήτριας.	75
Σχήμα 5.5 Συγκεντρωτικό διάγραμμα των δειγμάτων οξειδίου του αλουμινίου για διαφορετικά πάχη σε πλευρικά συρόμενη λειτουργία της τριβογεννήτριας	76
Σχήμα 5.6 Σχηματική απεικόνιση της τριβογεννήτριας του εργαστηρίου σε λειτουργία κάθετης επαφής διαχωρισμού	77
Σχήμα 5.7 Τάση εξόδου V_{out} σε λειτουργία κάθετης επαφής-διαχωρισμού του (α) Al_2O_3 20nm (β) HfO_2 20nm (γ) Ta_2O_5 20nm (δ) ZrO_2 20nm	77

Σχήμα 5.8 Συγκεντρωτικό διάγραμμα τάσης εξόδου με το χρόνο για όλα τα οξειδία πάχους 20nm σε λειτουργία κάθετης επαφής-διαχωρισμού	78
Σχήμα 5.9 Κύκλωμα τετραπλασιαστή τάσης.....	78
Σχήμα 5.10 Συγκεντρωτικό διάγραμμα φόρτισης πυκνωτή από την τριβή διηλεκτρικών υλικών υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς.....	79
Σχήμα 5.11 Συγκεντρωτικό διάγραμμα φόρτισης πυκνωτή από την τριβή του οξειδίου Ta ₂ O ₅ για τρία διαφορετικά πάχη των 20nm, 40nm και 70nm	80
Σχήμα 5.12 Συγκεντρωτικό διάγραμμα της αποθηκευμένης ενέργειας στον πυκνωτή απο την τριβή διηλεκτρικών υλικών υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς.....	80
Σχήμα 5.13 Συγκεντρωτικό διάγραμμα της αποθηκευμένης ενέργειας στον πυκνωτή απο την τριβή του οξειδίου Ta ₂ O ₅ για τρία διαφορετικά πάχη των 20nm, 40nm και 70nm	81
Σχήμα 5.14 Συγκριτικό διάγραμμα του Ta ₂ O ₅ σε πλευρική λειτουργία, για διάφορα πάχη	82
Σχήμα 5.15 Συγκριτικό διάγραμμα του Ta ₂ O ₅ σε λειτουργία κάθετης επαφής- απομάκρυνσης, για διάφορα πάχη	82

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1 Η γεννήτρια Van de Graaff.....	24
Εικόνα 3.1 Ράβδοι πυριτίου και τα προκύπτοντα δισκία διαφόρων μεγεθών.....	46
Εικόνα 4.1 Η πρόβολος (cantilever) και η αιχμηρή άκρη (tip)	58
Εικόνα 5.1 Πειραματική διάταξη τριβοηλεκτρικής γεννήτριας.....	72

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1 Τριβοηλεκτρική Σειρά διάφορων υλικών	23
Πίνακας 2.2 Τριβοηλεκτρικές νανογεννήτριες για την συγκομιδή ενέργειας απο κινήσεις του ανθρώπινου σώματος.	36
Πίνακας 2.3 Τριβογεννήτριες για συγκομιδή ενέργειας από μηχανικές δονήσεις.	37
Πίνακας 2.4 Τριβογεννήτριες για συγκομιδή ενέργειας από ηχητικά κύματα.	38
Πίνακας 2.5 Τριβογεννήτριες για συγκομιδή ενέργειας από την κίνηση του ανέμου	38
Πίνακας 2.6 Τριβογεννήτριες για συγκομιδή ενέργειας από την κίνηση του νερού και των κυμάτων.....	39
Πίνακας 2.7 Υβριδικές τριβογεννήτριες για την συγκομιδή ενέργειας.	40
Πίνακας 2.8 Τριβογεννήτριες για αυτόνομα συστήματα και διαδικασίες	42
Πίνακας 3.1 Οι διηλεκτρικές σταθερές και το ενεργειακό χάσμα των οξειδίων που χρησιμοποιήθηκαν.....	50
Πίνακας 4.1 Οι συχότερα χρησιμοποιούμενες παράμετροι για τον χαρακτηρισμό της τραχύτητας μιας επιφάνειας.....	67
Πίνακας 4.2 Οι τιμές R_a και R_q της τραχύτητας των δειγμάτων με εναποτιθέμενο υμένιο Al_2O_3 για τα διάφορα πάχη των εναποτιθέμενων υμενίων.....	68
Πίνακας 4.3 Οι τιμές R_a και R_q της τραχύτητας των δειγμάτων με εναποτιθέμενο υμένιο Ta_2O_5 για τα διάφορα πάχη των εναποτιθέμενων υμενίων.....	69
Πίνακας 4.4 Οι τιμές R_a και R_q της τραχύτητας των δειγμάτων με εναποτιθέμενο υμένιο 20nm HfO_2 για διάφορες διαστάσεις σάρωσης.....	70
Πίνακας 4.5 Οι τιμές R_a και R_q της τραχύτητας των δειγμάτων με εναποτιθέμενο υμένιο 20nm ZrO_2 για διάφορες διαστάσεις σάρωσης.....	71
Πίνακας 5.1 Τάση εξόδου για κάθε ένα από τα διηλεκτρικά υλικά και η αντίστοιχη διηλεκτρική σταθερά.	73
Πίνακας 5.2 Οι τιμές της τάσης εξόδου του οξειδίου του τανταλίου για τα διαφορετικά πάχη.....	75
Πίνακας 5.3 Οι τιμές της τάσης εξόδου του οξειδίου του αλουμινίου για τα διαφορετικά πάχη.....	76
Πίνακας 5.4 Μεταβολή τραχύτητας του Ta_2O_5 για τρία διαφορετικά πάχη.....	82

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διπλωματική εργασία αυτή εκπονήθηκε στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών στην Μικροηλεκτρονική, της σχολής Πληροφορικής του ΕΚΠΑ. Οι διαδικασίες των πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (INN) του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος», υπό την επίβλεψη του Δρ.Χρήστου Τσάμη. Μέρος της κατασκευής των διατάξεων (εναπόθεση ALD) έγινε στα εργαστήρια του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Πατρών.

1. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ

1.1 Εισαγωγή

Η συνεχόμενη πρόοδος της παγκόσμιας τεχνολογίας των ηλεκτρονικών συστημάτων τα τελευταία χρόνια, έχει οδηγήσει στην περαιτέρω σμίκρυνση τους, στοχεύοντας στην ανάπτυξη φορητών ηλεκτρονικών συσκευών και διατάξεων, όπως διάφοροι αισθητήρες για ασύρματα δίκτυα αισθητήρων. Οι μέθοδοι της μικρομηχανικής και της νανοτεχνολογίας έχουν παίξει καταλυτικό ρόλο στην δημιουργία ολοένα και μικρότερων εξαρτημάτων των ηλεκτρονικών συσκευών καταφέροντας έτσι να τους προσδώσουν ένα μεγάλο αριθμό πλεονεκτημάτων. Αναμεσα σε αυτά συγκαταλλέγονται το μικρό μέγεθος τους, το μικρό βάρος τους, το μειωμένο κόστος τους όπως και οι χαμηλές απαιτήσεις τους στην ενεργειακή τους τροφοδότηση.

Η ενεργειακή τροφοδότηση τέτοιων μικρο-ηλεκτρομηχανικών συστημάτων απο μακροσκοπικές πηγές θέτει πολύ περιοριστικά όρια στο τρόπο λειτουργίας τους αλλά και στις εφαρμογές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Οι μπαταρίες που αποτελούν την πιο διαδεδομένη μορφή τροφοδότησης των ασύρματων ηλεκτρονικών συσκευών, έχουν μια σειρά απο μειονεκτήματα όπως περιορισμένος χρόνος ζωής, απαίτηση για συχνή αλλαγή, που επιφέρει μεγάλο κόστος¹. Ο εναλλακτικός τρόπος τροφοδότησης των συστημάτων αυτών αποτελεί ένα έρωτημα μείζονος σημασίας, που απασχολεί τους ερευνητές σε πολλά ερευνητικά εργαστήρια ανα τον κόσμο.

Η ανάγκη για μια πιο μόνιμη λύση ενεργειακής τροφοδότησης έχει στρέψει τις μελέτες στην εξερεύνηση των πιθανοτήτων συγκομιδής ενέργειας απο το συγγενές περιβάλλον που περιστοιχίζει τις ασύρματες αυτές ηλεκτρονικές διατάξεις, (πχ αισθητήρες) καθώς και την ενδεχόμενη αποθήκευση της ενέργειας αυτής για μεταγενέστερη χρήση. Τέτοιες τεχνικές εξετάζουν την εκμετάλλευση ενέργειας προερχόμενης απο μεταβολές θερμοκρασίας, μεταβολές πίεσης, φωτεινή ενέργεια, κραδασμούς, μηχανική τάση-καταπόνηση, μηχανικές κινήσεις². Τέτοιες λύσεις προσδίδουν στις ηλεκτρονικές συσκευές, μεγαλύτερη βιωσιμότητα και αδιάκοπη λειτουργία χωρίς συντήρηση, περιορίζοντας ταυτόχρονα το κόστος τους και απο αυτή την άποψη μπορούν να αποτελέσουν συμπληρωματική έως και επικρατούσα λύση του προβλήματος της ενεργειακής τροφοδότησης των μικροσυσκευών³.

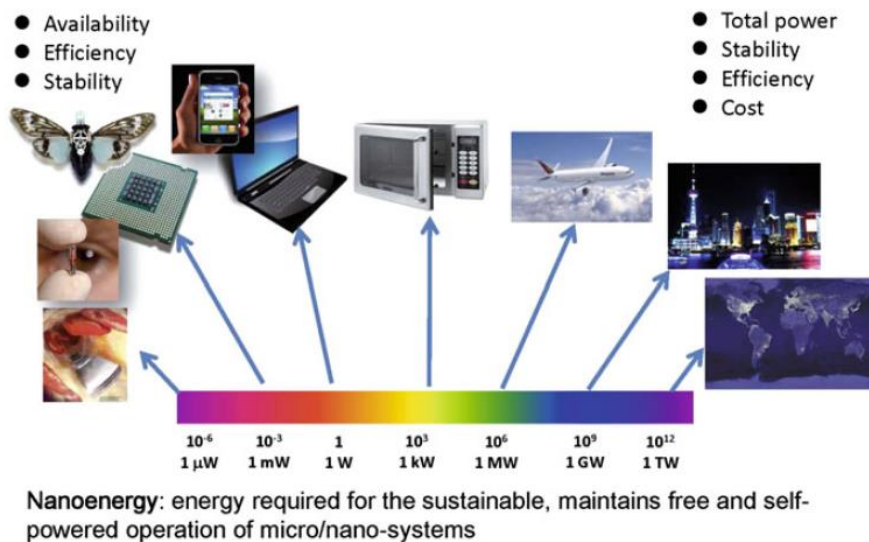
Η μηχανική ενέργεια, λόγω της άφθονης διαθεσιμότητας της, αποτελεί και την ιδανική πηγή για την συγκομιδή ενέργειας. Πιεζοηλεκτρικά, ηλεκτρομαγνητικά και ηλεκτροστατικά φαινόμενα μελετώνται ως μηχανισμοί διαβίβασης για την συγκομιδή μηχανικής ενέργειας. Στους μηχανισμούς αυτούς στηρίζεται ουσιαστικά η λειτουργία των νανογεννητριών, που αξιοποιώντας τα νανουλικά και τις τεχνικές της νανοτεχνολογίας μπορούν να συλλέγουν ενέργεια απο μικρής κλίμακας μηχανικές κινήσεις και να την μετατρέπουν σε ηλεκτρική. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα νανογεννήτριας είναι και οι τριβοηλεκτρικές νανογεννήτριες που εκμεταλλευόμενες το τριβοηλεκτρικό φαινόμενο και το φαινόμενο της ηλεκτρικής επαγωγής μπορούν να μετατρέψουν την εξωτερική μηχανική ενέργεια σε ηλεκτρική και να τροφοδοτήσουν μικρές ηλεκτρονικές συσκευές.

1.2 Ενεργειακές Απαιτήσεις

Η διατήρηση της ύπαρξης της σύγχρονης ανθρώπινης κοινότητας και η διευκόλυνση της καθημερινότητας της, εξαρτάται σε πάρα πολύ μεγάλο βαθμό από την ενέργεια και κυρίως την ηλεκτρική. Μεγάλο μέρος της ενεργειακής δαπάνης χρησιμοποιείται για τη τροφοδότηση των κατοικιών, της βιομηχανίας, του τομέα των μεταφορών κ.ο.κ. Η σημαντικότητα της ηλεκτρικής ενέργειας, γίνεται ιδιαίτερως αισθητή, κατά τη διάρκεια μιας διακοπής ρεύματος, όπου είναι αδύνατον να επιτελέσουμε λειτουργίες, αναπόσπαστες της καθημερινότητας μας, όπως η χρήση υπολογιστών κ.α. Αυτό

αποτελεί και έναν δείκτη του κυρίαρχου ρόλου που παίζει η ηλεκτρική ενέργεια στις σύγχρονα δομημένες κοινότητες.

Το πετρέλαιο, ο άνθρακας, το φυσικό αέριο είναι μερικές απο τις πρωτογενείς πηγές ενέργειας απο όπου αντλείται παραδοσιακά ενέργεια, η οποία μετατρέπεται σε ηλεκτρική και μέσω διαφόρων υποδομών μεταφοράς, φτάνει στις κατοικίες, τη βιομηχανία κ.ο.κ. Οι παραπάνω πηγές δεν είναι ανανεώσιμες, γιατί ο ρυθμός σχηματισμού τους είναι μικρότερος του ρυθμού κατανάλωσης τους, με αποτέλεσμα τη σταδιακή εξάντληση τους. Επιπρόσθετα, τα απόβλητα που παράγονται, έχουν ιδιαίτερος αρνητικές επιπτώσεις για το φυσικό περιβάλλον.



Σχήμα 0.1 Απαιτήσεις ισχύος για διάφορες εφαρμογές: Αυξανόμενες απαιτήσεις για φορητά/προσαρτούμενα ηλεκτρονικά με χαμηλή κατανάλωση ισχύος

Οι διαρκείς και επιτακτικές ενεργειακές ανάγκες του σύγχρονου πολιτισμού και η ταυτόχρονη εξάντληση των φυσικών πόρων σε συνδυασμό και με την μόλυνση του περιβάλλοντος, έχουν δημιουργήσει ένα μείζων ενεργειακό ζήτημα⁴. Οι πρωτογενείς πηγές ενέργειας δεν θα μπορούν πλέον να ικανοποιούν τις παγκόσμιες ενεργειακές απαιτήσεις, που θα αυξάνονται εκθετικά με την πάροδο του χρόνου. Η αφετηρία για την οριστική λύση του ενεργειακού προβλήματος αποτελούν οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας ως εναλλακτικές πηγές⁵. Για το λόγο αυτό, το διεθνές επιστημονικό ενδιαφέρον έχει στραφεί προς την εκμετάλλευση ενέργειας προερχόμενης απο φυσικές διαδικασίες, όπως ο άνεμος, η γεωθερμία, τα κύματα της θάλασσας, η κυκλοφορία του νερού, ο ήλιος, η βιομάζα, με σκοπό την μετατροπή τους σε ηλεκτρική⁶. Η αξιοποίηση αυτών των πηγών ενέργειας επιτυγχάνει τον διπλό σκοπό της μείωσης της ρύπανσης και της παροχής συνεχούς και οικονομικά αποδοτικής ενέργειας.

Ταυτόχρονα, η ανάπτυξη της τεχνολογίας στο τομέα των ασύρματων αυτόνομων ηλεκτρονικών συστημάτων ακολουθεί μια αλματώδη πορεία τις τελευταίες δεκαετίες. Οι ασύρματες, φορητές ηλεκτρονικές συσκευές αποτελούν πλέον αναπόσπαστο κομμάτι της καθημερινότητας του μεγαλύτερου μέρους της ανθρωπότητας και κυριαρχούν στην παγκόσμια αγορά ηλεκτρονικών ειδών ευρείας χρήσης.

Η κατασκευή των ασύρματων, αυτοτροφοδοτούμενων μικροσυστημάτων γίνεται με σκοπό την εφαρμογή τους στην επικοινωνία, την υγειονομική περίθαλψη, την επίβλεψη περιβαλλοντικών και μη συνθηκών κ.α. Ενδεικτικό αυτών αποτελούν οι αισθητήρες που στη παρούσα συγκυρία διαμορφώνονται με τέτοιο τρόπο ώστε να έχουν τη δυνατότητα να ενσωματώνονται στο ανθρώπινο σώμα, στα ρούχα καθώς και να προσαρτώνται σε συσκευές που δύναται να τοποθετηθούν σε περιβάλλοντα δυσμενών συνθηκών, π.χ.

ακραίων θερμοκρασιών, καθώς σε περιοχές όπου η πρόσβαση είναι πολύ δύσκολη έως αδύνατη. Επίσης, μελετάται ενδελεχώς η σύνθεση δικτύων αποτελούμενων από πολλαπλούς αισθητήρες που θα έχουν τη δυνατότητα ταυτόχρονης συλλογής δεδομένων και αξιοποίησης τους απο κατάλληλα συστήματα. Συνακόλουθα, η διασύνδεση πληθώρας συσκευών που ενσωματώνει ηλεκτρονικά κυκλώματα, αισθητήρες ή/και έχει συνδεσιμότητα σε δίκτυο το λεγόμενο διαδίκτυο των πραγμάτων (Internet Of Things), αποτελεί μια πρόκληση για την σύγχρονης τεχνολογίας των συστημάτων. Το διαδίκτυο των πραγμάτων (IoT) αποσκοπεί στην αυτόνομη λειτουργία των συνδεδεμένων συσκευών και την ταυτόχρονη δυνατότητα ελέγχου τους.

Οι μπαταρίες που αποτελούσαν την κύρια πηγή τροφοδότησης ασύρματων συσκευών, απαιτούν την συχνή επαναφόρτιση τους ή την αντικατάσταση τους, περιορίζοντας σημαντικά τη διάρκεια ζωής των συσκευών, εν γένει. Ακόμα και οι μπαταρίες μακράς διάρκειας εξαντλούνται σε διάστημα μερικών χρόνων και πρέπει να αντικαθίστανται, κάτι που είναι εξαιρετικά δαπανηρό και καθόλου πρακτικό ειδικά όταν πρόκειται για ένα μεγάλο δίκτυο αισθητήρων.

Απόρροια όλων αυτών, είναι η ανάγκη για παροχή αμείωτης ενέργειας στα συστήματα αυτά, ώστε να λειτουργούν συνεχώς. Η απάντηση στην πρόκληση αυτή είναι η ανάπτυξη συστημάτων συλλογής ενέργειας απο το περιβάλλον που σε συνδυασμό ή και όχι, με ενεργειακά αποδοτικές μπαταρίες, θα τροφοδοτούν αδιαλείπτως τις ηλεκτρονικές διατάξεις. Τα συστήματα αυτά θα μπορούν να εκμεταλλεύονται την υπολειπόμενη ενέργεια μικρής κλίμακας και να την μετατρέπουν σε ηλεκτρική, βάζοντας έτσι τα θεμέλια για την ανάπτυξη των νανογεννητριών.

1.3 Συλλογή ενέργειας απο το περιβάλλον

Πραγματικότητα αποτελεί το γεγονός ότι, μεγάλο μέρος της ενέργειας που συνοδεύει όλες τις ανθρώπινες δραστηριότητες, μικρής και μεγάλης κλίμακας, χάνεται και απελευθερώνεται στο περιβάλλον με διάφορες μορφές, π.χ θερμότητα. Η αξιοποίηση της χαμένης αυτής ενέργειας αποτελεί μια πιο αποτελεσματική και βιώσιμη λύση του ενεργειακού ζητήματος. Η συλλογή μιας τέτοιας ενέργειας απο το περιβάλλον που περιστοιχίζει ένα μικροσύστημα και η μετέπειτα μετατροπή της σε ηλεκτρική, θεωρείται μια καινοτομία στο τομέα της νανοενέργειας και καθιερώθηκε με τον όρο συγκομιδή ενέργειας (energy harvesting)⁷.

Οι τεχνολογίες που βασίζονται στη συγκομιδή ενέργειας (energy harvesting), λύνουν το πρόβλημα της αντικατάστασης των μπαταριών είτε με την απευθείας τροφοδότηση του μικρο/νανο-συστήματος, είτε λειτουργώντας συνεπικουρικά με αυτές, χρησιμοποιώντας τις μπαταρίες για την αποθήκευση της συλλεγόμενης ενέργειας. Με αυτόν τον τρόπο παρέχουν απεριόριστο χρόνο ζωής στα μικρο/νανο-συστήματα, πλήρη ανεξαρτησία και σταθερότητα. Το ποσό της ενέργειας που συλλέγεται είναι αρκετά μικρό αλλά επαρκές για να διεκπεραιωθεί η λειτουργία ενός μικρο/νανο-συστήματος και εξασφαλίζεται έτσι η αυτονομία του, αφού αντλεί ενέργεια αποκλειστικά από το εγγενές περιβάλλον του. Επιπρόσθετα, καταλήγουμε στη διαμόρφωση αυτοσυντηρούμενων συστημάτων που αυξάνουν την αποδοτικότητα ολόκληρου του συστήματος και μειώνουν το συνολικό κόστος.

Η συγκομιδή ενέργειας από το ευρύτερο περιβάλλον μέσα στο οποίο λειτουργεί ένα μικρο/νάνο-σύστημα αποτελεί ένα πεδίο ανεξάντλητης έρευνας της σύγχρονης επιστήμης και τεχνολογίας για πάρα πολλούς λόγους. Πέραν του γεγονότος ότι επιφέρει σημαντικές βελτιώσεις και επιλύει θεμελιώδη προβλήματα, μπορεί να έχει εφαρμογές σε/για οποιοδήποτε περιβάλλον. Γίνεται λοιπόν αντιληπτό, πως ο τρόπος συλλογής της ενέργειας θα εξαρτηθεί από την μορφή με την οποία αυτή βρίσκεται στο περιβάλλον όπου λειτουργεί το μικρο/νάνο-σύστημα. Τελευταία, δαπανούνται χρόνος και πόροι για

την εξεύρεση νέων τεχνικών συγκομιδής ενέργειας που θα μπορούν να εκμεταλλεύονται κάθε μορφή ενέργειας και θα προσαρμόζονται σε κάθε περιβάλλον.

1.4 Μέθοδοι συγκομιδής ενέργειας διαφόρων μορφών ενέργειας

Η νέα γενιά των ηλεκτρονικών συστημάτων διαμορφώνεται έτσι ώστε να ικανοποιεί τα απαιτούμενα πλέον κριτήρια, της αυτόνομης λειτουργίας, της αυξημένης αποδοτικότητας, του μειωμένου κόστους και της άμεσης διαθεσιμότητας. Στην κατεύθυνση αυτή, η ανάπτυξη των τεχνικών συγκομιδής ενέργειας από το περιβάλλον (energy harvesting) στοχεύουν στη συλλογή της αναξιοποίητης ενέργειας που απελευθερώνεται στο περιβάλλον και στην εκ νέου χρησιμοποίηση της. Με το τρόπο αυτό τα ηλεκτρονικά συστήματα θα λειτουργούν με μια κυκλική μέθοδο κατά την οποία θα χρησιμοποιούν την ενέργεια που χάνεται από την ίδια τους την λειτουργία.

Η ενέργεια που εκλύεται στο περιβάλλον δύναται να εμφανιστεί σε διάφορες μορφές π.χ. ηλιακή, μηχανική, χημική, θερμική οπότε και η κατασκευή των συστημάτων συλλογής της, πρέπει να προσαρμόζονται σε αυτές τις μορφές. Σήμερα είναι ευρέως διαδεδομένη η τεχνολογία των τεχνικών energy harvesting με μια πληθώρα εφαρμογών. Μια από τις σημαντικότερες είναι αυτή που αξιοποιεί απευθείας την ηλιακή ενέργεια η οποία βρίσκεται σε περίσσια στη φύση. Η συλλογή της ηλιακής ενέργειας και η μετατροπή της σε ηλεκτρική πραγματοποιείται από τις φωτοβολταϊκές κυψέλες, οι οποίες έχουν τη μορφή μιας p-n επαφής και κατασκευάζονται από ημιαγώγιμα υλικά, συνήθως πυρίτιο. Τα προσπίπτοντα φωτόνια απορροφούνται δημιουργώντας ροή ηλεκτρονίων και κατ' επέκταση ρεύμα συνεχούς τάσης.

Επίσης, εκτός της ηλιακής ακτινοβολίας, συλλέγεται ενέργεια από ακτινοβολίες διαφορετικού μήκους κύματος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, όπως αυτές που εκπέμπονται από τεχνητές πηγές ραδιοσυχνοτήτων. Ειδικές κεραίες συγκεντρώνουν τις ακτινοβολίες από διάφορες πηγές που είναι διαθέσιμες στο χώρο και τις μετατρέπουν σε ηλεκτρικά σήματα.

Μια άλλη εφαρμογή είναι αυτή που αφορά την συλλογή θερμικής ενέργειας. Αυτή βασίζεται στις ιδιότητες μια ειδικής κατηγορίας ημιαγωγών γνωστών και ως θερμοηλεκτρικά υλικά. Τα δύο αυτά ανόμοια μεταξύ τους υλικά βρίσκονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα, θερμική ενέργεια να μεταναστεύει από τη θερμότερη στην ψυχρότερη περιοχή δημιουργώντας έτσι, ηλεκτρικό δυναμικό σύμφωνα με το φαινόμενο Seebeck.

Είναι εμφανές πως ανάλογα με το περιβάλλον που λειτουργεί η εκάστοτε συσκευή, συλλέγεται και ο αντίστοιχος τύπος ενέργειας. Το περιβάλλον καθορίζει απόλυτα τη λειτουργία της, για παράδειγμα μια φωτοβολταϊκή κυψέλη όσο αποτελεσματική και αν είναι μπορεί να λειτουργήσει μόνο την ημέρα, οπότε δεν αποτελεί την ιδανική λύση για λιγότερο φωτεινά περιβάλλοντα.

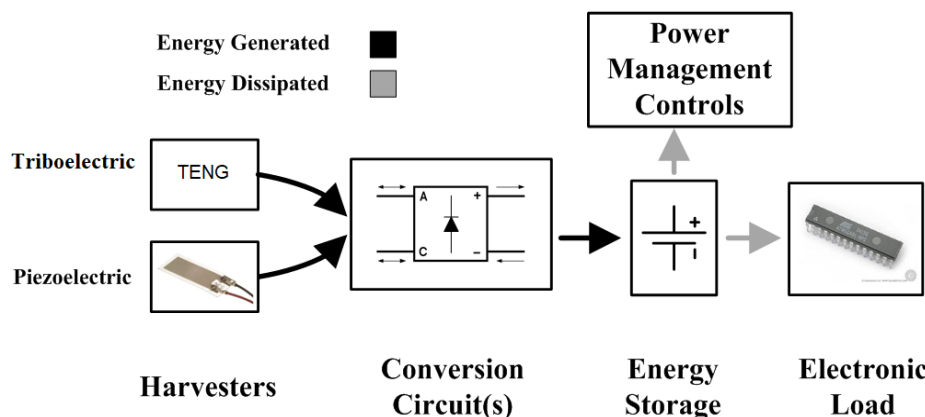
Για τον λόγο αυτό η έρευνα έχει στραφεί στην συγκομιδή ενέργεια από πηγές μηχανικών κινήσεων που δεν έχουν κανένα περιορισμό στη διαθεσιμότητα τους και μπορούν να εγγραφούν τη σταθερότητα τους και την συνεχή λειτουργία των συσκευών. Οι πηγές συλλογής ενέργειας από μηχανικές κινήσεις είναι πάρα πολλές, όπως οι μηχανικές κινήσεις του ανθρωπίνου σώματος όπως το περπάτημα, η αναπνοή, η κίνηση των μυών, οι παλμοί της καρδιάς και η κυκλοφορία του αίματος⁸. Επίσης, οι μηχανικές κινήσεις που προκαλούνται από φυσικές διεργασίες από ανέμους, τα κύματα της θάλασσας, την βροχή. Επιπρόσθετα μεγάλο κομμάτι της έρευνας επικεντρώνεται στην συγκομιδή της μηχανικής ενέργειας προερχόμενης από δονήσεις που παράγονται από συσκευές αλλά και από τον ίδιο τον άνθρωπο⁹.

Η συλλογή της μηχανικής ενέργεια πλεονεκτεί σημαντικά έναντι των υπολοίπων, γιατί μπορεί να είναι αμείωτη και παρέχει μεγαλύτερη σταθερότητα, έχει επίσης μεγαλύτερη

διαθεσιμότητα αφού μπορεί να βρεθεί σε απομακρυσμένα ή δυσπρόσιτα περιβάλλοντα. Η συγκομιδή και η μετατροπή της μηχανικής ενέργειας μικρής κλίμακας γίνεται από ειδικά διαμορφωμένα μικροσυστήματα που ονομάζονται νανογεννήτριες.

1.5 Συστήματα συλλογής ενέργειας

Η αρχή λειτουργίας των συστημάτων που συλλέγουν και μετατρέπουν την μηχανική ενέργεια σε ηλεκτρική, βασίζεται κυρίως στα φαινόμενα του πιεζοηλεκτρισμού, του ηλεκτρομαγνητισμού, στο ηλεκτροστατικό και τριβοηλεκτρικό φαινόμενο. Τα κύρια δομικά στοιχεία που απαρτίζουν μια τέτοια νανογεννήτρια είναι η πηγή απο την οποία αντλεί την ενέργεια, τα στοιχεία που την συλλέγουν και την μετατρέπουν σε ηλεκτρική, το στοιχείο στο οποίο αποθηκεύεται και τελός το φορτίο στο οποίο καταναλώνεται¹⁰. Ακολουθεί σχηματική απεικόνιση:



Σχήμα 0.2 Βασικά δομικά στοιχεία των ηλεκτρονικών συστημάτων μετατροπής μηχανικής ενέργειας.

Τα πιεζοηλεκτρικά υλικά έχουν την ιδιότητα να παράγουν ηλεκτρικό σήμα όταν υποστούν μια μηχανική καταπόνηση και αντίστροφα. Μικρές δονήσεις χαμηλής συχνότητας, ανθρώπινες κινήσεις, ακουστικοί θόρυβοι αποτελούν την πηγή σε αυτή τη μέθοδο συγκομιδής ενέργειας.

Μια πολλά υποσχόμενη νανογεννήτρια είναι αυτή που εκμεταλλεύεται την τριβή για την παραγωγή ενέργειας. Η τριβή ανάμεσα σε δύο διαφορετικά υλικά συνεπάγεται την εμφάνιση ηλεκτρικής ενέργειας και σε αυτό ακριβώς το φαινόμενο στηρίζεται και η λειτουργία των τριβοηλεκτρικών νανογεννητριών.

Οι τριβογεννήτριες μπορούν να τροφοδοτήσουν ασύρματες μικροσυσσκευές όπως είναι οι αισθητήρες, μετρώντας σε ηλεκτρική οποιαδήποτε σχεδόν δραστηριότητα που εμπλέκει μηχανικές κινήσεις. Οι τριβογεννήτριες αποτελούν ένα ευρύ πεδίο έρευνας λόγω της πολύπλευρης χρήσης τους καθώς και της δυνατότητας αξιοποίησης πολλών και ετερόκλητων υλικών. Στη παρούσα εργασία ερευνάται η αξιοποίηση διαφόρων διηλεκτρικών υλικών, κυρίως οξειδίων ως τριβοηλεκτρικά υλικά και η απόκριση τους.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ ΤΡΙΒΟΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΝΑΝΟΓΕΝΝΗΤΡΙΩΝ

2.1 Εισαγωγή

Ο στατικός ηλεκτρισμός είναι ένα φαινόμενο γνωστό ήδη από την αρχαιότητα που εμφανίζεται συνήθως όταν δύο επιφάνειες τρίβονται μεταξύ τους ή έρχονται σε επαφή και απομακρύνονται. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται συνήθως στην μεταφορά ελεύθερων ηλεκτρονίων από την μια επιφάνεια στην άλλη, ή στην πόλωση των ατόμων ή των μορίων τους, ανάλογα τη φύση των τριβόμενων υλικών. Το αποτέλεσμα αυτής της διεργασίας είναι η εμφάνιση φορτίου που κατανέμεται ομοιόμορφα αν πρόκειται για αγωγό ή είναι εντοπισμένο στην τριβόμενη περιοχή προκειμένου για μη αγώγιμα υλικά.

Ο στατικός ηλεκτρισμός αποτελούσε πάντα ένα ανεπιθύμητο φαινόμενο, γιατί μπορεί να προκαλέσει σοβαρά ατυχήματα και καταστροφές. Αυτά οφείλονται στις ηλεκτρικές εκκενώσεις που προκαλούνται όταν παρατηρείται μια διαφορά δυναμικού με την φορτισμένη επιφάνεια, καθιστώντας το φαινόμενο πολύ επικίνδυνο σε βιομηχανικά περιβάλλοντα όπου ο κίνδυνος της ανάφλεξης είναι υπαρκτός. Επίσης τα οχήματα που μεταφέρουν πτητικές ή εύφλεκτες χημικές ουσίες πρέπει να αποφορτίζονται κατάλληλα προς αποφυγή ανάφλεξης. Άλλα παραδείγματα είναι τα στατικά φορτία που δημιουργούνται κατά την πτήση των αεροσκαφών που παρεμποδίζουν την επικοινωνία μέσω των ραδιοσυχνοτήτων. Σε μικρότερη κλίμακα στατικά φορτία μπορούν να καταστρέψουν ηλεκτρονικές συσκευές όπως τρανζίστορ (MOSFET) και ολοκληρωμένα κυκλώματα (CMOS). Ωστόσο σε καθημερινό επίπεδο δεν αποτελεί ιδιαίτερα επικίνδυνο φαινόμενο όταν ερχόμαστε σε απευθείας επαφή με αυτό, γιατί το προκαλούμενο ρεύμα είναι πολύ μικρής διάρκειας και ακίνδυνο για τον άνθρωπο.

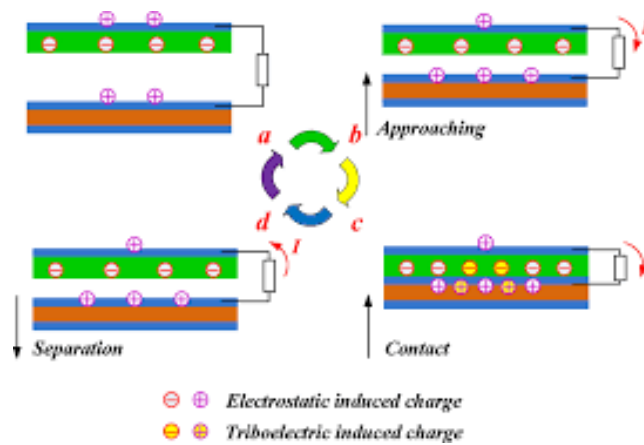
Στο τομέας της βιομηχανίας και της τεχνολογίας έχουν γίνει πολλές μελέτες για τον περιορισμό τέτοιων φαινομένων ώστε να μεγιστοποιηθεί η ασφάλεια των εφαρμογών τους, καθώς θεωρούνται φαινόμενα μόνο με αρνητικές συνέπειες. Οι σύγχρονες όμως, επιστημονικές μελέτες επαναπροσδιόρισαν την αξία αυτών των ηλεκτροστατικών φαινομένων αναδεικνύοντας την χρησιμότητα τους και την πιθανή εκμετάλλευσή τους σε μελλοντικές εφαρμογές.

Παρακάτω στο κεφάλαιο αυτό αναλύονται το τριβοηλεκτρικό φαινόμενο και πως αυτό μπορεί να αξιοποιηθεί στην ανάπτυξη τριβοηλεκτρικών νανογεννητριών ώστε αυτές να παρέχουν την απαιτούμενη ενέργεια για την λειτουργία ενός αυτόνομου συστήματος. Επιπρόσθετα, γίνεται αναφορά στο είδος των υλικών που αποτελούν κατάλληλοι υποψήφιοι για την κατασκευή τέτοιων νανογεννητριών, καθώς και στους τέσσερις θεμελιώδεις τρόπους λειτουργίας τους.

2.2 Το φαινόμενο του τριβοηλεκτρισμού

Το τριβοηλεκτρικό φαινόμενο γνωστό και ως τριβοηλεκτρική φόρτιση, ανήκει στην ευρύτερη οικογένεια των ηλεκτροστατικών φαινομένων και ως τέτοιο, είναι παρόν στην ανθρώπινη καθημερινότητα. Το φαινόμενο αυτό αφορά την επαγωγή ηλεκτρικού φορτίου σε ένα υλικό μέσω της τριβής του με ένα άλλο διαφορετικό υλικό. Παράδειγμα τέτοιου φαινομένου από την καθημερινότητα μας είναι η τριβή ενός πλαστικού υλικού με ένα μάλλινο, π.χ. το χτένισμα των μαλλιών μας. Το τριβοηλεκτρικό φαινόμενο περιλαμβάνει όλα τα φαινόμενα που προκαλούν την ανάπτυξη ηλεκτρικού φορτίου από την επαφή δύο επιφανειών. Αυτό μπορεί να συμβεί με την τριβή δύο επιφανειών διατηρώντας συνεχόμενη την μεταξύ τους επαφή, αλλά και με την στιγμιαία επαφή και ταυτόχρονη απομάκρυνσή τους. Μέσω αυτής της διαδικασίας αναπτύσσονται ηλεκτρικά φορτία προερχόμενα από τον μηχανισμό φόρτισης εξ' επαγωγής και τον μηχανισμό μεταφοράς φορτίων. Η μια επιφάνεια θα εμφανίσει θετική επιφανειακή φόρτιση και η άλλη αρνητική δημιουργώντας έτσι μια διαφορά δυναμικού. Η λειτουργία

των τριβοηλεκτρικών νανογεννητριών εκμεταλλεύεται την συνύπαρξη των δύο αυτών μηχανισμών με σκοπό την παραγωγή και αποθήκευση ενέργειας και την μελλοντική αξιοποίηση της στην τροφοδότηση αισθητήρων και ηλεκτρονικών συσκευών χαμηλής ισχύος¹¹.



Σχήμα 2.1 Τριβοηλεκτρικό φαινόμενο

Η φόρτιση των επιφανειών, η πολικότητα που θα αναπτύξουν και η ισχύς της, διαφέρει ανάλογα με το είδος του υλικού, την τραχύτητα της επιφάνειάς του, τη θερμοκρασία, ενδεχομένως και αρκετούς άλλους παράγοντες. Το τριβοηλεκτρικό φαινόμενο είναι γνωστό εδώ και πάρα πολλούς αιώνες και πιθανώς ένα από τα πιο ευκόλως παρατηρήσιμα φαινόμενα από όλους εμάς. Παρόλο αυτά, ο μηχανισμός που τον διέπει βρίσκεται ακόμη υπό μελέτη με ανοιχτά όλα τα πιθανά ενδεχόμενα¹². Λόγω της μη προβλεψιμότητας του φαινομένου μόνο κάποιες γενικεύσεις του μπορούν να γίνουν που βασίζονται κυρίως σε πειραματικά αποτελέσματα.

Είναι γενικώς αποδεκτό πως κατά την επαφή των δύο διαφορετικών υλικών σχηματίζεται σε κάποιο μέρος της επιφάνειάς τους, ένας χημικός δεσμός στον οποίον και αποδίδεται η μετακίνηση φορτίων. Ο σκοπός αυτής της μεταφοράς είναι η εξισορρόπηση του μεταξύ τους ηλεκτροχημικού δυναμικού. Τα μεταφερόμενα φορτία μπορεί να είναι ηλεκτρόνια αλλά και ιόντα ή μόρια. Κατά τον διαχωρισμό των επιφανειών κάποια από τα άτομα που συμμετέχουν στον δεσμό έχουν την τάση να κρατούν τα ηλεκτρόνια και κάποια άλλα να τα απομακρύνουν. Η παρουσία του τριβοηλεκτρικού φαινομένου είναι πιο έντονη στα μη αγώγιμα υλικά, μονωτές και διηλεκτρικά, τα οποία έχουν την δυνατότητα να αιχμαλωτίζουν και να διατηρούν τα μεταφερόμενα φορτία για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Η αξιοποίηση του τριβοηλεκτρικού φαινομένου με την εισαγωγή των τριβοηλεκτρικών νανογεννητριών (TENGs) το 2012, καθιστά αναγκαία την πληρέστερη κατανόηση του¹³. Η αυξανόμενη πολυπλοκότητα της κατασκευής των τριβογεννητριών επιβάλλει την μαθηματική περιγραφή του φαινομένου, αφού έτσι θα είναι δυνατή η εκτίμηση της επαγόμενης φόρτισης και κατ' επέκταση ο έλεγχος της διαδικασίας¹⁴. Η ανάγκη αυτή έχει ωθήσει τις έρευνες στην επισταμένη πλέον μελέτη της επίδρασης διαφόρων παραγόντων όπως, το περιβάλλον (θερμοκρασία, υγρασία), την ενδεχόμενη εξάρτηση του χρόνου τριβής στην προκαλούμενη φόρτιση και φυσικά την φύση και την μορφολογία των τριβόμενων υλικών,

2.3 Τριβοηλεκτρική σειρά

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η τριβή δύο επιφανειών προκαλεί το τριβοηλεκτρικό φαινόμενο. Όλα τα γνωστά μας υλικά κατά την τριβής τους, δύναται να εμφανίσουν το τριβοηλεκτρικό φαινόμενο, αλλά υπόκεινται σε περιορισμούς όσον αφορά την

αξιοποίηση τους σε τριβογεννήτριες. Οι περιορισμοί έχουν να κάνουν τόσο με την δυνατότητα επιφανειακής φόρτισης του υλικού όσο και με την σχετική αλληλεπίδραση του με το άλλο υλικό που έρχεται σε επαφή. Τα υλικά που θα αποτελέσουν τα τριβόμενα ζευγάρια (tribo-pairs) καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό το είδος και το ποσό της επαγόμενης φόρτισης.

Η ικανότητα των υλικών να δεσμεύουν ή να απομακρύνουν ηλεκτρόνια σχετίζεται άμεσα με την πολικότητα τους. Ποια από τις δύο επιφάνειες θα φορτιστεί θετικά και ποια αρνητικά, σε ένα ζευγάρι τριβόμενων επιφανειών, δεν μπορεί να απαντηθεί με απόλυτη βεβαιότητα. Ένας εμπειρικός τρόπος πρόβλεψης του προσήμου φόρτισης μιας τριβόμενης επιφάνειας, είναι οι τριβοηλεκτρικές σειρές. Η πρώτη τριβοηλεκτρική σειρά δημοσιεύτηκε το 1757 από των John Carl Wilcke. Ουσιαστικά είναι μια ταξινόμηση των υλικών ανάλογα με το είδος των στατικών φορτίων που αναπτύσσονται στην επιφάνεια τους. Ο κατάλογος αυτός χρησίμευε ως εργαλείο για τον προσδιορισμό των συνδυασμών υλικών που δημιουργούν τον περισσότερο στατικό ηλεκτρισμό. ώστε να αποφεύγονται. Ακολουθεί πίνακας με την τριβοηλεκτρική σειρά κάποιον συμβατικών υλικών.

Πίνακας 2.1 Τριβοηλεκτρική Σειρά διάφορων υλικών

Polyformaldehyde 1.3-1.4	(continued)
Etylcellulose	Polyester (Dacron)
Polyamide 11	Polyisobutylene
Polyamide 6-6	Polyurethane flexible sponge
Melanime formol	Polyethylene Terephthalate
Wool, knitted	Polyvinyl butyral
Silk, woven	Polychlorobutadiene
Aluminum	Natural rubber
paper	Polyacrilonitrile
Cotton, woven	Acrylonitrile-vinyl chloride
Steel	Polybisphenol carbonate
Wood	Polychloroether
Hard rubber	Polyvinylidene chloride (Saran)
Nickel, copper	Polystyrene
Sulfur	Polyethylene
Brass, silver	Polypropylene
Acetate, Rayon	Polyimide (Kapton)
Polymethyl methacrylate (Lucite)	Polyvinyl Chloride (PVC)
Polyvinyl alcohol	Polydimethylsiloxane (PDMS)
(continued)	Polytetrafluoroethylene (Teflon)
Aniline-formol resin	Polyvinyl alcohol
Polyformaldehyde 1.3-1.4	Polyester (Dacron) (PET)
Etylcellulose	Polyisobutylene
Polyamide 11	Polyurethane flexible sponge
Polyamide 6-6	Polyethylene terephthalate
Melanime formol	Polyvinyl butyral
Wool, knitted	Formo-phenolique, hardened
Silk, woven	Polychlorobutadiene
Polyethylene glycol succinate	Butadiene-acrylonitrile copolymer
Cellulose	Nature rubber
Cellulose acetate	Polyacrilonitrile
Polyethylene glycol adipate	Acrylonitrile-vinyl chloride
Polydiallyl phthalate	Polybisphenol carbonate
Cellulose (regenerated) sponge	Polychloroether
Cotton, woven	Polyvinylidene chloride (Saran)
Polyurethane elastomer	Poly(2,6-dimethyl polyphenyleneoxide)
Styrene-acrylonitrile copolymer	Polystyrene
Styrene-butadiene copolymer	Polyethylene
Wood	Polypropylene
Hard rubber	Polydiphenyl propane carbonate
Acetate, Rayon	Polyimide (Kapton)
Polymethyl methacrylate (Lucite)	Polyethylene terephthalate
Polyvinyl alcohol	Polyvinyl Chloride (PVC)
(continued)	Polytrifluorochloroethylene
	Polytetrafluoroethylene (Teflon)

Positive



Negative



Στα πάνω άκρο αυτού του καταλόγου βρίσκονται τα υλικά που έχουν την τάση να απομακρύνουν ηλεκτρόνια και να φορτίζονται θετικά και στο κάτω άκρο τα υλικά που έχουν την τάση να δέσμεύουν ηλεκτρόνια και να φορτίζονται αρνητικά. Όταν ένα υλικό του κάτω άκρου του πίνακα έρθει σε επαφή με ένα υλικό του πάνω, θα επιτευχθεί σε αυτό μεγαλύτερο αρνητικό φορτίο. Ο γενικός κανόνας είναι ότι όσο μεγαλύτερη είναι η απόσταση των υλικών στην τριβοηλεκτρική σειρά, τόσο μεγαλύτερο θα είναι και το επαγόμενο φορτίο. Ενώ η τριβοηλεκτρική σειρά καθιερώθηκε για να αποφεύγονται αυτά τα ζεύγη υλικών, για την κατασκευή των τριβογεννητριών είναι ακριβώς τα ζεύγη υλικών που θα μας δώσουν τριβογεννήτριες με μεγάλο ηλεκτρικό σήμα.

Εκτός από την επιλογή υλικών στην τριβοηλεκτρική σειρά ένας τρόπος για την περαιτέρω ενίσχυση του τριβοηλεκτρικού φαινομένου είναι και η τροποποίηση της επιφάνειας των υλικών έτσι ώστε να αυξηθεί η επιφάνεια τριβής τους. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη δημιουργία μικρο- και νανο- δομών διαφόρων σχημάτων πάνω στην επιφάνεια¹⁵. Επίσης η επίστρωση των επιφανειών με διάφορα μόρια, νανοσωματίδια, νανοσωλήνες κ.α. μπορεί να λειτουργήσει ενισχυτικά αυξάνοντας την επιφανειακή φόρτιση. Αυτές οι μεταβολές στις επιφάνειες των υλικών μπορούν να μεταβάλλουν δραστικά τις δυνατότητες των ήδη υπάρχοντων υλικών.

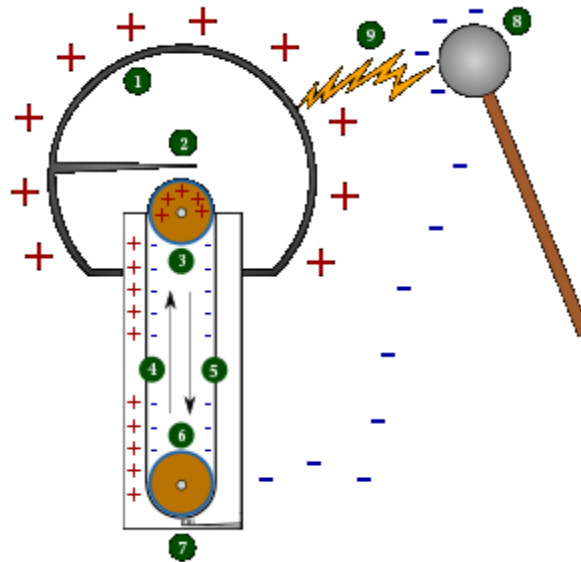
2.4 Γεννήτρια Van de Craaff

Η τριβοηλεκτρική γεννήτρια σε αδρές γραμμές, είναι η μηχανική αυτή συσκευή που παράγει στατικό ηλεκτρισμό ή ηλεκτρική ενέργεια υψηλής τάσης, από την φόρτιση μέσω επαφής. Η πρώτη γεννήτρια αυτού του είδους είναι η γεννήτρια Van de Graaff που εφευρέθηκε το 1929 από τον αμερικάνο φυσικό Robert J. Van de Graaff, του Πανεπιστημίου του Princeton. Η συσκευή αυτή αποτελεί ίσως την πρώτη ιστορικά κατεγεγραμμένη προσπάθεια κατασκευής μιας γεννήτριας, που εκμεταλλεύεται το φορτία που παράγονται από το τριβοηλεκτρικό φαινόμενο.



Εικόνα 2.1 Η γεννήτρια Van de Graaff

Η γεννήτρια Van de Graaff αποτελείται από μια κοίλη μεταλλική σφαίρα προσαρμοσμένη σε μια κυλινδρική βάση¹⁶. Στο εσωτερικό της κυλινδρικής βάσης υπάρχει ένας λαστιχένιος ιμάντας που είναι προσαρτημένος σε δύο τροχούς διαφορετικού υλικού, που ο ένας βρίσκεται στο κάτω μέρος της και ο άλλος στο επάνω, εντός της μεταλλικής σφαίρας. Ο ιμάντας περιστρέφεται με τη βοήθεια ενός μηχανοκίνητου κυλίνδρου που θέτει σε κίνηση τους τροχούς και περνάει από από δύο ηλεκτρόδια. Τα ηλεκτρόδια αυτά έχουν την μορφή αιχμηρών μεταλλικών ακίδων ή μια δίπλα στην άλλη σαν χτένα, και βρίσκονται, το ένα εντός της μεταλλικής σφαίρας και το άλλο στον πυθμένα της κυλινδρικής βάσης, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα2.2 Αρχή λειτουργίας γεννήτριας Van de Graaff. (1) Μαεταλλική σφαίρα (2) Πάνω ηλεκτρόδιο (3) πάνω τροχός (4)η πλευρά του ιμάντα που συσσωρεύονται τα θετικά φορτία (5)η πλευρά του ιμάντα που συσσωρεύονται αρνητικά φορτία (6) κάτω τροχός (μέταλλο) (7) κάτω ηλεκτρόδιο (γείωση) (8) σφαιρική συσκευή φορτισμένη αρνητικά (9) παραγόμενος ηλεκτρικός σπινθήρας

Το πάνω ηλεκτρόδιο συνδέεται στην μεταλλική σφαίρα και το άλλο είναι γειωμένο. Αρνητικό φορτίο θα συσσωρευτεί στον ελαστικό ιμάντα και θετικό στον πάνω κινούμενο τροχό. Λόγω αυτών των θετικών φορτίων, αναπτύσσεται ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο κοντά στο πάνω ηλεκτρόδιο που ιονίζει τα μόρια του αέρα, τα ηλεκτρόνια του οποίου έλκονται από την εξωτερική πλευρά του ιμάντα και τα θετικά ιόντα συσσωρεύονται στο ηλεκτρόδιο, με αποτέλεσμα αυτό να εκφορτίζεται συνεχώς. Έτσι, το πλεονάζον θετικό φορτίο συσσωρεύεται στην μεταλλική σφαίρα αφήνοντας το εσωτερικό της με μηδενικό ηλεκτρικό πεδίο. Η ηλεκτροστατική επαγωγή συνεχίζεται με την επαλαμβανόμενη κίνηση του ιμάντα, δημιουργώντας πολύ μεγάλες ποσότητες φορτίου στη μεταλλική σφαίρα. Μέσω της γείωσης της συσκευής, ηλεκτρόνια από το έδαφος ελκονται από τη θετικά φορτισμένη σφαίρα οδηγώντας στην εμφάνιση ηλεκτρικού σπινθήρα. Ανάλογα με το είδος του υλικού που θα επιλεγεί για την κατασκευή του ιμάντα, το φορτίο που θα αναπτυχθεί στη σφαίρα μπορεί να είναι είτε θετικό είτε αρνητικό¹⁷. Η γεννήτρια Van de Graaff είναι μια πηγή υψηλής τάσης στην οποία δεν υπάρχει ρεύμα παρά μόνο εάν υπάρχει εκφόρτιση. Μια μεταλλική σφαίρα διαμέτρου 30cm, αναμένεται να αναπτύξει μέγιστη τάση περίπου 450 kV.

2.5 Τριβοηλεκτρικές Νανογεννήτριες

Η ανάπτυξη της πρώτης τριβοηλεκτρικής νανογεννήτριας (triboelectric nanogenerator, TENG) έγινε από την ερευνητική ομάδα του Zhong Lin Wang (Georgia Tech) και δημοσιεύτηκε τον Ιανουάριο του 2012¹⁸. Αυτή ήταν και η πρώτη προσπάθεια μετατροπής της μικρής κλίμακας μηχανικής ενέργειας σε ηλεκτρική ενέργεια από την εκμετάλλευση της ηλεκτροστατικής επαγωγής και του τριβοηλεκτρικού φαινομένου. Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό των τριβοηλεκτρικών νανογεννητριών έναντι των υπολοίπων γεννητριών, είναι ότι λειτουργεί σε χαμηλές συχνότητες¹⁹. Έτσι είναι η δυνατή η συγκομιδή της ενέργειας από κινήσεις μικρής συχνότητας, που είναι ευρέως διαθέσιμη και χάνεται καθημερινά, όπως οι κινήσεις του ανθρώπινου σώματος, το περπάτημα, των κυμάτων της θάλασσας, η κίνηση του αέρα, κ.α.

Η αρχή λειτουργίας των τριβοηλεκτρικών νανογεννητριών συνοψίζεται στο γεγονός της ανάπτυξης διαφοράς δυναμικού μεταξύ δύο ηλεκτροδίων που βρίσκονται

προσαρτημένα στις μη αλληλοεπικαλυπτόμενες περιοχές των δύο τριβόμενων επιφανειών και οφείλεται στα τριβοηλεκτρικά φορτία που εμφανίζονται στις τελευταίες λόγω της σύζευξης των φαινομένων του τριβοηλεκτρισμού και της ηλεκτροστατικής επαγωγής. Η διαδικασία αυτή πυροδοτείται από μια εξωτερική μηχανική δύναμη που επιβάλλει την περιοδική επαφή και απομάκρυνση των τριβόμενων επιφανειών και η οποία θα μπορούσε να είναι διάφορες μηχανικές δονήσεις ή κραδασμοί (π.χ. πληκτρολόγηση), περιστροφικές κινήσεις, κινήσεις του αέρα και του νερού και όποια άλλη ανθρώπινη ή μη δραστηριότητα που μπορεί να προκαλέσει την σχετική κίνηση σε μια κατάλληλα διαμορφωμένη

2.6 Θεωρητικό μοντέλο τριβοηλεκτρικής νανογεννήτριας

Η θεωρητική κατανόηση της λειτουργίας των τριβοηλεκτρικών νανογεννητριών TENGs είναι επιτακτικής σημασίας γιατί θα βοηθήσει στην επιλογή των κατάλληλων βημάτων για την περαιτέρω ενίσχυση της τελικής απόδοσης των τριβογεννητριών.

Η αρχή λειτουργίας των TENGs βασίζεται στην ύπαρξη της ηλεκτροστατικής επαγωγής και την ηλέκτριση εξ' επαφής μεταξύ δύο επιφανειών. Θεμελιακά η λειτουργία ενός πυκνωτή βασίζεται στους κανόνες της ηλεκτροστατικής γεγονός που μας επιτρέπει να συσχετίσουμε την συμπεριφορά των TENGs με αυτήν ενός πυκνωτή. Καταρχάς, σε κάθε τριβογεννήτρια υπάρχουν δύο επιφάνειες η μια απέναντι στην άλλη (tribo- pairs) με την μεταξύ τους απόσταση να μεταβάλλεται υπό την επίδραση των εξωτερικών δυνάμεων. Μετά την μεταξύ τους επαφή, αποκτούν ίσο και αντίθετο στατικό φορτίο. Εκτός από τα τριβόμενα ζεύγη υπάρχουν και δύο ηλεκτρόδια εντός του συστήματος του TENG που είναι κατάλληλα μονωμένα ώστε να εξασφαλίζουν ότι τα φορτία θα μεταφέρονται μόνο μεταξύ των ηλεκτροδίων μέσω εξωτερικού κυκλώματος²⁰. Αν θεωρήσουμε πως το συνολικό φορτίο που μεταφέρεται από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο είναι Q , τότε το φορτίο που θα εμφανιστεί στο ένα ηλεκτρόδιο θα είναι $-Q$ και στο άλλο θα είναι $+Q$.

Το ηλεκτρικό δυναμικό που αναπτύσσεται μεταξύ των ηλεκτροδίων οποιασδήποτε τριβοηλεκτρικής νανογεννήτριας έχει δύο συμβαλλόμενα μέρη. Το πρώτο μέρος είναι αυτό από τα πολωμένα φορτία λόγω τριβοηλεκτρισμού και η συνεισφορά τους στη τελική τάση συμβολίζεται με $V_{oc}(x)$, που είναι συνάρτηση της απόστασης που διαχωρίζει τα τριβόμενα ζεύγη. Επιπρόσθετα τα επαγόμενα φορτία στα ηλεκτρόδια θα έχουν και αυτά με τη σειρά τους θα προκαλέσουν μια διαφορά δυναμικού. Αν παραγνωρίσουμε προς στιγμήν τα τριβοηλεκτρικά φορτία που υπάρχουν, η διάταξη μοιάζει περισσότερο με έναν τυπικό πυκνωτή με οπλισμούς τα δύο ηλεκτρόδια. Η διαφορά δυναμικού ανάμεσα τους τότε θα είναι $-Q/C(x)$ όπου C η χωρητικότητα μεταξύ των ηλεκτροδίων. Αυτή αποτελεί και την συνεισφορά τους στη συνολική διαφορά δυναμικού που εμφανίζεται στη διάταξη ενός TENG. Επομένως, μέσω της αρχής της υπέρθεσης μπορούμε ασφαλώς να εξάγουμε την εξίσωση που μας δίνει την συνολική διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων της τριβογεννήτριας

$$V = -\frac{1}{C(x)}Q + V_{oc}(x) \quad (2.1)$$

Η παραπάνω εξίσωση αποτελεί την θεμελιώδη εξίσωση που χρησιμοποιείται για την περιγραφή της λειτουργίας της τριβογεννήτριας και εξηγεί την συμπεριφορά της ως πυκνωτή. Η ύπαρξη εξωτερικού κυκλώματος θα επιτρέψει στα ηλεκτρόνια να ρέουν από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο υπο την επίδραση του ηλεκτρικού δυναμικού που αναπτύχθηκε απο την τριβή. Σε συνθήκες βραχυκυκλώματος (short- circuit SC) αυτά τα κινούμενα φορτία δίνουν μια σαφή εικόνα του ηλεκτρικού δυναμικού που δημιουργείται από τα πολωμένα φορτία λόγω τριβοηλεκτρισμού. Άρα εύκολα προκύπτει η παρακατω εξίσωση για την τριβογεννήτρια σε συνθήκες βραχυκυκλώματος:

$$0 = -\frac{1}{C(x)}Q_{sc}(x) + V_{oc}(x) \quad (2.2)$$

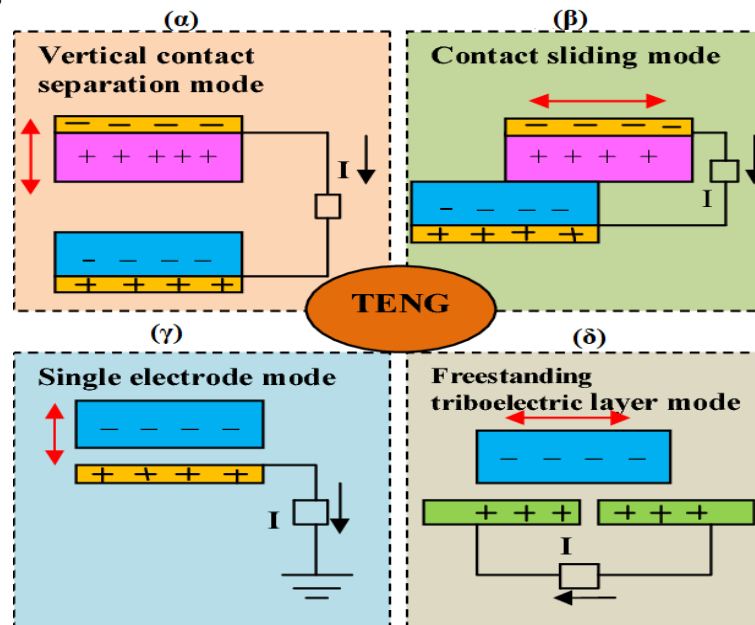
Έτσι η θεμελιώδης σχέση ανάμεσα στις ποσότητες Q_{sc} , C και V_{oc} συνάγεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$Q_{sc}(x) = C(x)V_{oc}(x) \quad (2.3)$$

Η ανάπτυξη των τριβοηλεκτρικών νανογεννητριών (TENG) χωρίζεται σε τέσσερις θεμελιώδεις τρόπους λειτουργίας που αφορούν την σχετική κίνηση αλλά και το είδος των χρησιμοποιούμενων υλικών. Οι τρόποι λειτουργίας των TENG είναι:

- Λειτουργία κάθετου τρόπου επαφής- διαχωρισμού (vertical Contact- Separation Mode)
- Λειτουργία πλευρικού τρόπου ολίσθησης (Lateral Sliding Mode)
- Λειτουργία μονού ηλεκτροδίου (Single Electrode Mode)
- Λειτουργία ελεύθερων τριβοηλεκτρικών στρωμάτων (Freestanding Triboelectric-Layer Mode)

Στο σχήμα 2.3 απεικονίζεται σχηματικά κάθε ένας από τους τρόπους λειτουργίας της τριβογεννήτριας.

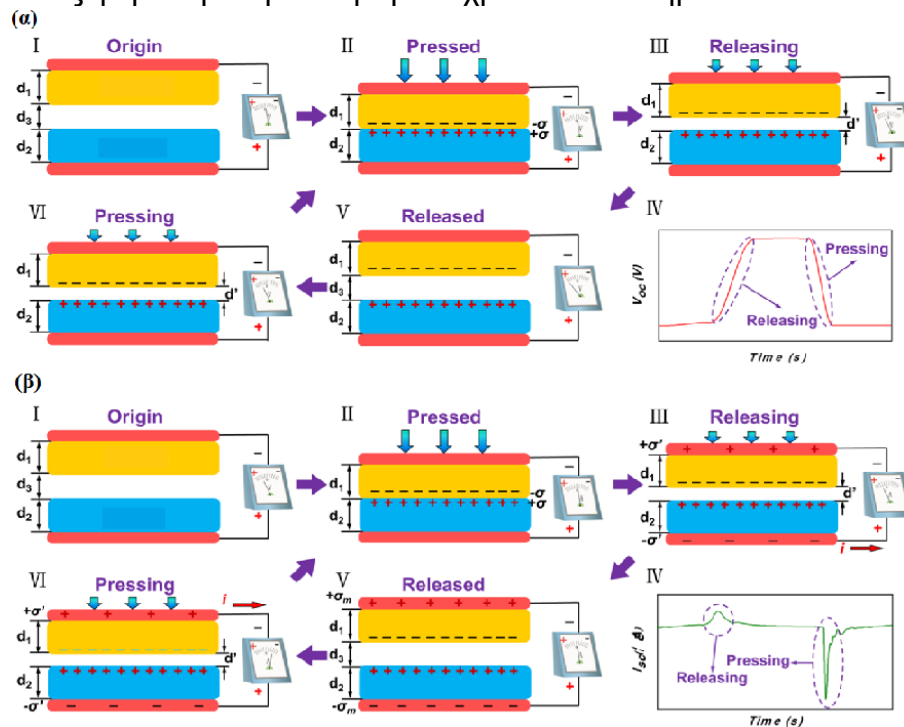


Σχήμα 2.3 Οι τέσσερις βασικοί τρόποι λειτουργίας των τριβοηλεκτρικών νανογεννητριών. (α) Λειτουργία κάθετου τρόπου επαφής- διαχωρισμού (β) Λειτουργία πλευρικού τρόπου ολίσθησης (γ) Λειτουργία μονού ηλεκτροδίου (δ) Λειτουργία ελεύθερων τριβοηλεκτρικών στρωμάτων

2.6.1 Λειτουργία με κάθετη επαφή- διαχωρισμό (vertical contact-separation mode)

Σε αυτόν τον τρόπο λειτουργίας (vertical contact- separation mode) η τριβογεννήτρια αποτελείται από δύο επιφάνειες διαφορετικού διηλεκτρικού υλικού ή μια απέναντι στην άλλη και από δύο ηλεκτρόδια στην πάνω και στην κάτω πλευρά της σχηματιζόμενης διάταξης. Τα δύο διηλεκτρικά έρχονται σε επαφή και δημιουργούνται φορτία αντίθετου προσήμου στις επιφάνειες τους²¹. Η απομάκρυνση τους από την εξωτερική μηχανική δύναμη θα δημιουργήσει μια διαφορά δυναμικού. Για να εξισορροπηθεί αυτή η διαφορά δυναμικού από τα τριβοηλεκτρικά φορτία, ελεύθερα ηλεκτρόνια θα ρέουν μεταξύ των ηλεκτροδίων²². Όταν τα διηλεκτρικά επανέλθουν στην αρχική κατάσταση της πλήρους επαφής του, η διαφορά δυναμικού που σχηματίστηκε θα εξαφανιστεί και τα ελεύθερα ηλεκτρόνια θα γυρίσουν πίσω. Υπάρχει μια πληθώρα τρόπων κατασκευής τέτοιων

διατάξεων που να δημιουργεί αυτό το κενό μεταξύ δύο διηλεκτρικών επιφανειών και έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη πολλών διαφορετικών τριβογεννητριών αυτού του τύπου. Στο σχήμα 2.4 φαίνεται η λειτουργία τριβοηλεκτρικής νανογεννήτριας με διάταξη κάθετης επαφής- διαχωρισμού για τις δύο περιπτώσεις του ανοιχτού κυκλώματος (open- circuit) και του βραχυκυκλώματος (short- circuit). Στην αρχική θέση (I) τα δύο διηλεκτρικά βρίσκονται σε απόσταση μεταξύ τους είναι επομένως αφόρτιστα και δεν υπάρχει καμία διαφορά δυναμικού. Μια κάθετη εξωτερική δύναμη τα αναγκάζει να έρθουν σε κάθετη επαφή. Στη συνέχεια και σύμφωνα με τον πίνακα της τριβοηλεκτρικής σειράς το ένα διηλεκτρικό θα αποκτήσει θετική επιφανειακή φόρτιση και το άλλο αρνητική. Λόγω των μονωτικών ιδιοτήτων των διηλεκτρικών, η επιφανειακή φόρτιση που θα αναπτυχθεί θα είναι ομοιόμορφη σε όλη την έκτασή τους²³. Επίσης, τα διηλεκτρικά στην ολότητα τους, έχουν την ικανότητα όταν φορτίζονται να διατηρούν το επιφανειακό τους φόρτιο για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα.

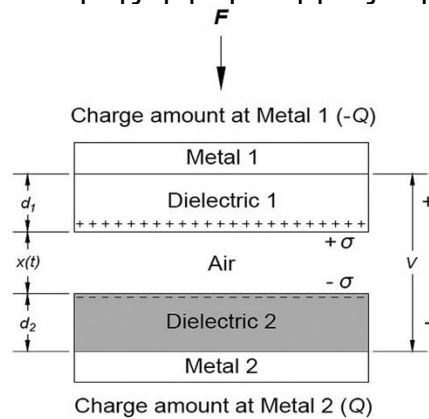


Σχήμα 2.4 Αρχή λειτουργίας κάθετης επαφής- διαχωρισμού. (α) Λειτουργία ανοιχτού κυκλώματος (open- circuit). (β) Λειτουργία βραχυκυκλώματος (short- circuit).

Επειδή η φόρτιση λαμβάνει χώρα μόνο στην τριβόμενη επιφάνεια των διηλεκτρικών και επειδή τα αναπτυσσόμενα φορτία είναι ίσα και αντίθετα, για όσο διαρκεί η πλήρης επαφή των διηλεκτρικών δεν θα εμφανίζεται διαφορά δυναμικού (α-II). Με τον διαχωρισμό των επιφανειών εμφανίζεται και η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στα ηλεκτρόδια, υπο συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος (α-III). Η τάση ανοιχτού κυκλώματος V_{oc} θα συνεχίζει να αυξάνεται ώσπου να επανέλθουν τα ζεύγη στην αρχική θέση απομάκρυνσης. Η αντίσταση του πολυμετρου στο οποίο είναι συνδεδεμένη η διάταξη πρέπει να είναι άπειρη ώστε να μην παρατηρεί πτώση τάσης σε αυτήν. Συνακόλουθα η διαφορά δυναμικού θα μειωθεί όταν οι διηλεκτρικές επιφάνειες θα ξαναέρθουν αμέσως σε επαφή μεταξύ τους με αποτέλεσμα τον μηδενισμό της στην πλήρη επαφή (α-VI). Στην περίπτωση του βραχυκυκλώματος των δύο ηλεκτροδίων θα παρατηρηθεί κίνηση των ελευθέρων ηλεκτρονίων στην κατάσταση ύπαρξης διαφοράς δυναμικού, στην πρώτη απομάκρυνση, καθώς και η αντίθετη κίνηση των ηλεκτρονίων στην εκ νέου επαφή τους. Όταν επέλθει πλήρης επαφή των διηλεκτρικών τα επαγόμενα φορτία στα ηλεκτρόδια εξουδετερώνονται.

Οι τριβογεννήτριες που ανήκουν σε αυτή τη κατηγορία χωρίζονται σε δύο τύπους ανάλογα με τα υλικά από τα οποία φτιάχνονται τα τριβόμενα ζευγάρια. Ο ένας αφορά

τριβογεννήτριες με διηλεκτρικά (dielectric- to- dielectric) ως τριβόμενα ζεύγη και ο άλλος περιλαμβάνει ένα αγωγίμο υλικό και ένα διηλεκτρικό (conductor- to- dielectric)²⁴. Παρατίθεται σχηματική απεικόνιση της τριβογεννήτριας διηλεκτρικού με διηλεκτρικό.



Σχήμα 2.5 Θεωρητικό μοντέλο τριβογεννήτριας διηλεκτρικού με διηλεκτρικό σε διάταξη κάθετης επαφής- διαχωρισμού.

Όπως φαίνεται στο σχήμα τα δύο διηλεκτρικά με πάχος d_1 και d_2 και σχετική διηλεκτρική σταθερά ϵ_{r1} και ϵ_{r2} αντίστοιχα βρίσκονται το ένα απέναντι στο άλλο. Στις εξωτερικές τους πλευρές έχουν εναποτεθεί μεταλλικά στρώματα που παίζουν το ρόλο των ηλεκτροδίων. Η απόσταση (x) μεταξύ τους μεταβάλλεται υπό την επίδραση εξωτερικής δύναμης. Οι εσωτερικές τους πλευρές μετά από την επαφή, θα αναπτύξουν ίση και αντίθετη επιφανειακή φόρτιση σ . Επειδή είναι μονωτές τα τριβοηλεκτρικά αυτά φορτία θα κατανομηθούν ομοιόμορφα στην επιφάνειά τους. Η απομάκρυνση τους, δηλαδή η αύξηση του (x) θα δημιουργήσει την παρατηρούμενη διαφορά δυναμικού και εξαναγκάσει την κίνηση των ελεύθερων ηλεκτρονίων των ηλεκτροδίων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα ηλεκτρόδια να αποκτήσουν φορτίο το οποίο συμβολίζεται Q όπως ορίστηκε και σε προηγούμενη παράγραφο. Σπομένως το στιγμιαίο φορτίο κάθε ηλεκτροδίου θα είναι $+Q$ και $-Q$ αντίστοιχα.

Η σημαντικότερη εξίσωση που μπορεί να περιγράψει την λειτουργία αυτής της τριβογεννήτριας είναι η σχέση μεταξύ της τάσης V ανάμεσα στα ηλεκτρόδια, στο επαγόμενο φορτίο Q που εμφανίζουν και στην απομάκρυνση (x) μεταξύ των διηλεκτρικών. Η σχέση αυτή καλείται V - Q - x εξίσωση και προκύπτει από τους νόμους της ηλεκτροστατικής. Επειδή το μέγεθος S των ηλεκτροδίων είναι αισθητά μεγαλύτερο από την μεταξύ τους απόσταση ($d_1 + d_2 + x$) μπορούμε να υποθέσουμε σε σχέση πάντα με την πειραματική διαδικασία, ότι έχουν άπειρες διαστάσεις. Αυτή η υπόθεση μας επιτρέπει να θεωρήσουμε ότι τα φορτία στα ηλεκτρόδια ακολουθούν ομοιόμορφη κατανομή. Επίσης, ανάμεσα στα διηλεκτρικά και στο κενό αέρα το ηλεκτρικό πεδίο θα έχει μια συνιστώσα με κατεύθυνση κάθετη στην επιφάνεια, ακριβώς όπως σε έναν πυκνωτή. Από το θεώρημα του Gauss προκύπτει ότι το ηλεκτρικό πεδίο σε κάθε σημείο δίνεται από τις παρακάτω σχέσεις:

Για το διηλεκτρικό 1:

$$E_1 = -\frac{Q}{S\epsilon_0\epsilon_{r1}} \quad (2.4)$$

Στο κενό αέρα ανάμεσα στα διηλεκτρικά:

$$E_{air} = \frac{-\frac{Q}{S} + \sigma(t)}{\epsilon_0} \quad (2.5)$$

Για το διηλεκτρικό 2:

$$E_2 = -\frac{Q}{S\varepsilon_0\varepsilon_{r2}} \quad (2.6)$$

Η τάση ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια δίνεται από την:

$$V = E_1 d_1 + E_2 d_2 + E_{air} x \quad (2.7)$$

Η V-Q-x σχέση για την τριβογεννήτρια διηλεκτρικού με διηλεκτρικό και λειτουργία κάθετης επαφής- διαχωρισμού προκύπτει ως:

$$V = -\frac{Q}{S\varepsilon_0} \left(\frac{d_1}{\varepsilon_{r1}} + \frac{d_2}{\varepsilon_{r2}} + x(t) \right) + \frac{\sigma x(t)}{\varepsilon_0} \quad (2.8)$$

Σε αυτό το σημείο είναι σημαντικό να ορίσουμε την ενεργό σταθερά πάχους d_0 ως το άθροισμα του πάχους των επιμέρους διηλεκτρικών που βρίσκονται ανάμεσα στα ηλεκτρόδια προς τις αντίστοιχες τους σχετικές διηλεκτρικές σταθερές. Αυτή είναι:

$$d_0 = \frac{d_1}{\varepsilon_{r1}} + \frac{d_2}{\varepsilon_{r2}} \quad (2.9)$$

Με τον ορισμό της ενεργού σταθεράς πάχους του διηλεκτρικού, η V-Q-x σχέση για τις τριβογεννήτριες παίρνει την παρακάτω μορφή:

$$V = -\frac{Q}{S\varepsilon_0} (d_0 + x(t)) + \frac{\sigma x(t)}{\varepsilon_0} \quad (2.10)$$

Ακολουθούν οι σχέσεις που περιγράφουν τις χαρακτηριστικές παραμέτρους της παραπάνω τριβογεννήτριας:

Η τάση όπως προκύπτει για κατάσταση ανοικτού κυκλώματος:

$$V_{OC} = \frac{\sigma x(t)}{\varepsilon_0} \quad (2.11)$$

Το επαγόμενο φορτίο σε κατάσταση βραχυκυκλώματος:

$$Q_{sc} = \frac{S\sigma x(t)}{d_0 + x(t)} \quad (2.12)$$

Η χωρητικότητα όπως προκύπτει από τις παραπάνω σχέσεις:

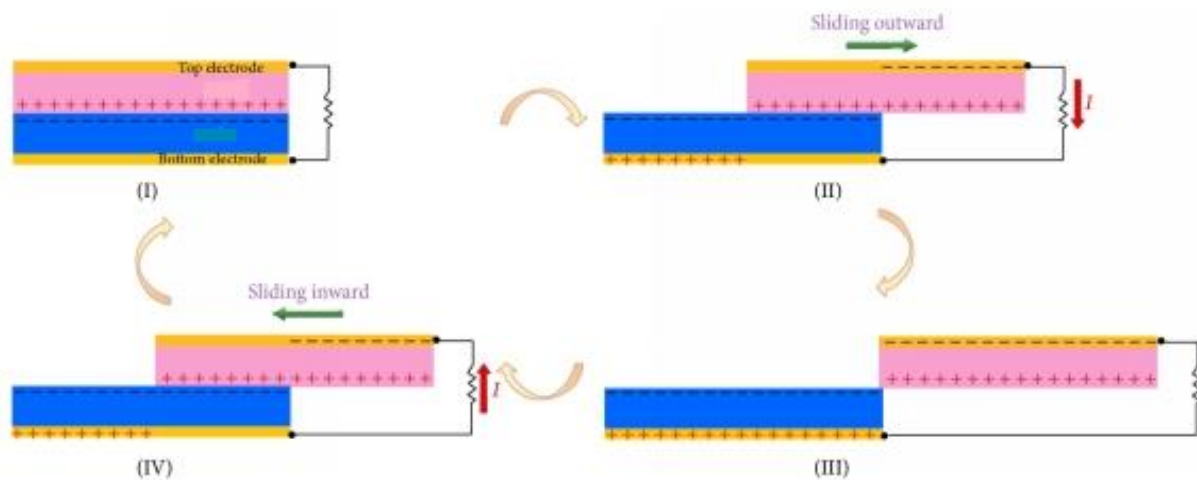
$$C = \frac{\varepsilon_0 S}{d_0 + x(t)} \quad (2.13)$$

2.6.2 Πλευρική συρόμενη λειτουργία (contact- sliding mode)

Ένας δεύτερος βασικός μηχανισμός παραγωγής ηλεκτρισμού από τριβογεννήτρια είναι η πλευρική συρόμενη λειτουργία (contact-sliding mode), όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 2.7. Στην διάταξη αυτή, στην αρχική θέση οι επιφάνειες των διηλεκτρικών βρίσκονται σε πλήρη επαφή, η μία πάνω ακριβώς από την άλλη. Ανάλογα με την ικανότητα των διηλεκτρικών που συμμετέχουν στην διάταξη, το ένα θα αποκτήσει θετικά φορτία και το άλλο αρνητικά, με ίση όμως επιφανειακή φόρτιση. Αυτή η θέση δεν χαρακτηρίζεται απο παρατηρήσιμη διαφορά δυναμικού στα ηλεκτρόδια της διάταξης, αφού τα φορτία βρίσκονται μόνο στην επιφάνεια των διηλεκτρικών. Όταν το πάνω

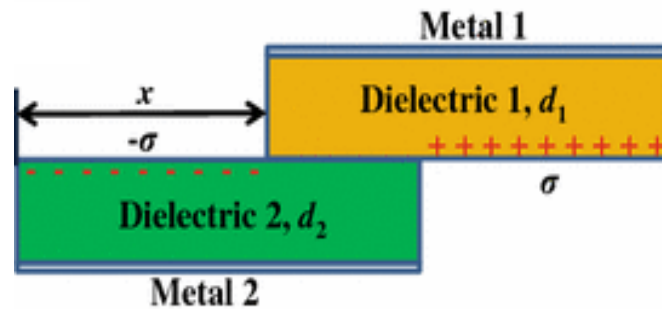
διηλεκτρικό κινηθεί προς τα έξω σε σχέση με το κάτω, μειώνεται η περιοχή επαφής τους και διαταράσσεται η προηγούμενη ισορροπία των φορτίων στην κατεύθυνση του επιπέδου²⁵.

Η σχετική τους μετακίνηση θα προκαλέσει την εμφάνιση διαφοράς δυναμικού στα ηλεκτρόδια και κίνηση ηλεκτρονίων ώστε εξισορροπηθεί το δυναμικό από τα τριβοηλεκτρικά φορτία. Το ποσό των φορτίων που μεταφέρεται στα ηλεκτρόδια είναι ίσο σε κάθε στιγμή της κίνησης του πάνω μέρους. Όσο συνεχίζεται η προς τα έξω κίνηση τα φορτία στα ηλεκτρόδια αυξάνονται μέχρις ότου η πάνω πλάκα διαχωριστεί από την κάτω και τα τριβοηλεκτρικά φορτία αποχωριστούν πλήρως. Ακολουθώντας, όταν η πάνω πλάκα αρχίζει τη συρόμενη κίνηση της προς την αντίθετη κατεύθυνση, τα τριβοηλεκτρικά φορτία έρχονται πάλι σε επαφή και τα ηλεκτρόνια των ηλεκτροδίων ρέουν αντίθετα. Όταν επέλθει πάλι η πλήρης επαφή των τριβοηλεκτρικών φορτίων θα μηδενιστούν και τα επαγόμενα φορτία στις μεταλλικές πλάκες.



Σχήμα 2. 6 Αρχή λειτουργίας του μηχανισμού της τριβογεννήτριας που βασίζεται στο διαχωρισμό των επιφανειών στην κατεύθυνση του επιπέδου.

Ο τρόπος λειτουργίας αυτός είναι παρόμοιος με τον τρόπο κάθετης επαφής διαχωρισμού η μόνη διαφορά είναι η κατεύθυνση της κίνησης. Για την επεξήγηση της αρχής λειτουργίας του παίρνουμε την ιδανική περίπτωση όπου μπορούμε να θεωρήσουμε με ελάχιστο σφάλμα ότι το μήκος και το πλάτος της διάταξης είναι πολύ μεγαλύτερο από το πάχος του διηλεκτρικού. Όπως και στην προηγούμενη λειτουργία τα τριβόμενα ζεύγη μπορεί να είναι, ένα μέταλλο και ένα διηλεκτρικό όπως και δύο διηλεκτρικά. Για διάταξη με δύο διηλεκτρικά το μήκος συμβολίζεται με l . Το κάτω μέρος της είναι ακίνητο ενώ το πάνω μπορεί να ολισθαίνει κατά μήκος της, η οριζόντια απόσταση τους συμβολίζεται με x . Κατά την κίνηση αυτή τριβοηλεκτρικά φορτία αντίθετου προσήμου θα αναπτυχθούν στις μη επικαλυπτόμενες περιοχές τα οποία κατανέμονται ομοιόμορφα στην επιφάνεια. Η επιφανειακή φόρτιση ορίζεται και εδώ ως σ . Στις επικαλυπτόμενες περιοχές θεωρούμε τη συνολική επιφανειακή φόρτιση ίση με μηδέν αφού η απόσταση των θετικών και αρνητικών φορτίων είναι σε ατομικό επίπεδο.



Σχήμα 2.7 Θεωρητικό μοντέλο της τριβογεννήτριας διηλεκτρικού με διηλεκτρικό με πλευρικά συρόμενη λειτουργία

Το ποσό των μεταφερόμενων φορτίων στα ηλεκτρόδια θα είναι Q . Η εξίσωση V - Q - x είναι δυνατόν να εξαχθεί κάνοντας τις παραδοχές ότι το μήκος l είναι μεγαλύτερο του πάχους των διηλεκτρικών d_1 και d_2 και ότι η πλευρική μετατόπιση x είναι μικρότερη του 0.9l ώστε να διασφαλιστεί η παραλληλότητα των πλακών. Για να γίνει αυτό πρέπει να υπολογιστεί η χωρητικότητα $C(x)$. Η χωρητικότητα ανάμεσα στις επικαλυπτόμενες περιοχές θα είναι η κυρίαρχη συνιστώσα της συνολικής χωρητικότητας μιας και το πάχος των διηλεκτρικών είναι αρκούντως μικρότερη του μήκους μέχρι να αποχωριστούν πλήρως. Η εξίσωση προκύπτει από την αντίστοιχη για πυκνωτή με παράλληλους οπλισμούς²⁶:

$$C = \frac{\epsilon_0 w(1-x)}{d_0} \quad (2.14)$$

Όπου το d_0 είναι η ενεργός σταθερά του πάχους.

Η τάση ανοιχτού κυκλώματος V_{OC} θα υπολογιστεί με ταυτόχρονο υπολογισμό της κατανομής των φορτίων. Με ελάχιστο σφάλμα μπορούμε να θεωρήσουμε τις μεταλλικές πλάκες άπειρες κάτι που εξασφαλίζει ότι η κατανομή φορτίου θα είναι ομοιόμορφη. Επιπρόσθετα η επιφανειακή φόρτιση στις μη επικαλυπτόμενες περιοχές ορίζεται ως σ . Στις επικαλυπτόμενες περιοχές η επιφανειακή πυκνότητα θεωρείται μηδενική. Η ιδανική κατανομή φορτίου για κάθε περιοχή θα είναι:

Για την μη επικαλυπτόμενη περιοχή στο κάτω ηλεκτρόδιο:

$$\rho = \sigma \quad (2.15)$$

Για την επικαλυπτόμενη περιοχή στο κάτω ηλεκτρόδιο:

$$\rho = -\frac{\sigma x}{1-x} \quad (2.16)$$

Για την μη επικαλυπτόμενη περιοχή του πάνω ηλεκτροδίου:

$$\rho = -\sigma \quad (2.17)$$

Για την επικαλυπτόμενη περιοχή του πάνω ηλεκτροδίου:

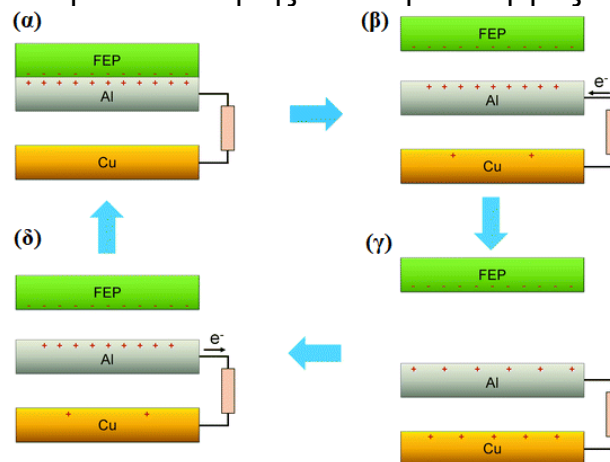
$$\rho = \frac{\sigma x}{1-x} \quad (2.18)$$

Οπότε η V - Q - x σχέση για την τριβογεννήτρια με πλευρικά συρόμενη λειτουργία θα είναι η παρακάτω:

$$V = -\frac{1}{C} Q + V_{OC} = -\frac{d_0}{w\epsilon_0(1-x)} Q + \frac{\sigma d_0 x}{\epsilon_0(1-x)} \quad (2.19)$$

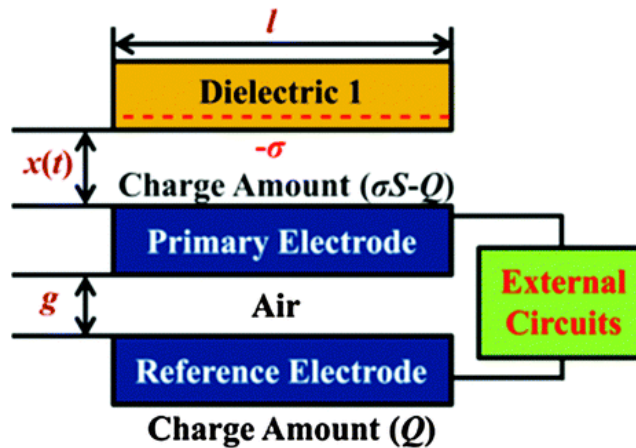
2.6.3 Λειτουργία μονού ηλεκτροδίου (single- electrode mode)

Ένας ακόμα πιθανός μηχανισμός λειτουργίας της τριβοηλεκτρικής νανογεννήτριας είναι αυτός του μονού ηλεκτροδίου (single- electrode mode). Αυτού του είδους η τριβογεννήτρια χρησιμεύει στις περιπτώσεις κατά τις οποίες ένα από τα ηλεκτρόδια δεν θα μπορεί να είναι συνδεδεμένο σε εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα γιατί θα είναι το κινούμενο μέρος της διάταξης, παραδείγματος χάριν σε τριβογεννήτριες που συλλέγουν την ενέργεια από τον ανθρώπινο βηματισμό στο έδαφος. Σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιείται η τριβογεννήτρια μονου ηλεκτροδίου όπου το κάτω ηλεκτρόδιο είναι γειωμένο. Επειδή το μέγεθος της τριβογεννήτριας είναι πεπερασμένο η επαφή του πάνω και του κάτω μέρους θα μεταβάλει το ηλεκτρικό πεδίο και θα προκαλέσει την κίνηση ηλεκτρονίων μεταξύ του κάτω ηλεκτροδίου και του εδάφους ώστε να διατηρηθεί η διαφορά δυναμικού στο ηλεκτρόδιο²⁷. Η κίνηση του πάνω μέρους μπορεί να είναι είτε κάθετη (vertical contact- separation mode) είτε πλευρική (contact-sliding mode), σε σχέση με το κάτω μέρος. Η λειτουργία αυτού του τρόπου εξηγείται από τα φαινόμενα του τριβοηλεκτρισμού και της ηλεκτροστατικής επαγωγής που λαμβάνουν χώρα και έδω. Ακολουθεί σχηματική απεικόνιση της κυκλικής λειτουργίας του τρόπου αυτού.



Σχήμα 2. 8 Αρχή λειτουργίας τριβογεννήτριας μονού ηλεκτροδίου. Πλήρης κύκλος δημιουργίας ηλεκτρικής ενέργειας υπο συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.

Στην αρχική θέση το μεταλλικό στρώμα και το διηλεκτρικό έρχονται σε επαφή και αποκτούν φορτίο. Λόγω της ομοιομορφίας της κατανομής των φορτίων δεν παρατηρείται ακόμα διαφορά δυναμικού. Όταν απομακρυνθούν τότε εμφανίζεται η διαφορά δυναμικού υπο συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος η οποία φτάνει τη μέγιστη τιμή της στην μέγιστη απομάκρυνση. Η διαφορά δυναμικού αυτή έχει ως αποτέλεσμα την ροή ηλεκτρονίων από το γειωμένο ηλεκτρόδιο στο άλλο. Όταν το διηλεκτρικό επανέλθει στη αρχική του θέση τα ηλεκτρόνια ακολουθούν την αντίθετη πορεία.



Σχήμα 2.9 Η δομή τριβογεννήτριας μονού ηλεκτροδίου με λειτουργία κάθετης επαφής-διαχωρισμού

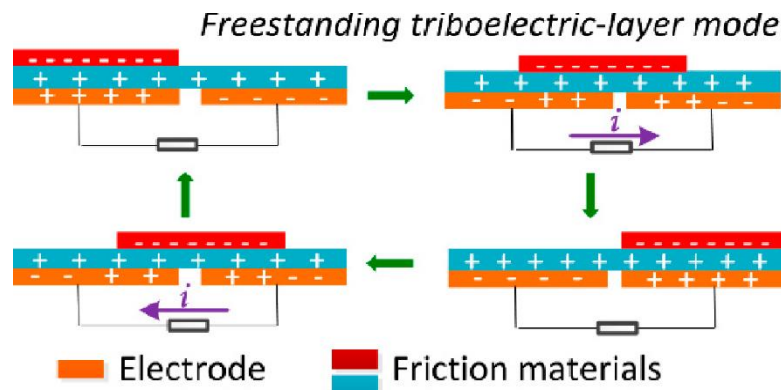
Το τριβοηλεκτρικό ζευγάρι (tribo- pairs) σε αυτόν τον τρόπο, είναι ένα διηλεκτρικό και ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο (primary electrode) μήκους l και πάχους w . Το γειωμένο ηλεκτρόδιο ή ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode) έχει το ίδιο μήκος και βρίσκεται σε απόσταση g κάτω από το πρωτεύον ηλεκτρόδιο. Το διηλεκτρικό κινείται στην κατακόρυφη διεύθυνση υπό την επίδραση εξωτερικής δύναμης με την μεταβαλλόμενη απόσταση να ορίζεται ως x . Λόγω τριβοηλεκτρισμού το διηλεκτρικό αποκτά επιφανειακή φόρτιση σ που ακολουθεί ομοιόμορφη κατανομή. Το πρωτεύον ηλεκτρόδιο θα αποκτήσει και αυτό φορτίο στην επιφάνεια του ίσο με $\sigma w l$. Φορτίο Q θα μεταφερθεί στο ηλεκτρόδιο αναφοράς από το πρωτεύον ηλεκτρόδιο στο οποίο θα έχει τελικά συνολικό φορτίο ίσο με $\sigma w l - Q$.

Η λειτουργία μονού ηλεκτροδίου βρίσκει εφαρμογές για τη συλλογή ενέργεια από τη ροή του ανέμου, την βροχή, την περιστροφική κίνηση των τροχών ακόμα και από το γύρισμα των σελίδων κ.α.

2.6.4 Λειτουργία ελεύθερων τριβοηλεκτρικών στρωμάτων (freestanding triboelectric-layer mode)

Στην φύση ένα κινούμενο αντικείμενο μπορεί να φορτιστεί από την επαφή της με τον αέρα ή άλλο αντικείμενο π.χ. η εμφάνιση φορτίων στα παπούτσια μας από την τριβή τους με το έδαφος, κατά τον βηματισμό μας. Για την εκμετάλλευση αυτών φορτίων από τέτοιες κινήσεις αναπτύχθηκε η τριβογεννήτρια με λειτουργία ελεύθερων τριβοηλεκτρικών στρωμάτων (freestanding triboelectric-layer mode)²⁸.

Σε αυτόν τον τρόπο η διάταξη αποτελείται από δύο συμμετρικά ηλεκτρόδια κάτω από ένα διηλεκτρικό στρώμα ίδιου μεγέθους. Το κενό ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια και την κάθετη απόσταση του διηλεκτρικού από αυτά είναι της ίδιας τάξης μεγέθους. Το διηλεκτρικό κινείται στην οριζόντια κατεύθυνση (αριστερά- δεξιά) πάνω από τα δύο ηλεκτρόδια που παραμένουν ακίνητα σε καθορισμένη απόσταση. Η πλευρική αυτή κίνηση προκαλεί ασύμμετρη κατανομή φορτίου που αναγκάζει τα ηλεκτρόνια να κινούνται μεταξύ των ηλεκτροδίων για να εξισορροπηθεί η τοπική διαφορά δυναμικού που δημιουργείται. Στην κίνηση αυτή των ηλεκτρονίων οφείλεται και το ρεύμα που παράγεται.



Σχήμα 2.10 Η διάταξη της συσκευής της τριβογεννήτριας με ελεύθερα τριβοηλεκτρικά στρώματα και η αρχή λειτουργίας της.

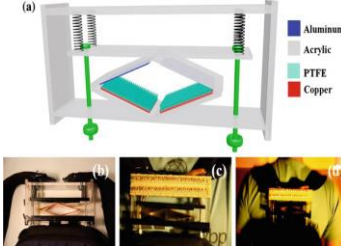
2.7 Εφαρμογές

Από το 2012, όταν αναπτύχθηκε η πρώτη τριβοηλεκτρική νανογεννήτρια, έχουν αναπτυχθεί μια πληθώρα τριβογεννητριών για την αξιοποίηση ενέργειας προερχόμενης από την κίνηση του ανθρώπινου σώματος, από διάφορες δονήσεις, την κίνηση του ανέμου και το ήχου, την κίνηση του νερού καθώς και τριβογεννήτριες για αυτόνομα συστήματα και αισθητήρες.

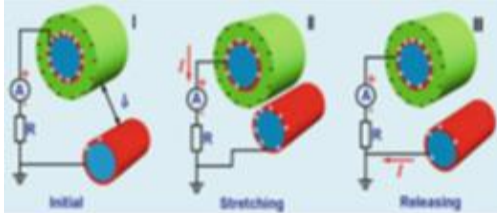
Παρακάτω ακολουθούν συγκεντρωτικοί πίνακες με τις διάφορες εφαρμογές των τριβοηλεκτρικών νανογεννητριών όπως έχουν αναπτυχθεί μέχρι σήμερα.

Πίνακας 2.2 Τριβοηλεκτρικές νανογεννήτριες για την συγκομιδή ενέργειας απο κινήσεις του ανθρώπινου σώματος.

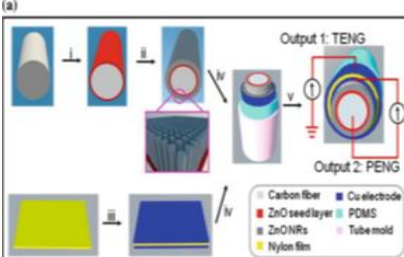
TENG: ENERGY HARVESTING FROM NATURAL HUMAN WALKING

A self-powered backpack. When a person walks naturally carrying this with a weigh of 2 kg, the power harvested from the body vibration can light up 40 LEDs.	$P_{peak}=30.7W/m^2$ $I_{SC}=36mA/m^2$ $V_{OC}=428V$ $n=3$ (n number of cells) sliding-contact separation, PTFE nanowire and Al nanopores²⁹.	
---	--	---

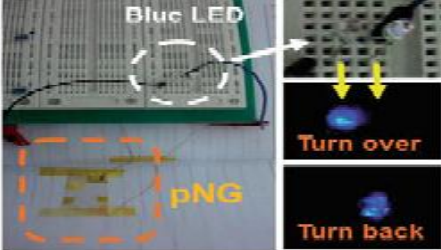
FABRIC BASED TRIBOELECTRIC NANOGENERATOR

This fiber-based TENG can power a wireless body temperture sensor system	$P_{peak}=10kW/kg$ $I=3.98nA$ at 0.54% strain $I=11.22nA$ at 2,15% strain $F=5HzV=3V$ Contact mode among two threads³⁰.	
---	---	--

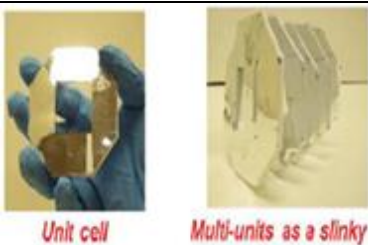
FIBER BASED HYBRID NANOGENERATORS (FBHNG)

A self-powered alert system placed on a bag. A self-powered strain sensor for monitoring health condition. Coaxial functional carbon fiber³¹.	$P_{peak}=42.6\text{ mW}/m^2$ TENG $P_{peak}=10.2\text{ mW}/m^2$ PENG $I_{SC}=20nA$ TENG $I_{SC}=5.5nA$ PENG $V_{OC}=1.5V$ TENG $V_{OC}=0.5V$ PENG At Frequency of 2Hz	
---	---	---

PAPER BASED TRIBOELECTRIC NANOGENERATORS

This pNG (paper nanogenerator) is pasted on a book page. The page turning is the mechanical energy source.	$P_{peak}=90.6\mu W/cm^2$ at load resistance $40M\Omega$ $I=4.6\mu A$ $V=2.4V$ Contact-separation between Ag and the PTFE³²	
---	--	--

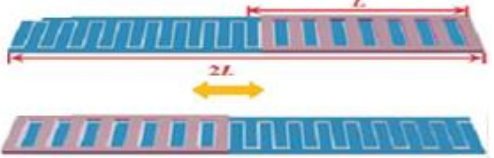
A PAPER ORIGAMI BASED TRIBOELECTRIC NANOGENERATORS

This slinky TENG can harvest energy from human motions. Contact-separation mode.	$P_{peak}=0.14W/m^2$ $I_{SC}=2\mu A$ $V_{OC}=20V$ An t output of $2\mu A$ can be achieved when 7 unit cells are set in a parallel connection. The V_{OC} is the same³³.	
---	---	--

HUMAN SKIN BASED SINGLE-ELECTRODE MODE TRIBOELECTRIC NANOGENERATORS

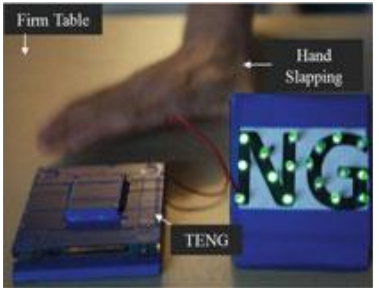
This TENG converts the biomechanical energy directly from human skin. Contact-separation mode between human skin and a PDMS film on a ITO electrode ³⁴ .	$P_{peak}=500\text{W/m}^2$ $I_{density}=2.8\text{mA/m}^2$ $I_{SC}=8\text{mA/m}^2$ $V=180\text{V}$ $V_{OC}=1000\text{V}$ at a load resistor of $100\text{M}\Omega$	
---	---	--

SLIDING FREESTANDING-TRIBOELECTRIC LAYER MODE TRIBOELECTRIC NANOGENERATOR

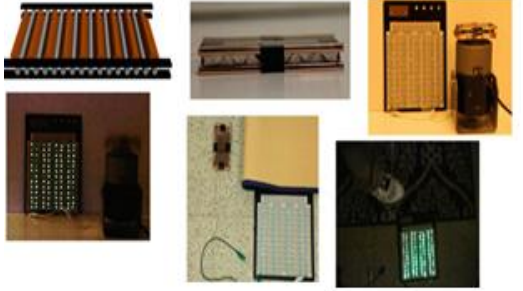
This TENG exploits the acceleration or deceleration of vehicles and people walking	$P_{peak}=0.72\text{W/m}^2$ $J_{SC}=5.5\text{mA/m}^2$ $V_{OC}=135\text{V}$ $\text{Acceleration}=10\text{m/s}^2$ $\text{Load resistance } 5\text{M}\Omega$ $\text{Non-contact operation mode}^{35}$.	
--	---	--

Πίνακας 2.3 Τριβογεννήτριες για συγκομιδή ενέργειας από μηχανικές δονήσεις.

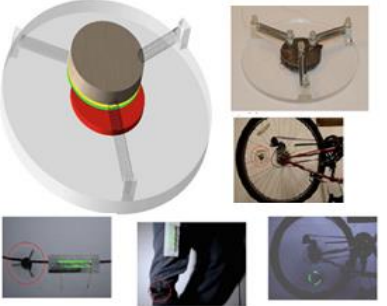
A HARMONIC-RESONATOR-BASED TENG

It harvest energy from vibration sources with tunable frequency. Sensitive to small ambient vibrations.	$I_{SC} = 76.8\mu\text{A}$ $V_{OC} = 287.4\text{V}$ $P_{peak} = 726.1\text{mW/m}^2$ $\text{At } 14.5\text{Hz}$, at a load resistance of $5\text{M}\Omega$ $\text{Contact-separation mode}$ between the Al nanoporous substrate and the PTFE on the lower substrate ³⁶ .	
---	---	---

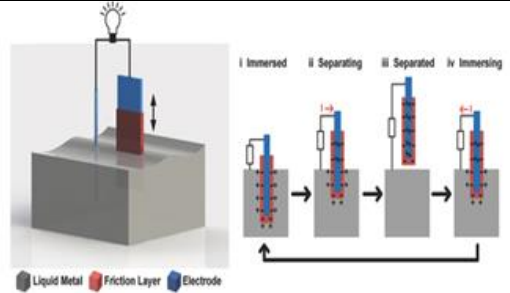
CONTACT SINGLE-ELECTRODE MODE

This TENG exploits mechanical shaker of human stepping.	$P_{peak}=0.4\text{W/m}^2$ $I_{SC}=32\mu\text{A}$ $V_{OC}=72\text{V}$ $\text{At } 100\text{Hz}$ $\text{Single-electrode mode}$ between a wave-structure Cu-Kapton-Cu and nanostructured PTFE films ³⁷ .	
---	--	--

MULTI-DIRECTIONAL VIBRATION ENERGY HARVESTING

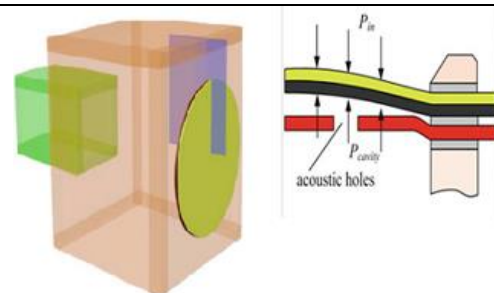
An acrylic supporting substrate, an aluminium film attached to it. A cylindroid core consists of an iron mass on the top a deposited copper film and a layer of PTFE.	$V_{max}=123\text{V}$ $I_{max}=21\mu\text{A}$ $\text{At } 36\text{Hz frequency}$ $\text{The cylindroid core is mobile and suspended to 3 springs with } 120^\circ \text{ in each other}^{38}$.	
---	--	--

LIQUID-METAL BASED STRUCTURAL DESIGN

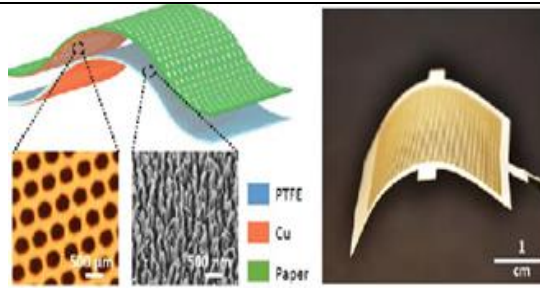
This liquis-metal-based TENG was developed for an intimate contact among metal and the dielectric layer	$P_{\text{peak}}=6.7\text{W/m}^2$ $I_{\text{SC}}=5.8\mu\text{A}$ $V_{\text{OC}}=145\text{V}$ At 10Hz Liquid-solid contact materials³⁹.	
--	---	--

Πίνακας 2.4 Τριβογεννήτριες για συγκομιδή ενέργειας από ηχητικά κύματα.

ORGANIC FILM BASED TENG

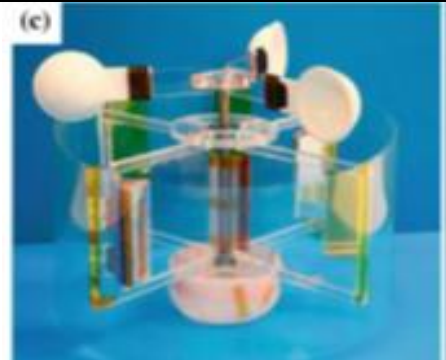
It harvest energy from acoustic sources .	$P_{\text{peak}}=60.2\text{mW/m}^2$ $I_{\text{SC}}=15.10\mu\text{A}$ $V_{\text{OC}}=60.50\text{V}$ At a pre-stress of 5.6kPa, acoustic pressure of 110dB_{SPL}, F=240Hz load resistance of 6MΩ⁴⁰.	
--	---	--

ROLLABLE PAPER BASED TENG

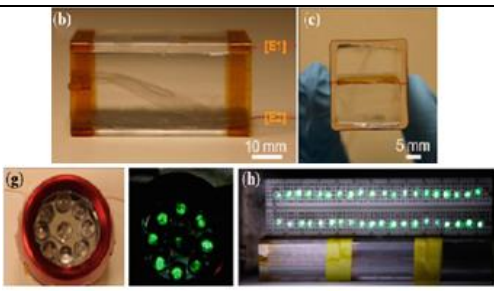
This TENG can recycle acoustic energy from a cell phone or the environmental noise It can charge a capacitor at a rate or 0.144V/s.	$P_{\text{peak}}=121\text{mW/m}^2$ $P_{\text{peak}}=968\text{ mW/m}^3$ At 250Hz acoustic pressure of 114dB_{SPL} load resistance 800KΩ. Contact-separation mode⁴¹.	
--	--	--

Πίνακας 2.5 Τριβογεννήτριες για συγκομιδή ενέργειας από την κίνηση του ανέμου

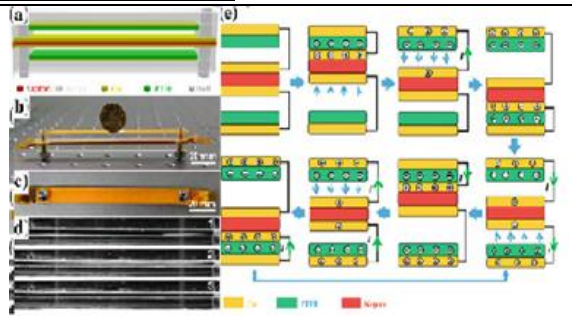
HARVESTING WIND ENERGY

Consists of: a framework of 2 acrylic rectangles, a metallic sharp, a soft flexible rotor blade of PET (yellow) with a film of PTFE nanowire-like at its end (blue) and a layer of metal film between them (red) . 2 plates of Al (green) connected to the framework. 3 wind cups on the top⁴².	$P_{\text{peak}}=62.5\text{mW}$ $I_{\text{SC}}=250\mu\text{A}$ $V_{\text{OC}}=250\text{V}$	
---	--	--

THE FIRST FLUTTER-DRIVEN TENG FOR WIND ENERGY HARVESTING

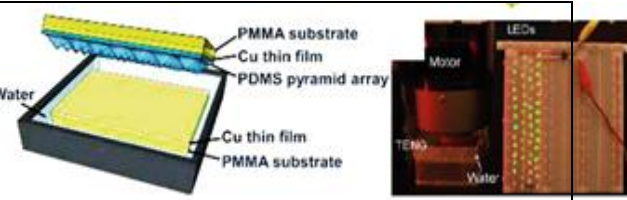
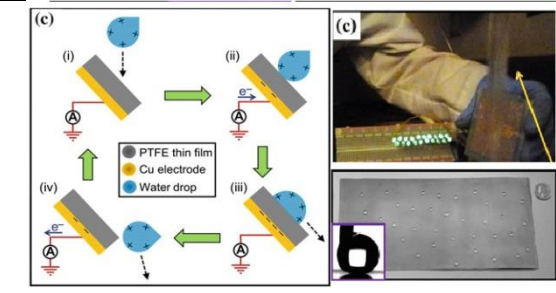
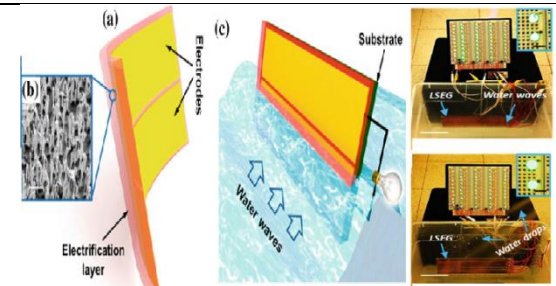
This TENG can harvest wind energy induced by a moving car. Periodic contact separation mode^[10]	$P_{peak}=0.16\text{mW}$ $I_{sc}=1.6\mu\text{A}$ $V_{oc}=100\text{V}$ At a resistance of $100\text{M}\Omega$. The FEP film moves with wind, inducing charges electrodes⁴³.	
---	--	--

ELASTO-AERODYNAMICS-DRIVEN TRIBOELECTRIC NANOGENERATOR

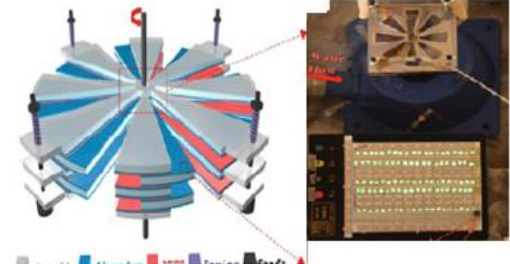
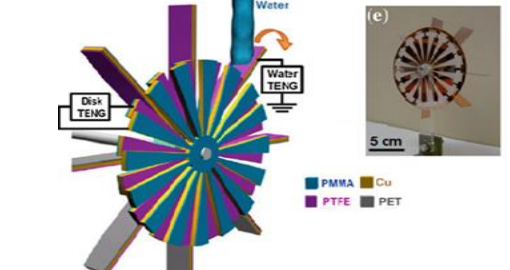
This TENG is used for scavenging air-flow energy. Contact-separation mode⁴⁴.	$P_{peak}=9\text{Kw/m}^3$ Top TENG $I_{sc}=80\mu\text{A}$ $V_{oc}=240\text{V}$ Bottom TENG $I_{sc}=60\mu\text{A}$ $V_{oc}=220\text{V}$	
--	--	--

Πίνακας 2.6 Τριβογεννήτριες για συγκομιδή ενέργειας από την κίνηση του νερού και των κυμάτων.

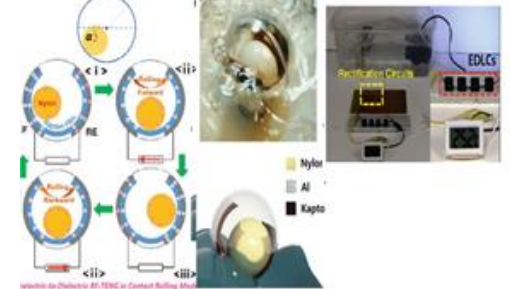
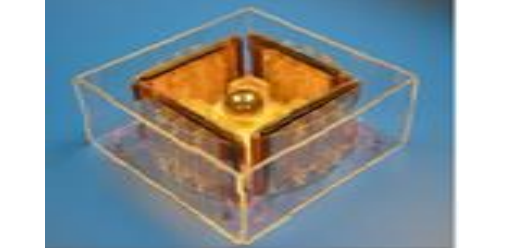
LIQUID-SOLID ELECTRIFICATION-BASED TENG

This TENG harvests wave energy using water as triboelectric material wick interacts with polymer G^{45,46,47}	$V_{oc}=82\text{V}$ $P_{peak}=1.05\text{mA/m}^2$ Contact separation mode between the PDMS film and the water.	
This TENG can harvest the energy from flowing water raindrop and other wastewater energy.	$P_{peak}=1.5\mu\text{A/m}^2$ $I=17\mu\text{A}$ $V=9.3\text{V}$ A single-electrode mode.	
This TENG can harvests energy from river flows, ocean tides and waves and raindrops.	$P_{aver}=0.12\text{mW}$ $I_{sc}=3\mu\text{A}$ $V_{OP}=168\text{V}$ At, $80\text{M}\Omega$ $u=0.5\text{m/s}$	

TENG BASED HYDROKINETICS ENERGY HARVESTING

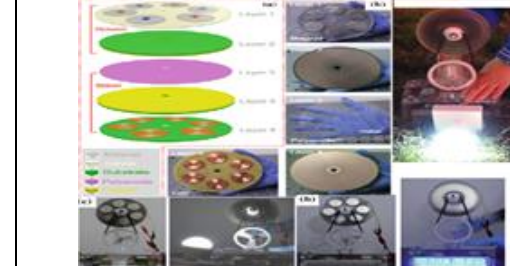
A multi-layered disk TENG to harvest hydrokinetics energy ⁴⁸ .	$P_{\text{peak}}=20\text{mA}/\text{m}^2$ Contact-separation mode between the Al films on the rotors and the PTFE films on the stators.	
Dual Mode TENG with a disk-TENG and a water-TENG, harvests kinetic and electrostatic energy from flowing water of a kitchen faucet ⁴⁹ .	<u>Water-TENG</u> $P_{\text{peak}}=0.59\text{W}/\text{m}^2$ $I_{\text{SC}}=12.9\mu\text{A}$ $V_{\text{OP}}=72\text{V}$ <u>Disk-TENG</u> $P_{\text{peak}}=0.03\text{W}/\text{m}^2$ $I_{\text{SC}}=3.8\mu\text{A}$ $V_{\text{OP}}=102\text{V}$ at $88\text{M}\Omega$	

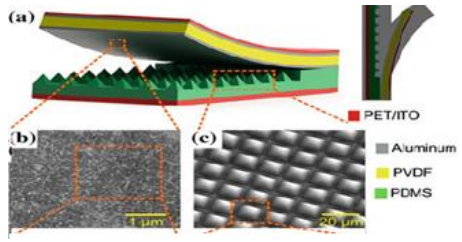
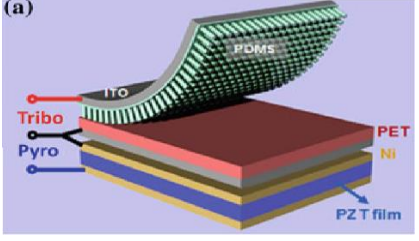
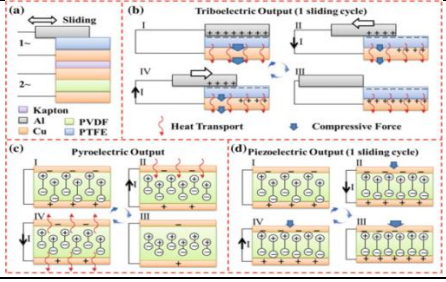
FULLY Enclosed TENG FOR WATER WAVE ENERGY HARVESTING

This TENG harvest energy from low-frequency wave movements in harsh, humid environment such as sealed pipelines ⁵⁰ .	$P_{\text{peak}}=10\text{mW}$ $I_{\text{SC}}=1\mu\text{A}$ $V_{\text{OC}}=903\text{V}$ at a load of $10\text{G}\Omega$ and 1.43Hz A freestanding-triboelectric-layer based TENG.	
This TENG can float on the water. Harvests energy from waves. A network TENG for large-scale harvesting ⁵¹ can be developed.	$P_{\text{peak}}=1.15\text{MW}/\text{km}^2$ $I_{\text{SC}}=50\mu\text{A}$ $V_{\text{OC}}=180\text{V}$ Contact-separation mode through collision between the metal ball and the PTFE walls.	

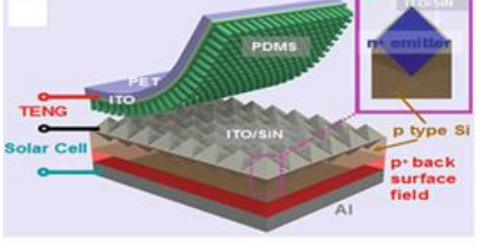
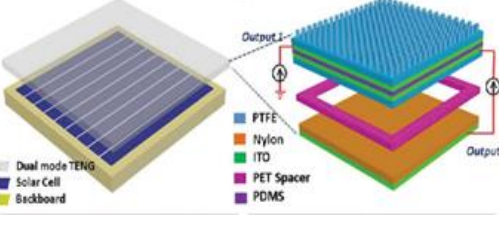
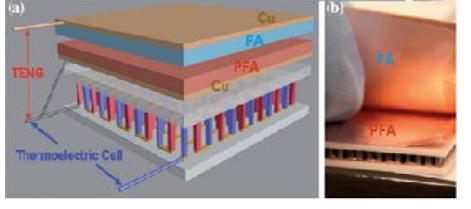
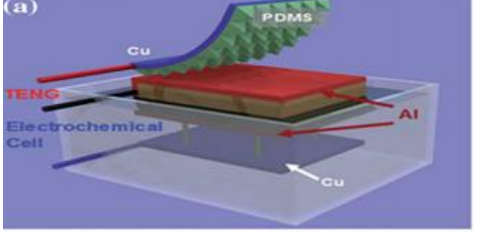
Πίνακας 2.7 Υβριδικές τριβογεννήτριες για την συγκομιδή ενέργειας.

AC-AC HYBRID CELL COMPOSED OF TRIBOELECTRIC NANOGENERATOR

A rotating-disk-based hybridized NG that integrates EMG and TENG for biomechanical energy harvesting ⁵² .	<u>TENG</u> : $P_{\text{peak}}=261\text{W}/\text{m}^2$ $I_{\text{SC}}=0.33\text{mA}$ $V_{\text{OP}}=75\text{V}$ at $0.2\text{M}\Omega$ <u>EMG</u> : $P_{\text{peak}}=56\text{W}/\text{m}^3$ $I_{\text{SC}}=57.8\text{Ma}$ $V_{\text{OP}}=0.62\text{V}$ at 12Ω	
--	---	--

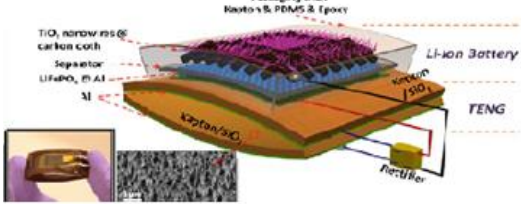
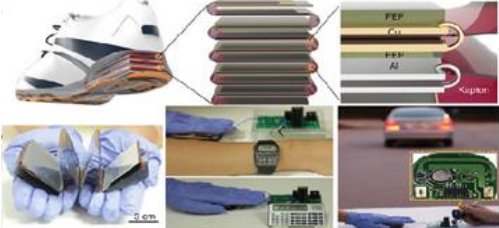
A r-shaped hybriC tribo-piezo NG to generate electricity through mechanical input. Harvests energy from finger typing⁵³.	TENG: $P_{peak}=2.04mW/cm^3$ $I_{sc}=3.40mA/cm^2$ $V_{op}=240V$ PENG: $P_{peak}=10.95mW/cm^3$ $I_{sc}=20.75\mu A/cm^2$ $V_{op}=52.8V$ at 5Hz	
A hybrid Tribo-Pyro Energy cell that harvests mechanical and thermal energy⁵⁴. Contact-separation mode (for TENG).	TENG: $I_{sc}=0.2\mu A$ $V_{oc}=12V$ PyroNG: $I_{sc}=0.3\mu A$ $V_{oc}=16V$	
A tribo-pyro-piezo hybriC cell composed by a TENG and a PPENG. It can harvest mechanical energy. For power generators and active sensors⁵⁵.	TENG: $P_{peak}=146.2mW/m^2$ $V_{oc}=1132.6V$ $I_{sc}=9.2\mu A$ At a load of 140MΩ Sliding-mode TENG	

AC-DC HYBRIC CELL

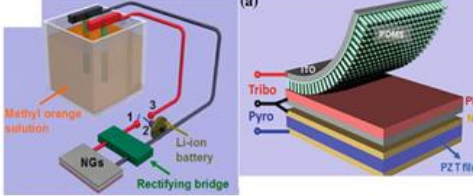
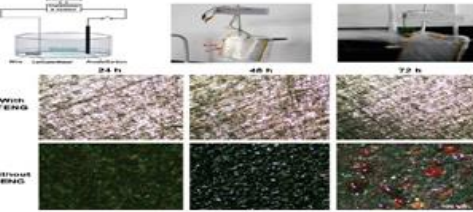
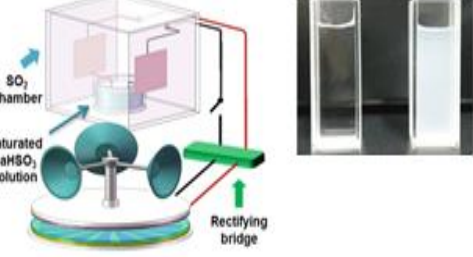
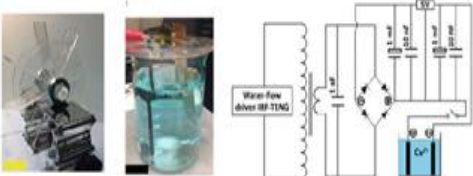
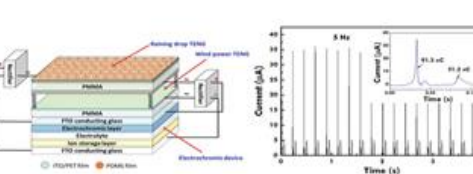
This hybriC solar cell and TENG harvest both mechanical and solar energy⁵⁶.	$P_{peak}=100mW/m^2$ $V_{oc}=0.6V$ $I_{sc}=18mA$ Contact-separation mode	
This hybriC panel can simultaneously/ individually, harvest energy from sunlight, wind and raindrops⁵⁷.	$P_{pk}=86.mW/m^2$ $J_{sc}=3.5mA/m^2$ $V_{oc}=17.5V$ $P_{pk}=8mW/m^2$ $J_{sc}=3.1mA/m^2$ $V_{oc}=10.7V$	
That hybriC cell can simultaneously /individually harvest mechanical and thermal energy⁵⁸.	$I_{sc}=60\mu A$ $V_{oc}=110V$ Contact-separation mode	
Integration of EC and TENG for simultaneously harvesting mechanical and chemical energy for powering personal electronics⁵⁹.	$I_{sc}=3mA$ $V_{oc}=0.55V$ Contact-separation mode	

Πίνακας 2.8 Τριβογεννήτριες για αυτόνομα συστήματα και διαδικασίες

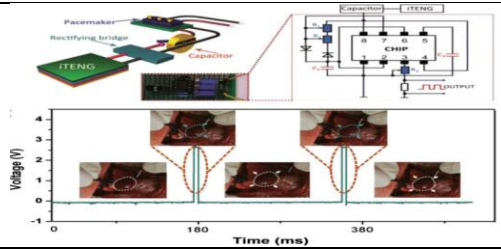
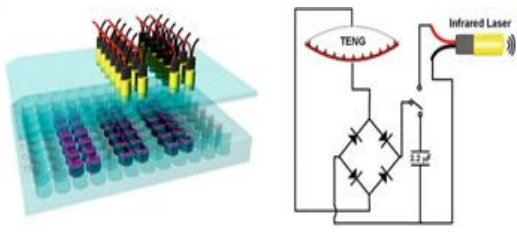
INTEGRATION OF TENG WITH ENERGY STORAGE UNITS FOR SUSTAINABLY DRIVING PORTABLE ELECTRONICS

This self-charging power unit (SCPU) is integration of a TENG and a Li-ion battery, for harvest mechanical energy ⁶⁰ .	$P_{peak}=3.56mW/m^2$ $I_{SC}=0.13mA$ $V_{OC}=230V$ Contact-separation mode	
Harvest biomechanical energy from human walking and running ⁶¹ .	$P_{peak}=7.34W/m^3$ $V_{OC}=700V$ Contact mode between Al and FEP layers on a zig zag shaped Kapton.	

TENG FOR SELF-POWERED ELECTROCHEMICAL APPLICATIONS

Hybrid cell Of a TENG and a PENG to harvest mechanical/ thermal energy for degradation of wastewater ^{62 63} .	$V_{OC}=70V$ $I_{SC}=18\mu A$ Contact-separation mode.	
Self-powered Anticorrosion TENG harvest mechanical energy from wind,raindrops to power theCP ⁶⁴ .	$I_{SC}=130\mu A$ $V_{OC}=500V$ External 1Hz Self-powered Water Splitting ⁶⁵	
Self-powered Air Filtering harvest energy from wind to power the chamber for the oxidation of SO ₂ ⁶⁶ .	$I_{SC}=3.4mA$ $V_{OC}=320V$ Lateral sliding mode between the PMMA of rotator and the Kapton of the stator.	
Self-powered Electrochemical Recovery. A TENG that harvest water flow ⁶⁷ .	$I_{SC}=280\mu A$ $V_{OC}=650V$	
Self-powered Electrochromic Device for Smart Window System. Harvest energy from wind and water droplets ⁶⁸ .	$P_{peak}=130mW/m^3$ $I_{SC}=45\mu A$ $V_{OC}=140V$	

TENG FOR SELF-POWERED BIOMEDICAL STIMULATION

In-Vivo Implanted TENG.A self-powered medical device for a lifetime⁶⁹.	$P_{\text{peak}}=8.44\text{mW/m}^2$ $I_{\text{SC}}=0.25\mu\text{A}$ $V_{\text{OC}}=12\text{V}$	
A self-powered low-level laser devise driven by a TENG⁷⁰.	$I_{\text{SC}}=30\mu\text{A}$ $V_{\text{OC}}=115\text{V}$	

3. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΠΥΡΙΤΙΟΥ

3.1 Εισαγωγή

Είναι γεγονός πως η ζήτηση για προϊόντα με αυξημένο αριθμό λειτουργιών και μειωμένων διαστάσεων κυριαρχεί σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας, όπως της ηλεκτρονικής, της οπτικής, της ιατρικής και βιοιατρικής κ.α. Η σημαντικότερη τεχνολογία για την παραγωγή τέτοιων μικροσκοπικών συστημάτων και εξαρτημάτων είναι η μικρομηχανική (micromachining) και η νανοκατασκευή (nanofabrication)⁷¹. Οι τεχνικές της μικρομηχανικής και της νανοκατασκευής, μας επιτρέπουν το σχεδιασμό και την δημιουργία χαρακτηριστικών, σε κατάλληλο υπόστρωμα, με διαστάσεις στην κλίμακα των νάνο/μικρο-μέτρων, καθώς και την αφαίρεση τους όταν αυτό κρίνεται απαραίτητο, για την διαμόρφωση της εκάστοτε επιθυμητής δομής.

Οι μέθοδοι των παραπάνω τεχνολογικών εφαρμογών αφορούν την κατασκευή μικρο/νανο-διατάξεων που θα έχουν την δυνατότητα να εκμεταλλεύονται τα φυσικά φαινόμενα, τα οποία πολλές φορές μπορεί να μην είναι καν παρατηρήσιμα στο μακρόκοσμο, κυριαρχούν όμως στις πολύ μικρές διαστάσεις των μm και nm. Μερικά από τα πλεονεκτήματα τους είναι η μικρή ποσότητα των χρησιμοποιούμενων υλικών και η ταυτόχρονη κατασκευή πολλών εξαρτημάτων με αποτέλεσμα την εξοικονόμηση πόρων και ενέργειας που μειώνει δραστικά το κόστος. Επίσης συμβάλει καθοριστικά στην βελτιστοποίηση της ακρίβειας και της αξιοπιστίας της λειτουργίας των ηλεκτρονικών συσκευών.

Οι τεχνολογίες της μικροηλεκτρονικής και των νανοκατασκευών βασίζονται σε τεχνικές δανεισμένες από την βιομηχανία της κατασκευής των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων και της επεξεργασίας των ημιαγωγών (semiconductor processing)⁷². Οι τεχνικές αυτές περιλαμβάνουν την σύνθεση δομών πάνω σε λεπτά επίπεδα υποστρώματα μέσω διαδικασιών εναπόθεσης πολλαπλών στρωμάτων και ταυτόχρονης αφαίρεσης κάποιων κομματιών τους. Συνήθως, το υπόστρωμα πάνω στο οποίο γίνεται η οικοδόμηση των επιθυμητών δομών είναι ένα δισκίο κατασκευασμένο από πυρίτιο γνωστό ως wafer.

3.2 Δισκία Πυριτίου

Τα δισκία (wafers) είναι μια λεπτή φέτα από ημιαγώγιμο υλικό, συνήθως πυριτίου και χρησιμεύουν ως υποστρώματα για την κατασκευή των μικροηλεκτρονικών συσκευών. Στη συνέχεια υποβάλλονται σε μια διαδικασία που περιλαμβάνει πολλάπλά στάδια μέχρι το τελικό αποτέλεσμα. Τα στάδια αυτά είναι η σκόπιμη εισαγωγή προσμίξεων (doping) στο εγγενές ημιαγώγιμο υλικό με σκοπό την αναπροσαρμογή των ηλεκτρικών οπτικών και άλλων ιδιοτήτων του. Επίσης και η εμφύτευση ιόντων (ion implantation) που συντελεί στην μεταβολή των φυσικών, χημικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων μέσω της μεταβολής των υπάρχοντων στοιχείων⁷³. Οι προσμίξεις που εισέρχονται στο υπόστρωμα πυριτίου μεταβάλλουν την συγκέντρωση των φορέων φορτίου αποδίδοντας ηλεκτρόνια ή οπές ανάλογα με το είδος της πρόσμιξης. Άλλα βήματα που ακολουθούνται είναι η εναπόθεση λεπτών υμενίων (thin film) στο υπόστρωμα μέσω διαφόρων τεχνικών που έχουν αναπτυχθεί για το σκοπό αυτό και εν συνεχεία η εγχάραξη τους με διάφορες χημικές μεθόδους για την μορφοποίηση των επιθυμητών δομών. Οι δομές αυτές, που βρίσκονται σχεδιασμένες σε κατάλληλες πλάκες (μάσκες), αντιγράφονται σε κατάλληλα λεπτά υμένα με τη βοήθεια της οπτικής λιθογραφίας, μιας μεθόδου αποτύπωσης των επιθυμητών μοτίβων στα δισκία.

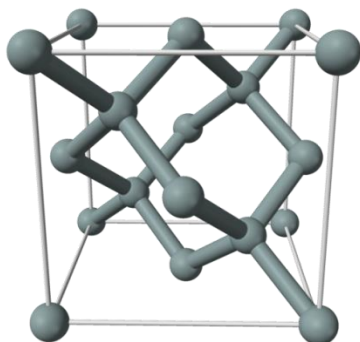
3.2.1 Το πυρίτιο

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως το πυρίτιο είναι το ημιαγώγιμο υλικό που επιλέγεται κυρίως για τα δισκία (wafers) που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή

μικροηλεκτρονικών συσκευών. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του το καθιστούν ένα ευκόλως προσαρμόσιμο υλικό στις απαιτήσεις της μικρομηχανικής. Το πυρίτιο είναι ένα ημιαγωγός, που η αντίσταση του προσαρμόζεται ανάλογα με τις προσμίξεις που εισάγονται σε αυτόν, είναι αρκετά αδρανές σε κανονικό περιβάλλον είναι σκληρό και έχει αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες για το λόγο αυτό προτιμάται στη κατασκευή ημιαγωγικών διατάξεων και μικροτσίπ.

Το πυρίτιο με χημικό σύμβολο Si και ατομικό αριθμό 14 είναι τετρασθενές έχει δηλαδή 4 ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στοιβάδα για αυτό ανήκει και στην ομάδα 14 του περιοδικού πίνακα. Είναι το δεύτερο σε αφθονία υλικό στην Γή, μετά το οξυγόνο και το έβδομο στο σύμπαν. Στη φύση σπανίως εμφανίζεται στη στοιχειακή του μορφή, κυρίως βρίσκεται στην άμμο με τη μορφή διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2) καθώς και σε άλλες πυριτικές ενώσεις στα ορυκτά του φλοιού της Γής. Οι ενώσεις του πυριτίου χρησιμοποιούνται ευρέως στην βιομηχανία σε ποικίλες εφαρμογές. Επιπλέον, το πυρίτιο αποτελεί τον πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο ημιαγωγό στο τομέα των ηλεκτρονικών και της τεχνολογίας και διαδραματίζει κρίσιμο ρόλο στην παγκόσμια οικονομία μιας και αποτελεί τη βάση της κατασκευής των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων και κατ' επέκταση των ηλεκτρονικών υπολογιστών και των κινητών τηλεφώνων που αποτελούν σε μεγάλο βαθμό πλέον, αναγκαία μέσα για την επιβίωση σύμφωνα με τους ρυθμούς της σύγχρονης ζωής.

Τα κρυσταλλικά στερεά με βάση την κρυσταλλική τους δομή και τη διάταξη των ατόμων τους στη μοναδιαία κυψελίδα, διακρίνονται σε 14 είδη κρυσταλλικών πλεγμάτων, που ονομάζονται πλέγματα Bravais. Ένα από αυτά είναι και το κυβικό εδροκεντρομένο πλέγμα (fcc), το οποίο χρησιμοποιείται για την περιγραφή του πυριτίου. Σε αυτό το πλέγμα η κυψελίδα έχει κυβικό σχήμα με άτομα σε κάθε κορυφή και ένα επιπλέον άτομο στο κέντρο κάθε πλευράς⁷⁴. Το πυρίτιο κρυσταλλώνεται σε μια σύνθετη δομή κυβικού

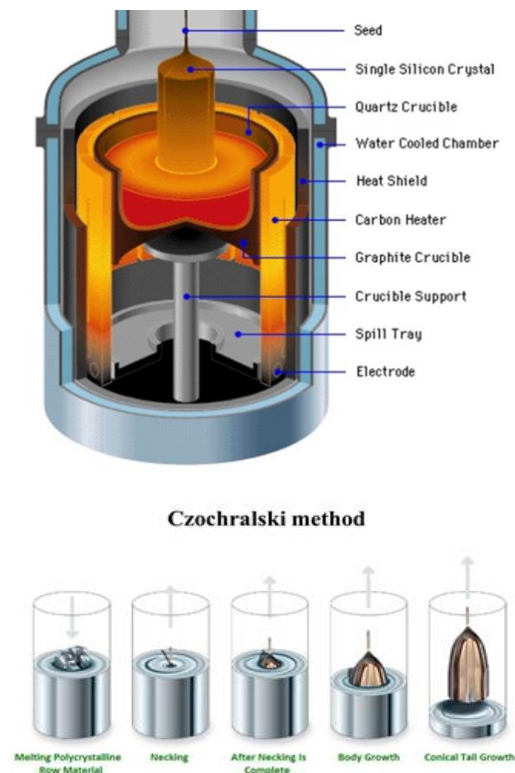


Σχήμα 3.1 Η κρυσταλλική δομή του διαμαντού

εδροκεντρομένου πλέγματος, ίδια με αυτή του διαμαντιού. Συγκεκριμένα η δομή του διαμαντιού περιλαμβάνει δύο κυβικές εδροκεντρωμένες κυψελίδες μετατοπισμένες κατά το ένα τέταρτο της κύριας διαγωνίου. Η μοναδιαία κυψελίδα έχει 8 άτομα, κάθε ένα από τα οποία ενώνεται με ομοιοπολικό δεσμό με τα τέσσερα γειτονικά του άτομα. Το πυρίτιο έχει πλεγματική σταθερά ίση με 5.43 Å.

3.2.2 Μέθοδος Czochralski

Το πυρίτιο με τη μορφή που εξάγεται από την άμμο δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας στις διεργασίες της μικροηλεκτρονικής. Για την κατασκευή των wafers λοιπόν, είναι απαραίτητο το κρυσταλλικό πυρίτιο υψηλής καθαρότητας. Η πιο συνηθισμένη μέθοδος κατασκευής δισκίων μονοκρυσταλλικού πυριτίου είναι η μέθοδος Czochralski. Η μέθοδος αυτή ανακαλύφθηκε το 1915 από τον Πολωνό χημικό Jan Czochralski κατά τη διάρκεια έρευνας της ταχύτητας κρυστάλλωσης των μετάλλων. Με τη μέθοδο αυτή παράγονται δισκία πυριτίου καθαρότητας έως και 99.999999%.



Σχήμα 3.2 Η μέθοδος Czochralski

μεταβολή των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του, μια διαδικασία που ονομάζεται νόθευση (doping). Τα άτομα των προσμίξεων ενεργούν ως δότες ή δέκτες αλλάζοντας τις συγκεντρώσεις των ηλεκτρονίων και των οπών του ημιαγωγού. Ανάλογα με το είδος των προσμίξεων προκύπτουν δύο κατηγορίες δισκίων, τα δισκία n-type και τα δισκία p-type. Τα n-type προκύπτουν με πρόσμιξη κυρίως φωσφόρου το οποίο είναι πεντασθενές στοιχείο και αποδίδει ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο στο άτομο πυριτίου. Τα p-type προκύπτουν απο προσμίξεις με βόριο ή άλλα τρισθενή στοιχεία, που αποδίδουν μια οπή.



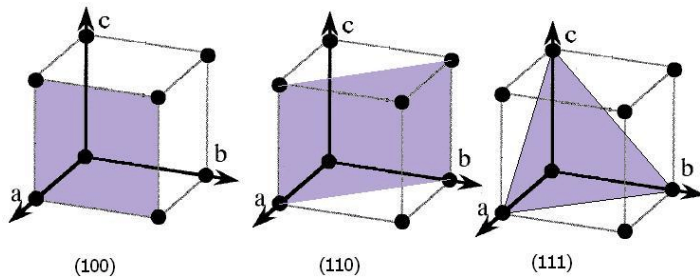
Εικόνα 3.1 Ράβδοι πυριτίου και τα προκύπτοντα δισκία διαφόρων μεγεθών

Η διάταξη που χρησιμοποιείται περιλαμβάνει ένα χωνευτήριο από χαλαζία όπου στο εσωτερικό του υπάρχει εξαιρετικά καθαρό στοιχειακό πυρίτιο, το οποίο τήκεται σε υψηλές θερμοκρασίες περί τα 1200-1414 °C. Στη συνέχεια ένας σπόρος κρυσταλλικού πυριτίου (seed) εμβαπτίζεται στο τήγμα και σταδιακά ανεβαίνει προς τα πάνω, ενώ ταυτόχρονα περιστρέφεται και ψύχεται. Το τήγμα που ανασύρεται μαζί με τον σπόρο περιστρέφεται αντίθετα από το χωνευτήριο που το περιείχε, ταυτόχρονα ψύχεται με αποτέλεσμα να κρυσταλλώνεται σε μονοκρύσταλλο κυλινδρικού σχήματος. Το μέγεθος της ράβδου που σχηματίζεται εν τέλει, καθορίζεται από την κάθετη ταχύτητα απομάκρυνσης, την ταχύτητα περιστροφής, καθώς και από την θερμοκρασία. Τέλος οι ράβδοι αυτοί κόβονται σε δίσκους (wafers) με πάχος που κυμαίνεται μεταξύ 200nm και 500nm και διαμέτρου από 2 ίντσες(5.08cm) έως 12 ίντσες (30.48cm).

Συνήθως, κατά την ανάπτυξη των δισκίων (wafers) εισάγονται προσμίξεις δηλαδή διαφορετικά στοιχεία από αυτό του ημιαγωγού, με σκοπό την

Η περιοδικότητα της κρυσταλλικής δομής περιγράφεται κατάλληλα με τον καθορισμό προσανατολισμένων κρυσταλλογραφικών και πλεγματικών επιπέδων ή διευθύνσεων. Οι διευθύνσεις των επιπέδων αυτών σε ένα κρύσταλλο συμβολίζονται με μια ομάδα αριθμών, τους δείκτες Miller που συμβολίζονται ως εξής (h,k,l). Οι φυσικές ιδιότητες όπως η αγωγιμότητα, το μέτρο ελαστικότητας κ.α. πολλών κρυστάλλων

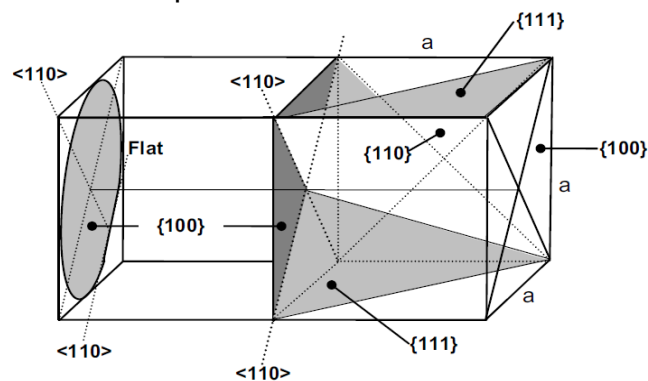
διαφοροποιούνται κατά μήκος των διαφόρων κρυσταλλογραφικών διευθύνσεων. Παρακάτω, φαίνονται οι δείκτες Miller για τα τρία πιο σημαντικά επίπεδα που χαρακτηρίζουν τους κυβικούς κρύσταλλους.



Σχήμα 3.3 Τα κύρια κρυσταλλογραφικά επίπεδα και οι δείκτες Miller που τα χαρακτηρίζουν

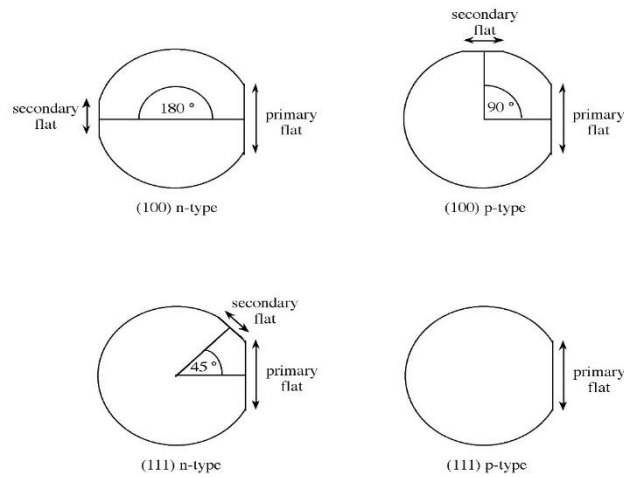
Τα δισκία πυριτίου αποτελούν μέρος της κρυσταλλικής ράβδου που μορφοποιείται με τη μέθοδο Czochralski. Για τον λόγο αυτό, κατά τον τεμαχισμό του κυλινδρικού αυτού κρυστάλλου, η επιφάνεια των δισκίων που προκύπτουν ευθυγραμμίζεται με κάποιο από τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα. Αυτό αναφέρεται επίσης ως το επίπεδο

ανάπτυξης του κρυσταλλικού πυριτίου.



Σχήμα 3.4 Σχηματική απόδοση των κρυσταλλογραφικών διευθύνσεων σε ένα δισκίο πυριτίου (100)

Κατ' ουσίαν τα δισκία πυριτίου φαίνονται παρόμοια ανεξάρτητα του κρυσταλλογραφικού τους προσανατολισμού ή των προσμίξεων που μπορεί να περιέχουν, οπότε και είναι απαραίτητο να διαφοροποιηθούν οπτικά. Για τον σκοπό αυτό, τα δισκία φέρουν δύο εγκοπές (flats) ώστε να είναι δυνατός ο διαχωρισμός τους. Η εγκοπή με το μεγαλύτερο μήκος ονομάζεται primary flat και είναι ευθυγραμμισμένη με το κρυσταλλογραφικό επίπεδο της επιφάνειας του δισκίου, διευκολύνοντας τον σχεδιασμό των μοτίβων κατά μήκος της κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης. Η δεύτερη εγκοπή ονομάζεται secondary flat, είναι μικρότερου μήκους και υποδηλώνει ανάλογα με την θέση της σε σχέση με το primary flat ή την απουσία της, τον προσανατολισμό αλλά και το είδος των προσμίξεων που υπάρχουν στο δισκίο. Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνονται μερικά δισκία με τις εγκοπές τους.



Σχήμα 3.5 Οι χαρακτηριστικές κύριες και δευτερεύουσες εγκοπές των δισκίων πυριτίου

3.2.3 Μέθοδοι καθαρισμού δισκίων Si

Τα δισκία πυριτίου υπόκεινται σε ενά σύνολο διαδικασιών περαιτέρω επεξεργασίας μετά το κόψιμο τους και πριν διοχετευτούν στην αγορά. Αυτές οι διαδικασίες επεξεργασίας έχουν σαν στόχο την βελτιστοποίησης της επιφάνειας τους και της μετέπειτα αποδοτικότητας τους.

Το κόψιμο των δισκίων γίνεται από κατάλληλο πριονί το οποίο έχει οδοντωτές άκρες από διαμάντι ώστε να μειώνει τις βλάβες κατά το κόψιμο. Παρόλο αυτά υποβάλλονται σε μια διαδικασία λείανσης (lapping) τόσο της πάνω όσο και της κάτω επιφάνειας του δισκίου⁷⁵. Κατά την διάρκεια του lapping αφαιρούνται, ρωγμές ή βλάβες στην κρυσταλλική δομή καθώς και υπολείματα προερχόμενα από την κοπή των wafers, επίσης απομακρύνεται και μέρος του ίδιου του πυριτίου. Η διαδικασία αυτή μειώνει την τραχύτητα της επιφάνειας που προκλήθηκε από το κόψιμο και ενισχύει περαιτέρω την επιπεδότητα της.

Εν συνεχεία, τα δισκία υποβάλλονται σε πρόσθετες διαδικασίες γυαλίσματος (polishing)⁷⁶. Αυτή πραγματοποιείται είτε με τη τριβή της επιφάνειας είτε μέσω χημικών διεργασιών και έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας εξαιρετικά λείας και λαμπερής επιφάνειας με ιδιαίτερη κατοπτρική ανάκλαση. Οι διαδικασίες λείανσης εξομαλύνουν τις ανισότητες της επιφάνειας σε κλίμακα νανομέτρων και δημιουργούν μια επιφάνεια που μπορεί να υποστηρίξει τις διεργασίες της μικροηλεκτρονικής όπως την οπτική λιθογραφία.

Ο καθαρισμός των δισκίων πυριτίου και η προετοιμασία της επιφάνειας τους για την περαιτέρω επεξεργασία τους, αποτελεί διαδικασία εξαιρετικής σημασίας στην βιομηχανία των ημιαγωγών⁷⁷. Ο κύριος στόχος της διαδικασίας καθαρισμού των δισκίων είναι η αφαίρεση χημικών και σωματιδιακών ρύπων χωρίς αλλοίωση ή βλάβη της επιφάνειας ή του υποστρώματος. Οι ρύποι σε ένα δισκίο πυριτίου όπου κατασκευάζονται δομές σε επίπεδο νανομέτρου, μπορούν να αποβούν καταστροφικοί, αφού οι διαστάσεις των ρύπων είναι παρόμοιες αν όχι και μεγαλύτερες των δομών αυτών. Ο καθαρισμός των δισκίων είναι πολύ κρίσιμο στάδιο γιατί επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την μετέπειτα λειτουργικότητα και αποδοτικότητα των μικροσυσκευών που θα προκύψουν από αυτά, επίσης αποτελεί ένα αρκετά επαναλαμβανόμενο στάδιο στη διάρκεια της επεξεργασίας των δισκίων και συνήθως παρεμβάλλεται ανάμεσα στις διάφορες διαδικασίες.

Ο καθαρισμός των δισκίων Si ακολουθεί μια τυποποιημένη διαδικασία RCA που περιλαμβάνει στάδια υγρών (wet) και οι ξηρών (dry) καθαρισμών. Σε ένα πρώτο στάδιο του καθαρισμού και πριν το δισκίο υποβληθεί σε επεξεργασίες υψηλών θερμοκρασιών, χρησιμοποιούνται διάφορα οξέα και απιονισμένο νερό κυρίως για την απομάκρυνση

οργανικής ύλης και σωματιδίων. Ένα επόμενο στάδιο αφορά την απομάκρυνση διοξειδίου του πυριτίου και τέλος εφαρμόζεται ένα μείγμα από υδροχλωρικό οξύ, υπεροξείδιο του υδρογόνου και απιονισμένου νερού ώστε να αφαιρεθούν τυχόν υπολείματα μεταλλικών ή άλλων ιοντικών ρύπων.

Αναλυτικά, μέθοδοι καθαρισμού που χρησιμοποιούνται με μεγάλη συχνότητα είναι:

Piranha etch clean, είναι ένα διάλυμα αποτελούμενο από θειικό οξύ και υπεροξείδιο του υδρογόνου με τυπική αναλογία, 70% και 30% αντίστοιχα. Απομακρύνει μεγάλες ποσότητες οργανικής ύλης και καθιστά τις επιφάνειες υδρόφιλες, είναι ιδιαίτερα διαβρωτικό.

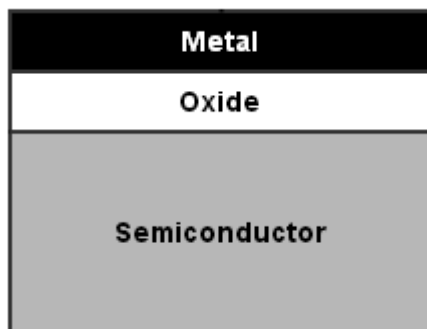
HF, διάλυμα υδροφθορικού οξέος, λόγω του πολύ χαμηλού pH του χρησιμοποιείται για την αφαίρεση μεταλλικών στοιχείων από την επιφάνεια.

Στο τέλος των διαδικασιών καθαρισμού, τα δισκία εμβαπτίζονται σε απιονισμένο νερό (DI water) και στεγνώνονται με ξηρό αέρα.

3.2.4 Προσθήκη λεπτών υμενίων στα δισκία Si

Η ανάπτυξη μικροηλεκτρονικών διατάξεων βασίζεται σε σημαντικό βαθμό σε τεχνικές προσθήκης λεπτών στρωμάτων διαφορετικών υλικών επάνω στο δισκίο (wafer) πυριτίου. Τα πρόσθετα αυτά στρώματα αποτελούν το θεμέλιο λίθο της κατασκευής διαφόρων μικροσυσκευών όπως αισθητήρων, τρανζίστορ κ.α.

Η συνηθέστερη δομή που κατασκευάζεται μέσω αυτής της τεχνικής είναι η δομή μέταλλο-οξείδιο-ημιαγωγός, δομή MOS (metal/oxide/semiconductor). Στην πιο διαδεδομένη της μορφή χρησιμοποιείται το πυρίτιο Si και το οξείδιο του SiO₂ και ως μέταλλο το αλουμίνιο Al ή το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο (Poly-Si).



Σχήμα 3.6 Πυκνωτής MOS

Η δομή αυτή δεν είναι τίποτα άλλο παρά ένα πυκνωτής με το μέταλλο και τον ημιαγωγό να παίζουν το ρόλο των οπλισμών του. Στην βιομηχανία χρησιμοποιείται κυρίως το πυρίτιο Si ως ημιαγωγός και το οξείδιο του SiO₂ ως ενδιάμεσο διηλεκτρικό. Το SiO₂ χρησιμοποιείται ευρέως γιατί είναι διηλεκτρικό με υψηλό σημείο τήξης, παρουσιάζει θερμική και χημική σταθερότητα και δεν διαλύεται εύκολα. Επίσης, παρασκευάζεται πολύ ευκολά με απλή θερμική οξείδωση του υποστρώματος Si και

δημιουργείται μια ιδανική διεπιφάνεια μεταξύ τους με μικρή τραχύτητα και μικρό πλήθος διεπιφανειακών παγίδων.

Η συνολικότερη σμίκρυνση των διατάξεων μεταφράζεται στην μείωση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των επιμέρους μερών των δομών MOS. Είναι λοιπόν απαραίτητη η μείωση του πάχους και του διηλεκτρικού. Όμως το SiO₂ που αποτελεί το κυρίαρχο διηλεκτρικό, φαίνεται να χάνει τις πολύτιμες διηλεκτρικές ιδιότητες του σε πολύ χαμηλά πάχη⁷⁸. Οπότε κρίνεται απαραίτητη η αντικατάσταση του με άλλα διηλεκτρικά υλικά μεγαλύτερης διηλεκτρικής σταθεράς που ταυτόχρονα, να έχουν ισάξια χημική και θερμική ευστάθεια καθώς και να δημιουργούν καλή διεπιφάνεια με τον ημιαγωγό όπως ακριβώς το SiO₂.

3.3 Υμένια υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς

Το πυρίτιο είναι το μοναδικό από τα ημιαγωγιμα υλικά στην επιφάνεια του οποίου αναπτύσσεται πολύ εύκολα ένα στρώμα από το οξείδιο του. Το στρώμα του οξειδίου του SiO₂ δημιουργείται φυσικά στην επιφάνεια του πυριτίου ακόμα και σε συνθήκες περιβάλλοντος. Οι ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες του SiO₂ αλλά και της διεπιφάνειας

που σχηματίζει με το Si είναι σχεδόν ιδανικές, για αυτό και αποτελεί την πιο διαδεμένη και την περισσότερο μελετημένη δομή των τελευταίων δεκαετιών. Καθώς όμως οι διαστάσεις μικραίνουν ολοένα, το διοξείδιο του πυριτίου δεν αποδίδει το ίδιο καλά όσο σε μεγαλύτερα πάχη. Ένας σημαντικός λόγος είναι ότι στις μικρές διαστάσεις κυριαρχεί το φαινόμενο σήρραγος, το οποίο επιτρέπει την ροή ηλεκτρονίων ή οπών δια μέσου του οξειδίου, με αποτέλεσμα να χάνονται οι μονωτικές του ιδιότητες.

Η μείωση αυτού του φαινομένου είναι δυνατή με την αντικατάσταση του λεπτού στρώματος SiO₂ με ένα παχύτερο στρώμα από διηλεκτρικό μεγαλύτερης διηλεκτρικής σταθεράς το οποίο όμως θα παρουσιάζει την ίδια ηλεκτρική συμπεριφορά. Τα διηλεκτρικά αυτά υλικά αναφέρονται ως high-k materials. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να επιτευχθεί η απαιτούμενη αύξηση της αποδοτικότητας για μικρότερες ακόμα διατάξεις⁷⁹. Η σχετική διηλεκτρική σταθερά των διηλεκτρικών υλικών ορίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$k = \frac{\epsilon_d}{\epsilon_0} \quad (3.1)$$

Όπου το ϵ_d είναι η διηλεκτρική σταθερά του υλικού και ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού. Για την διευκόλυνση της μελέτης των υλικών αυτών είναι απαραίτητος ο ορισμός του ισοδύναμου ηλεκτρικού πάχους, που λειτουργεί ως ένα τρόπος σύγκρισης με το θερμικό οξείδιο του πυριτίου. Η έννοια του ισοδύναμου ηλεκτρικού οξειδίου (equivalent oxide thickness EOT) αναφέρεται στο πάχος του οξειδίου μεγαλύτερης διηλεκτρικής σταθεράς που παρουσιάζει τις ίδιες ιδιότητες με το αντίστοιχο λεπτότερο οξείδιο του πυριτίου. Η σχέση που περιγράφει την συσχέτιση αυτή είναι:

$$EOT = t_{eq} = t_{SiO_2} \frac{k_{HK}}{3.9} \quad (3.2)$$

Όπου το t_{eq} αναφέρεται στο πάχος του οξειδίου μεγαλύτερης διηλεκτρικής σταθεράς, το t_{SiO_2} στο πάχος του οξειδίου του πυριτίου, το k_{HK} είναι η διηλεκτρική σταθερά του νέου υλικού και το 3.9 είναι η τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς του οξειδίου του πυριτίου. Απο τη σχέση συνάγεται ότι το πάχος του νέου οξειδίου είναι ευθέως ανάλογο της διηλεκτρικής του σταθεράς.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα χαρακτηριστικά των διηλεκτρικών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική και που αποτελούν εν γένει, τους ιδανικότερους υποψήφιους για την αντικατάσταση του SiO₂.

Πίνακας 3.1 Οι διηλεκτρικές σταθερές και το ενεργειακό χάσμα των οξειδίων που χρησιμοποιήθηκαν

Οξείδιο	Διηλεκτρική Σταθερά	Ενεργειακό Χάσμα
SiO ₂	3.9	9
HfO ₂	25	5.7
ZrO ₂	23	7.8
Al ₂ O ₃	9	8.9
Ta ₂ O ₅	22	3.8-5.3

Τα κριτήρια της επιλογής του καταλληλότερου υλικού δεν περιορίζονται μόνο στην απαίτηση για μεγαλύτερη διηλεκτρική σταθερά, αλλά και σε άλλες παραμέτρους σχετικές με την διεπιφάνεια που μορφοποιεί με τον ημιαγωγό. Ανάμεσα σε αυτές είναι η θερμική και χημική σταθερότητα που θα επιτρέπει την αντοχή τους στις απαιτούμενες διεργασίες που θα υποβληθούν. Ένας άλλος πολύ σημαντικός παράγοντας είναι η ποιότητα της διεπιφάνειας που θα σχηματιστεί με το υπόστρωμα πυριτίου⁸⁰. Λόγω της διαφορετικότητας των δύο υλικών εντοπίζονται διαφοροποιήσεις στην μεταξύ τους

διεπιφάνεια, σε σχέση με το φυσικό οξείδιο του υποστρώματος Si. Είναι δυνατόν η διεπιφάνεια αυτή να παρουσιάζει τραχύτητα η οποία δημιουργεί διεπιφανειακές καταστάσεις όπου παγιδεύονται ηλεκτρόνια και επηρεάζει τις ηλεκτρικές ιδιότητες. Επίσης κατά την ανάπτυξη του διηλεκτρικού πάνω στο υπόστρωμα είναι πολύ πιθανό να σχηματιστεί λεπτό στρώμα αποτελούμενο κατά ένα μεγάλο μέρος από οξυγόνο, που εισάγει ατέλειες και παγίδες που δημιουργούν ρεύματα διαρροής και μειώνουν τη διηλεκτρική σταθερά. Κατά τη φάση της ανάπτυξης του οξειδίου αλλά και σε επόμενες θερμικές διεργασίες, μπορεί να προκύψουν κρυσταλλικές περιοχές στην άμορφη μάζα τους που δρουν επίσης σαν ατέλειες. Τα υλικά αυτά έχουν χαμηλή θερμοκρασία μετάβασης από την άμορφη στη κρυσταλλική φάση, που προκαλεί την δημιουργία των ατελειών αυτών που οδηγεί στον εκφυλισμό των μονωτικών τους ιδιοτήτων.

Για να ελαχιστοποιηθούν τα φαινόμενα αυτά είναι απαραίτητο το λεπτό στρώμα των νέων διηλεκτρικών να έχει όσο το δυνατόν ομοιόμορφο χαρακτήρα. Οι τεχνικές εναπόθεσης των διηλεκτρικών υμενίων στην επιφάνεια του δισκίων πυριτίου παίζουν τον σημαντικότερο ρόλο στην τελική ομοιομορφία που θα εμφανίσουν.

3.4 Εναπόθεση λεπτών υμενίων

Ένα από τα πλεονεκτήματα του SiO_2 έναντι των υπολοίπων διηλεκτρικών είναι ότι μπορεί να αναπτυχθεί με θερμική οξείδωση και σχηματίζει πολύ καλή διεπιφάνεια με το Si. Αντίθετα το εκάστοτε υλικό υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς εναποτίθεται πάνω στο Si με διάφορες τεχνικές που δεν εγγυόνται την ίδια ποιότητα διεπιφάνειας. Είναι απαραίτητο λοιπόν, κάθε λεπτό υμένιο να εναποτίθεται ομοιόμορφα στο υπόστρωμα με το ελάχιστο δυνατό πλήθος ατελειών που θα επηρεάσουν δυσμενώς τη μετέπειτα λειτουργία της διάταξης. Ένας μεγάλος τομέας της μικροηλεκτρονικής και της νανοτεχνολογίας συνολικότερα αποτελούν οι τεχνικές εναπόθεσης λεπτών υμενίων καθώς και οι μέθοδοι βελτιστοποίησής τους.

Ένα σύνολο σημαντικών παραγόντων εξαρτώνται από τις τεχνικές εναπόθεσης που χρησιμοποιούνται στην μικρομηχανική και επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την ποιότητα του εναποτιθέμενου υμενίου⁸¹. Οι παράγοντες αυτοί που πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά την εναπόθεση, είναι η επίτευξη τη επιθυμητής σύνθεση των υμενίων, η μείωμένη συγκέντρωση σε ανεπιθύμητες προσμίξεις μετάλλων οξυγόνου ή νερού, η ελαχιστοποίηση της πυκνότητας των ατελειών στον όγκο του υμενίου καθώς και η ομοιομορφία εναπόθεσης. Παρακάτω παρουσιάζονται οι τεχνικές αυτές και αναλύεται η μέθοδος εναπόθεσης ατομικού στρώματος (ALD) που είναι η μέθοδος εναπόθεσης διηλεκτρικών υλικών η οποία εφαρμόστηκε για την παρασκευή των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα εργασία.

3.4.1. Τεχνικές εναπόθεσης

Οι μέθοδοι εναπόθεσης χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: Φυσική εναπόθεση από ατμούς (Physical Vapor Deposition-PVD) και Χημική εναπόθεση από ατμούς (Chemical Vapor Deposition-CVD). Το κοινό στοιχείο και στις δύο περιπτώσεις είναι ότι το δισκίο πυριτίου εισάγεται στον ειδικό θάλαμο εναπόθεσης, όπου το υλικό της εναπόθεσης φτάνει στην επιφάνεια του δισκίου υπό μορφή και ατμών και μορφοποιείται έτσι ένα λεπτό στρώμα πάνω στο υπόστρωμα.

- Χημική εναπόθεση από ατμούς CVD

Στην τεχνική αυτή το δισκίο-στόχος εισάγεται στο θάλαμο εναπόθεσης όπου βρίσκονται τα αέρια τα οποία διαχέονται στην επιφάνεια του. Το τελικό στρώμα μορφοποιείται στην επιφάνεια του δισκίου μέσω των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα επί του υποστρώματος. Τέλος με τη βοήθεια ενός αδρανούς αερίου απομακρύνονται τα παραπροϊόντα των χημικών αυτών αντιδράσεων. Η τεχνική αυτή παρουσιάζεται ως πιο

ιδανική για την εναπόθεση πυριτίου και διηλεκτρικών υλικών. Στην κατηγορία αυτή ανηκούν και άλλες επιμέρους τεχνικές όπως ή επιταξία μοριακής δέσμης (Molecular Beam Epitaxy MBE). Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει μια περιστρεφόμενη βάση εντός θαλάμου υψηλού κενού, όπου εισάγεται το υπόστρωμα-στόχος. Το υλικό προς εναπόθεση εισάγεται σε ειδικά κελιά (Knudsen Cells) όπου εξαχνώνονται και στη συνέχεια αντιδρούν χημικά διαμορφώνοντας το λεπτό υμένιο πάνω στο δισκίο.

- Φυσική εναπόθεση από ατμούς (PVD)

Στην κατηγορία αυτή δεν λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις μεταξύ διαφορετικών αντιδρώντων αερίων αλλά το υμένιο που εναποτίθεται πάνω στο υπόστρωμα προκύπτει από τη συμπύκνωση του ίδιου ου υλικού που εναποτίθεται. Οι ατμοί δημιουργούνται με φυσικές μεθόδους π.χ. θέρμανση της πηγής. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η τεχνική της ιοντοβολής (sputtering) κατά την οποία η εναπόθεση στο υπόστρωμα γίνεται από την απόσπαση ατόμων ή μορίων από την επιφάνεια ενός υλικού και την ακόλουθη εναπόθεση τους στο δισκίο. Εντός του θαλάμου δημιουργείται πλάσμα αδρανούς αερίου τα μόρια του οποίου συγκρούονται με αυτά του υλικού που αποσπάται.

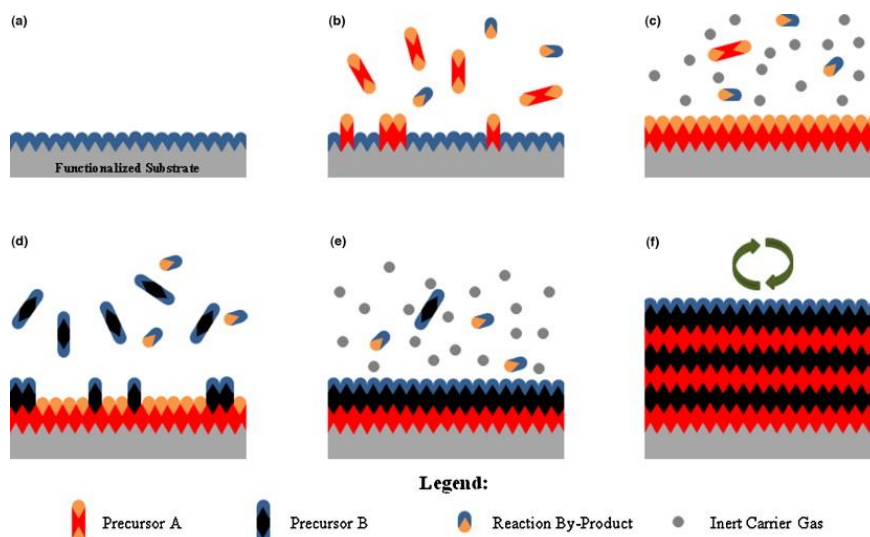
3.4.2. Εναπόθεση Ατομικού Στρώματος (ALD)

Στην κατηγορία των CVD μεθόδων εναπόθεσης ανήκει και η τεχνική εναπόθεσης ατομικού στρώματος (Atomic Layer Deposition-ALD) η οποία έχει αποδειχτεί ως η ιδανικότερη, μέχρι στιγμής μέθοδος εναπόθεσης υλικών υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς και εφαρμόστηκε στη παρούσα εργασία. Η σημαντικότητα της έγκειται στο γεγονός ότι επιτρέπει την διαδοχική εναπόθεση υμενίων πάχους μερικών ατομικών στρωμάτων με παράλληλη διατήρηση της ομοιομορφίας τους. Η μέθοδος εμφανίστηκε πρώτη φορά το 1977 ως επιταξία ατομικού στρώματος (ALE) από τους Suntola και Antson στην εναπόθεση ZnS για την παραγωγή υψηλής ποιότητας οθονών. Αργότερα υιοθετήθηκε ο όρος ALD για να συμπεριληφθούν οι νέες τεχνολογίες που περιελάμβαναν και την εναπόθεση μετάλλων και οξειδίων.

Η βασική διάταξη περιλαμβάνει ένα θάλαμο κενού όπου τοποθετούνται τα υποστρώματα και στον οποίο λαμβάνουν χώρα οι χημικές αντιδράσεις. Οι ενώσεις που συμμετέχουν στις αντιδράσεις αυτές, είναι η πρόδρομη ένωση (precursor), που συνήθως είναι μια οργανική ένωση που περιέχει ένα από τα στοιχεία του προς εναπόθεση υμενίου και ένα οξειδωτικό μέσο που μπορεί να είναι ή το νερό ή το όζον. Οι ενώσεις αυτές βρίσκονται σε ειδικά δοχεία (bubblers). Επιπρόσθετα, εκτός από την αντλία κενού, υπάρχει κατάλληλο ηλεκτρονικό σύστημα για τον έλεγχο του ανοίγματος και κλεισίματος των δοχείων των ενώσεων και τέλος, υπάρχει ένα σύστημα θέρμανσης των πρόδρομων ενώσεων, όταν είναι απαραίτητο. Η ανάπτυξη των υμενίων γίνεται μέσω κύκλων εναπόθεσης οι οποίοι επαναλαμβάνονται διαδοχικά μέχρι την τελική επίτευξη του επιθυμητού πάχους. Κάθε κύκλος χωρίζεται σε επιμέρους στάδια.

Αρχικά, το υπόστρωμα εκτίθεται στο οξειδωτικό μέσο, που τις περισσότερες φορές είναι το νερό και επικαλύπτεται από υδρατμούς. Η περίσσεια των υδρατμών που δεν προσροφήθηκε από την επιφάνεια απομακρύνεται με την εισαγωγή στον θάλαμο ενός ευγενούς ή αδρανούς αερίου, συνήθως του N₂. Στη συνέχεια, η πρόδρομη ένωση με τη μορφή αερίου, εγχέεται στον θάλαμο σε διαδοχικούς εναλλασσόμενους παλμούς που αντιδρούν με τους υδρατμούς του υποστρώματος. Η παλμική εγχυση της πρόδρομης ένωσης έχει σαν αποτέλεσμα την ελεγχόμενη αντίδραση με το υπόστρωμα ως μια αυτοπεριοριζόμενη διαδικασία που καταλήγει με εναπόθεση ενός στρώματος (monolayer). Στο τελευταίο στάδιο του κύκλου, απομακρύνονται τα παραπροϊόντα της αντίδρασης καθώς και μέρος της πρόδρομης ένωσης που δεν αντέδρασε, με την βοήθεια του ίδιου αδρανούς αερίου N₂, που χρησιμοποιήθηκε και προηγουμένως.

Παρακάτω ακολουθεί σχηματική απεικόνιση του κύκλου εναπόθεσης με τη μέθοδο ALD⁸².



Σχήμα 3.7 Μέθοδος εναπόθεσης ALD

Το πάχος που θα έχει τελικά το οξείδιο καθορίζεται τόσο από τον αριθμό των επαναλαμβανόμενων κύκλων όσο και από τον ρυθμό ανάπτυξης του υμενίου σε κάθε κύκλο. Ο ρυθμός ανάπτυξης επηρεάζεται σημαντικά τόσο από τις ενώσεις που συμμετέχουν στις χημικές αντιδράσεις εντός του θαλάμου, όσο και από τη θερμοκρασία εναπόθεσης. Οι διαδικασίες της ALD εναπόθεσης διεξάγονται συνήθως σε μέτριες θερμοκρασίες μικρότερες των 350 °C. Ορίζεται με αυτό το τρόπο ένα εύρος θερμοκρασιακών τιμών εντός των οποίων η εναπόθεση μπορεί να είναι επιτυχής. Το εύρος αυτό αναφέρεται ως «παράθυρο θερμοκρασίας ALD». Θερμοκρασίες εκτός του παραθύρου αυτού οδηγεί σε μικρούς ρυθμούς ανάπτυξης και κακής ποιότητας υμένια, επειδή επηρεάζει το ρυθμό των αντιδράσεων και μεταβάλλει το ρυθμό των παλμών εισαγωγής των ενώσεων στον θάλαμο. Μειωμένη θερμοκρασία οδηγεί στην αύξηση του χρόνου ολοκλήρωσης ενός κύκλου, ενώ η αυξημένη θερμοκρασία επιταχύνει τις αντιδράσεις στο θάλαμο λόγω του ότι είναι θερμικά υποβοηθούμενες.

Τα κύρια πλεονεκτήματα της τεχνικής εναπόθεσης ALD έναντι των υπόλοιπων τεχνικών της οικογένειας CVD, προκύπτουν από το γεγονός ότι οι αντιδράσεις των ενώσεων με την επιφάνεια, έχουν έναν αυτοπεριοριστικό χαρακτήρα. Αυτό συμβαίνει γιατί ο κορεσμός κάθε αντίδρασης που λαμβάνει χώρα, καθορίζεται από την πυκνότητα των αντιδρώντων στην επιφάνεια του υποστρώματος. Επιπρόσθετα με την εισαγωγή των αντιδρώντων με τη μορφή παλμικών αερίων, είναι δυνατός ο πλήρης έλεγχος της εναπόθεσης σε επίπεδο ατομικών στρωμάτων. Η εναλλαγή των απόλυτα καθορισμένων και ελεγχόμενων αντιδράσεων παρέχει επίσης υψηλής ποιότητας ομοιομορφία στα αναπτυσσόμενα υμένια σε όλη την έκταση τους αλλά και σε όλο το πάχος τους. Επίσης, η μεμονωμένη εισαγωγή των αντιδρώντων αερίων στο θάλαμο αποτρέπει την δημιουργία σωματιδίων σε αέρια φάση, που μπορεί να επικαθίσουν στην επιφάνεια δημιουργώντας κοκκώδη εναπόθεση, όπως μπορεί να συμβεί στην CVD⁸³.

Τα μειονεκτήματα που απαριθμεί η μέθοδος ALD σχετίζονται κυρίως με τον αργό ρυθμό εναπόθεσης των υμενίων. Ο ρυθμός αυτός εξαρτάται από τον ρυθμό των παλμών των εισαγόμενων αερίων, από την τοπογραφία του υποστρώματος αλλά και από τις διαστάσεις του ίδιου του αντιδραστήρα. Καθώς αυξάνεται η επιφάνεια και ο όγκος του αντιδραστήρα, αυξάνεται και ο χρόνος της παλμικής έγχυσης των αερίων, δυσκολεύοντας την εναπόθεση υμενίων μεγάλου πάχους. Επίσης, το θερμοκρασιακό παράθυρο ALD, επιβάλλει την χρησιμοποίηση αερίων παραπλήσιας θερμοκρασία. Για την αντιμετώπιση των μειονεκτημάτων αυτών η τεχνική ALD βρίσκεται υπό συνεχή

βελτιστοποίηση που στοχεύει στην αύξηση του ρυθμού, ο οποίος θα πάψει να αποτελεί το μείζων μειονέκτημα, λόγω και της ολοένα σμίκρυνσης των διαστάσεων των δομών.

Επίσης, σημαντικό πεδίο έρευνας αποτελούν και οι χρησιμοποιούμενες πρόδρομες ενώσεις, που πρέπει να πληρούν κάποιες ιδιότητες ώστε να ενισχύεται η ομοιομορφία των υμενίων αλλά και η μείωση της μόλυνσης τους. Θα πρέπει να είναι επαρκώς πτητικές, να έχουν δηλαδή μεγάλη τάση ατμών στο θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας της ALD και να μην αποσυντίθενται ή διασπώνται μέχρι να φτάσουν στην επιφάνεια του υποστρώματος. Επίσης, είναι σημαντικό να μην είναι τοξικές και να μην διαβρώνουν τις συσκευές που τα περιέχουν, καθώς και να είναι ασφαλή για τους χρήστες και το περιβάλλον. Η αντίδραση με το υπόστρωμα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο γρήγορη και μη αναστρέψιμη μειώνοντας το χρόνο εναπόθεσης και το ποσό των παραγόμενων παραπροϊόντων τα οποία θα πρέπει ταυτοχρόνως, να είναι χημικά ανενεργά και να μη καταστρέφουν με κανένα τρόπο, το υπόστρωμα ή τον θάλαμο των αντιδράσεων. Παρόλο τους περιορισμούς που τίθενται τόσο από τη συσκευή όσο και από τα χημικά η τεχνική ALD, παραμένει μια ευρέως διαθέσιμη μέθοδος εναπόθεσης που μπορεί να παράγει υψηλής ποιότητας οξείδια.

3.5 Τριβοηλεκτρικές νανογεννήτριες με υλικά υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς (high-k materials)

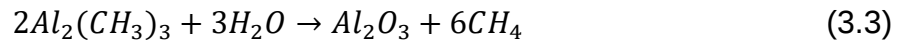
Η λειτουργία των τριβοηλεκτρικών νανογεννητριών (TENG) βασίζεται στη δημιουργία επιφανειακών φορτίων που δίνονται να αναπτύξουν δυο διαφορετικές μεταξύ τους επιφάνειες όταν έρχονται σε διαδοχική επαφή και απομάκρυνση. Η κατανόηση του τριβοηλεκτρικού φαινομένου δηλαδή της εμφάνισης επιφανειακού φορτίου λόγω τριβής, παίζει κρίσιμο ρόλο στη προσπάθεια ενίσχυσης της απόδοσης των TENG. Στα πλαίσια της προσπάθειας αυτής, επιστρατεύονται προς μελέτη, μια σωρία διαφόρων υλικών τα οποία έχουν την τάση να εμαφανίζουν έντονα το τριβοηλεκτρικό φαινόμενο, που συνήθως είναι τα λιγότερο αγωγίμα υλικά.

Τα υλικά που θεωρούνται ως πιθανά να ανταποκριθούν σε αυτές τις απαιτήσεις και που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική είναι το οξείδιο του Χαφνίου HfO_2 , το οξείδιο του αλουμινίου Al_2O_3 , το οξείδιο του Ζirkονίου ZrO_2 και το οξείδιο του Τανταλίου Ta_2O_5 ⁸⁴. Για τον σκοπό αυτό, κατασκευάστηκαν τρία δισκία, με τρία διαφορετικά πάχη των 20nm, 40nm και 70nm για το κάθε ένα από τα παραπάνω οξείδια. Τα δισκία που χρησιμοποιήθηκαν ήταν δισκία πυριτίου διαμέτρου 4 ιντσών, με πάχος 550μm και με ειδική αγωγιμότητα που κυμαίνεται 1-5Ωcm, επίσης ήταν n-type. Τα δισκία υποβλήθηκαν αρχικά, στις καθιερωμένες διαδικασίες καθαρισμού και στην συνέχεια αναπτύχθηκε ένα στρώμα αλουμινίου Al στην πίσω πλευρά κάθε δισκίου με την μέθοδο της εξάχνωσης αλουμινίου με ηλεκτρονική δέσμη. Έν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε εναπόθεση των αντίστοιχων οξειδίων στα δισκία με την μέθοδο ALD⁸⁵. Στην παρούσα εργασία, όλες οι εναποθέσεις έγιναν στην θερμοκρασία των 250°C. Οι ρυθμοί εναπόθεσης ήταν 0.94 Å/κύκλο για τα HfO_2 , Al_2O_3 και ZrO_2 και 0.49/κύκλο για το Ta_2O_5 .

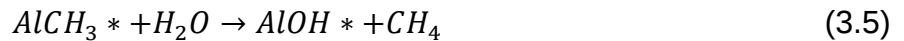
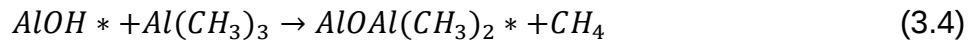
• Al_2O_3

Η εναπόθεση του οξειδίου του αλουμινίου είναι από τις πιο μελετημένες εναποθέσεις υλικού υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς καθώς υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία πρόδρομων ενώσεων από τις οποίες μπορεί να προκύψει⁸⁶. Επιπρόσθετα, παρουσιάζει εξαιρετικές μονωτικές ιδιότητες που οφείλονται στην μεγάλη διηλεκτρική σταθερά του και στο υψηλό ενεργειακό χάσμα των 8.9eV όπως επίσης και στο γεγονός ότι από την επαφή του με το υπόστρωμα πυριτίου δημιουργείται ένα φράγμα δυναμικού της τάξης των 2.8eV και το εναποτιθέμενο στρώμα Al_2O_3 παρουσιάζει θερμοδυναμική σταθερότητα. Η πρόδρομη ένωση που χρησιμοποιείται συνήθως είναι η οργανική ένωση Trimethyl Alu-

minum (TMA) και ως οξειδωτικό μέσο χρησιμοποιείται το νερό (H₂O). Η εναπόθεση βασίζεται στην χημική αντίδραση:



Η εναπόθεση αυτή προκύπτει από το χωρισμό της παραπάνω αντίδρασης σε δύο επιμέρους χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα διαδοχικά:



Όπου ο αστερίσκος συμβολίζει το υπόστρωμα όπου λαμβάνουν χώρα οι χημικές αντιδράσεις.

- **HfO₂**

Το οξείδιο του χαφνίου HfO₂ ανήκει και αυτό στα διηλεκτρικά που παρουσιάζουν χημική και θερμική σταθερότητα στην επαφή τους με το πυρίτιο. Τα υμένια αυτά έχουν διηλεκτρική σταθερά περίπου 25 και ενεργειακό χάσμα περί τα 5.7eV. Εναποτίθενται αρκετά ομοιόμορφα στο υπόστρωμα, αν και δίνονται να υπάρξει λεπτό στρώμα SiO₂ στην διεπιφάνεια⁸⁷. Η πρόδρομη ένωση που χρησιμοποιήθηκε για την εναπόθεση του είναι η Tetrakis(dimethylamido)hafnium.

- **ZrO₂**

Το οξείδιο του ζirkονίου ή αλλιώς ζirkονία, αποτελεί και αυτό ένα από τα εναποτιθέμενα υμένια υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς ίσης περίπου με του HfO₂, 25 και με ενεργειακό χάσμα στα 7.8eV. Σαν πρόδρομη ένωση χρησιμοποιήθηκε η Tetrakis(dimethylamido)Zirconium και το νερό σαν οξειδωτικό μέσο H₂O.

- **Ta₂O₅**

Το οξείδιο του τανταλίου είναι υλικό με ιδιαίτερες μονωτικές ιδιότητες οφειλόμενες στην διηλεκτρική σταθερά του που είναι 26⁸⁸. Το ενεργειακό του χάσμα κυμαίνεται μεταξύ 3.8 και 5.3eV. Η πρόδρομη ένωση από την οποία προέκυψαν τα εναποτιθέμενα υμένια είναι η Pentakis(dimethylamido)tantalum και με οξειδωτικό μέσο το νερό.

4. ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

4.1 Εισαγωγή

Η νανοτεχνολογία και η νανοεπιστήμη γενικότερα, αφορά την μελέτη των ιδιοτήτων της ύλης στην νανοκλίμακα. Η μελέτη των υλικών στην νανοκλίμακα είναι σημαντική γιατί μπορεί να απαντήσει σε ερωτήματα σχετικά με την διαφοροποίηση των ιδιοτήτων που παρατηρείται στα σωματίδια της ίδιας ουσίας, όταν αυτή βρίσκεται σε διαφορετικές τάξεις μεγέθους. Η επίλυση αυτών των ερωτημάτων θα ενισχύσει το θεωρητικό υπόβαθρο και θα προωθήσει την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών.

Πιο συγκεκριμένα, στα πλαίσια της μικροηλεκτρονικής και της νανοτεχνολογίας είναι αναγκαία η διερεύνηση της μορφής της σχηματιζόμενης επιφάνειας στα υποστρώματα πυριτίου, από τις διάφορες διαδικασίες εναπόθεσης. Η επιφάνεια των δισκίων και των λεπτών υμενίων που αναπτύσσονται σε αυτά έχουν χαρακτηριστική τοπολογία η οποία αναφέρεται ως τραχύτητα της επιφάνειας (surface roughness) η απλώς τραχύτητα (roughness). Η τοπολογία αυτή διαμορφώνεται από κοιλάδες και κορυφές διαφορετικού βάθους, ύψους και απόστασης, καθορίζοντας την τελική τραχύτητα της επιφάνειας. Η τραχύτητα μια επιφάνειας ορίζεται ως η ποσοτικοποίηση των αποκλίσεων αυτών από το επίπεδο της επιφάνειας που έχει οριστεί ως το ιδανικό.

Η τραχύτητα επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως από την μέθοδο εναπόθεσης, τη φύση του υλικού καθώς και το πάχος του υμενίου. Επίσης καθορίζει την αλληλεπίδραση δύο επιφανειών που έρχονται σε επαφή, καθώς και την ποιότητα της διεπιφάνειας που θα σχηματιστεί ανάμεσα σε δύο υλικά. Η μελέτη και η κατανόηση της τραχύτητας σε νανοκλίμακα αποτελεί συχνά έναν πολύ καλό παράγοντα πρόβλεψης της απόδοσης ενός μηχανικού στοιχείου μια μικροσυσκευής.

4.2 Χαρακτηρισμός των τριβόμενων επιφανειών της τριβογεννήτριας

Η λειτουργία των τριβοηλεκτρικών νανογεννητριών βασίζεται θεμελιακά, στην σύζευξη του τριβοηλεκτρικού και του ηλεκτροστατικού φαινομένου. Η σύζευξη αυτή προκαλεί την εμφάνιση ηλεκτροστατικών φορτίων στην επιφάνεια των δύο διαφορετικών υλικών που έρχονται σε φυσική επαφή, με αποτέλεσμα τη φόρτιση των δύο επιφανειών. Όταν απομακρυνθούν μεταξύ τους από μια εξωτερική μηχανική δύναμη δημιουργείται διαφορά δυναμικού, η οποία επιτρέπει τη ροή ηλεκτρονίων, ρεύμα διαμέσου των ηλεκτροδίων που βρίσκονται στις μη τριβόμενες περιοχές των φορτισμένων επιφανειών. Για την περαιτέρω βελτίωση της απόδοσης των τριβοηλεκτρικών νανογεννητριών είναι απαραίτητος ο κατάλληλος σχεδιασμός της διάταξης αλλά και η μελέτη των υλικών που θα χρησιμοποιηθούν ως τριβόμενα ζεύγη (tribo-pairs). Η απόδοση αυτή σχετίζεται άμεσα με την ικανότητα μετατροπής της μηχανικής ενέργειας σε ηλεκτρική, της εξωτερικής δύναμης που επιβάλλει την τριβή μεταξύ των διαφορετικών υλικών και την δυνατότητα αποθήκευσης της παραγόμενης ενέργειας με σκοπό την διοχέτευση της, σε φορητή μικροσυσκευή. Η επιφανειακή πυκνότητα φορτίου που αναπτύσσεται λόγω τριβής παίζει και αυτή καθοριστικό ρόλο στην τελική απόδοση και είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την μορφολογία της επιφάνειας των τριβόμενων υλικών. Για τον λόγο αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό να μελετηθεί η τραχύτητα των συγκεκριμένων επιφανειών που αποτελούν τα tribo-pairs και να ερευνηθεί η συσχέτιση της με την απόδοση που αυτά εμφανίζουν κατά την λειτουργία τους στην τριβογεννήτρια.

Η μελέτη της τραχύτητας των επιφανειών στη νανοκλίμακα γίνεται από κατάλληλα μικροσκόπια σάρωσης με ακίδα (scanning probe microscopy)⁸⁹. Η τελική εικόνα που απεικονίζει την επιφάνεια του δείγματος προκύπτει από την σάρωση της επιφάνειας απο κατάλληλη ακίδα. Στην οικογένεια αυτών των μικροσκοπίων ανήκει και το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (Atomic Force Microscope, AFM) με το οποίο έγινε ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων στη παρούσα διπλωματική.

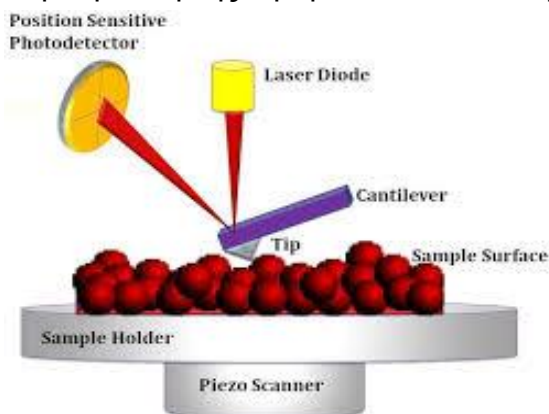
4.3 Μικροσκοπία Ατομικής δύναμης (AFM)

Η μικροσκοπία σάρωσης με ακίδα χρησιμεύει στην απεικόνιση της τοπογραφίας των επιφανειών των δειγμάτων με σάρωση της επιφάνειας αυτής με την ειδική ακίδα. Το πρώτο μικροσκόπιο αυτής της οικογένειας είναι το μικροσκόπιο σάρωσης σήραγγος (Scanning Tunneling Microscopy, STM) και ανακαλύφθηκε το 1982 από τον Gerd Binnig και τους συναδέλφους του στα εργαστήρια της IBM στη Ζυρίχη. Το μικροσκόπιο αυτό αφορούσε μόνο τη μελέτη της επιφάνειας αγωγίμων υλικών. Στη συνέχεια, με βάση το σχεδιασμό του STM, οι Binnig, Quate και Geber ανακάλυψαν το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης AFM, ώστε να αντιμετωπιστεί ο περιορισμός που έθετε το STM ως προς την αγωγιμότητα των υλικών. Για την ανακάλυψη τους αυτή, τιμήθηκαν με το βραβείο νόμπελ το 1986.

Το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης AFM, χρησιμοποιεί μια πρόβολο με πολύ αιχμηρή άκρη με την οποία σαρώνεται η επιφάνεια. Κατά τη σάρωση αυτή εμφανίζονται ατομικές δυνάμεις μεταξύ των ατόμων της επιφάνειας και της ακίδας οι οποίες αναγκάζουν την πρόβολο να εκτρέπεται. Οι μετρήσεις αυτών των εκτροπών μας δίνουν την τελική εικόνα της υπο μελέτης επιφάνειας⁹⁰. Το AFM αποτελεί ένα από τα βασικότερα όργανα χαρακτηρισμού, που μας επιτρέπει την διερεύνηση των υλικών σε επίπεδο ατόμων και επιπρόσθετα μπορεί να εφαρμοστεί για το χαρακτηρισμό πάρα πολλών υλικών όπως πολυμερή, κεραμικά υλικά, μέταλλα, ημιαγωγούς ακόμη και βιολογικά κύτταρα (DNA) επίσης ενδείκνυται για το χαρακτηρισμό επιστρωμένων επιφανειών με λεπτά υμένια (thin films), νανοσωματίδια (nanoparticles) και κβαντικές κουκίδες (quantum dots).

4.3.1 Αρχή λειτουργίας του AFM

Ο τρόπος με τον οποίο λαμβάνεται η συγκεκριμένη τοπογραφία μιας επιφάνειας είναι παρόμοιος με τη μέθοδο ανάγνωσης braille όπου μέσω της αφής των χαρακτήρων γίνονται “αισθητές” οι λέξεις του κειμένου. Κατά τρόπο αντίστοιχο, μπορούμε να πούμε πως γίνεται και η σάρωση της επιφάνειας του δείγματος σε μια μέτρηση με το AFM. Η σάρωση του δείγματος πραγματοποιείται από κατάλληλο πρόβολο (cantilever) στην άκρη του οποίου είναι προσαρτημένη μια πολύ αιχμηρή άκρη (tip), καθώς η πρόβολος διασχίζει την επιφάνεια του υπο μελέτη δείγματος, η αιχμηρή άκρη “αισθάνεται” τις “κορυφές” και τις “κοιλιάδες” που υπάρχουν σε αυτήν. Στη διάρκεια αυτής της σάρωσης η αλληλεπίδραση της αιχμηρής άκρης και του δείγματος έχει ως αποτέλεσμα την κάθετη απομάκρυνση της πρόβολου από δεδομένη θέση ισορροπίας, αντανakλώντας έτσι την



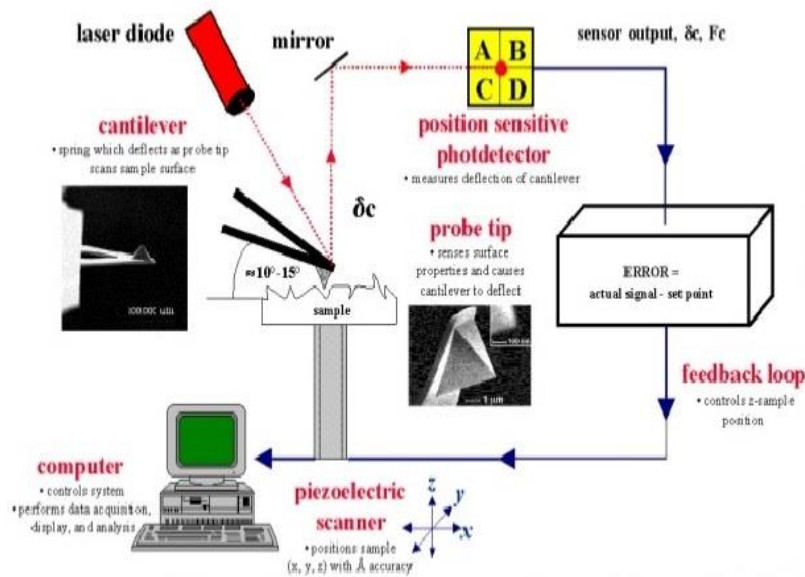
Σχήμα 4.1 Αρχή λειτουργίας του μικροσκοπίου Ατομικής Δύναμης

ένα μικροσκόπιο ατομικής δύναμης είναι⁹¹:

τοπογραφία της επιφάνειας. Συλλέγοντας τα διάφορα δεδομένα από τις κάθετες απομακρύνσεις της πρόβολου είναι δυνατόν να σχηματιστεί ο χάρτης με τη συγκεκριμένη χαρακτηριστική μορφολογία της δοθείσας επιφάνειας. Το μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε για το χαρακτηρισμό των δειγμάτων για την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής είναι το CP-II της Veeco Instruments.

4.3.2 Τα μέρη ενός AFM

Τα βασικά μέρη από τα οποία αποτελείται



Σχήμα 4.2 Τα μέρη ενός AFM

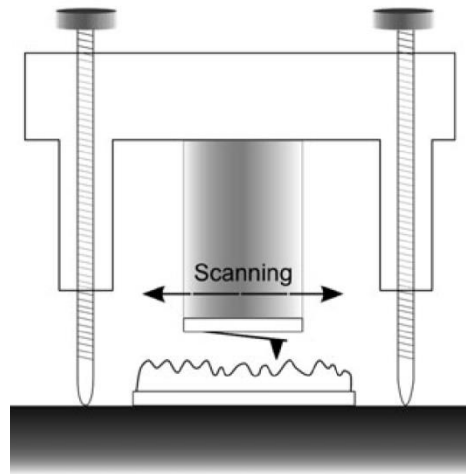
• Cantilever/Tip

Το cantilever είναι μια μικρή εύκαμπτη πρόβολος στην οποία είναι προσαρτημένη η αιχμηρή άκρη (tip). Το μήκος της προβόλου είναι περίπου 100 μικρά δηλαδή 0.1 χιλιοστά, όσο το μήκος μιας τρίχας και πάχους μερικών μικρών, συνήθως κατασκευάζεται από πυρίτιο ή από νιτρίδιο του πυριτίου. Η επιλογή της προβόλου είναι θεμελιώδους σημασίας για την ποιότητα της τελικής εικόνας που θα πάρουμε και ποικίλει ανάλογα με τον τρόπο σάρωσης, καθώς είναι υπεύθυνη για την μεταβίβαση της αλληλεπίδρασης του tip με την επιφάνεια. Το ελεύθερο άκρο της προβόλου καταλήγει σε μια αιχμηρή άκρη, το tip, το οποίο έχει συνήθως τριγωνικό σχήμα και είναι αυτό που έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια του δείγματος. Η μύτη του tip που “αισθάνεται” την επιφάνεια είναι στρογγυλεμένη με ακτίνα που κυμαίνεται απο 5nm έως 10nm, όσο πιο αιχμηρό το tip τόσο μεγαλύτερη και η ανάλυση της τελικής εικόνας.



Εικόνα 4.1 Η πρόβολος (cantilever) και η αιχμηρή άκρη (tip)

Το μικροσκόπιο AFM χωρίζεται σε δύο διαφορετικούς τύπους ανάλογα με τον τρόπο σάρωσης του δείγματος. Στον πρώτο η σάρωση γίνεται με την κίνηση της βάσης που είναι τοποθετημένο το δείγμα κάτω από την ακίδα που παραμένει σταθερή. Στον δεύτερο τύπο η βάση με το δείγμα είναι σταθερή και η σάρωση γίνεται με την κίνηση της ακίδας στην διεύθυνση x-y. Το μικροσκόπιο AFM με το οποίο έγινε ο χαρακτηρισμός στη παρούσα διπλωματική ανήκει στη δεύτερη κατηγορία.



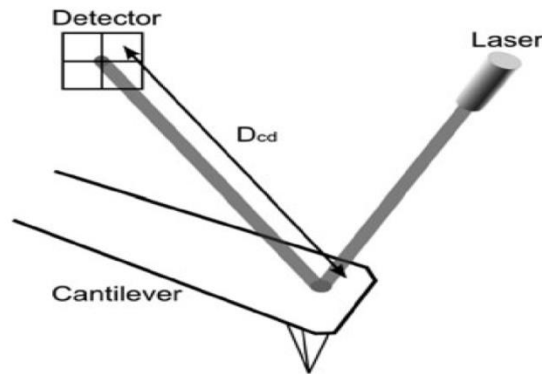
Σχήμα 4.3 Μικροσκόπιο AFM όπου η βάση με το δείγμα παραμένει σταθερή και η σάρωση πραγματοποιείται από την ακίδα που μετακινείται κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος.

- **Scanner**

Οι σαρωτές (scanners) είναι ο μηχανισμός του AFM που μετακινεί τη ακίδα (tip) σε σχέση με το δείγμα και συνήθως κατασκευάζονται από πιεζοηλεκτρικά υλικά. Τα υλικά αυτά έχουν την ιδιότητα να μετατρέπουν το ηλεκτρικό δυναμικό σε μηχανική κίνηση. Όταν βρεθούν υπό την επίδραση ηλεκτρικής τάσης μεταβάλλονται οι διαστάσεις τους. Η ιδιότητα αυτή λειτουργεί αμφίδρομα, αφού η άσκηση μηχανικής πίεσης σε ένα πιεζοηλεκτρικό υλικό έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση διαφοράς δυναμικού. Το μέγεθος της αλλαγής των διαστάσεων του πιεζοηλεκτρικού υλικού εξαρτάται από το ίδιο το υλικό, τη γεωμετρία του και το μέγεθος της εφαρμοζόμενης τάσης. Τυπικά, αν σε ένα τέτοιο υλικό εφαρμοστεί τάση ενός βόλτ οι διαστάσεις του θα μεταβληθούν κατά 0.1 nm περίπου. Μια τέτοια μεταβολή με ακρίβεια σε ατομικό επίπεδο, τα καθιστά πολύ χρήσιμα για τον έλεγχο της κίνησης της προβόλου (probe) σε ένα μικροσκόπιο AFM, όταν σαρώνεται η επιφάνεια του δείγματος.

- **Δέσμη λέιζερ (laser beam)**

Για την ανάλυση της τοπογραφίας του δείγματος η ακίδα προσεγγίζει την επιφάνεια του σε απόσταση περίπου ίση των ενδοατομικών αποστάσεων περί τα 10Å. Όταν η άκρη της ακίδας πλησιάζει τα άτομα της επιφάνειας αναπτύσσονται ελκτικές ή απωστικές ατομικές δυνάμεις που κυριαρχούν στην κλίμακα αυτών των αποστάσεων και που προσελκύουν ή απομακρύνουν αντίστοιχα την πρόβολο. Η παραμόρφωση της προβόλου ανιχνεύεται με τη βοήθεια μιας δέσμης λέιζερ (laser beam) η οποία στοχεύει την ράχη της προβόλου, η οποία έχει επιστρωθεί με κατάλληλο μέταλλο ώστε να δημιουργηθεί μορφή καθρέφτη για να μπορεί να ανακλάται η δέσμη λέιζερ. Η ανακλώμενη δέσμη προσπίπτει υπο γωνία σε κατάλληλη φωτοδίοδο (photodetector). Οι μικρές αλλαγές στην κατεύθυνση της ανακλώμενης δέσμης, που οφείλονται στην κάμψη της προβόλου σαν αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης με την επιφάνεια, καταγράφονται από τον φωτοανιχνευτή, που είναι ευαίσθητος σε τέτοιες μικρές εμβέλειες αποκλίσεις. Ο φωτοανιχνευτής είναι χωρισμένος σε τέσσερα μέρη, συνήθως τεταρτημόρια και ανάλογα σε ποιο από αυτά προσπίπτει η ανακλώμενη δέσμη συμπεραίνεται η γωνία εκτροπής της προβόλου. Ο φωτοανιχνευτής βαθμονομείται κατάλληλα ώστε να μετατρέπεται η παρατηρούμενη διαφορά τάσης σε νανόμετρα απομάκρυνσης.

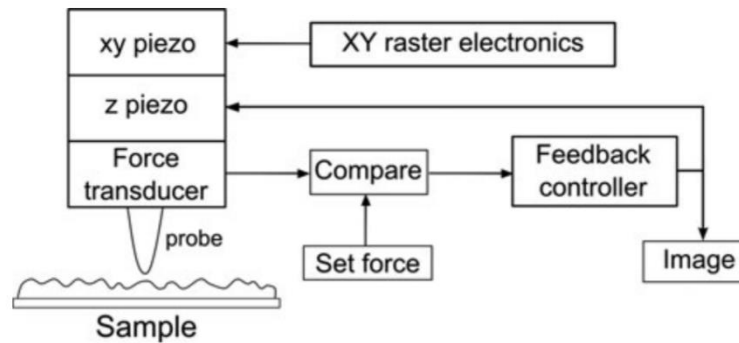


Σχήμα 4.4 Εκτροπή της δέσμης λέιζερ σε ένα μικροσκόπιο ατομικής δύναμης. Η κάμψη της προβόλου αλλάζει τη θέση της δέσμης λέιζερ στον φωτοανιχνευτή. Η απόσταση της προβόλου από τον φωτοανιχνευτή D_{cd} είναι μεγάλη, έτσι μια μικρή εκτροπή προκαλεί μεγάλη απόκλιση στον ανιχνευτή

- **Feedback loop**

Για τον έλεγχο και την καταγραφή των δεδομένων από την σάρωση του δείγματος, το μικροσκόπιο είναι εφοδιασμένο με ένα ηλεκτρονικό σύστημα που επιτελεί τη παρακολούθηση όλης της διαδικασίας μέτρησης. Αυτή ακριβώς η δυνατότητα διαφοροποιεί το AFM από άλλα όργανα μέτρησης επιφάνειας με ακίδα, όπως το προφιλόμετρο. Το σύστημα αυτό αποτελεί ένα βρόχο ανατροφοδότησης (feedback loop) όπου ελέγχει κάθε στιγμή την ανάδραση της ακίδας με την επιφάνεια. Ο βρόχος ανατροφοδότησης χρησιμοποιείται για να διατηρεί σταθερή μια καθορισμένη δύναμη μεταξύ της ακίδας και της επιφάνειας. Οι μεταβολές της δύναμης μεταξύ της προβόλου και της επιφάνειας ανιχνεύονται από ειδικό αισθητήρα δύναμης. Το σήμα από τον αισθητήρα χρησιμοποιείται από τον βρόχο ανατροφοδότησης ώστε να μεταβάλλει κατάλληλα τον πιεζοηλεκτρικό σαρωτή για να διατηρήσει την απόσταση ακίδας δείγματος και τη μεταξύ τους δύναμη, σταθερή. Έτσι με αυτόν τον τρόπο όταν καταγραφεί μια αύξηση στην δύναμη, όταν δηλαδή η ακίδα συναντήσει κάποιο σωματίδιο στην επιφάνεια, το πιεζοηλεκτρικό αναγκάζεται μέσω του βρόχου να απομακρύνει την πρόβολο από την επιφάνεια. Σε αντίθετη περίπτωση μια μειωμένη δύναμη θα εκτρέψει την πρόβολο προς την επιφάνεια.

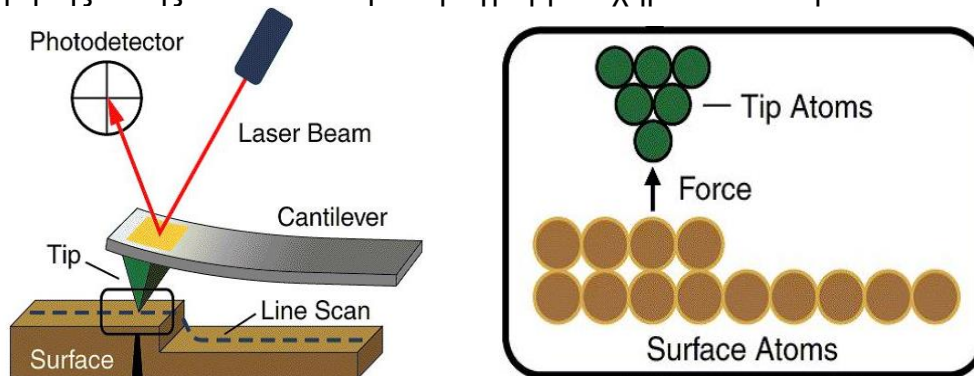
Γενικά σε ένα μικροσκόπιο AFM, η λειτουργία του ηλεκτρονικού συστήματος του βρόχου ανατροφοδότησης είναι να συγκρίνει το σήμα που λαμβάνεται από τον αισθητήρα δύναμης με ένα σήμα ορισμένης τιμής (set point). Η διαφορά αυτή που μετακινεί στον z άξονα το πιεζοηλεκτρικό θεωρείται ότι είναι ίση με την τοπογραφία της μελετούμενης επιφάνειας.



Σχήμα 4.5 Βρόχος ανατροφοδότησης ενός μικροσκοπίου AFM

4.3.3 Τρόποι σάρωσης μικροσκοπίας AFM

Η σημαντικότητα του AFM ως μικροσκοπίου είναι το εύρος των δυνατών τρόπων λειτουργίας του που το καθιστούν ευέλικτο και ιδανικό όργανο χαρακτηρισμού. Η βασική τεχνική λειτουργίας του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, είναι ότι υπολογίζει την τοπογραφία μιας επιφάνειας. Το σύνολο των δεδομένων που προκύπτουν από μια μέτρηση με το AFM δεν δίνουν μια εικόνα της επιφάνειας όπως συμβαίνει παραδοσιακά με ένα οπτικό μικροσκόπιο, αλλά αποτελεί περισσότερο μια χαρτογράφηση της επιφάνειας. Στη συνέχεια, η επεξεργασία της μέτρησης αυτής από κατάλληλο πρόγραμμα σχηματοποιεί την “εικόνα” της επιφάνειας.

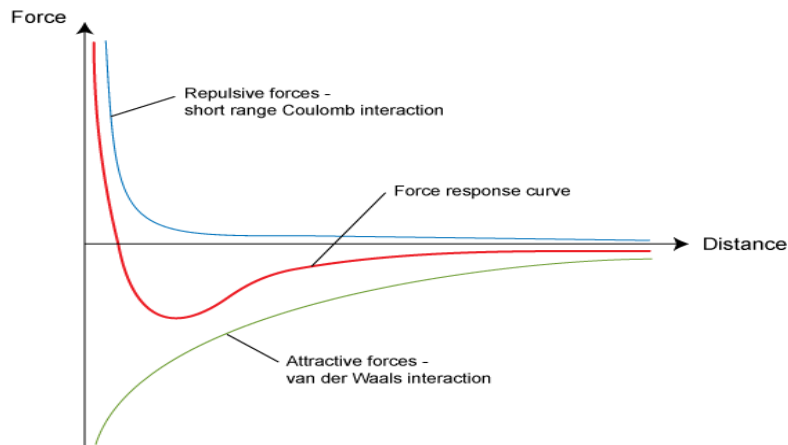


Σχήμα 4.6 Σάρωση επιφάνειας δείγματος

Για τη μέτρηση των διαφορετικών ύψων της μετρούμενης επιφάνειας έχουν αναπτυχθεί διάφοροι τρόποι σάρωσης, οι οποίοι μπορούν να χωριστούν σε αυτούς που μετρούν την κάμψη της προβόλου και σε αυτούς που η μέτρηση βασίζεται στην ταλάντωση της προβόλου. Καθένας από αυτούς τους τρόπους σάρωσης ακολουθεί διαφορετική πειραματική διαδικασία και παρέχει ένα σύνολο από διάφορες πληροφορίες. Επίσης, ανάλογα με την φύση του δείγματος καταδεικνύεται και η καταλληλότητα κάθε τρόπου, αφού η ερμηνεία των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από τη σάρωση με τους διάφορους τρόπους μπορεί να διαφέρει.

4.3.3.1 Διάγραμμα Ατομικής δύναμης – Μετατόπισης

Για την περαιτέρω κατανόηση των δυνατών τρόπων σάρωσης των επιφανειών είναι απαραίτητη η μελέτη των ατομικών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των ατόμων της ακίδας και του δείγματος. Τα διαγράμματα ατομικής δύναμης συναρτήσεως της απόστασης αποτελούν χρήσιμο εργαλείο για την εξήγηση της αλληλεπίδρασης των ατόμων κατά τη διάρκεια μιας μέτρησης με το AFM.



Σχήμα 4.7 Διάγραμμα ατομικής δύναμης συναρτήσει της ενδοατομικής απόστασης

Όπως είναι γνωστό, όταν το άκρο της προβόλου απέχει πολύ από την επιφάνεια του δείγματος δεν ασκούνται δυνάμεις και η πρόβολου έχει μηδενική παραμόρφωση. Καθώς η ακμή της προβόλου προσεγγίζει το δείγμα αρχίζουν να επενεργούν ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των ατόμων τους, όπως φαίνεται στην δεξιά περιοχή του διαγράμματος. Σε κάποια απόσταση όμως το φαινόμενο αντιστρέφεται και οι δυνάμεις μεταξύ των ατόμων γίνονται απωστικές, με αποτέλεσμα την απομάκρυνση της προβόλου από την επιφάνεια, αριστερή περιοχή του διαγράμματος. Στη συνέχεια και καθώς η κατεύθυνση της κίνησης της προβόλου αλλάζει, οι δυνάμεις αλληλεπίδρασης επανέρχονται στην ελκτική περιοχή μέχρι να αντιστραφούν πάλι με τον ίδιο τρόπο. Αυτός ο συνδυασμός κάμψεων της προβόλου προς και από το δείγμα μορφοποιεί την τελική εικόνα της τοπογραφίας του.

Οι τρόποι σάρωσης χωρίζονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες: στην σάρωση με επαφή (contact mode), στην σάρωση με ταλάντωση της προβόλου πάνω από την επιφάνεια (tapping mode) και στη σάρωση με την πρόβολου σε απόσταση από την επιφάνεια (non-contact)⁹².

• Contact Mode

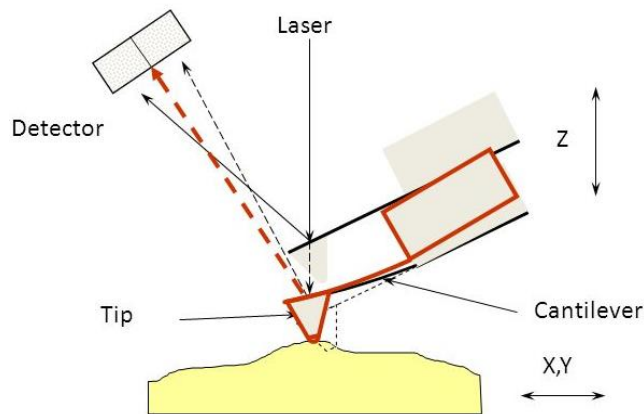
Ο πρώτος τρόπος σάρωσης δείγματος με το μικροσκόπιο AFM είναι αυτός κατά τον οποίο το tip βρίσκεται σε πάρα πολύ κοντινή απόσταση με την επιφάνεια και ονομάζεται τρόπος επαφής (contact mode). Αποτελεί τον πρώτο τρόπο σάρωσης με AFM και τον πιο θεμελιώδη για την κατανόηση της λειτουργίας του AFM καθώς και τον υπολοίπων τρόπων σάρωσης που αναπτύχθηκαν μεταγενέστερα.

Η δύναμη που ασκείται στα άτομα της επιφάνειας από το tip της προβόλου κατά τη σάρωση με επαφή, δίνεται από το νόμο του Hooke:

$$F = -kD \quad (4.1)$$

Όπου F είναι η ασκούμενη δύναμη, k η σταθερά ελατηρίου της προβόλου και D η εκτροπή της προβόλου. Η εκτροπή της προβόλου υπολογίζεται από την απόκλιση που εμφανίζει η δέσμη λείζερ στον φωτοανιχνευτή.

Όταν η μέτρηση γίνεται σε contact mode ο βρόχος ανατροφοδότησης λειτουργεί έτσι ώστε να διατηρεί κάθε στιγμή την κάμψη της προβόλου σταθερή στη τιμή που έχει οριστεί από τον χειριστή του οργάνου (set point). Στην πράξη αυτό που συμβαίνει είναι ότι όταν η συγκεκριμένη τοπογραφία επιβάλει στην πρόβολου να εκτρέπεται από το set point ο βρόχος ανατροφοδότησης καταγράφει το σήμα αυτής της εκτροπής και στη συνέχεια αναγκάζει την πρόβολου να επανέλθει στο set point.

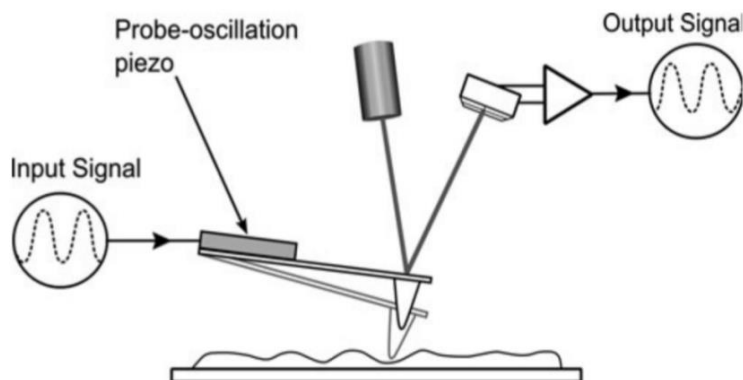


Σχήμα 4.8 Σάρωση με επαφή (Contact Mode)

Αυτός ο τρόπος σάρωσης δίνει μετρήσεις υψηλής ανάλυσης σε ατομικό επίπεδο αλλά έχει το εγγενές μειονέκτημα της ανάπτυξης πλευρικών δυνάμεων μεταξύ της ακίδας και της επιφάνειας. Αυτές οι δυνάμεις προκαλούν την πλευρική εκτροπή της προβόλου και συνήθως παραμορφώνουν την τοπογραφία της επιφάνειας δίνοντας τελικά, ψευδή εικόνα του δείγματος.

- **Tapping Mode**

Μια πιθανή λύση στο πρόβλημα των πλευρικών δυνάμεων στη σάρωση επαφής φαινόταν πως θα ήταν η σάρωση του δείγματος με ταυτόχρονη ταλάντωση της προβόλου πάνω από το δείγμα και ονομάζεται σάρωση ταλάντωσης (tapping mode). Η ταλάντωση της προβόλου επιτυγχάνεται με τη βοήθεια ενός επιπρόσθετου πιεζοηλεκτρικού στοιχείου και με συχνότητα κοντά στην συχνότητα συντονισμού της. Τα πλάτη των ταλαντώσεων είναι της τάξεως μερικών δεκάδων νανομέτρων, πολύ μικρότερα από τα μήκη των προβόλων.



Σχήμα 4.9 Ταλαντούμενη σάρωση (tapping mode). Εισάγεται ένα σήμα εισόδου που αναγκάζει την πρόβολο να ταλαντώνεται. Η αλληλεπίδραση με το δείγμα μεταβάλλει την ταλάντωση. Η προκύπτουσα ταλάντωση από την κάμψη της προβόλου μετρείται και συγκρίνεται με την ταλάντωση εισόδου.

Όταν η ταλαντούμενη πρόβολος προσεγγίζει την επιφάνεια του δείγματος, οι δυνάμεις που δέχεται από αυτή επιφέρουν αλλαγές στον τρόπο που ταλαντώνεται. Το αποτέλεσμα είναι η απόσβεση της ταλάντωσης και οδηγεί σε μεταβολή της συχνότητας της και του πλάτους ταλάντωσης. Όταν η ταλαντούμενη πρόβολος σαρώνει κάποιο ύψωμα της επιφάνειας μικραίνει ο διαθέσιμος χώρος ταλάντωσης της αναγκάζοντας τη να μειώσει το πλάτος της. Όταν πάλι περνά από κοιλότητες έχει περισσότερο χώρο οπότε και αυξάνεται το πλάτος ταλάντωσης. Μέσω του βρόχου ανατροφοδότησης διατηρείται σταθερό το πλάτος ταλάντωσης της προβόλου με παρόμοιο τρόπο όπως

στην σάρωσης με επαφή. Η τελική εικόνα του δείγματος προκύπτει από την καταγραφή της διαφοροποίησης του πλάτους ταλάντωσης.

Η συχνότητα που ταλαντώνεται η πρόβλος καθορίζεται από τον χρήστη μέσω του ηλεκτρονικού συστήματος και επηρεάζει το πρακτικό αποτέλεσμα της μέτρησης. Αυτός ο τρόπος μέτρησης έχει πολλά πλεονεκτήματα, κυρίως ότι αποφεύγει τις πλευρικές δυνάμεις αφού η δύναμη ασκείται κατακόρυφα και δεν προκαλεί καταστροφή του δείγματος που θα μετρηθεί σαν την ιδιαίτερη τοπογραφία του δείγματος ενώ δεν άνηκε εξαρχής σε αυτήν. Βασικό μειονέκτημα είναι ο πιο αργός τρόπος σάρωσης.

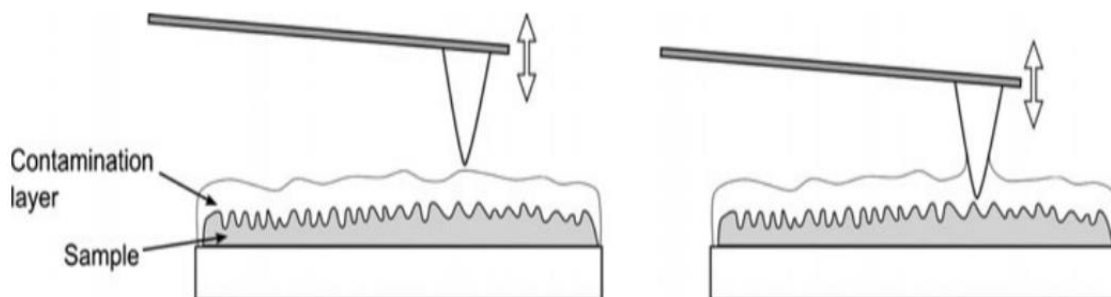
- **Non-contact Mode**

Ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά των ταλαντούμενων τρόπων σάρωσης στα μικροσκόπια AFM, είναι ότι όταν μειωθεί κατά ένα ποσό η δύναμη αλληλεπίδρασης του tip και της επιφάνειας μπορούν ακόμα να επιτευχθούν μετρήσεις μεγάλης ακρίβειας. Η ικανότητα του οργάνου αυτή, οδήγησε στην ανάπτυξη των τρόπων σάρωσης χωρίς επαφή (non-contact).

Σε αυτόν τον τρόπο σάρωσης η πρόβλος ταλαντώνεται με συχνότητα μεγαλύτερη της συχνότητας συντονισμού πάνω από την επιφάνεια του δείγματος. Το ηλεκτρονικό σύστημα του μικροσκοπίου αναγνωρίζει τις μικρές μεταβολές που συμβαίνουν στην συχνότητα, το πλάτος και τη φάση της ταλάντωσης της προβόλου από την αλληλεπίδραση με την επιφάνεια. Όπως και στο tapping mode η καταγραφή αυτών των μεταβολών και η σύγκρισή τους με το σήμα ταλάντωσης της εισόδου οδηγεί στην σχηματοποίηση της τοπογραφίας της επιφάνειας.

Ο όρος σάρωση μη επαφής (non-contact) ουσιαστικά είναι παραπλανητικός, αφού σε όλους τους τρόπους σάρωσης συμπεριλαμβανομένου και του non-contact, η ακίδα της προβόλου βρίσκεται εντός του πεδίου δυνάμεως των ατόμων της επιφάνειας του δείγματος. Στο πεδίο των ενδοατομικών δυνάμεων είναι μάλλον δύσκολο να προσδιοριστεί το σημείο όπου συμβαίνει η "πραγματική" επαφή. Ο όρος εδώ χρησιμοποιείται πιο πολύ για να περιγράψει ότι η λειτουργία της προβόλου γίνεται στο ελκτικό κομμάτι του διαγράμματος ατομικής δύναμης μετατόπισης.

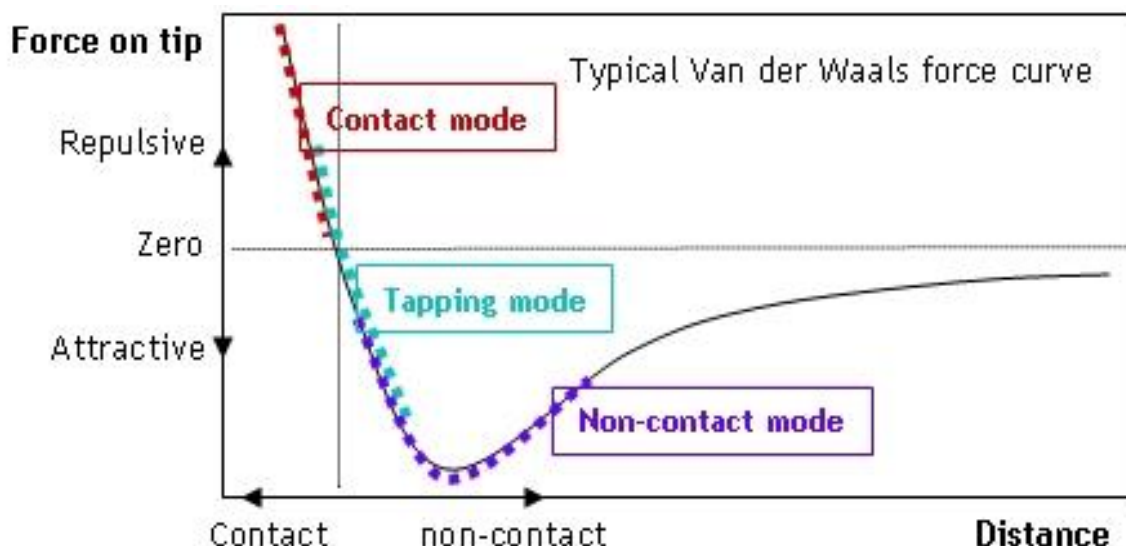
Πλεονέκτημα αυτού του τρόπου είναι ότι το tip δεν φθείρεται στον ίδιο βαθμό όπως στους άλλους τρόπους, με αποτέλεσμα να δίνει ακριβέστερα αποτελέσματα. Ένας περιοριστικός παράγοντας του τρόπου σάρωσης μη επαφής είναι ότι όταν η μέτρηση γίνεται σε συνθήκες περιβάλλοντος συνήθως σχηματίζεται ένα στρώμα από σωματίδια αέρα που μολύνουν την επιφάνεια. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση τριχοειδών δυνάμεων που παρεμβάλλονται τις δυνάμεις αλληλεπίδρασης και αλλοιώνουν την μέτρηση.



Σχήμα 4.10 Σάρωση χωρίς επαφή σε συνθήκες περιβάλλοντος. Στην αριστερή εικόνα το tip κινείται πάνω από στο στρώμα μόλυνσης ενώ στην δεξιά έχει εισχωρήσει σε αυτό

Συμπερασματικά, μπορούμε να πούμε πως κάθε τρόπος σάρωσης έχει την δική του περιοχή λειτουργίας, όπως αποδίδεται σχηματικά στο επόμενο διάγραμμα ατομικής δύναμης απόστασης. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι η επιλογή του σημείου ισορροπίας (set-point) για κάθε ένα από τους τρόπους που αναφέρθηκαν παραπάνω, βρίσκεται

στην αντίστοιχη περιοχή των επενεργούμενων δυνάμεων. Στην σάρωση επαφής το set point βρίσκεται στην απόσταση που οι δυνάμεις αλληλεπίδρασης είναι απωστικές. Στο ταλαντούμενο τρόπο σάρωσης η περιοχή δυνάμεων που θα λειτουργεί η πρόβολος εξαρτάται από τη συχνότητα και το πλάτος ταλάντωσης που επιλέγεται από τον χρήστη. Για μικρό πλάτος ταλάντωσης οι δυνάμεις αλληλεπίδρασης είναι ελκτικές. Τέλος, μικρότερο ακόμα πλάτος και σκληρότερη πρόβολο οδηγεί σε ελκτικές δυνάμεις αλληλεπίδρασης μόνο και στη σάρωση χωρίς επαφή.



Σχήμα 4.11 Σχηματική απεικόνιση των πεδίων δυνάμεων στο οποίο πραγματοποιείται κάθε τρόπος σάρωσης με το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης

4.4 Πειραματική διαδικασία μέτρησης AFM

Η πειραματική διαδικασία μέτρηση ενός δείγματος με το μικροσκόπιο AFM είναι μια απλή διαδικασία. Το πρώτο βήμα είναι η εξασφάλιση της καθαρότητας του δείγματος από τυχόν σκόνες ανεπιθύμητα σωματίδια και υγρασία, που θα μετρηθεί μαζί με το δείγμα και θα δυσκολέψει την μετέπειτα ανάλυση. Στην συνέχεια, με ειδική κολλητική ταινία το δείγμα τοποθετείται σε στρογγυλή βάση που εισάγεται εν τέλει στο μικροσκόπιο. Επόμενο απαραίτητο βήμα, είναι η βαθμονόμηση της δέσης λείζερ (calibration) η οποία γίνεται με την βοήθεια των παραθύρων τάσης του προγράμματος στον υπολογιστή και ενός οπτικού μικροσκοπίου που μας επιτρέπει να βλέπουμε σε ποιο σημείο της ράχης της προβόλου πέφτει η δέση λείζερ. Η βαθμονόμηση (calibration) της δέσης λείζερ γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε η ανακλώμενη δέση να στοχεύει το κέντρο του φωτοανιχνευτή. Με αυτόν τρόπο αυξάνεται η ποιότητα της μέτρησης⁹³. Στη συνέχεια, γίνεται η επιλογή του τρόπου σάρωσης της επιφάνειας με τον οποίο θα γίνει η μέτρηση. Στην παρούσα διπλωματική οι περισσότερες μετρήσεις των δειγμάτων έγιναν σε tapping mode. Αφού επιλεγεί το set point της μέτρησης και διάφοροι άλλοι παράγοντες όπως ο τρόπος απεικόνισης της μέτρησης, το μέγεθος της περιοχής του δείγματος που θα σαρωθεί, η ταχύτητα της κ.α. το όργανο είναι έτοιμο για τη σάρωση του δείγματος.

Το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης είναι ένα πολύ ευαίσθητο όργανο χαρακτηρισμού και είναι ιδιαίτερα επιρρεπές σε παρεμβολές και κραδασμούς προερχόμενους από το εξωτερικό του περιβάλλον. Τέτοιοι περιβαλλοντικοί παράγοντες επηρεάζουν δραματικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων. Γενικά το AFM πρέπει να τοποθετείται σε μέρος με τους ελάχιστους ακουστικούς και μηχανικούς κραδασμούς αφού ακόμα και η ανθρώπινη ομιλία μπορεί να μεταβάλλει αισθητά την μέτρηση.

4.4.1 Επεξεργασία και ανάλυση εικόνων AFM

Το μικροσκόπιο AFM αποτελεί την πιο διαδεδομένη και αξιόπιστη τεχνική μέτρησης της τραχύτητας μιας επιφάνειας εξ' αιτίας της ικανότητας του να μετρά σε όλες τις διαστάσεις x , y και z της επιφάνειας, με ανάλυση νανομέτρων. Η τραχύτητα μιας επιφάνειας αποτελεί σημαντικό χαρακτηριστικό της και επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την ποιότητα λειτουργίας των διατάξεων στις οποίες συμμετέχει η συγκεκριμένη επιφάνεια. Η μέτρηση της τραχύτητας αποτελεί ουσιαστικά την ποσοτικοποίηση των ιδιαιτέρων ανωμαλιών της επιφάνειας, δηλαδή την ταξινόμηση τους ανάλογα με το ύψος, το βάθος τους και της μεταξύ τους απόσταση. Η πληροφορία αυτή είναι καθοριστικής σημασίας για την χρησιμότητα ή μη της χρησιμοποιούμενης επιφάνειας.

Τα δεδομένα που προκύπτουν από τις μετρήσεις AFM δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν κατευθείαν, πρέπει πρώτα να υποβληθούν σε επεξεργασία και να αναλυθούν από κατάλληλο λογισμικό για να αξιοποιηθούν στο έπακρο. Τα λογισμικά επεξεργασίας των αρχείων μέτρησης AFM περιλαμβάνουν διαδικασίες φιλτραρίσματος, αφαίρεσης φόντου και λαθών κατά τη μέτρηση (artifacts) και έχουν σκοπό να αποσαφηνίσουν τις πληροφορίες που παίρνουμε από την μέτρηση. Τα προγράμματα που χρησιμοποιήθηκαν στην επεξεργασία των δειγμάτων για την επόνηση της παρούσας διπλωματικής είναι το Gwyddion.

Η επεξεργασία αφορά κυρίως την επιπεδότητα (leveling) που πρέπει να εμφανίζει η τελική εικόνα. Το leveling είναι απαραίτητο βήμα στην επεξεργασία κάθε μέτρησης γιατί εξαιρεί την κλίση που μπορεί να υπάρξει στο υπόστρωμα στο οποίο έχει εναποτεθεί το εκάστοτε υλικό μας και που θα επηρέαζε τη μέτρηση των πραγματικών υψών που υπάρχουν. Επίσης είναι δυνατή η αποκοπή της εικόνας ώστε να αφαιρεθούν ανεπιθύμητα χαρακτηριστικά στις άκρες της σάρωσης ή την απομόνωση ενός συγκεκριμένου τμήματος της εικόνας για παραπάνω ανάλυση. Πολλές φορές κατά την μέτρηση προκύπτουν διάφορα σφάλματα, τα περισσότερα από τα οποία έχουν να κάνουν με ανεπιθύμητες αλληλεπιδράσεις της άκρης της προβόλου με το δείγμα είτε από κραδασμούς που προκαλούνται από τον περιβάλλοντα χώρο του οργάνου ή από ισχυρές δυνάμεις που δίνονται να αναπτυχθούν μεταξύ τους. Το αποτέλεσμα αυτών είναι να εμφανίζονται στην εικόνα κάθετες ή οριζόντιες γραμμές (ανάλογα την κατεύθυνση της σάρωσης) ή πολύ αιχμηρές κορυφές που δεν ανήκουν πραγματικά στο δείγμα. Η αφαίρεση των γραμμών συνήθως γίνεται με αντικατάσταση της από το μέσο όρο των δύο πλαινών γραμμών της και στις αιχμηρές άκρες εφαρμόζεται φίλτρο που αποκόπει μέρος τους που αποτελλεί εμφανές σφάλμα.

- **Τραχύτητα**

Η σημαντικότερη παράμετρος στη μελέτη μιας επιφάνεια είναι η τραχύτητα της. Η ιδιότητα αυτή φαίνεται να παίζει κυρίαρχο ρόλο στη συμπεριφορά που εμφανίζουν διάφορα υλικά που χρησιμοποιούνται στη κατασκευή διάφορων διατάξεων, καθώς και στο είδος και την ποιότητα των διεπιφανειών που μπορεί να αναπτύξουν με άλλα υλικά. Γενικά υπάρχουν αρκετοί παράμετροι με τους οποίους μπορεί να προσδιοριστεί η τραχύτητα μιας επιφάνειας μέσω των προγραμμάτων ανάλυσης των εικόνων AFM⁹⁴. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι παράμετροι είναι η αριθμητική τιμή της μέσης τραχύτητας (Average Roughness R_a) και η μέση τιμή της τετραγωνικής ρίζας της τραχύτητας (Root Mean Square Roughness R_q). Άλλη χρήσιμη παράμετρος είναι αυτή του μέγιστου ύψους, που είναι η απόλυτη τιμή των υψηλότερων κορυφών και των χαμηλότερων κοιλάδων (Peak- to- peak- valley height). Ακολουθεί πίνακας με τις διάφορες παραμέτρους της τραχύτητας και τις αντίστοιχες εξισώσεις τους.

Πίνακας 4.1 Οι συχνότερα χρησιμοποιούμενες παράμετροι για τον χαρακτηρισμό της τραχύτητας μιας επιφάνειας.

Τραχύτητα	Ονομασία	Μαθηματική περιγραφή
R_a	Μέση τιμή τραχύτητας (Average Roughness)	$R_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N r_j $
R_q	Μέση τιμή τετραγωνικής ρίζας τραχύτητας (Root-Mean-Square Roughness)	$R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N r_j^2}$
R_t	Μέγιστο ύψος (Peak-to-peak- valley height)	$R_t = \left \min_{1 \leq j \leq N} r_j \right + \left \max_{1 \leq j \leq N} r_j \right $

Η R_a είναι η μέση απόκλιση όλων των υψών από την επιφάνεια που ορίστηκε ως το επίπεδο μέτρησης. Η R_q είναι η τετραγωνική ρίζα του αριθμητικού μέσου των τετραγώνων των τιμών των υψών. Μεγάλες τιμές των R_a και R_q σημαίνει έντονες μεταβολές στην τοπογραφία του δείγματος. Συνήθως οι τιμές των παραπάνω παραμέτρων είναι ίδιες για μια δεδομένη επιφάνεια ενώ μπορούν να εμφανίζουν μικρές διαφορές μεταξύ τους. Επίσης αποτελούν τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες στατιστικές παραμέτρους για την περιγραφή των εικόνων AFM επειδή παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες για την επιφάνεια και μπορούν να συσχετηθούν άμεσα με μετρήσεις που αφορούν άλλες τεχνικές.

4.5 Αποτελέσματα και εικόνες χαρακτηρισμού δειγμάτων υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς

Όπως αναφέρθηκε και προηγούμενως σε αυτό το κεφάλαιο το τριβοηλεκτρικό φαινόμενο έχει άμεση συσχέτιση με τις επιφάνειες που έρχονται σε επαφή, αν και δεν έχει αποσαφηνιστεί πλήρως ο ρόλος τους σε αυτό. Η μελέτη της τραχύτητας των επιφανειών μπορεί να αποτελέσει ένα δείκτη της επίδρασης της στην εμφάνιση του φαινομένου.

Για το σκοπό αυτό και στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή της διάταξης της τριβοηλεκτρικής νανογεννήτριας. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατόν να εξάγουμε τρόπο τινά, ασφαλή συμπεράσματα για την επίδραση της τραχύτητας στην απόδοση των τριβοηλεκτρικών νανογεννητριών. Τα δείγματα υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς που μετρήθηκαν με το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης αφορούν υποστρώματα πυριτίου στα οποία έχουν εναποτεθεί λεπτά υμένια από τα οξειδία αλουμινίου, τανταλίου, χαφνίου και ζιργκονίου σε διάφορα πάχη, με την μέθοδο ALD. Στη συνέχεια τα δισκία κόπηκαν με την τεχνική dicing saw αφού πρώτα είχαν επιστρωθεί με ένα λεπτό στρώμα ρητίνης ώστε να προστατευτεί η επιφάνεια από τα ρινίσματα που προκαλούνται από την κοπή. Η τοπογραφία καθενός από αυτά μετρήθηκε με την τεχνική της σάρωσης με ταλάντωση της προβόλου (tapping mode) και σε συνθήκες περιβάλλοντος. Λήφθηκαν μετρήσεις σε μεγεθύνσεις των 3x3mm, 2x2mm και 1x1mm.

Οι μετρήσεις που προέκυψαν από το AFM, επεξεργάστηκαν με το πρόγραμμα Gwyddion και υπολογίστηκαν οι τιμές της τραχύτητας R_a , R_q . Κατά την επεξεργασία των μετρήσεων της τοπογραφίας των επιφανειών των δειγμάτων εμφανίζονται πολύ υψηλές και αιχμηρές κορυφές ή πολύ βαθιές "τρύπες". Αυτές οι παρατηρούμενες ιδιομορφίες δεν μπορούν να ανήκουν πραγματικά στην επιφάνεια των δειγμάτων γιατί δεν υπάρχει

η τεχνολογία για να κατασκευαστούν δομές τέτοια λεπτομέρειας ούτε και η τεχνολογία για να μετρηθούν. Οι ιδιομορφίες αυτές (artefacts) μεταβάλλουν αισθητά την τραχύτητα που θα προεκύψει από το πρόγραμμα επεξεργασίας Gwyddion για τον λόγο αυτό τις αποκόπτουμε με την χρήση κατάλληλων φίλτρων που παρέχεται από το πρόγραμμα. Τα artefacts είναι κυρίως αποτέλεσμα της ύπαρξης του λεπτού στρώματος υγρασίας που αναπτύσσεται συνήθως στην επιφάνεια και έχει σαν αποτέλεσμα η άκρη του tip να βουλιάζει σε αυτό και κατά την άνοδο του να συμπαρασύρει μέρος του στρώματος αυτού δίνοντας τη χαρακτηριστική μορφή της αιχμηρής κορυφής.

Οι τιμές της τραχύτητας εμφανίζουν μεγάλες αποκλίσεις πριν και μετά την εφαρμογή των φίλτρων. Για τον λόγο αυτό έγιναν πολλές μετρήσεις σε διαφορετικά μεγέθη σάρωσης επιφάνειας, ώστε να ληφθούν εκείνες με τα λιγότερα artefacts ώστε να προκύψουν οι πιο ακριβείς τιμές της τραχύτητας.

Παρακάτω παρατίθενται οι τιμές της τραχύτητας και οι εικόνες από τις μετρήσεις με το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης για όλα τα δείγμα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική.

- **Al₂O₃**

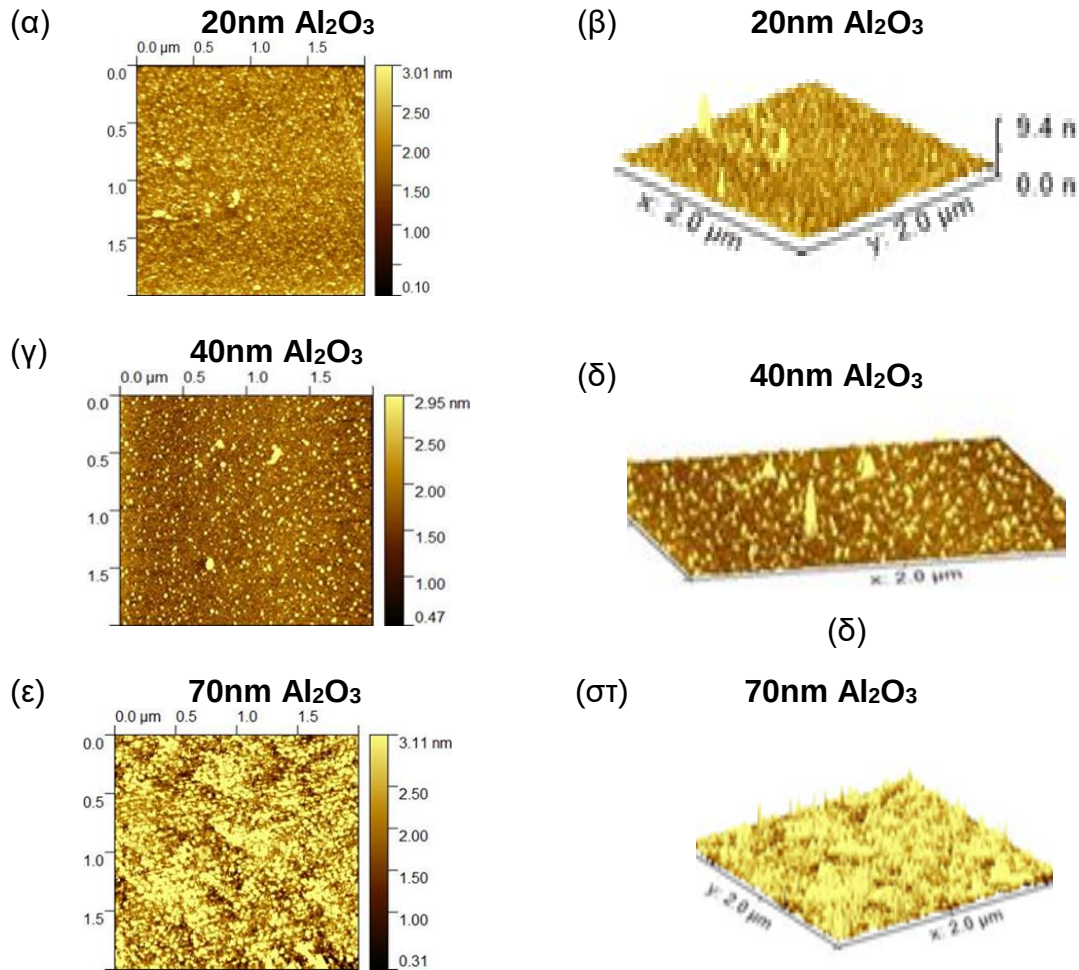
Για το οξειδίο του Αλουμινίου κατασκευάστηκαν τρία δείγματα στο κάθε ένα από τα οποία εναποτέθηκαν διαφορετικά πάχη υμενίων των 20nm, 40nm και 70nm. Κατωτέρω ακολουθούν οι πίνακες με τις τιμές της τραχύτητας των δειγμάτων για τα διάφορα πάχη του οξειδίου του αλουμινίου καθώς και οι εικόνες με τη χαρακτηριστική τοπογραφία τους, όπως αυτές προέκυψαν μετά την επεξεργασία. Ο πίνακας περιλαμβάνει τις τιμές της τραχύτητας μετά την εφαρμογή των φίλτρων και την απομάκρυνση των αιχμηρών δομών που εμφανίζονταν στην εικόνα λόγω λάθων κατά την διάρκεια των μετρήσεων. Οι μετρήσεις των δειγμάτων του οξειδίου του αλουμινίου πραγματοποιήθηκαν σε τρεις διαφορετικές σαρώσεις με διαστάσεις 1x1mm, 2x2mm και 3x3mm.

Πίνακας 4.2 Οι τιμές R_a και R_q της τραχύτητας των δειγμάτων με εναποτιθέμενο υμένιο Al₂O₃ για τα διάφορα πάχη των εναποτιθέμενων υμενίων.

Roughness (nm)	20nm	40nm	70nm
R_q	0.304	0.7505	0.936
R_a	0.236	0.798	0.683

Εν συνεχεία, ακολουθούν οι εικόνες AFM καθώς και οι αντίστοιχες τρισδιάστατες απεικονίσεις τους για κάθε ένα από τα δείγματα με πάχος 20nm, 40nm και 70nm αντίστοιχα. Οι εικόνες αυτές αντιστοιχούν σε σαρώσεις με διαστάσεις 2x2mm.

Από τις παραπάνω μετρήσεις προκύπτει, ότι με την αύξηση του πάχους των υμενίων παρατηρείται ταυτόχρονη αύξηση στην τραχύτητα της επιφάνειας των δειγμάτων. Αυτό είναι ένα αναμενόμενο γεγονός που προκύπτει και από την διαθέσιμη βιβλιογραφία



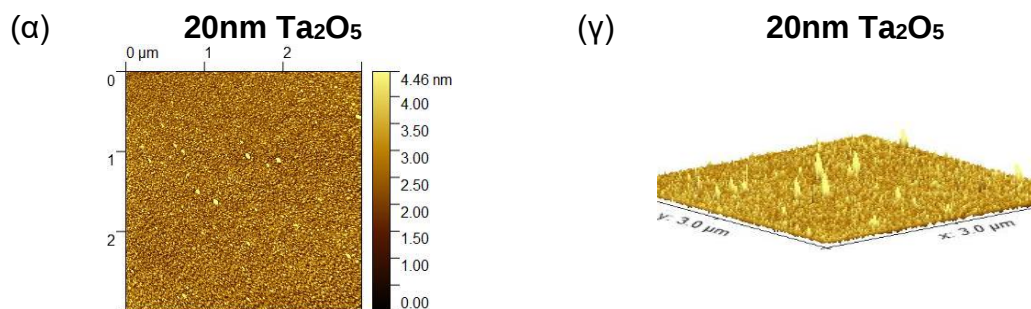
Σχήμα 4.12 Εικόνες μέτρησης AFM της επιφάνειας των δειγμάτων Al_2O_3 . (α) Εικόνα AFM των 20nm (β) Αντίστοιχη 3D απεικόνιση των 20nm. (γ) Εικόνα AFM των 40nm (δ) Αντίστοιχη 3D απεικόνιση των 40nm (ε) Εικόνα AFM των 70nm (στ) Αντίστοιχη 3D απεικόνιση των 70nm.

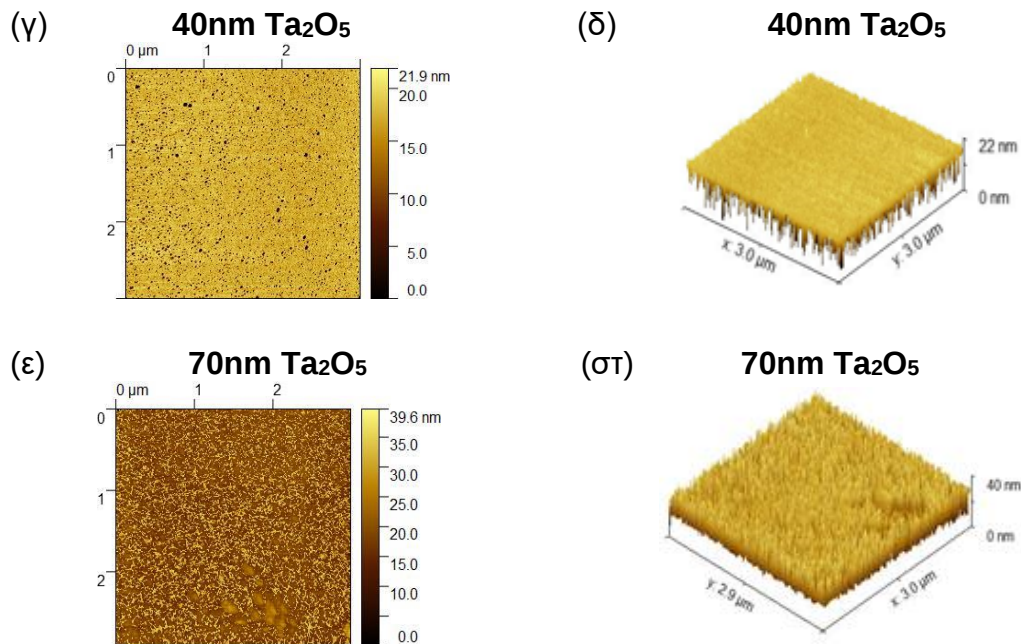
- Ta_2O_5

Κατά τρόπο αντίστοιχο μετρήθηκαν και τα δείγματα του οξειδίου του τανταλίου, Ta_2O_5 . Παρατηρείται και εδώ αύξηση της τραχύτητας για μεγαλύτερα πάχη του εναποτιθέμενου οξειδίου.

Πίνακας 4.3 Οι τιμές R_a και R_q της τραχύτητας των δειγμάτων με εναποτιθέμενο υμένιο Ta_2O_5 για τα διάφορα πάχη των εναποτιθέμενων υμενίων

Roughness (nm)	20nm Ta_2O_5	40nm Ta_2O_5	70nm Ta_2O_5
R_q	0.6998	3.603	6.824
R_a	0.5605	2.467	6.083



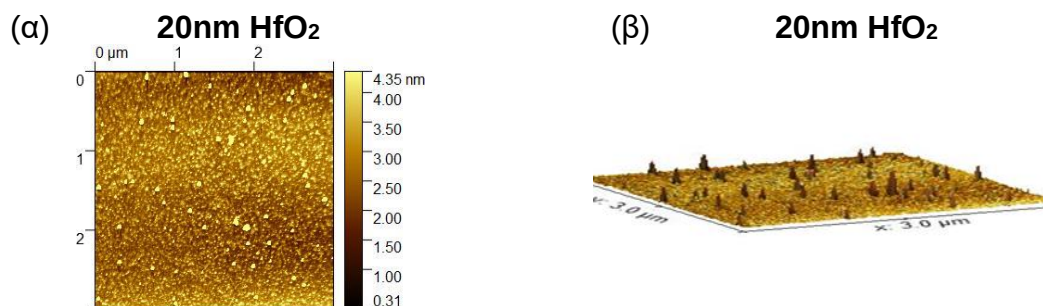


Σχήμα 4.13 Εικόνες μέτρησης AFM της επιφάνειας των δειγμάτων Ta_2O_5 . (α) Εικόνα AFM των 20nm (β) Αντίστοιχη 3D απεικόνιση των 20nm. (γ) Εικόνα 7FM των 40nm (δ) Αντίστοιχη 3D απεικόνιση των 40nm (ε) Εικόνα AFM των 70nm (στ) Αντίστοιχη 3D απεικόνιση των 70nm

- HfO_2

Παρομοίως έγιναν και οι μετρήσεις για τα δείγματα με εναπόθεση οξειδίου του χαφνίου. Πίνακας 4.4 Οι τιμές R_a και R_q της τραχύτητας των δειγμάτων με εναποτιθέμενο υμένιο 20nm HfO_2 για διάφορες διαστάσεις σάρωσης

Roughness (nm)	20nm HfO_2
R_q	0.4962
R_a	0.3792



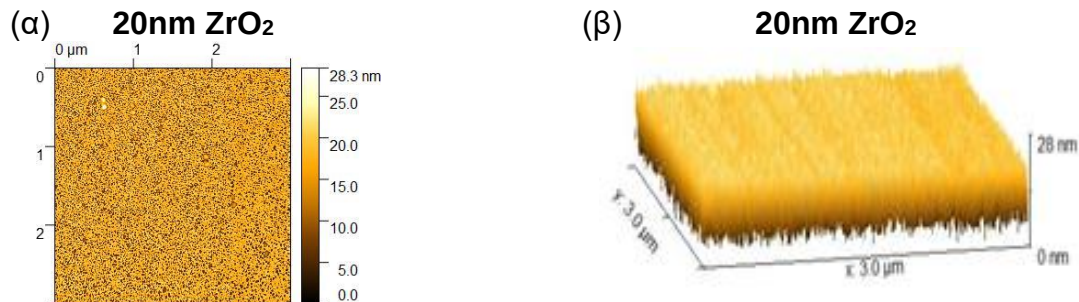
Σχήμα 4.14 Εικόνες μέτρησης AFM της επιφάνειας των δειγμάτων HfO_2 . (α) Εικόνα AFM των 20nm (β) Αντίστοιχη 3D απεικόνιση των 20nm.

- ZrO_2

Ακολουθούν τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τα δείγματα με εναπόθεση οξειδίου του ζirkονίου.

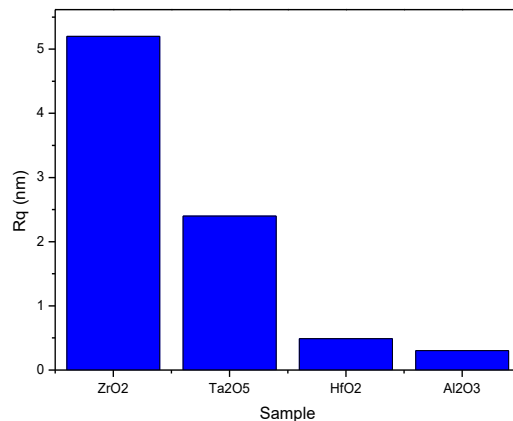
Πίνακας 4.5 Οι τιμές R_a και R_q της τραχύτητας των δειγμάτων με εναποτιθέμενο υμένιο 20nm ZrO_2 για διάφορες διαστάσεις σάρωσης.

Roughness (nm)	20nm ZrO_2
R_q	5.227
R_a	4.339



Σχήμα 4.15 Εικόνες μέτρησης AFM της επιφάνειας των δειγμάτων ZrO_2 . (α) Εικόνα AFM των 20nm (β) Αντίστοιχη 3D απεικόνιση των 20nm

Όπως προκύπτει και από την ανάλυση των μετρήσεων σε όλα τα δείγματα, παρατηρείται αύξηση της τραχύτητας με αύξηση του πάχους του εναποτιθέμενου υμενίου. Επίσης, παρατηρείται απόκλιση στη τιμή της τραχύτητας για κάθε οξείδιο με το οξείδιο του ZrO_2 να εμφανίζει τη μεγαλύτερη τραχύτητα, το οξείδιο του τανταλίου Ta_2O_5 την αμέσως επόμενη, ακολουθεί το οξείδιο του χαφνίου HfO_2 και τέλος το οξείδιο του αλουμινίου Al_2O_3 . Παρακάτω ακολουθεί ο πίνακας με τις επιφανειακές τραχύτητες για τα διάφορα οξείδια όπως αυτές μετρήθηκαν για το ίδιο πάχος των 20nm.



Σχήμα 4.16 Η διακύμανση της τραχύτητας της επιφάνειας των διαφορετικών οξειδίων για το ίδιο πάχος των 20nm

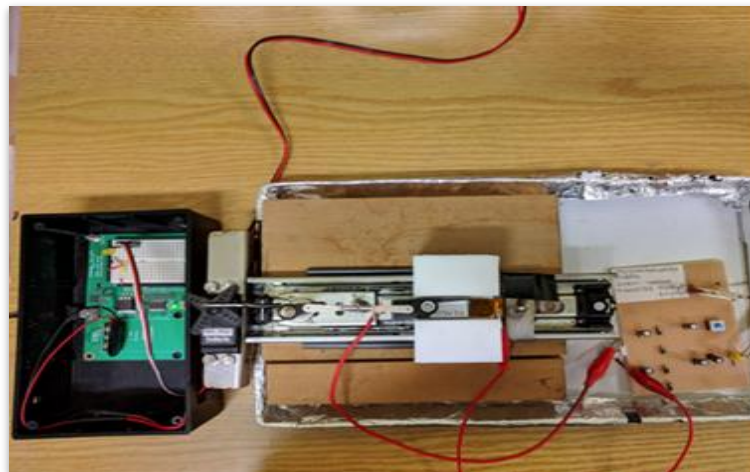
5. ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΤΡΙΒΟΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΓΕΝΝΗΤΡΙΩΝ

5.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που προέκυψαν από τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των τριβογεννητριών που κατασκευάστηκαν από τα δισκία με τα εναποτιθέμενα διηλεκτρικά στρώματα, που αναφέρθηκαν παραπάνω. Η συγκεκριμένη τριβογεννήτρια που χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό αυτό, αξιοποιεί δύο από τους βασικούς μηχανισμούς λειτουργίας, την λειτουργία κάθετης επαφής-διαχωρισμού (vertical contact-separation mode) και την πλευρική συρόμενη λειτουργία (contact- sliding mode). Το δεύτερο μέρος των πειραμάτων αφορά την φόρτιση εξωτερικού πυκνωτή, που είναι συνδεδεμένος με την τριβογεννήτρια, μέσω πολλαπλών κύκλων φόρτισης των τριβόμενων επιφανειών.

5.2 Περιγραφή πειραματικής διάταξης

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των τριβογεννητριών φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 5.1 Πειραματική διάταξη τριβοηλεκτρικής γεννήτριας

Η διάταξη αποτελείται από μια συσκευή που φέρνει σε περιοδική επαφή τις δύο τριβόμενες επιφάνειες (tribo-pairs). Το κάτω μέρος παραμένει ακίνητο ενώ το πάνω είναι αυτό που έχει την δυνατότητα να κινείται. Το διηλεκτρικό υλικό που βρίσκεται στο ακίνητο κάτω μέρος της συσκευής είναι το karton στο οποίο έχει εναποτεθεί λεπτό στρώμα αλουμινίου Al στη μια του πλευρά και αποτελεί το κάτω ηλεκτρόδιο της τριβογεννήτριας. Το karton είναι τοποθετημένο σε ειδική βάση από teflon που είναι πακτωμένη στις άκρες σιδερένιας ράβδου. Με αυτόν το τρόπο είναι δυνατόν να ελέγξουμε την διάσταση της επιφάνεια τρίβης των δύο υλικών.

Το κινούμενο πάνω μέρος της συσκευής αποτελείται από ένα σιδερένιο βαρίδι βάρους περίπου 30g, στη μια πλευρά του οποίου είναι πρόσαρτημένη η δεύτερη τριβόμενη επιφάνεια που θα έρθει σε επαφή με το karton. Στην άλλη πλευρά του βαριδίου υπάρχει άξονας που συνδέεται με εξωτερικό ρότορα (μοτέρ) που τον εξαναγκάζει σε περιοδική ταλάντωση με την κυκλική του κίνηση. Η συχνότητα της κυκλικής κίνησης καθορίζεται απο ηλεκτρονικό πρόγραμμα στον υπολογιστή, που μας επιτρέπει να ελέγχουμε πλήρως την περιοδικότητα της τριβής των τριβόμενων ζεύγων. Οι μετρήσεις στην παρούσα διπλωματική, έγιναν με συχνότητα κίνησης του ρότορα στα 3Hz.

Τα δύο ηλεκτρόδια της τριβογεννήτριας μπορούν να συνδέονται με κατάλληλα καλώδια είτε σε έναν παλμογράφο για την καταγραφή του παραγόμενου σήματος είτε στα άκρα κατάλληλα σχεδιασμένου κυκλώματος για την φόρτιση πυκνωτή.

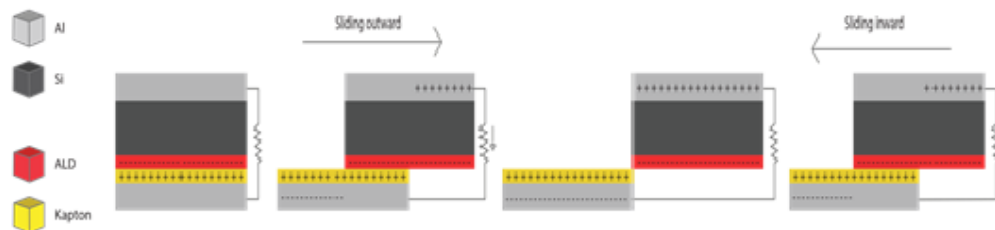
5.3 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Η διαδικασία των πειραμάτων χωρίζεται σε δύο μέρη. Στο πρώτο μέρος πάρθηκαν μετρήσεις της τάσης εξόδου όπως προκύπτουν από τους δύο τρόπους λειτουργίας των τριβογεννητριών που τέθηκαν σε εφαρμογή στη παρούσα διπλωματική, την πλευρική συρόμενη λειτουργία και την λειτουργία κάθετης απομάκρυνσης. Στο δεύτερο μέρος το πείραμα περιλαμβάνει μετρήσεις που αφορούν την ικανότητα της κάθε τριβογεννήτριας να αποθηκεύει ενέργεια σε έναν εξωτερικό πυκνωτή.

5.3.1 Πλευρική συρόμενη λειτουργία (contact-sliding mode)

Σε αυτόν τον τρόπο λειτουργίας της τριβογεννήτριας η πάνω επιφάνεια εξαναγκάζεται σε περιοδική κίνηση επαφής διαχωρισμού με την κάτω. Στην πάνω επιφάνεια τοποθετήθηκαν διαδοχικά τα οξειδία του αλουμινίου Al_2O_3 , του Χαφνίου HfO_2 , του Τανταλίου Ta_2O_5 και του Ζirkονίου ZrO_2 και στην κάτω το πολυμερές διηλεκτρικό kapton. Τα άκρα της τριβογεννήτριας, τα δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια αλουμινίου στις μη τριβόμενες επιφάνειες των διηλεκτρικών, συνδέθηκαν στον παλμογράφο του εργαστηρίου, που είναι ο InfiniiVisionDSO7104A της εταιρίας Agilent Technologies.

Ο σκοπός των πειραμάτων είναι να μελετηθεί η χρονική εξάρτηση του παραγόμενου σήματος της τριβογεννήτριας. Η τάση εξόδου της τριβογεννήτριας παρουσιάζει σημαντική αύξηση με την πάροδο του χρόνου της περιοδικής κίνησης τριβής των επιφανειών. Η χαρακτηριστική περιοδική κίνηση με την οποία επιτυγχάνεται η επιφανειακή φόρτιση μεταξύ των διηλεκτρικών υλικών, αποδίδεται στο παρακάτω σχήμα:



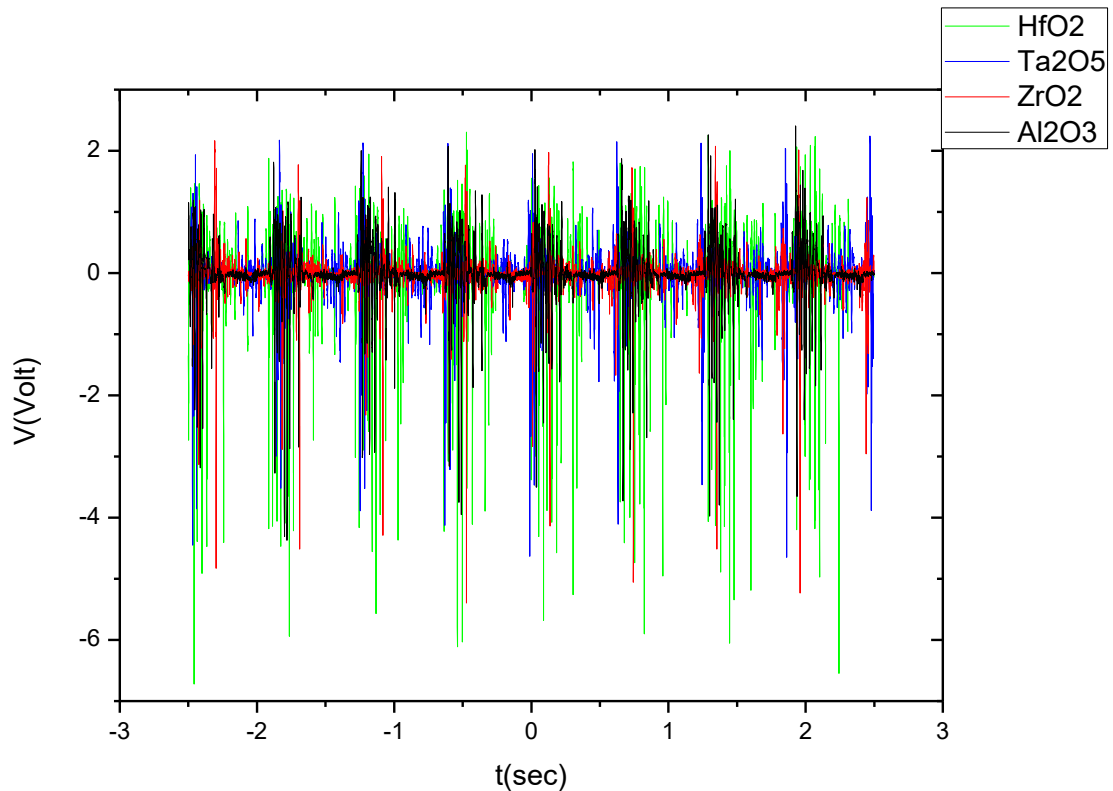
Σχήμα 5.1 Σχηματική απεικόνιση της τριβογεννήτριας του εργαστηρίου σε πλευρική συρόμενη λειτουργία

Οι μετρήσεις της τάσης εξόδου λαμβάνονταν κάθε πέντε λεπτά ενώ η τριβογεννήτρια βρισκόταν σε συνεχόμενη λειτουργία. Η πρώτη μέτρηση πάρθηκε στα πρώτα πέντε λεπτά και η τελευταία μετά από τριάντα λεπτά. Η τάση εξόδου φαίνεται να εμφανίζει ισχυρή εξάρτηση από το ίδιο το διηλεκτρικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε στο τριβοηλεκτρικό ζευγάρι. Πιο συγκεκριμένα, η τάση εξόδου φαίνεται να είναι ανάλογη των διηλεκτρικών ιδιοτήτων του τριβόμενου υλικού. Σε μετρήσεις που έγιναν κάτω από τις ίδιες συνθήκες και για το ίδιο πάχος εναποτιθέμενου υμενίου, η τάση αυξάνεται με την αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι μετρήσεις τις τάσεις που αποδίδουν τα διηλεκτρικά υλικά και οι αντίστοιχες τιμές της διηλεκτρικής τους σταθεράς.

Πίνακας 5.1 Τάση εξόδου για κάθε ένα από τα διηλεκτρικά υλικά και η αντίστοιχη διηλεκτρική σταθερά.

Διηλεκτρικό Υλικό	Τάση εξόδου	Διηλεκτρική σταθερά
HfO_2	9.176V	25
ZrO_2	7.202V	23
Ta_2O_5	6.69V	22
Al_2O_3	6.31V	9

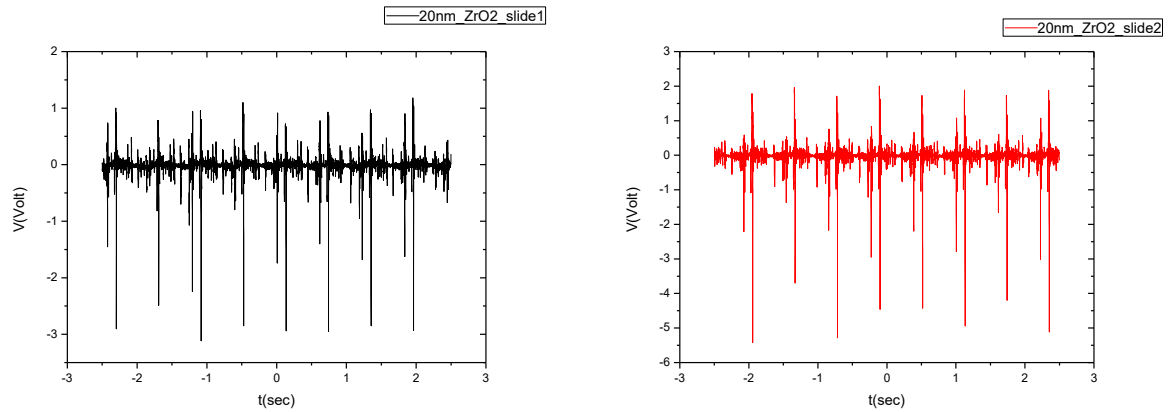
Παρακάτω ακολουθεί το συγκεντρωτικό διάγραμμα της τάσης εξόδου για όλα τα διηλεκτρικά που χρησιμοποιήθηκαν με πάχος 20nm για πλευρική συρόμενη λειτουργία.



Σχήμα 5.2 Συγκεντρωτικό διάγραμμα όλων των οξειδίων για το ίδιο πάχος των 20nm σε πλευρικά συρόμενη λειτουργία της τριβογεννήτριας.

Επιπρόσθετως, παρατηρείται πως με την πάροδο του χρόνου η τιμή της τάσης αυξάνεται ολοένα, αυτό οφείλεται στο γεγονός πως κατά την φόρτιση των διηλεκτρικών υλικών τα αναπτυσσόμενα επιφανειακά φορτία έχουν την τάση να παραμένουν για μεγάλο χρονικό διάστημα στην επιφάνεια τους.

Παρακάτω ακολουθούν τα διαγράμματα της τάσης εξόδου σε συνάρτηση με το χρόνο, για την πρώτη μέτρηση και για μέτρηση μετά απο 30 λεπτά συνεχόμενης πλευρικά συρόμενης λειτουργίας της τριβογεννήτριας. Τα διαγράμματα αφορούν το οξείδιο του Ζιρκονίου και οι τιμές της τάσης εξόδου προέκυψαν $V_{PK-PK}=5.07V$ και $V_{PK-PK}=7.202V$ η πρώτη και η τελευταία μέτρηση. Αυτό το φαινόμενο παρατηρείται σε όλα τα δείγματα αδιακρίτως του υλικού, του εναποτιθέμενου πάχους και της τραχύτητας της επιφάνειας.



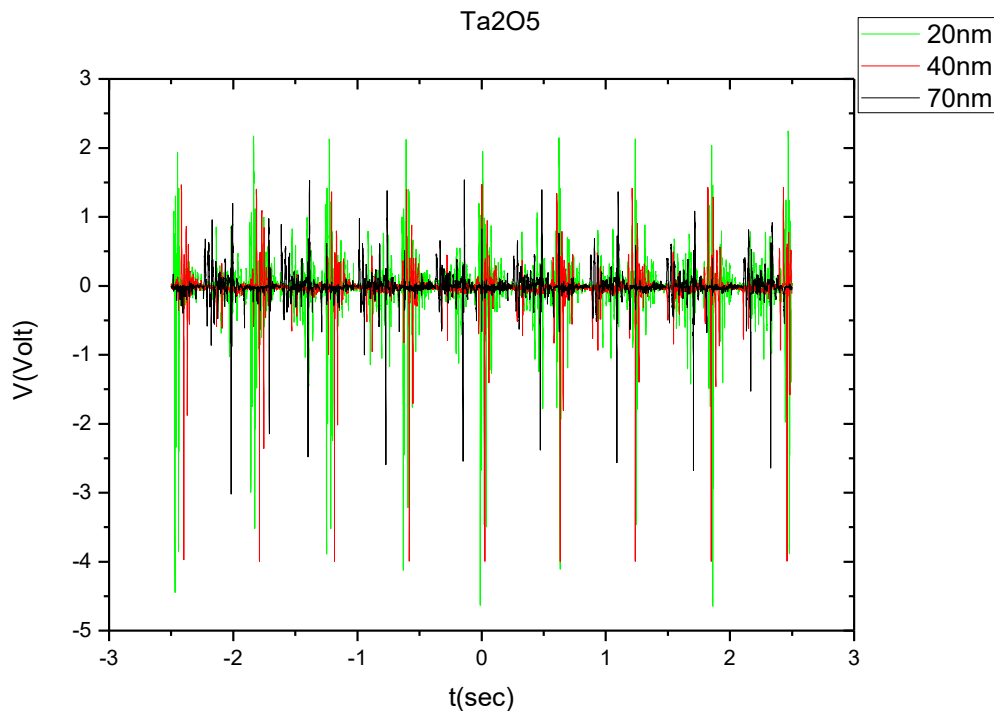
Σχήμα 5.3 Διαγράμματα μεταβολής της τάσης εξόδου V_{out} με τον χρόνο, του ZrO_2 (α) πρώτη μέτρηση (β) τελευταία μέτρηση

Επίσης, αντίστοιχες μετρήσεις με πλευρική συρόμενη λειτουργία της τριβογεννήτριας, έγιναν και στα δείγματα των 20nm 40nm και 70nm του οξειδίου του Τανταλίου Ta_2O_5 . Παρατηρήθηκε πως με την αύξηση του του πάχους για το ίδιο υλικό η τάση εξόδου φαίνεται να μειώνεται. Παρακάτω παρατίθεται ο πίνακας με την μεταβολή της τάσης για τα διαφορετικά πάχη του οξειδίου του τανταλίου.

Πίνακας 5.2 Οι τιμές της τάσης εξόδου του οξειδίου του τανταλίου για τα διαφορετικά πάχη.

Ta_2O_5	Τάση εξόδου
20nm	6.69V
40nm	5.43V
70nm	4.25V

Ακολουθεί το συγκεντρωτικό διάγραμμα της τάσης εξόδου για τα διάφορα πάχη του οξειδίου του τανταλίου για πλευρική συρόμενη λειτουργία της τριβογεννήτριας.



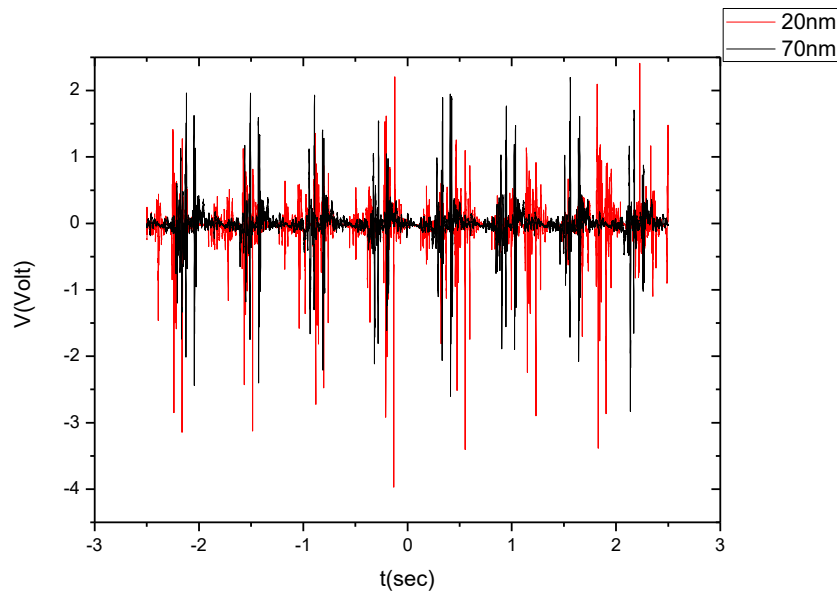
Σχήμα 5.4 Συγκεντρωτικό διάγραμμα των δειγμάτων οξειδίου του τανταλίου για διαφορετικά πάχη σε πλευρικά συρόμενη λειτουργία της τριβογεννήτριας.

Αντίστοιχο φαινόμενο παρατηρήθηκε και στις μετρήσεις του οξειδίου του αλουμινίου Al_2O_3 για διαφορετικά πάχη όπως φαίνονται και στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5.3 Οι τιμές της τάσης εξόδου του οξειδίου του αλουμινίου για τα διαφορετικά πάχη

Al_2O_3	Τάση εξόδου
20nm	6.37V
70nm	4.5V

Στο παρακάτω συγκεντρωτικό διάγραμμα φαίνεται η μεταβολή της τάσης για τα πάχη των 20nm και 70nm του οξειδίου του αλουμινίου για πλευρικά συρόμενη λειτουργία της τριβογεννήτριας.



Σχήμα 5.5 Συγκεντρωτικό διάγραμμα των δειγμάτων οξειδίου του αλουμινίου για διαφορετικά πάχη σε πλευρικά συρόμενη λειτουργία της τριβογεννήτριας

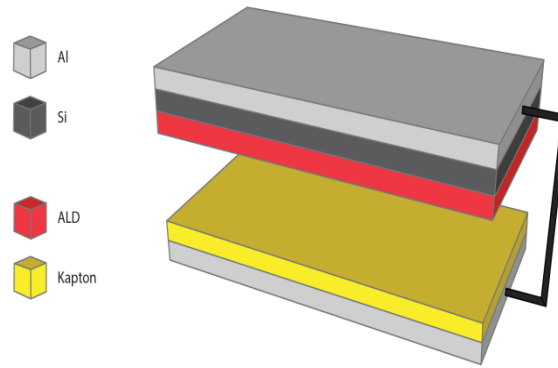
Τα πειραματικά αποτελέσματα φαίνεται να συμφωνούν με την θεωρητική προσέγγιση της λειτουργίας των τριβοηλεκτρικών νανογεννητριών. Σύμφωνα με τον μαθηματικό τύπο που περιγράφει την τάση που αναπτύσσεται κατά την τριβή δύο διηλεκτρικών υλικών, για το ίδιο πάχος εναποτιθέμενου διηλεκτρικού υλικού μεγαλύτερη τάση εμφανίζουν εκείνα με την μεγαλύτερη διηλεκτρική τάση.

$$V = -\frac{Q}{S\epsilon_0} \left(\frac{d_1}{\epsilon_{r1}} + \frac{d_2}{\epsilon_{r2}} + x(t) \right) + \frac{\sigma x(t)}{\epsilon_0} \quad (5.1)$$

Επίσης, απο τη παραπάνω μαθηματική διατύπωση προκύπτει πως για το ίδιο υλικό δηλαδή για την ίδια τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς μεγαλύτερο πάχος έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της τάσης κάτι που επαληθεύτηκε και από τις πειραματικές μετρήσεις.

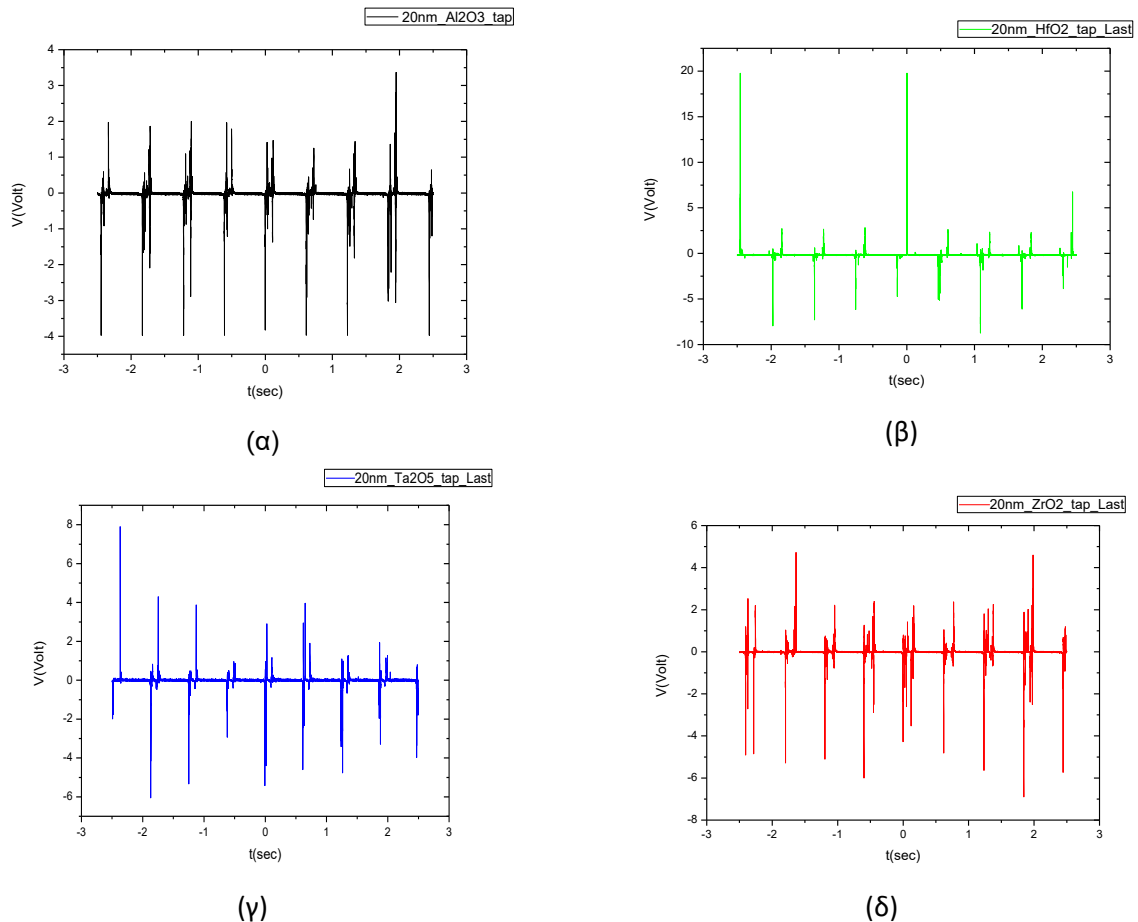
5.3.2 Κάθετη κίνηση επαφής διαχωρισμού (Tapping mode)

Σε αυτό τον τρόπο λειτουργίας της τριβογεννήτριας οι επιφάνειες των δύο διηλεκτρικών έρχονται σε στιγμιαία επαφή και ταυτόχρονη απομάκρυνση. Για να επιτευχθεί αυτό ο τρόπος λειτουργίας διαμορφώσαμε κατάλληλα την πειραματική μας διάταξη ώστε να διατηρήσουμε και την ίδια συχνότητα των 3Hz.



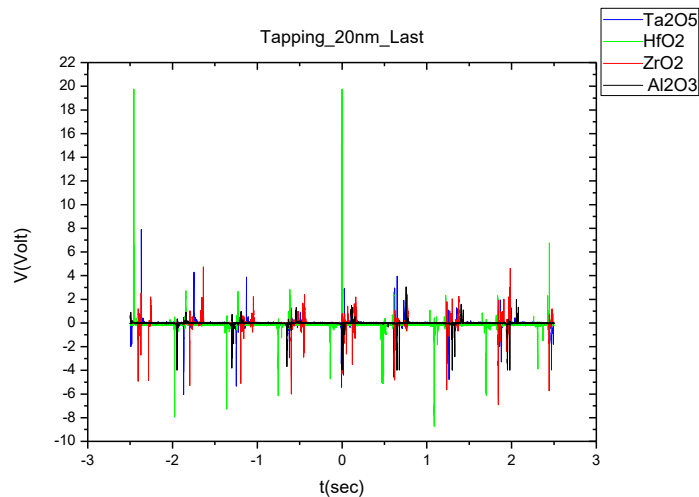
Σχήμα 5.6 Σχηματική απεικόνιση της τριβογεννήτριας του εργαστηρίου σε λειτουργία κάθετης επαφής διαχωρισμού

Με τον τρόπο αυτό μετρήθηκαν όλα τα παραπάνω δείγματα των οξειδίων όπως και στον προηγούμενο τρόπο λειτουργίας. Παρακάτω ακολουθούν τα αποτελέσματα των μετρήσεων και τα διαγράμματα της τάσης εξόδου συναρτήσει του χρόνου, για κάθε ένα απο τα διαφορετικά οξείδια του ίδιου πάχους των 20nm όπως προέκυψαν από την επιφανειακή φόρτιση μέσω της περιοδικής κίνησης σε κατακόρυφη διεύθυνση.



Σχήμα 5.7 Τάση εξόδου V_{out} σε λειτουργία κάθετης επαφής-διαχωρισμού του (α) Al_2O_3 20nm (β) HfO_2 20nm (γ) Ta_2O_5 20nm (δ) ZrO_2 20nm

Σκόπιμο είναι να γίνει σύγκριση των παραγόμενων σημάτων με το είδος των διηλεκτρικών που χρησιμοποιήθηκαν. Απαραίτητη είναι η συσχέτιση της τάσης εξόδου για κάθε ένα οξείδιο με την τιμή της διηλεκτρικής τους σταθεράς. Παρακάτω φαίνεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα της τάσης εξόδου με το χρόνο και για τα τέσσερα οξείδια.



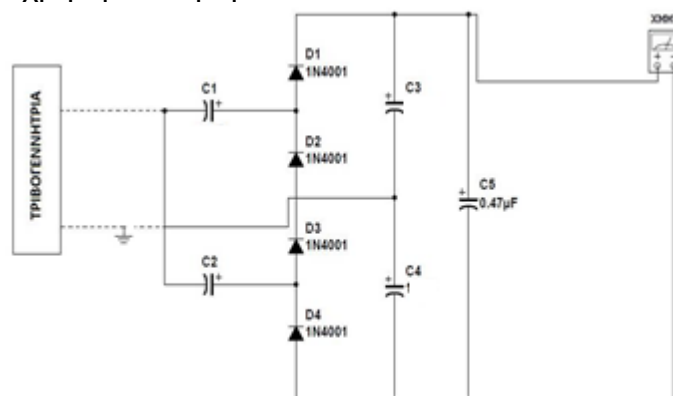
Σχήμα 5.8 Συγκεντρωτικό διάγραμμα τάσης εξόδου με το χρόνο για όλα τα οξείδια πάχους 20nm σε λειτουργία κάθετης επαφής-διαχωρισμού

Απο τη σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων φαίνεται πως για το ίδιο πάχος των 20nm εναποτιθέμενου οξειδίου, μεγαλύτερη τιμή στην τάση εξόδου εμφανίζεται σε αυτά που έχουν μεγαλύτερη διηλεκτρική σταθερά. Οι τιμές της τάσης εξόδου για κάθε ένα απο τα οξείδια είναι $V_{PK-PK}=11.7V$ για το HfO_2 , $V_{PK-PK}=11.4V$ για το ZrO_2 , $V_{PK-PK}=9.88V$ για το Ta_2O_5 και $V_{PK-PK}=7.01V$ για το Al_2O_3 . Οι τιμές των διηλεκτρικών σταθερών και των αντίστοιχων τιμών της τάσης εξόδου ακολουθούν την παρακάτω σειρά:

$$\varepsilon(Al_2O_3) < \varepsilon(Ta_2O_5) < \varepsilon(ZrO_2) < \varepsilon(HfO_2) \Rightarrow V(Al_2O_3) < V(Ta_2O_5) < V(ZrO_2) < V(HfO_2) \quad (5.2)$$

5.4 Φόρτιση πυκνωτή

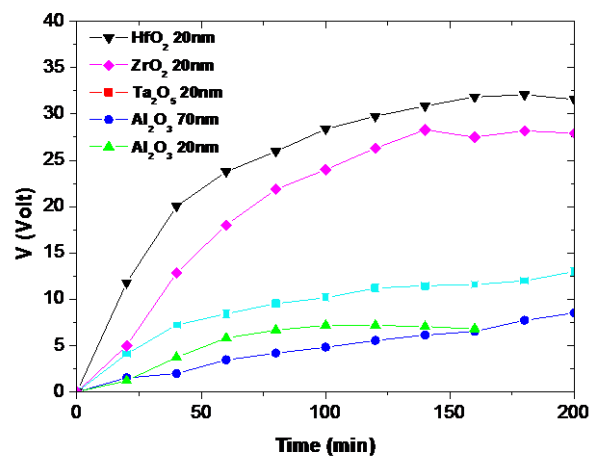
Το δεύτερο μέρος των πειραμάτων αφορά την φόρτιση εξωτερικού πυκνωτή απο την αμείωτη λειτουργία της τριβογεννήτριας. Σκοπός αυτής της πειραματικής διαδικασίας είναι η εξερεύνηση της δυνατότητας αποθήκευσης ενέργειας που παρουσιάζει κάθε ένα απο τα χρησιμοποιούμενα διηλεκτρικά ώστε να μελετηθεί η πιθανή μελλοντική αξιοποίηση της τριβογεννήτριας για την τροφοδοσία ηλεκτρονικών κυκλωμάτων. Η φόρτιση του εξωτερικού πυκνωτή επιτυγχάνεται με την τριβογεννήτρια σε πλευρική συρόμενη λειτουργία. Παρακάτω ακολουθεί το σχεδιάγραμμα του κυκλώματος του τετραπλασιαστή που χρησιμοποιήθηκε.



Σχήμα 5.9 Κύκλωμα τετραπλασιαστή τάσης

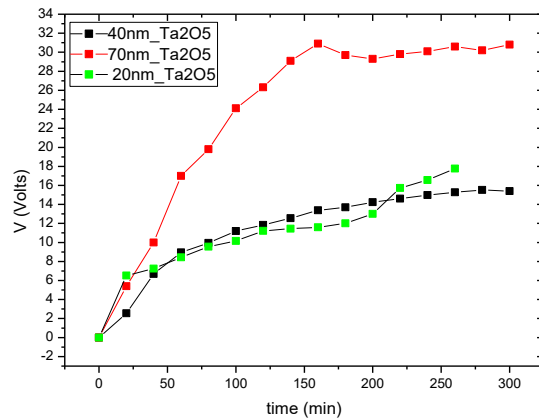
Τα άκρα της τριβογεννήτριας συνδέονται στο κύκλωμα του τετραπλασιαστή ο οποίος επιτυγχάνει την ανόρθωση και τον τετραπλασιασμό της παραγόμενης τάσης. Το κύκλωμα αυτό αποτελείται από τέσσερις διόδους που άγουν στα 0.7V από τέσσερις πυκνωτές χωρητικότητας 25μF και από τον εξωτερικό πυκνωτή με χωρητικότητα 0.47μF. Για την εξαγωγή της χαρακτηριστικής καμπύλης φόρτισης του πυκνωτή για κάθε ένα από τα οξειδία η τριβογεννήτρια τέθηκε σε πλευρική συρόμενη λειτουργία για περίπου τέσσερις ώρες. Κατά τη διάρκεια του πειράματος λήφθηκαν οι τιμές της τάσης στα άκρα του εξωτερικού πυκνωτή με χρονική απόσταση 20 λεπτών μεταξύ τους. Η μέτρηση αυτής της τάσης έγινε από τον εργαστηριακό παλμογράφο.

Απο την πειραματική διαδικασία προέκυψε ότι το πολυμερές υλικό karton που χρησιμοποιήθηκε στο ακίνητο κάτω μέρος της τριβογεννήτριας διατηρούσε την επιφανειακή του φόρτιση για μεγάλο χρονικό διάστημα με αποτέλεσμα να επηρεάζει σημαντικά τις επόμενες μετρήσεις. Όπως διαπιστώθηκε στην συνέχεια οι επιφάνειες karton αποφορτίζονταν πλήρως με την πάροδο περίπου 2 ημερών οπότε και μπορούσα να ξαναχρησιμοποιηθούν εκ νέου. Για την ακρίβεια των αποτελεσμάτων κάθε φόρτισης επιλέγαμε karton χωρίς παραμένουσα φόρτιση ώστε να είμαστε βέβαιοι ότι οι ενδείξεις στον παλμογράφο αφορούν μόνο τη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία. Παρακάτω ακολουθεί το συγκεντρωτικό διάγραμμα φόρτισης του πυκνωτή από την τριβή των οξειδίων υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς:



Σχήμα 5.10 Συγκεντρωτικό διάγραμμα φόρτισης πυκνωτή από την τριβή διηλεκτρικών υλικών υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς

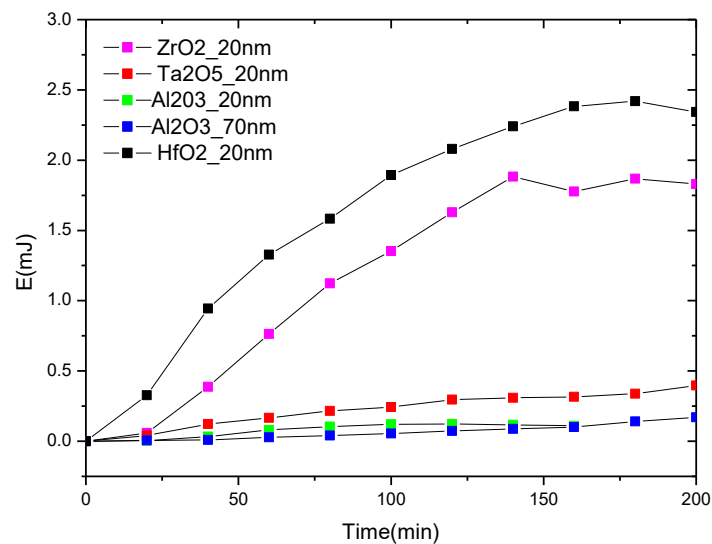
Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνονται οι καμπύλες φόρτισης του εξωτερικού πυκνωτή από την τριβή του οξειδίου του τανταλίου για τα τρία διαφορετικά πάχη των 20nm, 40nm και 70nm.



Σχήμα 5.11 Συγκεντρωτικό διάγραμμα φόρτισης πυκνωτή από την τριβή του οξειδίου Ta₂O₅ για τρία διαφορετικά πάχη των 20nm, 40nm και 70nm

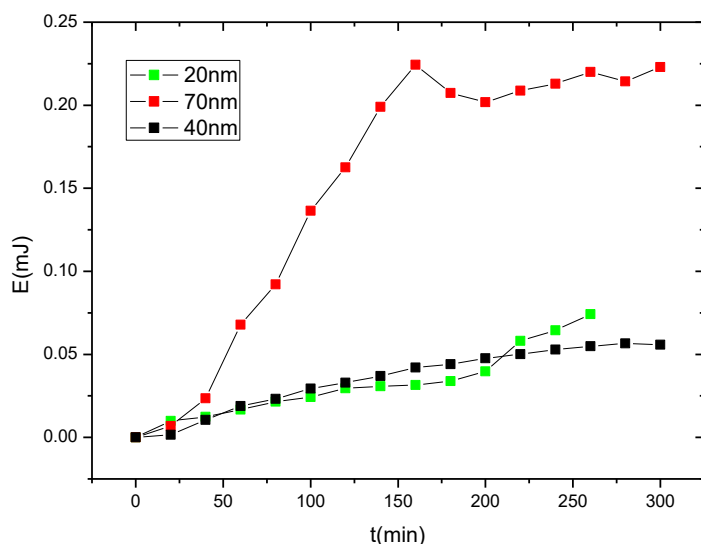
Αντίστοιχα συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν και από τα διαγράμματα της ενέργειας που αποθηκεύεται στα άκρα του πυκνωτή, σε συνάρτηση με τον χρόνο. Τα διαγράμματα αυτά δίνονται να δράσουν συνεπικουρικά στην παγίωση των συμπερασμάτων στα οποία και καταλήξαμε όσον αφορά την επίδραση τόσο του υλικού όσο και του πάχους του, στην παρατηρούμενη απόδοση της τριβογεννήτριας. Ακολουθούν τα διαγράμματα της ενέργειας σε συνάρτηση με το χρόνο σύμφωνα με τον μαθηματικό τύπο που περιγράφει την ενέργεια στα άκρα ενός πυκνωτή $E = \frac{1}{2} CV^2$.

Το παρακάτω διάγραμμα αφορά την ενέργεια που αποθηκεύτηκε στον πυκνωτή απο την τριβή των διαφόρων υλικών σε συνάρτηση με το χρόνο, με πάχος εναποτιθέμενου υμενίου στα 20nm.



Σχήμα 5.12 Συγκεντρωτικό διάγραμμα της αποθηκευμένης ενέργειας στον πυκνωτή απο την τριβή διηλεκτρικών υλικών υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς

Στη συνέχεια, παρατίθεται το αντίστοιχο διάγραμμα της ενέργειας που αποθηκεύτηκε στον πυκνωτή σε συνάρτηση του χρόνου, από την τριβή των δειγμάτων του οξειδίου του Τανταλίου για τα τρία διαφορετικά πάχη των 20nm, 40nm και 70nm.



Σχήμα 5.13 Συγκεντρωτικό διάγραμμα της αποθηκευμένης ενέργειας στον πυκνωτή από την τριβή του οξειδίου Ta₂O₅ για τρία διαφορετικά πάχη των 20nm, 40nm και 70nm

5.5 Ανάλυση αποτελεσμάτων

Σε αυτό το υποκεφάλαιο ακολουθεί η ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τις ηλεκτρικές μετρήσεις της τριβογεννήτριας διηλεκτρικών υλικών υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς. Η απόδοση της τριβογεννήτριας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το φαινόμενο του τριβοηλεκτρισμού που κυριαρχεί ανάμεσα σε δύο τριβόμενες επιφάνειες. Οι παράμετροι που επηρεάζουν το τριβοηλεκτρικό φαινόμενο είναι αρκετοί μερικοί από τους οποίους είναι τα χαρακτηριστικά των τριβόμενων επιφανειών όπως η τραχύτητα τους, το μέγεθος τους, το πάχος καθώς και η διηλεκτρική σταθερά τους. Η ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων έχει σκοπό να συσχετίσει αυτές τις παραμέτρους με την εμφάνιση του τριβοηλεκτρικού φαινομένου καθώς και την επίδραση τους σε αυτό.

5.5.1 Εξάρτηση τριβοηλεκτρικού σήματος από την επιφανειακή τραχύτητα

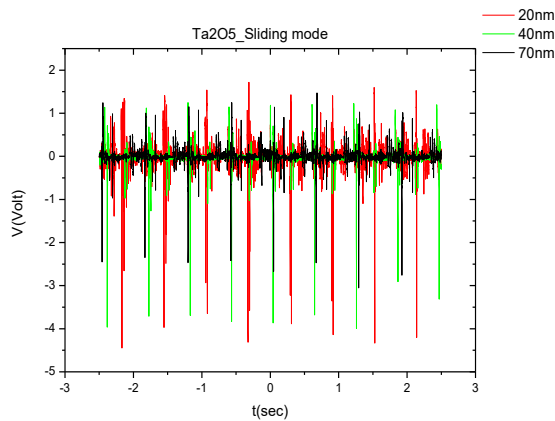
Τα πειραματικά αποτελέσματα του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού της τριβογεννήτριας κατέδειξαν ισχυρή επίδραση της επιφανειακής τραχύτητας στο παραγόμενο τριβοηλεκτρικό σήμα. Στο υποκεφάλαιο αυτό γίνεται μια προσπάθεια αποσαφήνισης της επίδρασης της τραχύτητας στο τριβοηλεκτρικό σήμα με την συσχέτιση των μετρήσεων της τάσης εξόδου με την αντίστοιχη τραχύτητα για κάθε τρόπο λειτουργίας της τριβογεννήτριας.

Έχει παρατηρηθεί πως όσο αυξάνεται το πάχος του οξειδίου που εναποθέτουμε αυξάνεται και η τραχύτητα της επιφάνειας. Επίσης με την αύξηση της τραχύτητας παρατηρείται σχετική μείωση στο τριβοηλεκτρικό σήμα. Για να γίνει δυνατή η εξαγωγή συμπεράσματος για την επίδραση που έχει η τραχύτητα στο παραγόμενο σήμα είναι απαραίτητο να γίνει σύγκριση σε δείγματα του ίδιου υλικού για διαφορετικά πάχη για να κρατηθεί η παράμετρος της διηλεκτρικής σταθεράς ίδια. Παρακάτω ακολουθεί ο πίνακας με την τραχύτητα της επιφάνειας του οξειδίου του τανταλίου για διαφορετικά πάχη.

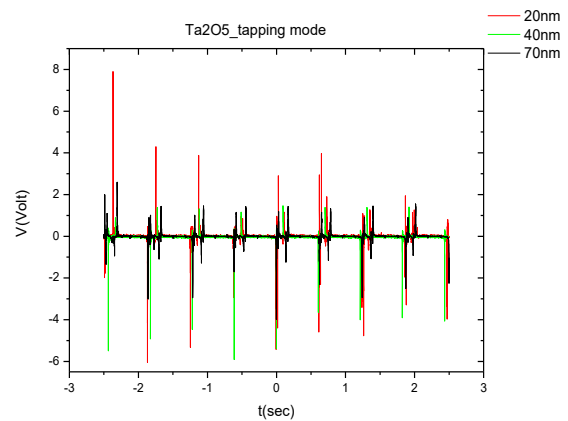
Πίνακας 5.4 Μεταβολή τραχύτητας του Ta₂O₅ για τρία διαφορετικά πάχη

Ta ₂ O ₅ Roughness	
20nm	0.69nm
40nm	2.91nm
70nm	6.11nm

Στα διαγράμματα που ακολουθούν φαίνεται η μεταβολή του σήματος για κάθε ένα από τα τρία πάχη των 20nm 40nm και 70nm του οξειδίου του τανταλίου, όπως αυτή μετρήθηκε με τους δύο τρόπους λειτουργίας της τριβογεννήτριας.



Σχήμα 5.14 Συγκριτικό διάγραμμα του Ta₂O₅ σε πλευρική λειτουργία, για διάφορα πάχη



Σχήμα 5.15 Συγκριτικό διάγραμμα του Ta₂O₅ σε λειτουργία κάθετης επαφής-απομάκρυνσης, για διάφορα πάχη

Όπως φαίνεται και παραπάνω η μετρούμενη τάση μειώνεται με την αύξηση της τραχύτητας. Μια πιθανή εξήγηση αυτού του φαινομένου μπορεί να είναι πως η αυξημένη τραχύτητας υποδεικνύει την ύπαρξη έντονων επιφανειακών «ανωμαλιών» που μειώνει την επιφάνεια τριβής και επομένως το επιφανειακό φορτίο που θα δημιουργηθεί. Το γεγονός αυτό επιδρά ανασταλτικά συνεισφέροντας στην μείωση της τάσης που παραγέται από το τριβοηλεκτρικό σήμα. Σύμφωνα με το θεωρητικό μοντέλο και των δύο τρόπων λειτουργίας η αύξηση του πάχους της τριβόμενης επιφάνειας συνεισφέρει στην αύξηση της τάσης εξόδου, παράλληλα όμως αυξάνεται η τραχύτητα που οδηγεί σε μείωση της τάσης εξόδου. Είναι φανερό πως οι δύο αυτοί μηχανισμοί λειτουργούν αντίρροπα ο ένας στον άλλον, με την τραχύτητα να παίζει καταλυτικό ρόλο επισκιάζοντας την θετική συνεισφορά που προσφέρει η αύξηση του πάχους στην τάση εξόδου.

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Οι ενεργειακές απαιτήσεις ακολουθούν έναν ταχέως αυξανόμενο ρυθμό σε παγκόσμιο επίπεδο γεγονός που καθιστά την συγκομιδή ενέργειας απο το περιβάλλον ως την πιο πιθανή λύση. Η ανάπτυξη συστημάτων συλλογής ενέργειας που απελευθερώνεται ανεκμετάλλευτη στο περιβάλλον αποτελεί προσοδοφόρο πεδίο ερευνών σε πολλά ερευνητικά εργαστήρια ανα τον κόσμο. Οι έρευνες αυτές στοχεύουν στην συλλογή της ενέργειας του περιβάλλοντος και στην μετατροπή της σε ηλεκτρική με σκοπό την τροφοδότηση φορητών ηλεκτρονικών συσκευών. Οι τεχνολογίες που μελετάνε αυτό το ενδεχόμενο είναι πολύ σημαντικές γιατί παρέχουν έναν οικονομικότερο και αποδοτικότερο τρόπο αντικατάστασης των μπαταριών. Σε ένα επόμενο στάδιο είναι δυνατόν η δημιουργία ενός δικτύου τέτοιων ασύρματων συστημάτων που θα έχουν την δυνατότητα ανατροφοδότησης από το περιβάλλον στο οποίο λειτουργεί το κάθε ένα επιτυγχάνοντας την περαιτέρω εξέλιξη του Διαδικτύου των Πραγμάτων IoT(Internet Of Things). Στα πλαίσια των παραπάνω δεδομένων μεγάλο μέρος των πειραματικών αναζητήσεων αποτελεί η συλλογή και η αξιοποίηση της μηχανικής ενέργειας που προέρχεται από την τριβή. Οι τριβοηλεκτρικές νανογεννήτριες (TENGs) είναι ακριβώς μια τέτοια συσκευή που παράγει ηλεκτρική ενέργεια από την επαναλαμβανόμενη τριβή δύο υλικών που εξαναγκάζονται σε επαφή από εξωτερική μηχανική δύναμη. Η ανάπτυξη και η μελέτη τέτοιων τριβογεννητριών επιχειρήθηκε και στην παρούσα διπλωματική εργασία με σκοπό την ανάλυση της επίδρασης διαφόρων παραμέτρων στην τελική συμπεριφορά των τριβογεννητριών.

Το περιεχόμενο αυτής της εργασίας αφορά την κατασκευή και τον χαρακτηρισμό τριβογεννητριών με χρήση υλικών υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς. Η εναπόθεση των διηλεκτρικών υλικών έγινε με την μέθοδο της εναπόθεσης ατομικού στρώματος (ALD). Τα διηλεκτρικά υλικά που μελετήθηκαν είναι: το οξείδιο του αλουμινίου Al_2O_3 , το οξείδιο του χαφνίου HfO_2 , το οξείδιο του τανταλίου Ta_2O_5 και το οξείδιο του ζirkονίου ZrO_2 .

Σε επόμενο στάδιο ακολούθησε ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των δισκίων που προέκυψαν ώστε να εξαχθούν πληροφορίες για τις επιφάνειες των οξειδίων που σχηματίστηκαν. Ο χαρακτηρισμός αυτός έγινε με το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM) με το οποίο μετρήθηκε η τραχύτητα για κάθε ένα από τα οξείδια. Στη συνέχεια κατασκευάστηκε η διάταξη της τριβογεννήτριας προκειμένου να γίνει ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός.

Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός της τριβογεννήτριας περιελάμβανε την εξαναγκασμένη τριβή των επιφανειών kapton και των οξειδίων υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς. Οι τρόποι λειτουργίας της τριβογεννήτριας που επιλέχθηκαν σε αυτήν την εργασία ήταν η πλευρική συρόμενη λειτουργία και η λειτουργία κάθετης επαφής-απομάκρυνσης. Και στους δύο τρόπους η επιφάνεια kapton παρέμενε πακτωμένη σε κατάλληλη βάση από τεφλόν, ενώ οι επιφάνειες των οξειδίων ήταν ελεύθερες να κινούνται υπο την επίδραση εξωτερικής μηχανικής δύναμης. Με αυτούς τους τρόπους μετρήθηκε η παραγώμενη τάση στα άκρα της τριβογεννήτριας. Στο δεύτερο μέρος των πειραμάτων ηλεκτρικού χαρακτηρισμού επιχειρήθηκε η φόρτιση εξωτερικού πυκνωτή. Για το σκοπό αυτό η τριβογεννήτρια συνδέθηκε με ένα εξωτερικό κύκλωμα τετραπλασιαστή.

Τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων αποκάλυψαν μια ισχυρή εξάρτηση του τριβοηλεκτρικού σήματος από την τραχύτητα των τριβόμενων επιφανειών αλλά και από την διηλεκτρική σταθερά τους. Είναι εμφανές από τα πειράματα φόρτισης του πυκνωτή από τα διαφορετικά διηλεκτρικά υλικά, πως η διηλεκτρική σταθερά έχει μια θετική επίδραση στην τάση εξόδου. Συγκεκριμένα φαίνεται πως η αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς οδηγεί σε αύξηση της τάσης εξόδου σε ευθεία αναλογία. Ταυτόχρονα, η τάση εξόδου φάνηκε να μειώνεται αισθητά από την αύξηση της τραχύτητας των επιφανειών, χωρίς όμως να καταστεί σαφές ο ακριβής μηχανισμός με το οποίο αυτή, επιδρά.

Το τριβοηλεκτρικό φαινόμενο ακολουθεί έναν πολυσύνθετο μηχανισμό που εξαρτάται από πολλές αλληλοεξαρτώμενες παραμέτρους. Στην παρούσα διπλωματική μελετήθηκε η εξάρτηση του φαινομένου από παράγοντες όπως η διηλεκτρική σταθερά, το πάχος των επιφανειών, η τραχύτητα με την τελευταία να παίζει καταλυτικό ρόλο στην εμφάνιση του φαινομένου. Η περαιτέρω μελέτη των πειραμάτων που διενεργήθηκαν στην παρούσα διπλωματική είναι πολύ σημαντική γιατί θα παράξει ένα σύνολο πληροφοριών απαραίτητων για την βελτιστοποίηση των τριβογεννητριών. Στα πλαίσια της περαιτέρω έρευνας, σημασία πρέπει να δοθεί στην επίδραση της τραχύτητας στην τάση εξόδου καθώς και πως αυτή μεταβάλλεται σε συνάρτηση και με την διηλεκτρική σταθερά. Το ερευνητικό αυτό πεδίο είναι πολλά υποσχόμενο αφού στοχεύει στην ανάπτυξη και κατασκευή ενεργειακά αυτόνομων συστημάτων με το ελάχιστο δυνατό κόστος. Η ανάπτυξη τέτοιων συστημάτων κρίνεται ζωτικής σημασίας για τον σύγχρονο τρόπο ζωής και αναμένεται να βελτιστοποιήσει σε μεγάλο βαθμό πολλές ανθρώπινες δραστηριότητες.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] Kuang, S. Y., Chen, J., Cheng, X. B., Zhu, G., & Wang, Z. L. (2015). Two-dimensional rotary triboelectric nanogenerator as a portable and wearable power source for electronics. *Nano Energy*, 17, 10-16. doi:10.1016/j.nanoen.2015.07.011
- [2] Wang, Z. L. (2013). Triboelectric Nanogenerators as New Energy Technology for Self-Powered Systems and as Active Mechanical and Chemical Sensors. *ACS Nano*, 7(11), 9533-9557. doi:10.1021/nn404614z
- [3] Wang, Y., Yang, Y., & Wang, Z. L. (2017). Triboelectric nanogenerators as flexible power sources. *Npj Flexible Electronics*, 1(1). doi:10.1038/s41528-017-0007-8
- [4] Wang, Z. L. (2013). Triboelectric Nanogenerators as New Energy Technology for Self-Powered Systems and as Active Mechanical and Chemical Sensors. *ACS Nano*, 7(11), 9533-9557. doi:10.1021/nn404614z
- [5] Xu, L., Jiang, T., Lin, P., Shao, J. J., He, C., Zhong, W., . . . Wang, Z. L. (2018). Coupled Triboelectric Nanogenerator Networks for Efficient Water Wave Energy Harvesting. *ACS Nano*, 12(2), 1849-1858. doi:10.1021/acsnano.7b08674
- [6] He, C., & Wang, Z. L. (2018). Triboelectric nanogenerator as a new technology for effective PM 2.5 removing with zero ozone emission. *Progress in Natural Science: Materials International*, 28(2), 99-112. doi:10.1016/j.pnsc.2018.01.017
- [7] Wang, Y., Yang, Y., & Wang, Z. L. (2017). Triboelectric nanogenerators as flexible power sources. *Npj Flexible Electronics*, 1(1). doi:10.1038/s41528-017-0007-8
- [8] Sun, J., Pu, X., Liu, M., Yu, A., Du, C., Zhai, J., . . . Wang, Z. L. (2018). Self-Healable, Stretchable, Transparent Triboelectric Nanogenerators as Soft Power Sources. *ACS Nano*, 12(6), 6147-6155. doi:10.1021/acsnano.8b02479
- [9] Zi, Y., Wang, J., Wang, S., Li, S., Wen, Z., Guo, H., & Wang, Z. L. (2016). Effective energy storage from a triboelectric nanogenerator. *Nature Communications*, 7(1). doi:10.1038/ncomms10987
- [10] Mukhopadhyay, S. C. (2013). Sensors Fundamental. *Intelligent Sensing, Instrumentation and Measurements Smart Sensors, Measurement and Instrumentation*, 1-27. doi:10.1007/978-3-642-37027-4_1
- [11] Wang, Z. L., Lin, L., Chen, J., Niu, S., & Zi, Y. (2016). Triboelectrification. *Triboelectric Nanogenerators Green Energy and Technology*, 1-19. doi:10.1007/978-3-319-40039-6_1
- [12] Triboelectric effect. (n.d.). *Dictionary of Gems and Gemology*, 872-872. doi:10.1007/978-3-540-72816-0_22077
- [13] Wang, Z. L., Chen, J., & Lin, L. (2015). Progress in triboelectric nanogenerators as a new energy technology and self-powered sensors. *Energy & Environmental Science*, 8(8), 2250-2282. doi:10.1039/c5ee01532d
- [14] Logothetis, I., Vassiliadis, S., & Siores, E. (2017). Triboelectric effect in energy harvesting. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 254, 042021. doi:10.1088/1757-899x/254/4/042021
- [15] Hu, F., Cai, Q., Liao, F., Shao, M., & Lee, S. (2015). Recent Advancements in Nanogenerators for Energy Harvesting. *Small*, 11(42), 5611-5628. doi:10.1002/smll.201501011
- [16] Subudhi, K. (1958). Function of the collecting electrode in a Van de Graaf generator. *Nuclear Instruments*, 3(6), 341-343. doi:10.1016/0369-643x(58)90086-0
- [17] Simon, A. W. (1954). On the Theory of the Van de Graaff Electrostatic Generator. *American Journal of Physics*, 22(5), 318-326. doi:10.1119/1.1933723
- [18] Fan, F., Tian, Z., & Wang, Z. L. (2012). Flexible triboelectric generator. *Nano Energy*, 1(2), 328-334. doi:10.1016/j.nanoen.2012.01.004
- [19] Hu, F., Cai, Q., Liao, F., Shao, M., & Lee, S. (2015). Recent Advancements in Nanogenerators for Energy Harvesting. *Small*, 11(42), 5611-5628. doi:10.1002/smll.201501011
- [20] Wang, Z. L., Lin, L., Chen, J., Niu, S., & Zi, Y. (2016). Theoretical Modeling of Triboelectric Nanogenerators. *Triboelectric Nanogenerators Green Energy and Technology*, 155-183. doi:10.1007/978-3-319-40039-6_6
- [21] Khushboo, & Azad, P. (2017). Triboelectric nanogenerator based on vertical contact separation mode for energy harvesting. *2017 International Conference on Computing, Communication and Automation (ICCCA)*. doi:10.1109/ccaa.2017.8230037
- [22] Wang, Z. L., Lin, L., Chen, J., Niu, S., & Zi, Y. (2016). Triboelectric Nanogenerator: Vertical Contact-Separation Mode. *Triboelectric Nanogenerators Green Energy and Technology*, 23-47. doi:10.1007/978-3-319-40039-6_2
- [23] Niu, S., Wang, S., Lin, L., Liu, Y., Zhou, Y. S., Hu, Y., & Wang, Z. L. (2013). Theoretical study of contact-mode triboelectric nanogenerators as an effective power source. *Energy & Environmental Science*, 6(12), 3576. doi:10.1039/c3ee42571a

- [24] Yang, B., Zeng, W., Peng, Z., Liu, S., Chen, K., & Tao, X. (2016). A Fully Verified Theoretical Analysis of Contact-Mode Triboelectric Nanogenerators as a Wearable Power Source. *Advanced Energy Materials*, 6(16), 1600505. doi:10.1002/aenm.201600505
- [25] Wang, Z. L., Lin, L., Chen, J., Niu, S., & Zi, Y. (2016). Triboelectric Nanogenerator: Lateral Sliding Mode. *Triboelectric Nanogenerators Green Energy and Technology*, 49-90. doi:10.1007/978-3-319-40039-6_3
- [26] Niu, S., Liu, Y., Wang, S., Lin, L., Zhou, Y. S., Hu, Y., & Wang, Z. L. (2013). Theory of Sliding-Mode Triboelectric Nanogenerators. *Advanced Materials*, 25(43), 6184-6193. doi:10.1002/adma.201302808
- [27] Wang, Z. L., Lin, L., Chen, J., Niu, S., & Zi, Y. (2016). Triboelectric Nanogenerator: Single-Electrode Mode. *Triboelectric Nanogenerators Green Energy and Technology*, 91-107. doi:10.1007/978-3-319-40039-6_4
- [28] Wang, Z. L., Lin, L., Chen, J., Niu, S., & Zi, Y. (2016). Triboelectric Nanogenerator: Single-Electrode Mode. *Triboelectric Nanogenerators Green Energy and Technology*, 91-107. doi:10.1007/978-3-319-40039-6_4
- [29] G. Zhu, J. Chen, T. Zhang, Q. Jing, Z.L. Wang, Radial-arrayed rotary electrification for high performance triboelectric generator. *Nat. Commun.* 5, 3426 (2014)
- [30] J. Zhong, Y. Zhang, Q. Zhong, Q. Hu, B. Hu, Z.L. Wang, J. Zhou, Fiber-based generator for wearable electronics and mobile medication. *ACS Nano* 8(6), 6273–6280 (2014)
- [31] X. Li, Z.-H. Lin, G. Cheng, X. Wen, Y. Liu, S. Niu, Z.L. Wang, 3D fiber-based hybrid nanogenerator for energy harvesting and as a self-powered pressure sensor. *ACS Nano* 8(10),10674–10681 (2014).
- [32] Q. Zhong, J. Zhong, B. Hu, Q. Hu, J. Zhou, Z.L. Wang, A paper-based nanogenerator as a power source and active sensor. *Energy Environ. Sci.* 6(6), 1779–1784 (2013).
- [33]. P.-K. Yang, Z.-H. Lin, K.C. Pradel, L. Lin, X. Li, X. Wen, J.-H. He, Z.L. Wang, Paper-based origami triboelectric nanogenerators and self-powered pressure sensors. *ACS Nano* 9(1), 901–907 (2015)
- [34] A. Tuteja, W. Choi, M. Ma, J.M. Mabry, S.A. Mazzella, G.C. Rutledge, G.H. McKinley, R.E. Cohen, Designing superoleophobic surfaces. *Science* 318(5856), 1618–1622 (2007)
- [35] Y. Xie, S. Wang, S. Niu, L. Lin, Q. Jing, J. Yang, Z. Wu, Z.L. Wang, Grating-structured freestanding triboelectric layer nanogenerator for harvesting mechanical energy at 85 % total conversion efficiency. *Adv. Mater.* 26(38), 6599–6607 (2014)
- [36] H. Fang, W. Wu, J. Song, Z.L. Wang, Controlled growth of aligned polymer nanowires. *J. Phys. Chem. C* 113(38), 16571–16574 (2009)
- [37] X. Wen, W. Yang, Q. Jing, Z.L. Wang, Harvesting broadband kinetic impact energy from mechanical triggering/vibration and water waves. *ACS Nano* 8(7), 7405–7412 (2014)
- [38] J. Yang, J. Chen, Y. Yang, H. Zhang, W. Yang, P. Bai, Y. Su, Z.L. Wang, Broadband vibrational energy harvesting based on a triboelectric nanogenerator. *Adv. Energy Mater.* 4(6), 1301322 (2014)
- [39] W. Tang, T. Jiang, F.R. Fan, A.F. Yu, C. Zhang, X. Cao, Z.L. Wang, Liquid metal electrode for high performance triboelectric nanogenerator at an instantaneous energy conversion efficiency of 70.6 %. *Adv. Funct. Mater.* 25(24), 3718–3725 (2015).
- [40] J. Yang, J. Chen, Y. Liu, W. Yang, Y. Su, Z.L. Wang, Triboelectrification-based organic film nanogenerator for acoustic energy harvesting and self-powered active acoustic sensing. *ACS Nano* 8(3), 2649–2657 (2014).
- [41] X. Fan, J. Chen, J. Yang, P. Bai, Z. Li, Z.L. Wang, Ultrathin, rollable, paper-based triboelectric nanogenerator for acoustic energy harvesting and self-powered sound recording. *ACS Nano* 9(4), 4236–4243 (2015).
- [42] Y. Xie, S. Wang, L. Lin, Q. Jing, Z.-H. Lin, S. Niu, Z. Wu, Z.L. Wang, Rotary triboelectric nanogenerator based on a hybridized mechanism for harvesting wind energy. *ACS Nano* 7(8), 7119–7125 (2013).
- [43] S. Wang, X. Mu, X. Wang, A.Y. Gu, Z.L. Wang, Y. Yang, Elasto-aerodynamics-driven triboelectric nanogenerator for scavenging air-flow energy. *ACS Nano* 9(10), 9554–9563 (2015).
- [44] Y. Yang, G. Zhu, H. Zhang, J. Chen, X. Zhong, Z.-H. Lin, Y. Su, P. Bai, X. Wen, Z.L. Wang, Triboelectric nanogenerator for harvesting wind energy and as self-powered wind vector sensor system. *ACS Nano* 7(10), 9461–9468 (2013).
- [45] Z.-H. Lin, G. Cheng, L. Lin, S. Lee, Z.L. Wang, Water–solid surface contact electrification and its use for harvesting liquid-wave energy. *Angew. Chem. Int. Ed.* 125(48), 12777–12781 (2013)
- [46] Z.-H. Lin, G. Cheng, S. Lee, K.C. Pradel, Z.L. Wang, Harvesting water drop energy by a sequential contact-electrification and electrostatic-induction process. *Adv. Mater.* 26(27), 4690–4696 (2014)
- [47] G. Zhu, Y. Su, P. Bai, J. Chen, Q. Jing, W. Yang, Z.L. Wang, Harvesting water wave energy by asymmetric screening of electrostatic charges on a nanostructured hydrophobic thin-film surface. *ACS Nano* 8(6), 6031–6037 (2014)

- [48] Y. Xie, S. Wang, S. Niu, L. Lin, Q. Jing, Y. Su, Z. Wu, Z.L. Wang, Multi-layered disk triboelectric nanogenerator for harvesting hydropower. *Nano Energy* 6, 129–136 (2014)
- [49] G. Cheng, Z.-H. Lin, Z.-L. Du, Z.L. Wang, Simultaneously harvesting electrostatic and mechanical energies from flowing water by a hybridized triboelectric nanogenerator. *ACS Nano* 8(2), 1932–1939 (2014)
- [50] X. Wang, S. Niu, Y. Yin, F. Yi, Z. You, Z.L. Wang, Triboelectric nanogenerator based on fully enclosed rolling spherical structure for harvesting low-frequency water wave energy. *Adv. Energy Mater.* 5, 1501467 (2015)
- [51] J. Chen, J. Yang, Z. Li, X. Fan, Y. Zi, Q. Jing, H. Guo, Z. Wen, K.C. Pradel, S. Niu, Z.L. Wang, Networks of triboelectric nanogenerators for harvesting water wave energy: a potential approach toward blue energy. *ACS Nano* 9(3), 3324–3331 (2015)
- [52] S. Niu, Y. Liu, X. Chen, S. Wang, Y.S. Zhou, L. Lin, Y. Xie, Z.L. Wang, Theory of freestanding triboelectric-layer-based nanogenerators. *Nano Energy* 12, 760–774 (2015)
- [53] Z.L. Wang, J. Song, piezoelectric nanogenerators based on Zinc Oxide nanowire arrays. *Science* 312(5771), 242–246 (2006)
- [54] Y. Yang, H. Zhang, S. Lee, D. Kim, W. Hwang, Z.L. Wang, Hybrid energy cell for degradation of methyl orange by self-powered electrocatalytic oxidation. *Nano Lett.* 13(2), 803–808 (2013)
- [55] Y. Zi, L. Lin, J. Wang, S. Wang, J. Chen, X. Fan, P.-K. Yang, F. Yi, Z.L. Wang, Triboelectric–pyroelectric–piezoelectric hybrid cell for high-efficiency energy-harvesting and self-powered sensing. *Adv. Mater.* 27(14), 2340–2347 (2015)
- [56] Y. Yang, H. Zhang, Y. Liu, Z.-H. Lin, S. Lee, Z. Lin, C.P. Wong, Z.L. Wang, Silicon-based hybrid energy cell for self-powered electrodegradation and personal electronics. *ACS Nano* 7 (3), 2808–2813 (2013)
- [57] L. Zheng, G. Cheng, J. Chen, L. Lin, J. Wang, Y. Liu, H. Li, Z.L. Wang, A hybridized power panel to simultaneously generate electricity from sunlight, raindrops, and wind around the clock. *Adv. Energy Mater.* n/a–n/a (2015)
- [58] W. Liu, X. Yan, G. Chen, Z. Ren, Recent advances in thermoelectric nanocomposites. *Nano Energy* 1(1), 42–56 (2012)
- [59] Y. Yang, H. Zhang, J. Chen, S. Lee, T.-C. Hou, Z.L. Wang, Simultaneously harvesting mechanical and chemical energies by a hybrid cell for self-powered biosensors and personal electronics. *Energy Environ. Sci.* 6(6), 1744–1749 (2013)
- [60] S.H. Wang, Z.H. Lin, S.M. Niu, L. Lin, Y.N. Xie, K.C. Pradel, Z.L. Wang, Motion charged battery as sustainable flexible-power-unit. *ACS Nano* 7(12), 11263–11271 (2013)
- [61] S.M. Niu, X.F. Wang, F. Yi, Y.S. Zhou, Z.L. Wang, A universal self-charging system driven by random biomechanical energy for sustainable operation of mobile electronics. *Nat. Commun.* 6, 8975 (2015)
- [62] J.S. Do, M.L. Chen, Decolourization of dye-containing solutions by electrocoagulation. *J. Appl. Electrochem.* 24(8), 785–790 (1994)
- [63] H. Ma, B. Wang, X. Luo, Studies on degradation of Methyl Orange wastewater by combined electrochemical process. *J. Hazard. Mater.* 149(2), 492–498 (2007)
- [64] M.M.S. Cheung, C. Cao, Application of cathodic protection for controlling macrocell corrosion in chloride contaminated RC structures. *Constr. Build. Mater.* 45, 199–207 (2013)
- [65] E. Rasten, G. Hagen, R. Tunold, Electrocatalysis in water electrolysis with solid polymer electrolyte. *Electrochim. Acta* 48(25–26), 3945–3952 (2003)
- [66] I.C.A. Pope, R.T. Burnett, M.J. Thun, E.E. Calle, D. Krewski, K. Ito, G.D. Thurston, Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *J. Am. Med. Assoc.* 287(9), 1132–1141 (2002)
- [67] G. Chen, Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.* 38(1), 11–41 (2004)
- [68] X. Yang, G. Zhu, S. Wang, R. Zhang, L. Lin, W. Wu, Z.L. Wang, A self-powered electrochromic device driven by a nanogenerator. *Energy Environ. Sci.* 5(11), 9462–9466 (2012)
- [69] Q. Zheng, B. Shi, F. Fan, X. Wang, L. Yan, W. Yuan, S. Wang, H. Liu, Z. Li, Z.L. Wang, In-vivo powering of pacemaker by breathing-driven implanted triboelectric nanogenerator. *Adv. Mater.* 26(33), 5851–5856 (2014)
- [70] F.R. Fan, J. Luo, W. Tang, C. Li, C. Zhang, Z. Tian, Z.L. Wang, Highly transparent and flexible triboelectric nanogenerators: performance improvements and fundamental mechanisms. *J. Mater. Chem A* 2(33), 13219–13225 (2014)
- [71] Adams, T. M., & Layton, R. A. (2009). Introduction. *Introductory MEMS*, 3-16. doi:10.1007/978-0-387-09511-0_1

- [72] Undefined, U. U. (2000). Introduction and Historical Perspective. In J. D. Plummer, M. D. Deal, & P. B. Griffin (Authors), *Silicon VLSI technology: Fundamentals, practice, and modeling* (pp. 1-47). Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall.
- [73] Adams, T. M., & Layton, R. A. (2009). The substrate and adding material to it. *Introductory MEMS*, 17-63. doi:10.1007/978-0-387-09511-0_2
- [74] Undefined, U. U. (2000). Crystal Growth, Wafer Fabrication and Basic Properties of Silicon Wafers. In J. D. Plummer, M. D. Deal, & P. B. Griffin (Authors), *Silicon VLSI technology: Fundamentals, practice, and modeling* (pp. 93-148). Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall.
- [75] *Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology*. (2018). doi:10.1016/c2016-0-01001-x
- [76] *Lapping and Polishing Si Die and Wafers* (Rep. No. 46). (1999). San Clemente, California.
- [77] S. (2000). *Silicon Wafer Processing* (pp. 1-14, Rep.). Applied Materials.
- [78] Robertson, J., & Wallace, R. M. (2015). High-K materials and metal gates for CMOS applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 88, 1-41. doi:10.1016/j.mser.2014.11.001
- [79] Clark, R. (2014). Emerging Applications for High K Materials in VLSI Technology. *Materials*, 7(4), 2913-2944. doi:10.3390/ma7042913
- [80] Robertson, J. (2004). High dielectric constant oxides. *The European Physical Journal Applied Physics*, 28(3), 265-291. doi:10.1051/epjap:2004206
- [81] Undefined, U. U. (2000). Thin Film Deposition. In J. D. Plummer, M. D. Deal, & P. B. Griffin (Authors), *Silicon VLSI technology: Fundamentals, practice, and modeling* (pp. 509-605). Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall.
- [82] Johnson, R. W., Hultqvist, A., & Bent, S. F. (2014). A brief review of atomic layer deposition: From fundamentals to applications. *Materials Today*, 17(5), 236-246. doi:10.1016/j.mattod.2014.04.026
- [83] Μποτσάκη Μάρθα (2015). Ανάπτυξη και Χαρακτηρισμός υπέρλεπτων οξειδίων υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς σε διατάξεις MOS p-Ge. Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα
- [84] Lo, W., Kamath, A., Kher, S., Metzner, C., Wen, J., & Chen, Z. (2004). Deposition and characterization of HfO₂ high k dielectric films. *Journal of Materials Research*, 19(06), 1775-1782. doi:10.1557/jmr.2004.0247
- [85] Chang, J. (n.d.). High-k Gate Dielectric Deposition Technologies. *High Dielectric Constant Materials Springer Series in Advanced Microelectronics*, 379-413. doi:10.1007/3-540-26462-0_13
- [86] Tanner, C. M., Perng, Y., Frewin, C., Sadow, S. E., & Chang, J. P. (2007). Electrical performance of Al₂O₃ gate dielectric films deposited by atomic layer deposition on 4H-SiC. *Applied Physics Letters*, 91(20), 203510. doi:10.1063/1.2805742
- [87] Hwang, C., Park, T., Kim, J. H., Hong, S. H., Seo, M., & Jang, J. H. (2006). Electrical and Structural Properties of High-K HfO₂ on Si_{1-x}Ge_x Substrates. *ECS Transactions*. doi:10.1149/1.2209249
- [88] Chaneliere, C., Autran, J., Devine, R., & Balland, B. (1998). Tantalum pentoxide (Ta₂O₅) thin films for advanced dielectric applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 22(6), 269-322. doi:10.1016/s0927-796x(97)00023-5
- [89] B. O. (n.d.). *Scanning Probe Microscopy – Principle of Operation, Instrumentation and Probes* (pp. 573-617, Rep. No. 21).
- [90] Undefined, U. U. (2018). Introduction. In P. Eaton & P. West (Authors), *Atomic force microscopy* (pp. 1-6). Oxford: Oxford University Press.
- [91] Undefined, U. U. (2018). AFM Instrumentation. In P. Eaton & P. West (Authors), *Atomic force microscopy* (pp. 9-46). Oxford: Oxford University Press.
- [92] Undefined, U. U. (2018). AFM Modes. In P. Eaton & P. West (Authors), *Atomic force microscopy* (pp. 49-78). Oxford: Oxford University Press.
- [93] Undefined, U. U. (2018). Measuring AFM images. In P. Eaton & P. West (Authors), *Atomic force microscopy* (pp. 82-101). Oxford: Oxford University Press.
- [94] Undefined, U. U. (2018). AFM image processing and analysis. In P. Eaton & P. West (Authors), *Atomic force microscopy* (pp. 103-114). Oxford: Oxford University Press.