

文章编号:1005-4642(2020)12-0015-06

ZnO 纳米发电机的结构优化与仿真

李 晓 恒, 王 旗

(东北大学 理学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要:使用 COMSOL Multiphysics 有限元分析软件对 ZnO 纳米发电机模型进行仿真分析. ZnO 纳米线具有压电效应, 当 ZnO 纳米线受到沿 c 轴的压力时, 在纳米线的两侧产生电势差. 研究表明: ZnO 纳米发电机受到的压力越大, 并且压力与基底之间的角度越大, 开路电压越高; ZnO 纳米线的长度越长、直径越大, 开路电压越高; 更小的电极面积、更接近的两侧电极比例、更小的基底相对电容率, 都有利于提高开路电压.

关键词: ZnO; 纳米发电机; 压电效应; COMSOL Multiphysics

中图分类号: TM359.9; O4-39

文献标识码: A

DOI: 10.19655/j.cnki.1005-4642.2020.12.003

ZnO 纳米发电机于 2006 年被王中林教授首次报导^[1], 立刻引起了关注. ZnO 纳米发电机可以将微小的机械能转化成电能, 所以被研究学者广泛认为是新一代的微型发电机. 有多个课题组研究了通过掺杂提高 ZnO 纳米发电机的性能的方法^[2-3], 但鲜有器件结构对于纳米发电机影响的报导. 2009 年, 王中林课题组发表了基于单根 ZnO 纳米线(ZnO NW)制作的纳米发电机的研究成果^[4], 提出了横置 ZnO NW 纳米发电机. 该结构的 ZnO 纳米发电机适合在需要自供电的柔性薄膜传感器中使用.

本文参考文献^[4]中的纳米发电机结构, 使用 COMSOL 模拟软件建立了 ZnO 纳米发电机模型, 探讨了压力的作用方式、ZnO NW 的长度及直径、电极的分布方式以及基底相对电容率对于 ZnO 纳米发电机的压电性能的影响.

1 仿真模型

1.1 ZnO NW 纳米发电机的压电原理

ZnO 晶体结构有 3 种: 六方纤锌矿结构、立方闪锌矿结构和 NaCl 式八面体结构, 其中六方纤锌矿结构最为常见, 本文的 ZnO NW 也是此结构. 六方纤锌矿结构的 ZnO 晶体中, Zn^{2+} 与 O^{2-}

分别与周围的 O^{2-} 与 Zn^{2+} 组成四面体结构, 形成了固有电矩, 在晶体表面出现极化电荷, 并且极化电荷与环境中的离子相中和, 因此平时 ZnO 不表现出电性. 当发生形变时, 晶格发生变化, 电矩也发生变化, 导致极化电荷数量改变, 产生压电电势^[5]. 当 ZnO NW 在 c 轴方向上受到外力, ZnO NW 的两端会产生电压, 所受外力越大, 应变越大, 产生的压电电压越大^[6]. 本文的纳米发电机即基于此原理设计.

1.2 几何模型

通过 COMSOL 模拟仿真软件建立了 ZnO 柔性纳米发电机模型, 并且研究了影响纳米发电机的压电性能的各种因素. 利用 COMSOL 的静电场与固体力学 2 个物理场和压电效应多物理场进行建模仿真, 通过瞬态研究探讨了 ZnO 纳米发电机受到随时间变化的正弦力作用时开路电压的变化情况.

ZnO 纳米发电机仿真建模如图 1 所示. 在 $12\ \mu\text{m} \times 7\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 的聚二甲基硅氧烷(PDMS)材质的基底上, 放置 1 根 $12\ \mu\text{m}$ 长的 ZnO NW. 在 ZnO NW 两端覆盖材质为 Ti、长度为 $3\ \mu\text{m}$ 的电极. 注意: 如果没有特别说明, 模型的几何参量为上述默认的参量.

收稿日期: 2020-08-16; 修改日期: 2020-09-10

基金项目: 教育部产学合作育人项目(No. 201802186009)

作者简介: 李晓恒(1995-), 男, 辽宁沈阳人, 东北大学理学院 2018 级硕士研究生, 研究方向为纳米传感器件.

通讯作者: 王 旗(1981-), 男, 辽宁沈阳人, 东北大学理学院副教授, 博士, 从事物理实验教学, 研究方向为纳米物理器件. E-mail: wangqi@mail.neu.edu.cn



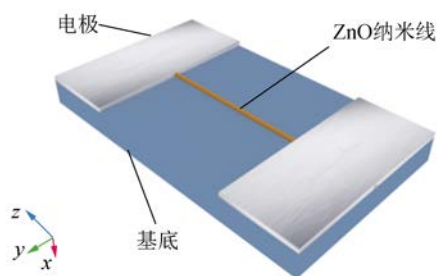


图 1 ZnO 纳米发电机仿真模型

1.3 参量与边界条件的设置

COMSOL 软件中自带了材料的多种属性,对于模型中涉及的 PDMS, Ti 和 ZnO 材料,使用 COMSOL 自带的参量. 模型的压电部分被设置为应力-电荷型^[7],其中最重要的 ZnO 的矩阵参量弹性矩阵 c_E (10^{10} Pa)、耦合矩阵 e_{ES} (C/m^2) 和相对电容率 ϵ_{rs} 分别为

$$c_E = \begin{pmatrix} 21.0 & 12.1 & 10.5 & 0 & 0 & 0 \\ 12.1 & 21.0 & 10.5 & 0 & 0 & 0 \\ 10.5 & 10.5 & 21.0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 10.5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 10.5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 10.5 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

$$e_{ES} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -0.48 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -0.48 & 0 & 0 \\ -0.57 & -0.57 & 1.32 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2)$$

$$\epsilon_{rs} = \begin{pmatrix} 8.54 & 0 & 0 \\ 0 & 8.54 & 0 \\ 0 & 0 & 10.2 \end{pmatrix}. \quad (3)$$

除此之外本模型还设置了边界条件. 模型中将基底两端的底边设定为固定约束,并且在基底背部施加了沿 x 轴负方向最大单位面积为 $2\,500\text{ N/m}^2$ 的正弦边界荷载. 两端的电极分别被设置为接地和悬浮电位,常用于求开路电压的设置. 本文将如此构建的模型当做默认模型,在后面的讨论中如果没有特别的说明,各种参量与默认模型参量相同. 注意:由于 ZnO NW 的特性,在被施加并撤掉压力后, ZnO NW 会回弹,此完整的过程会输出交流电压. 所以为了使其有更多的应用,可以通过在外部电路添加整流桥输出直流信号.

1.4 模型合理性的验证

为了验证模型的可行性,使用本文的建模方法,重复了文献[4]中的 ZnO 纳米发电机结构,对其压电性能进行仿真,得到开路电压为 438 mV ,如图 2 所示. 仿真得到的开路电压与文献[4]中的开路电压接近,证明本文建立的 ZnO 纳米发电机模型具有可行性.

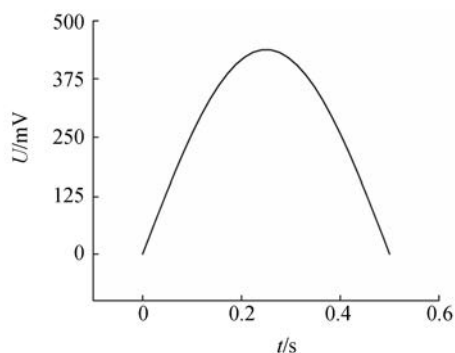


图 2 参照文献[4]建立的 ZnO 纳米发电机的开路电压

2 ZnO 纳米发电机的优化

2.1 压力对于 ZnO 纳米发电机开路电压的影响

ZnO 纳米发电机可以有效收集微小的、杂乱的机械能并转化为可利用的电能,不同的压力会导致不同的压电输出. 所以有必要探究压力对 ZnO 纳米发电机的影响.

2.1.1 压力大小对于开路电压的影响

ZnO 纳米发电机在实际使用过程中受到的压力不固定,压力的大小也会对压电输出有显著影响. 在默认尺寸的纳米发电机背部沿 x 轴方向分别施加最大值为 $1\,250, 1\,500, 1\,750, 2\,000, 2\,250, 2\,500\text{ N/m}^2$ 的正弦力,对应的 ZnO 纳米发电机的开路电压分别为 $43.8, 52.6, 61.4, 70.2, 78.9, 87.7\text{ mV}$,如图 3 所示.

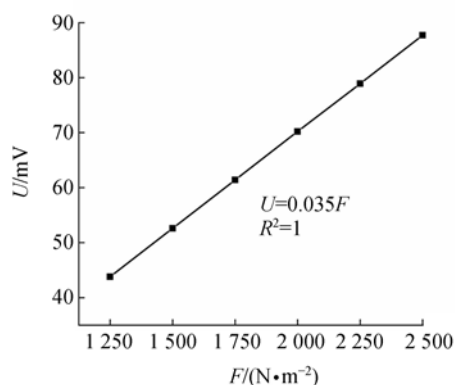


图 3 不同压力作用下的开路电压

由图 3 可以看出,随着压力的增大,纳米发电机输出的开路电压也随之增加. 开路电压与压力严格成正比,与实验的近似正比结果相接近. 这是因为在实验测量时可能由于装置导致的微小偏差与器件磨损老化导致发电机的性能降低,实验数据为近似正比^[8]. 纳米发电机的开路电压增加的主要原因是更大的压力导致更大的沿 ZnO NW 的 c 轴的应力,所以 ZnO 纳米发电机输出的开路电压更大.

2.1.2 压力作用的角度对于开路电压的影响

改变 ZnO 纳米发电机压力作用的方式除了改变压力大小外,还可以改变压力作用的角度,如图 4 所示.

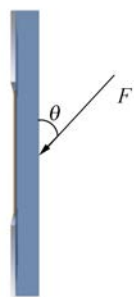


图 4 不同角度的压力作用方式

设置分别从与纳米发电机背部与基底平面所成角度 $\theta = 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ, 90^\circ$ 方向施加 $2\,500\text{ N/m}^2$ 的压力,输出的开路电压分别为 43.8, 62.4, 75.8, 84.6, 87.7 mV, 如图 5 所示.

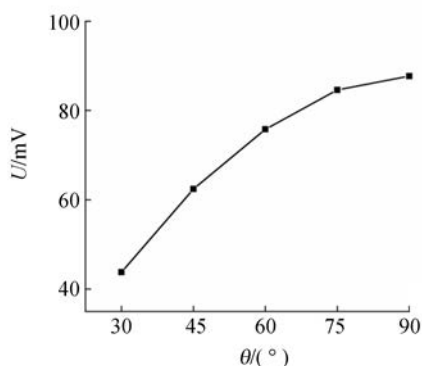


图 5 不同角度的压力作用下的开路电压

由图 5 可见,随着压力与基底之间的角度增大,输出的开路电压变大. 本文建立了只在纳米发电机背部施加不同角度的压力中的 x 轴方向分力的模型,发现输出的电压与图 5 中的电压数

值相同. 压力的角度越大,沿 x 轴方向的分力越大,导致 ZnO NW 沿 c 轴应力与形变更大,输出的开路电压越大.

2.2 ZnO NW 形貌对于纳米发电机开路电压的影响

不同条件下生长的 ZnO NW 形貌各不相同,选择合适形貌的 ZnO 材料有助于提升 ZnO 纳米发电机的性能.

2.2.1 ZnO NW 的长度对于开路电压的影响

压力参量设置为与基底成 90° 的 $2\,500\text{ N/m}^2$ 正弦力,ZnO NW 的直径统一为 160 nm ,长度分别为 $8, 9, 10, 11, 12\ \mu\text{m}$,仿真得到对应的纳米发电机的开路电压峰值分别为 13.7, 25.5, 41.2, 62.3, 87.7 mV, 如图 6 所示.

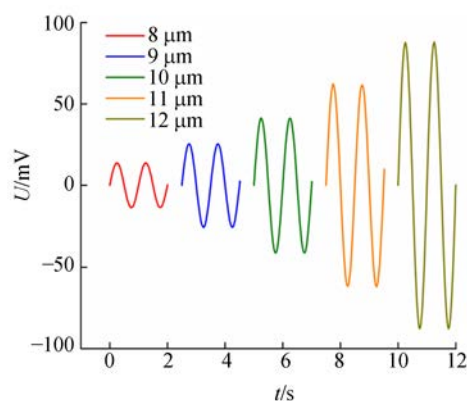


图 6 不同 ZnO NW 长度的纳米发电机的开路电压

随着 ZnO NW 长度的增加,在 ZnO NW 上沿 c 轴方向的形变也随之增加^[9],所以具有更长的 ZnO NW 纳米发电机输出的开路电压更大.

2.2.2 ZnO NW 的直径对于开路电压的影响

改变默认模型的 ZnO NW 直径分别为 140, 150, 160, 170, 180 nm. 将 ZnO NW 中间点的运动设置为最大位移 $0.25\ \mu\text{m}$ 沿 x 轴方向的正弦运动,保证了不同直径的 ZnO NW 的形变量一致. 通过模拟得到不同 ZnO NW 直径的开路电压如图 7 所示.

由图 7 可看出:随着 ZnO NW 直径的增加,纳米发电机输出的开路电压也会增加. ZnO NW 直径分别为 140, 150, 160, 170, 180 nm 的纳米发电机对应的输出开路电压为 53.0, 53.9, 55.1, 56.7, 57.9 mV. 通过控制位移,进而控制了 ZnO NW 的形变程度,所以纳米发电机的应变相同,直

径更大的 ZnO NW 两侧受到压力后积累的电荷更多(通过上电极的表面电荷密度得到验证),开路电压更高.

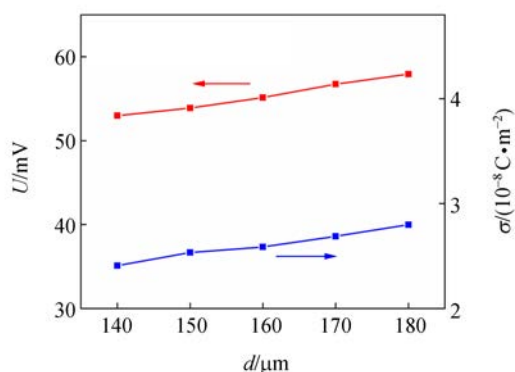


图 7 不同 ZnO NW 直径的开路电压及上电极的表面电荷密度

2.3 电极分布方式对于开路电压的影响

经常使用光刻技术制作柔性纳米发电机的电极,但电极的参量对性能影响却鲜有报导. 本文从电极的总面积和两侧电极面积的比例关系讨论电极对于 ZnO 纳米发电机性能的影响.

2.3.1 电极总面积对于开路电压的影响

如图 8 所示,将模型中 ZnO NW 两端的电极长度 l 分别设置为 1, 2, 3, 4, 5 μm , 宽度保持 7 μm . 电极面积 S 为电极的长度乘以宽度,因为电极宽度不变,所以 S 与 l 成正比. 压力设置为与基底成 90° 的 2 500 N/m^2 正弦力. 具有不同电极面积的纳米发电机的开路电压如图 9 所示.

从图 9 可以看出,电极面积越大,电极长度越长,开路电压越小. 对应于电极长度为 1, 2, 3, 4, 5 μm 的纳米发电机,开路电压分别为 123.8, 111.5, 87.7, 58.7, 28.1 mV. 这是由于施加了相同的作用力,更小的电极面积意味着裸露出了更长的 ZnO NW,更长的纳米线意味着更多的形变,输出更大的开路电压. 所以,减小电极的长度可以提高纳米发电机的压电性能.

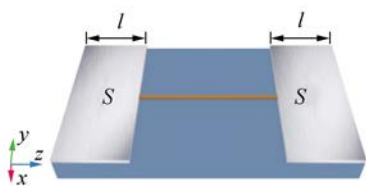


图 8 不同电极面积模型

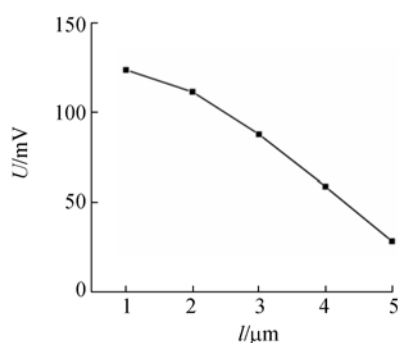


图 9 不同电极长度的开路电压

2.3.2 两侧电极的比例对于开路电压的影响

已有 ZnO 纳米发电机结构,尤其对电极进行改进的报导^[10]. 不同电极比例模型如图 10 所示,其中 S_1 和 S_2 为上下电极的面积, l_1 和 l_2 为上下电极的长度. 压力为与基底成 90° 的 2 500 N/m^2 正弦力. 保持纳米发电机两端电极总面积和宽度不变,通过改变上电极与下电极的长度 l_1 与 l_2 来改变两端电极面积的比例,将电极的长度比分别设置为 $l_2:l_1=3:3, 3.5:2.5, 4:2, 4.5:1.5, 5:1$, 仿真得到的开路电压为 87.7, 86.9, 84.6, 80.6, 74.2 mV, 如图 11 所示.

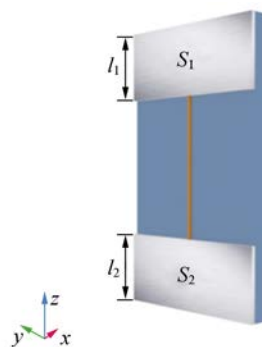


图 10 不同电极比例模型

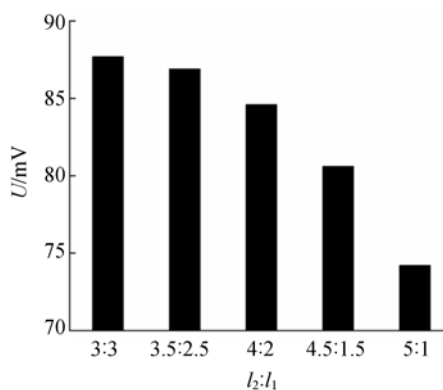


图 11 不同电极比例的开路电压

从图 11 可以看出,随着两侧电极比例增大,纳米发电机输出的开路电压越来越小.这是因为两侧电极比例增大,ZnO NW 的部分越来越远离纳米发电机中心,形变变小,导致纳米发电机的开路电压减小.

2.4 基底相对电容率对于开路电压的影响

柔性纳米发电机需要基底的承载,在模拟过程中发现,基底的选择也影响纳米发电机的性能.通过控制变量法,只改变基底材料的相对电容率,而不改变其他参量.压力默认为与基底成 90° 的 2 500 N/m² 正弦力.基底材料的相对电容率分别设置为 1.75,2.00,2.25,2.50,2.75,开路电压的峰值分别为 136.8,120.0,106.9,96.3,87.7 mV,如图 12 所示.

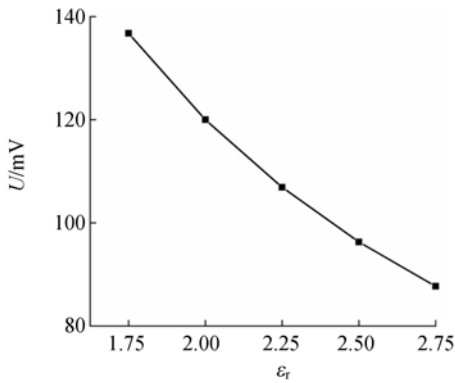


图 12 相对电容率对开路电压的影响

可以看出,随着相对电容率的增加,输出的开路电压随之减小.相对电容率导致开路电压变化的原因是:当 ZnO NW 被拉伸或压缩时,两端电极上会聚集电荷.此时的物理模型与电容相似,如图 13 所示.

当电容间的介质发生变化时,电容也随之改变,有如下公式:

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 S}{4\pi k d}, \quad (4)$$

$$Q = CU, \quad (5)$$

式中,C 为电容,ε_r 为相对电容率,ε₀ 为真空电容率,S 为两极板正对面积,k 为静电力常量,d 为两极板间垂直距离,Q 为极板上的电荷量,U 为极板间的电压.通过(4)和(5)式,可以得出 $U \propto 1/\epsilon_r$.

在其他参量不变的情况下,相对电容率变小,开路电压变大.所以具有更小的相对电容率的基底,有益于提高纳米发电机的开路电压.

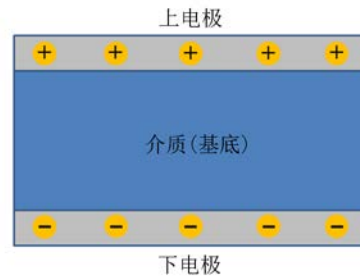


图 13 近似电容模型

2.5 其他压电材料的推广

对于有相似结构的压电材料,如: GaN^[11], CdS^[12] 等,本文的模型依旧能够很好地适用,将默认模型中 ZnO 材料替换为 CdS 材料进行仿真,得到的开路电压如图 14 所示.

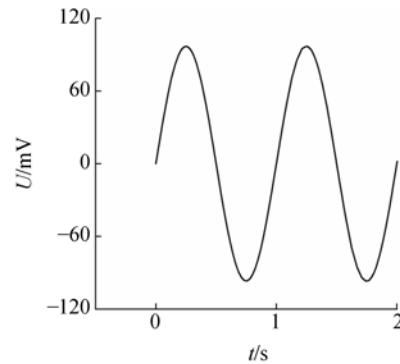


图 14 CdS 纳米发电机的开路电压

CdS 纳米发电机的开路电压峰值为 96.9 mV,与文献[13]的数据十分接近,证明本文建立的模型对此类压电材料有很好的普适性.

3 结 论

通过 COMSOL 模拟仿真软件对 ZnO 柔性纳米发电机进行了瞬态分析,讨论了 ZnO 柔性纳米发电机的压力作用方式与结构对开路电压的影响.通过仿真分析发现:受到的压力越大、作用角度越大,ZnO 纳米发电机的开路电压越大;纳米发电机的 ZnO NW 的长度越长、直径越大,开路电压也越大;ZnO 纳米发电机两侧电极面积越接近,电极的面积越小,开路电压越大;纳米发电机的基底材料的相对电容率越小,输出的开路电压越大.使用本文建模方法构建了 CdS 基的纳米发电机模型,证明了本文模型对于与 ZnO 相似的材料

料具有普适性。

参考文献:

- [1] Wang Zhonglin, Song Jinhui. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays [J]. *Science*, 2006,312(5771):242-246.
- [2] Laurenti M, Garino N, Canavese G, et al. Piezo- and photocatalytic activity of ferroelectric ZnO:Sb thin films for the efficient degradation of rhodamine- β dye pollutant [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020,12(23):25798-25808.
- [3] ParK I K. Potassium incorporation-induced modification of electrical properties of ZnO nanorods and its application to piezoelectric nanogenerators [J]. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2017,18(9):671-675.
- [4] Yang Rusen, Qin Yong, Dai Liming, et al. Power generation with laterally packaged piezoelectric fine wires [J]. *Nature Nanotechnology*, 2009,4(1):34-39.
- [5] 闫迎利. 压电效应及其应用[J]. *安阳师范学院学报*, 2001(2):44-45.
- [6] 许一谦,梁永国,郝惠敏,等. 单晶 ZnO 纳米弹簧压电性能的仿真研究[J]. *电子元件与材料*,2019,38(6):69-73.
- [7] 李旭. 基于 COMSOL Multiphysics 的新型压电驱动器仿真分析[J]. *装备制造技术*,2019(4):124-127.
- [8] Zhao Tianming, Fu Yongming, He Haoxuan, et al. Self-powered gustation electronic skin for mimicking taste buds based on piezoelectric-enzymatic reaction coupling process [J]. *Nanotechnology*, 2018,29(7):075501.
- [9] 王钊,吴嘉胜,梅家立,等. 压电纳米线尺寸与机电转换性能的有限元研究[J]. *湖北大学学报(自然科学版)*,2015,37(3):242-246.
- [10] Zhang Wengui, Zhu Ren, Nguyen V, et al. Highly sensitive and flexible strain sensors based on vertical zinc oxide nanowire arrays [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2014,205:164-169.
- [11] Zhao Tianming, Guan Hongye, Zhong Tianyan, et al. A self-powered flexible-vision electronic skin based on piezophototronic GaN nanowires for rapid image recognition [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2020,53(15):155501.
- [12] Lin Yifeng, Song Jinhui, Ding Yong, et al. Piezoelectric nanogenerator using CdS nanowires [J]. *Applied Physics Letters*, 2008,92(2):022105.
- [13] Wang Penglei, Deng Ping, Nie Yuxin, et al. Synthesis of CdS nanorod arrays and their applications in flexible piezo-driven active H₂S sensors [J]. *Nanotechnology*, 2014,25(7):075501.

Structure optimization and simulation of ZnO nanogenerator

LI Xiao-heng, WANG Qi

(College of Sciences, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: To study the improvement of ZnO nanogenerators' performance, COMSOL Multiphysics finite element analysis software was used to simulate and analyze the ZnO nanogenerator model. ZnO nanowires have a piezoelectric effect. When the piezoelectric ZnO nanowire was pressed along the *c* axis, a potential difference was generated between the two sides of the nanowire. Research on the performance of the ZnO nanogenerator showed that the stronger the force on the ZnO nanogenerator was, and the larger the angle between the force and the substrate was, the higher the open circuit voltage was. The longer the length and diameter of the ZnO nanowire were, the higher the open circuit voltage was. The smaller electrode area, closer ratio of electrodes on both sides, and smaller relative permittivity of the substrate could make for the increase of open circuit voltage.

Key words: ZnO; nanogenerator; piezoelectric effect; COMSOL Multiphysics

[责任编辑:任德香]