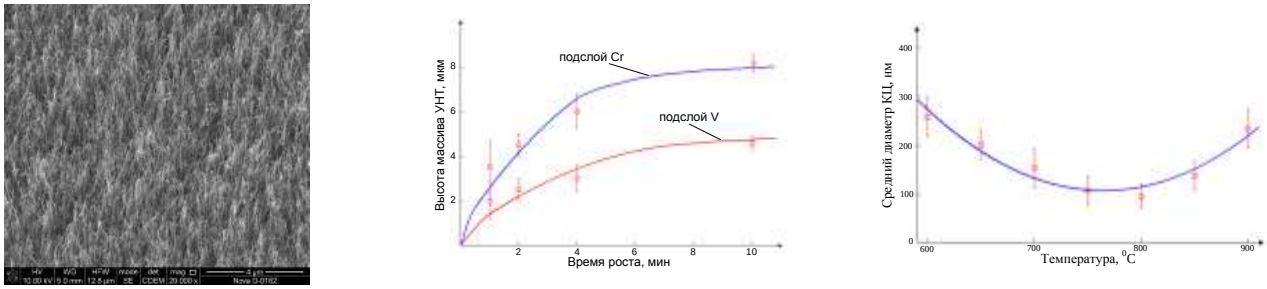
Основные результаты первого года выполнения проекта (грант РФФИ 18-29-11019 мк)
«Разработка новых композитных керамических материалов на основе массивов углеродных нанотрубок для пьезоэлектрических преобразователей энергии»

Известно, что человек практически живет в поле электромагнитных излучений, то есть его окружает, так называемая «рассеянная» энергия. Одним из видов устройств, собирающих рассеянную энергию, является «харвестер» (от англ. «harvester» — комбайн, машина для уборки урожая), позволяющий собирать и накапливать рассеянную энергию для её последующей передачи и использования другими устройствами. Применение харвестеров энергии может способствовать снижению габаритов, стоимости изделий, а также увеличению их срока службы. Основными материалами, используемыми для преобразования механической энергии движения, колебаний, вибрации в электрическую являются пьезо- и сегнетоэлектрики. Перспективным направлением развития науки в этой области является использованием гибридных углеродных наноструктур на основе пьезо- и сегнетоэлектрических материалов для преобразования механической энергии окружающей среды. Реализация данного направления стала возможной благодаря активному развитию нанотехнологий и исследованию электромеханических эффектов, возникающих при управляемых деформациях наноструктур.

Так в результате решения задач проекта, запланированных на первый год, было установлено, что внутренняя архитектура композитных керамических метаматериалов на основе массивов углеродных нанотрубок должна иметь промежутки между элементами массива, которые необходимо заполнить пьезоэлектрическим материалом на основе нанокристаллических пленок.

Проведены экспериментальные исследования и установлены закономерности влияния материала нижнего электрода на параметры углеродных нанотрубок, а также температуры отжига и времени активации на процессы образования каталитических центров для роста углеродных нанотрубок. Полученные закономерности позволяют формировать массивы углеродных нанотрубок с контролируемыми параметрами (рисунок 1).



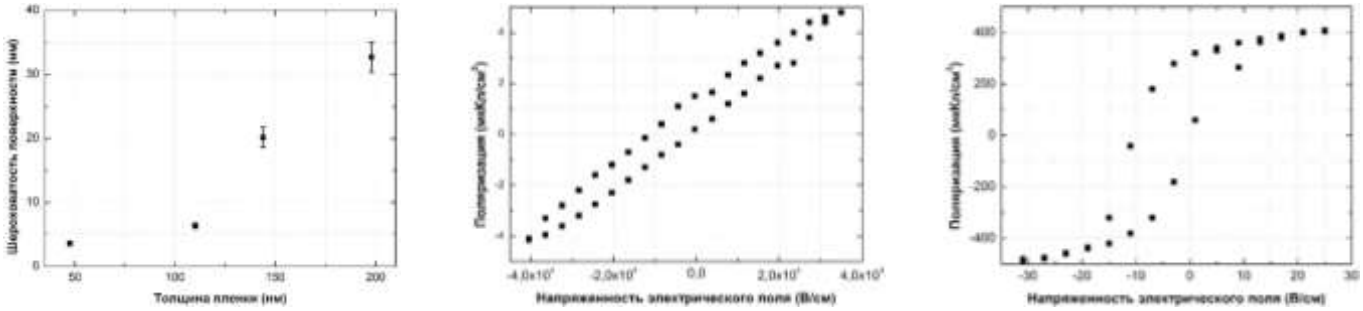
а) б) в)

Рисунок 1 – РЭМ изображение массива УНТ выращенного при времени роста 10 мин (а), зависимости высоты массива УНТ от времени роста (б) и среднего диаметра каталитических центров от температуры нагрева столика (в)

Для создания пьезоэлектрических преобразователей механической энергии окружающей среды на основе разработанной архитектуры были сформулированы принципы, позволяющие формировать наноструктурированных пленок ЦТС, $LiNbO_3$ и ZnO, на основании которых были установлены закономерности влияния условий

синтеза пленок методами реактивного высокочастотного распыления и импульсного лазерного осаждения на их электро-, химико-физические и структурные свойства.

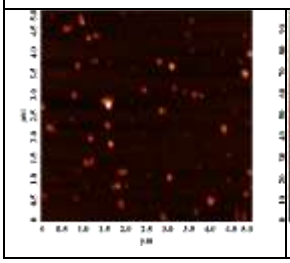
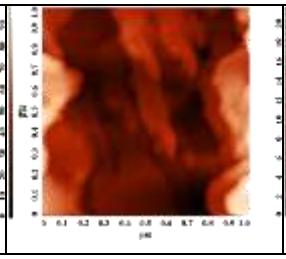
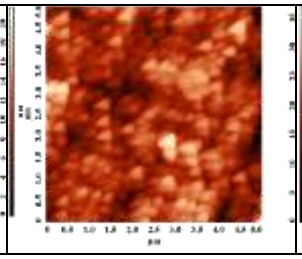
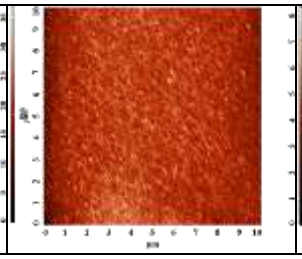
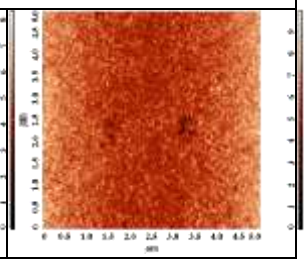
На рисунке 2 представлены зависимости поляризации пленок $LiNbO_3$ различной толщины.



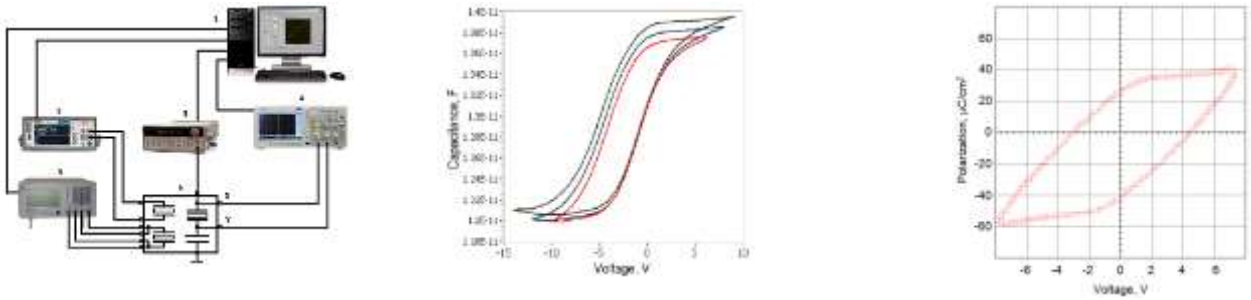
а) б) в)

Рисунок 2 – Зависимости шероховатости (а) и поляризации от напряженности поля для образцов с различной толщиной: (47,5±3,8) нм (б), (143,8±7,0) нм (в)

Увеличение шероховатости при увеличении толщины может быть связано с повышением интенсивности процессов массопереноса, фазообразования и фазовой сегрегации в формируемых нанокристаллических пленках $LiNbO_3$. Экспериментально установлены закономерности влияния температуры подложки и плотности энергии лазерных импульсов на параметры наноструктурированных пленок ZnO. Показано, что, изменяя температуру подложки при ИЛО возможно управлять величиной удельного сопротивления пленок ZnO. Также возможно формирование наноструктурированных пленок в широком диапазоне температур с шероховатостью не более (1,6±0,4) нм на подложках кремния.

T=100 °C	T=200 °C	T=300 °C	T=400 °C	T=500 °C
Подложка Si				
				

Установлено, что при изменении энергии лазерных импульсов концентрация электронов изменяется в пределах от $(6{,}257\pm1{,}158)\cdot10^{14}$ см$^{-3}$ до $(6{,}361\pm2{,}389)\cdot10^{19}$ см$^{-3}$. Подвижность электронов в полученных наноструктурированных пленках ZnO изменяется в диапазоне от (2,36±1,73) см^2/В·с до (28,02±5,64) см^2/В·с. Удельное сопротивление полученных пленок находится в диапазоне от (4,27±1,01) Ом·см до (12,29±3,37) Ом·см. Таким образом, изменяя энергию лазерных импульсов при ИЛО можно управлять как морфологическими, так и электрическими параметрами получаемых пленок. С целью измерения электрических параметров, таких как спонтанная поляризация, диэлектрические параметры, токи утечки, был разработан программно-аппаратный комплекс (стенд) для автоматизированных измерений электрофизических параметров тонких пленок ЦТС. Структурная схема измерительного стенда показана на рисунке 3.



а) б) в)

Рисунок 3 – Схема стенда для измерения электрофизических параметров сегнетоэлектрических пленок (а): 1 – персональный компьютер с программным обеспечением, 2 – источник-измеритель Keithly 2450, 3 – генератор сигналов специальной формы ГСС-05, 4 – осциллограф Tektronix TBS1042, 5 – измеритель иммитанса Е7-28, 6 – экранированная измерительная ячейка с исследуемыми образцами, (б) вольт-фарадные характеристики структуры Ni/ЦТС/Si, (в) Зависимость спонтанной поляризации пленки ЦТС на кремнии

Исследованы электро- и химико-физических и структурных свойств наноструктурированных пленок ЦТС при различных условиях синтеза, которые показали, что в пленках ЦТС формируется поликристаллическая перовскитовая структура. С помощью энерго-дисперсионного анализа было выявлено, что процентное соотношение циркония и титана в пленках ЦТС соотношение Zr:Ti в среднем составляет 33,6% (Zr): 66% (Ti). Измеренные вольт-фарадные характеристики структуры Ni/PZT/Si показывают гистерезис, вызванный собственной поляризацией пленки ЦТС. Величины остаточной поляризации находятся в диапазоне 35 −45 мкКл/см^2. На основе сформированных пленок ЦТС был разработан и исследован лабораторный образец «харвестера» энергии балочного типа, который был чувствителен к механическому ускорению, вибрации и рассеянной электромагнитной энергии. Разработанный лабораторный образец имеет высокую чувствительность в диапазоне частот от 2 до 5 Гц с чувствительностью до 75 пК/g, что соответствует чувствительности 1,2-1,5 В/g. Чувствительность лабораторного образца к рассеянной электромагнитной энергии составляла 6,8 · 10^{-4} В/(В/см) в диапазоне частот 100-200 Гц.