МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»

Факультет інформаційної безпеки та електронних комунікацій
(повне найменування факультету)

Кафедра «Інформаційна безпека та наноелектроніка»
(повне найменування кафедри)

Пояснювальна записка

до дипломного проекту (роботи)
магістра
(ступінь вищої освіти)

на тему Оптичні та електрофізичні властивості метал-діелектричних середовищ для створення плазмонних трибоелектричних наногенераторів
(назва теми)

Виконав: студент II курсу, групи БКз-314м
Спеціальності: 176 «Мікро та наносистемна техніка»
(код і найменування спеціальності)

Освітня програма (спеціалізація)
Мікро та наноелектронні прилади і пристрої
БЕРЕЗОВСЬКИЙ О. Д.
(ПРІЗВИЩЕ та ініціали)

Керівник КОРОТУН А. В.
(ПРІЗВИЩЕ та ініціали)
Рецензент КУРБАЦЬКИЙ В. П.
(ПРІЗВИЩЕ та ініціали)

2025

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»

Факультет інформаційної безпеки та електронних комунікацій
Кафедра інформаційної безпеки та наноелектроніки
Ступінь вищої освіти магістр
Спеціальність 176 «Мікро та наносистемна техніка»
(код і найменування)
Освітня програма (спеціалізація) Мікро та наноелектронні прилади і пристрої
(назва освітньої програми (спеціалізації)

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри ІБтаН
Андрій КОРОТУН
« » 2025 року

З А В Д А Н Н Я
НА ДИПЛОМНИЙ ПРОЄКТ (РОБОТУ) СТУДЕНТА(КИ)

БЕРЕЗОВСЬКОГО Олега Дмитровича
(ПРІЗВИЩЕ, ім'я, по батькові)

1.Тема проєкту (роботи) Оптичні та електрофізичні властивості метал-діелектричних середовищ для створення плазмонних трибоелектричних наногенераторів
Optical and electrophysical properties of metal-dielectric media for creating plasmonic triboelectric nanogenerators

керівник проєкту (роботи) к.ф-м.н., доц. коротун Андрій Віталійович
(науковий ступінь, вчене звання, ПРІЗВИЩЕ, ім'я, по батькові)
затверджені наказом закладу вищої освіти від « 26 » листопада 2025 року №530
2. Строк подання студентом проєкту (роботи) 10.12.2025 р.
3. Вихідні дані до проєкту (роботи) параметри матричного діелектрика та металевих наночастинок

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Розрахунок частотних залежностей поверхневої густини індукованих у трибоелектричному шарі зарядів.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень, кількість слайдів, плакатів)
Презентація доповіді (в MS Powerpoint), 10 слайдів

6. Консультанти розділів проекту (роботи)

Розділ	Прізвище, ініціали та посадаконсультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	прийняв виконане завдання
1-2	Коротун А.В., завідувач каф. ІБтаН	10.09.2025	07.12.205
Нормо-контроль	Корольков Р.Ю., доцент каф. ІБтаН		08.12.2025

7.Дата видачі завдання « 10 » вересня 2025 року._____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломного проєкту (роботи)	Строк виконання етапів проєкту (роботи)	Примітка
1.	Збір та аналіз інформації про вплив впроваджених у трибоелектричний шар наночастинок на його електрофізичні властивості	10.09.25 – 20.09.25	виконано
2.	Систематизація літературних даних	21.09.25 – 25.09.25	виконано
3.	Складання і затвердження наукового завдання	26.09.25 – 30.09.25	виконано
4.	Формування та уточнення наукового завдання	30.09.25 – 06.10.25	виконано
5.	Одержання та аналіз аналітичних залежностей ефективної діелектричної функції та поверхневої густини індукованого заряду	06.10.25 – 15.10.25	виконано
6.	Складання процедури розрахунку	16.10.25 – 31.10.25	виконано
7.	Одержання чисельних розрахунків та їх аналіз	01.11.25 – 13.11.25	виконано
8.	Оформлення графічної частини	14.11.25 – 19.11.25	виконано
9.	Оформлення ПЗ	20.11.25 – 30.11.25	виконано

Студент(ка) _____ Олег БЕРЕЗОВСЬКИЙ
(підпис) (Ім'я ПРІЗВИЩЕ)

Керівник проєкту (роботи) _____ Андрій КОРОТУН
(підпис) (Ім'я ПРІЗВИЩЕ)

АНОТАЦІЯ

Пояснювальна записка до магістерської роботи: 42 с., 1 табл., 7 рис., 30 джерел.

ЕФЕКТИВНА ШВИДКІСТЬ РЕЛАКСАЦІЇ, ЕФЕКТИВНЕ СЕРЕДОВИЩЕ, МОДЕЛЬ МАКСВЕЛЛ-ГАРНЕТТА, МЕТАЛЕВІ НАНОЧАСТИНКИ, ПОВЕРХНЕВА ГУСТИНА ІНДУКОВАНОГО ЗАРЯДУ, ТРИБОЕЛЕКТРИЧНИЙ НАНОГЕНЕРАТОР

Мета роботи: дослідження процесу індукування зарядів за рахунок поверхневих плазмонів у металевих частинках, впроваджених у трибоелектричні шари TENG.

Об’єкт та предмет дослідження: об’єктом дослідження є трибоелектричний шар TENG, що являє собою метал-діелектричний нанокомпозит, а предметом – електрофізичні та оптичні явища в ньому.

Методи дослідження: аналітичні та розрахункові методи, методи математичного моделювання, аналіз диференціальних рівнянь руху мікрочастинок у в’язкому середовищі.

Результати: у роботі отримано частотні залежності поверхневої густини індукованого в трибоелектричному шарі заряду.

Рекомендації щодо впровадження: отримані результати можуть бути використані при створенні сучасних наногенераторів.

Практична цінність: досліджено можливості покращення вихідних характеристик трибоелеуктричних наногенераторів.

ВСТУП

У сучасних умовах стрімкого розвитку наноелектроніки, сенсорних систем та автономних мікро- і наносистем особливої актуальності набуває проблема ефективного перетворення енергії навколишнього середовища у електричну енергію. Одним із перспективних напрямів у цій галузі є використання трибоелектричних наногенераторів, які дозволяють перетворювати механічну енергію коливань, дотику або тертя у електричну енергію з високою ефективністю.

Трибоелектричні наногенератори ґрунтуються на поєднанні трибоелектричного ефекту та електростатичної індукції, що відкриває широкі можливості для їх застосування у автономних джерелах живлення, носимій електроніці, сенсорних платформах та медичних пристроях. Водночас подальше вдосконалення характеристик таких пристроїв вимагає глибокого дослідження властивостей матеріалів, зокрема оптичних та електрофізичних характеристик метал-діелектричних середовищ.

Особливий інтерес становить використання плазмонних наноструктур у складі трибоелектричних наногенераторів. Металеві наночастинки, вбудовані у діелектричні шари, здатні суттєво змінювати локальні електричні поля та оптичні властивості середовища за рахунок збудження локалізованих поверхневих плазмонів. Це створює передумови для підвищення вихідних електричних характеристик наногенераторів та розширення сфер їх практичного застосування, зокрема у фотодетекції та медицині.

Актуальність даної роботи зумовлена необхідністю комплексного дослідження принципів роботи трибоелектричних наногенераторів, аналізу існуючих конструкцій та практичних застосувань, а також розробки й дослідження електрофізичних характеристик наногенераторів із трибоелектричними шарами, модифікованими плазмонними наночастинками.

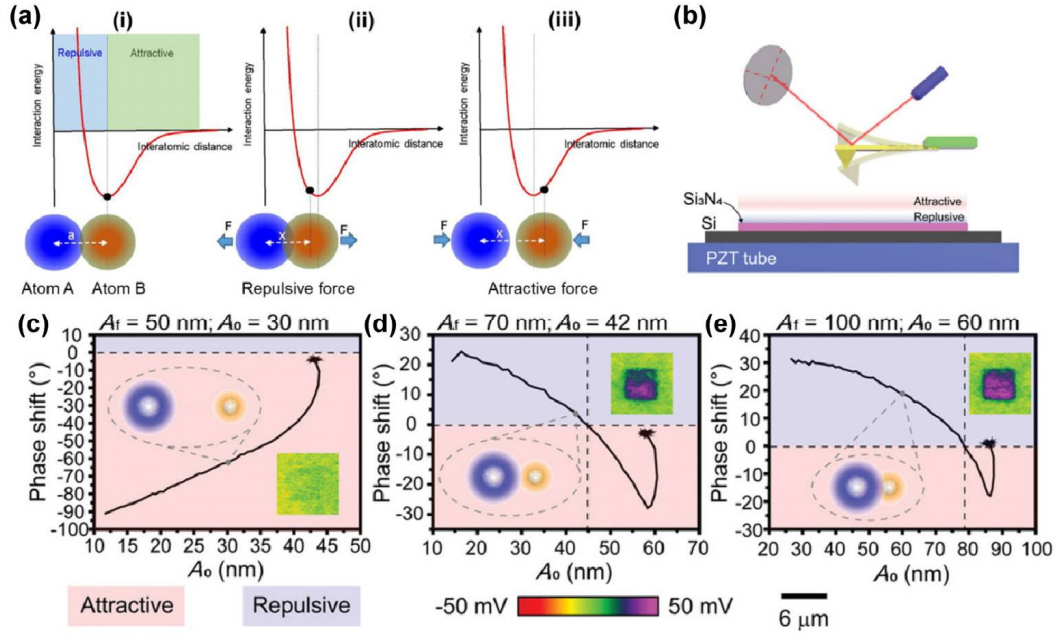
1 ПРИНЦИПИ РОБОТИ ТРИБОЕЛЕКТРИЧНИХ НАНОГЕНЕРАТОРІВ ТА ШЛЯХИ ПОКРАЩЕННЯ ЇХ ХАРАКТЕРИСТИК

1.1 Деякі конструкції трибоелектричних наногенераторів та принципи їх роботи

Почнемо з розгляду механізму трибоелектричного ефекту. Хоча цей ефект відомий вже дві тисячі років, відповідна фундаментальна наука залишилася слабко розвинутою, поки не буде досягнуто фундаментального розуміння в 2019 році. Аналізуючи відповідні дослідження щодо трибоелектричного ефекту на нанорівні, було отримано висновок, що перенос електронів є домінуючим. Для розуміння походження трибоелектричного ефекту в [1] було запропоновано модель міжатомної взаємодії для пояснення трибоелектричного ефекту на атомному рівні, де має місце між двома атоми з частковим перекриттям в їхніх електронних хмар або хвильових функцій. Загальну форму міжатомних взаємодії на рис 1.1, *а*. Між двома атомами виникне сила відштовхування зі збільшенням перекриття в електронних хмарах або хвильових функціях, і тому електрони перейдуть з однієї поверхні на іншу, що призведе до в трибоелектричного ефекту між двома поверхнями

Нещодавно модель міжатомної взаємодії було підтверджен за допомогою атомно-силової мікроскопії в режимі постукування. (АСМ) для контролю ступеня з перекриття електронних хмар між двома атомами [2]. АСМ у режимі постукування та ілюстрація області притягання та відштовхування відображено на рис. 1.1, *б*. П’єзоелектрична кераміка збуджує наконечник, щоб він вібрував з певною амплітудою перед наближенням до поверхні зразка. Якщо до вібруючого наконечника прикласти силу, амплітуда коливань наконечника зменшиться, а фаза коливань зміститься через інтерференцію його гармонійної коливальної поведінки. Напрямок зсуву фази залежить від напрямку прикладеної сили. Зокрема, сила взаємодії наконечника зі зразком залежить від заданої амплітуди, коли вільна амплітуда є постійною, тоді як фазовий зсув

вібруючого наконечника змінюється разом із заданою амплітудою, і області взаємодії сили взаємодії наконечника зі зразком можуть бути відображені напрямком фазового зсуву. Зсув наконечника, коли він торкається поверхні Si_3N_4 з різними заданими амплітудами, показано на рис. 1.1, в–д. Коли вільна амплітуда становила 50 нм, фазовий зсув завжди був негативним, що означає, що вістря не може потрапити в область відштовхування. Коли вільна амплітуда збільшувалася до 70 та 100 нм, фазовий зсув вістря змінювався на додатний, якщо встановлена амплітуда менша за порогове значення. За цих параметрів вістря працювало в притягальній області, коли вільна амплітуда становила 50 нм (рис. 1.1,с), і в області відштовхування, коли вільні амплітуди становили 70 та 100 нм (рис. 1.1, г і 1.1, в).



(а) – Модель міжатомної взаємодії зі зв’язком кривої енергії взаємодії та взаємодії атомів;

(б) АСМ у режимі постукування та ілюстрація притягальної та відштовхувальної областей на поверхні зразка;

(в–д) Фазовий зсув при різних встановлених амплітудах постукування та перенос заряду між вістрям та зразком Si_3N_4 з різною вільною амплітудою (A_f) та встановленою амплітудою постукування (A_0).

Рисунок 1.1 – Модель переносу заряду трибоелектрифікації

Ці результати показують, що поверхня Si_3N_4 отримала позитивні заряди, коли вістря торкалося відштовхувальної області поверхні Si3N4, тоді як перенесення зарядів між вістрям та Si_3N_4 не відбувалося, коли вістря торкалося в притягуючій області (рис. 1.1,в). Ці результати свідчать про те, що перенесення електронів між вістрям та зразком відбувається лише за умови взаємодії двох поверхонь в області сили відштовхування, що узгоджується з моделлю міжатомної взаємодії.

Крім переносу електронів, трибоелектричний ефект також включає механізми з хімічний зміни і матеріал перенесення між контактуючими поверхнями. В роботі [3] вивчалися хімічні зміни на парі полімерів за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS) а чіткі елементарні піки підтвердили наявність переносу матеріалу. Після контакту ПТФЕ та полідиметилсилоксану (PDMS) сигнал F 1s у спектрі рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS) при 690 еВ присутній у спектрі ПДМС, тоді як піки Si 2p при 102,5 еВ та O 1s при 533 еВ присутні в спектрі PTFE. Більше того, збільшення інтенсивності вищезгаданих піків також спостерігається зі збільшенням циклів контактів PTFE-PDMS. Ці вимірювання показують, що трибоелектричний ефект є складним процесом що відбувається в межах окремих ділянок наноскопічних розмірів. Модель поверхневого стану може бути використана для подальшого пояснення механізму трибоелектричного ефекту між двома діелектриками [4]. Припускаючи існування поверхневих та дефектних станів в забороненій зоні завдяки присутності поверхневих та, , точкових дефектів, електрична структура діелектрика поверхня може бути представлена діаграмою із зоною провідності та валентною зоною [5]. Різниця в електронних структурах двох матеріалів, що призводить до існування незайнятої поверхні енергетично нижчої ніж зайняті поверхневі стани в діелектрику В (рисунок 1.2,а). Після того, як два діелектрики контактуватимуть один з одним, виникне трибоелектричний ефект (теплове перетворення) внаслідок перенесення електронів з поверхні діелектрика А на поверхню діелектрика В (рис. 1.2,б). Навіть після розділення ці перенесені електрони в

діелектрику B не повернуться на поверхню діелектрика A, що призведе до негативного заряду на діелектрику B і позитивних зарядів на діелектрику A (рис. 1.2,в).

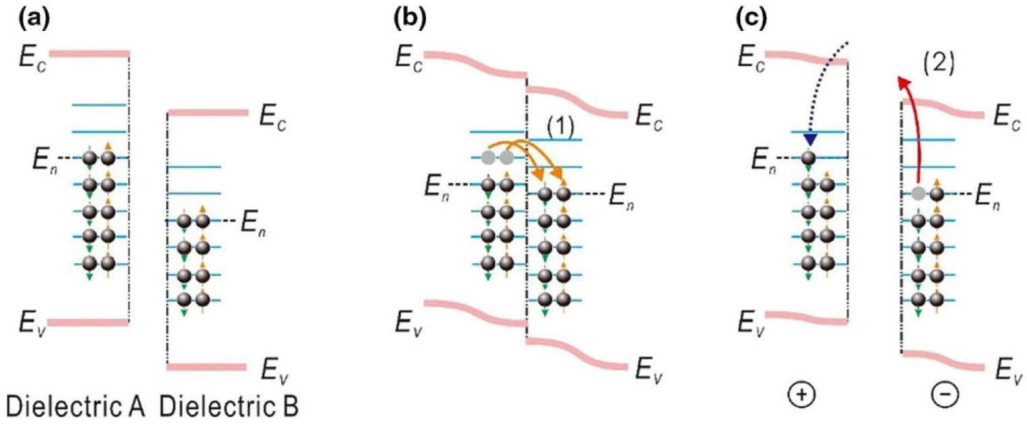


Рисунок 1.2 – Поверхня стан модель до пояснення механізму з трибоелектричним ефектом між два діелектрики. Поверхня стан модель з заряд переказ: (а) до контакту, (б) під час контакту та (в) після контакту між двома різними діелектричними матеріалами для випадку, коли E_n діелектрика A вище ніж у діелектрика B.

Теорія TENG походить від зміщення Максвелла [6, 7], яке визначається наступним чином

$$J_D = \frac{\partial D}{\partial t} + \frac{\partial P_s}{\partial t} = \varepsilon \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\partial P_s}{\partial t} \tag{1.1}$$

де J_D – повна густина струму зміщення, D – електричне зміщення, P_S поляризаційне поле, створене електростатичними поверхневими зарядами, що виникають внаслідок трибоелектричного ефекту, E – електричне поле, і $Є_0$ діелектрична проникність вакууму. Перший додаток ε $(\partial E/\partial t)$ – це індукований струм змінним електричним полем, який породжує електромагнітні хвилі, тоді як другий член $\partial P_S/\partial t$ це струм, що пояснюється поверхневою поляризацією,

яка є причиною трибоелектричного ефекту. Таким чином, струм зміщення (I_D) – поверхневий інтеграл від J_D:

$$I_D = \int J_D \mathrm{d}s = \int \frac{\partial D}{\partial t} \mathrm{d}s = \frac{\partial}{\partial t} \int \nabla \cdot D \mathrm{d}r = \frac{\partial}{\partial t} \int \rho \mathrm{d}r = \frac{\partial Q}{\partial t} \tag{1.2}$$

де Q – загальна кількість вільних зарядів на електроді, ρ – розподіл вільних зарядів у просторі. З цього рівняння видно, що у внутрішньому колі TENG переважно діє струм зміщення, а спостережуваний струм у зовнішньому колі – це струм ємнісної провідності. Внутрішнє коло та зовнішнє коло можуть зустрічатися на двох електродах, утворюючи повний контур.

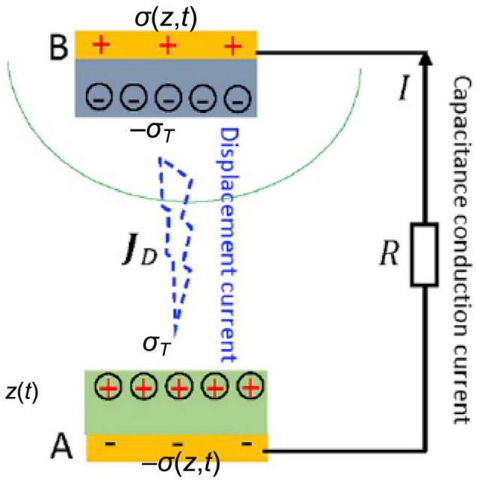


Рисунок 1.3 – Робочі механізми TENG з режимом розірваних контактів.

Отже, струм зміщення є внутрішньою фізичною основою генерації струму та внутрішньою рушійною силою, а ємнісний струм провідності у зовнішньому колі є зовнішнім проявом струму зміщення. Для ілюстрації цієї теорії використовується базова структура режиму розриву контактів (рис. 1.3), яка складається з двох електродів, з'єднаних з різними діелектричними плівками, з діелектричною проникністю ϵ_1 та ϵ_2 та товщиною d_1 та d_2 відповідно. Густина поверхневого заряду, індукована в TENG, дорівнює $\sigma_T(t)$ і досягає насичення після початкових контактів між двома плівками та не

залежить від розміру зазору *z*. Під дією електростатичного поля густина вільних електронів, що накопичуються на поверхні електрода, дорівнює σ(z, t), що є функцією z(t). У двох діелектричних плівках електричні поля дорівнюють Ez = σ(z,t)/ε_1 та Ez = - σ(z,t)/ε_2 відповідно. У зазорі електричне поле дорівнює Ez = -[σ(z,t) – σ_T]/ε_0. Таким чином, струм зміщення є внутрішньою фізичною основою генерації струму та внутрішньою рушійною силою, а відносне падіння потенціалу струму ємнісної провідності можна розрахувати як

$$V = \left\{-\sigma\left(z,t\right)\left(d_1/\varepsilon_1 + d_2/\varepsilon_2\right) - z\left[\sigma\left(z,t\right) - \sigma_T\right]\right\}/\varepsilon_0 \tag{1.3}$$

В умовах короткого замикання $V = 0$:

$$\sigma(z,t) = z\sigma_T/(d_1\varepsilon_0/\varepsilon_1 + d_2\varepsilon_0/\varepsilon_2 + z) \tag{1.4}$$

Отже, відповідна густина струму зміщення становить

$$J_D = \frac{\partial D_z}{\partial t} = \frac{\partial \sigma\left(z,t\right)}{\partial t} = \sigma_T \frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t}\left(\frac{d_1\varepsilon_0}{\varepsilon_1} + \frac{d_2\varepsilon_0}{\varepsilon_2}\right) / \left(d_1\varepsilon_0/\varepsilon_1 + d_2\varepsilon_0/\varepsilon_2 + z\right)^2 + \frac{\mathrm{d}\sigma_T}{\mathrm{d}t} z / \left(d_1\varepsilon_0/\varepsilon_1 + d_2\varepsilon_0/\varepsilon_2 + z\right) \tag{1.5}$$

З вищезазначеного рівняння бачимо що вихідні характеристики TENG можна проілюструвати так: густина струму зміщення пропорційна швидкості, з

якою дві діелектричні плівки розділяються або контактують, а також пропорційна густині поверхневого заряду. Враховуючи наявність зовнішнього навантаження *R*, рівняння переносу струму для TENG можна записати як

$$RA\frac{\partial\sigma(z,t)}{\partial t} = \left\{-\frac{z\sigma\left[\sigma(z,t)-\sigma_T\right]}{\varepsilon_0}-\sigma(z,t)\left(\frac{d_1}{\varepsilon_1}+\frac{d_2}{\varepsilon_2}\right)\right\}/\varepsilon_0 \tag{1.6}$$

де A – площа електрода. З механізму базової моделі TENG ми можемо знайти, що теоретичним походженням TENG є струм зміщення Максвелла.

З моменту першої публікації TENG у 2012 році було винайдено чотири різні режими відповідно до характеру руху трибоелектричного шару та розташування електродів, які є режимом вертикального розділення контактів, режимом латерального ковзання, режимом з одним електродом та режимом вільного трибоелектричного шару відповідно (рис. 1.4). Як найпростіша та найпоширеніша структура, вертикальний режим розділення контактів складається з верхнього електрода та заднього електрода, з'єднаних з діелектричною плівкою.

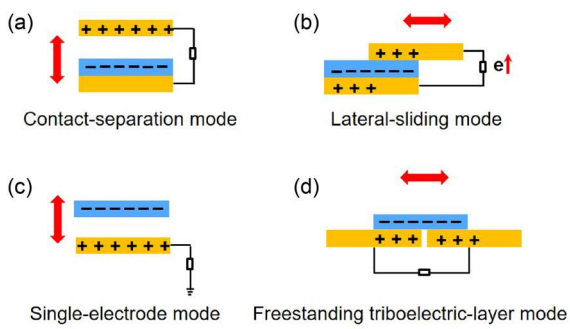


Рисунок 1.4 – Чотири основні режими TENG з (а) режимом вертикального розриву контактів, (б) режимом ковзання, (в) режимом одного електрода та (г) режимом вільного трибоелектричного шару.

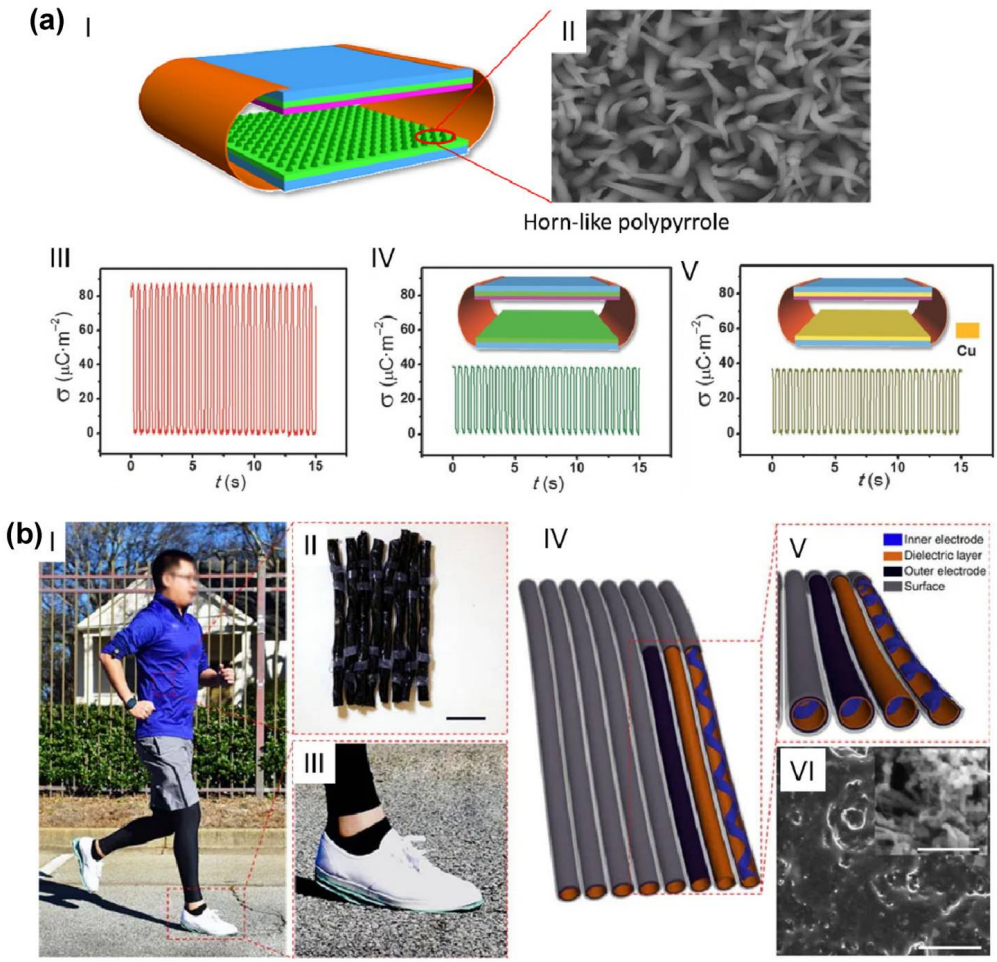
Під дією прикладеної сили ці дві частини рухаються одна з одною у вертикальному напрямку до поверхні розділу, що призводить до утворення зарядів. Під час процесу контактування або розділення потенціал між електродами змінюється, і таким чином створюється зовнішній струм при підключеному зовнішньому колі. Режим латерального ковзання [8, 9] має таку ж структуру, як і режим вертикального розділення контактів, який зумовлений силою, паралельною до поверхні розділу, що призводить до відносного зміщення між поверхнею матеріалу та, таким чином, щільними трибоелектричними зарядами. З періодичною зміною площі контактної поверхні змінюється різниця потенціалів між електродами, і потім генерується зовнішній струм для збалансування різниці потенціалів. Під час процесу руху дві поверхні контактують одна з одною без будь-якої повітряної відстані в принципі, компактний пакет може бути досягнутий у цьому режимі за допомогою ковзання, викликаного обертанням. Вищезгадані режими роботи TENG вимагають, щоб рухомий об’єкт був прикріплений до електрода. Враховуючи, що більша частина руху в реальних сценаріях є вільною, був винайдений режим з одним електродом [10, 11], де об’єкт може вільно рухатися без підключення електричного провідника. У цьому режимі лише один електрод повинен підключитися до землі, служачи електродом порівняння. Заряди генеруватимуться на межі розділу після контакту з вільно рухомим об’єктом, а розподіл потенціалу, індукований зарядженою поверхнею, змінюється під час процесу руху, викликаючи зовнішній струм. Що стосується режиму вільно стоячого трибоелектричного шару, йому потрібна лише вільно рухома частина. Цей режим містить діелектричний шар і пару симетричних електродів, асиметричний розподіл потенціалу створюється зміною положення

вільно рухомої частини, слідуючи за рухом електронів між двома електродами, що, зрештою, призводить до електричного виходу.

Розглядаючи чотири режими роботи TENG з різним механічним спрацьовуванням та широкою доступністю матеріалів , було запропоновано загальний стандарт показника якості для кількісної оцінки продуктивності TENG з точки зору структури та матеріалу. З кривої накопиченої напруги (V) – загальної кількості перенесених зарядів (Q) максимальної вихідної енергії можна досягти за допомогою робочого циклу TENG. На основі цього циклу було запропоновано показник якості (FOMp), що складається зі структурного FOM (FOM_S) та матеріального FOM (FOM_m), для оцінки продуктивності TENG. Крім того, FOM_m можна розглядати як квадрат густини поверхневого заряду, яка пов’язана з характеристиками матеріалів. Як домінуючий параметр для продуктивності TENG, густина потужності квадратично пов’язана з густиною поверхневого заряду, яка була покращена завдяки численним дослідницьким зусиллям до цього часу. Існує чотири основні стратегії, що використовуються для досягнення високої густини заряду, включаючи вибір матеріалів, покращення контактної щільності, оптимізацію робочого середовища та використання тонкої плівки як діелектричного шару. Перша стратегія для покращення густини заряду TENG полягає в виборі пари матеріалів, які можуть створювати велику статичну електрику шляхом тертя один об одного [12–16]. Для кращого вибору матеріалів дуже потрібен стандартний метод, який може точно кількісно визначити густини трибоелектричного заряду загального матеріалу. На основі цього було запропоновано універсальний стандартний метод для кількісного визначення трибоелектричного ряду для широкого спектру полімерів, і таким чином встановити кількісну трибоелектрифікацію як фундаментальну властивість матеріалів. Для максимізації контактної щільності між двома матеріалами рідкий метал ртуті був використаний як еталонний матеріал, щоб забезпечити адаптивність форми та м’якість.

Друга стратегія покращення густини трибоелектричного заряду базується на підвищенні щільності контакту. Один простий підхід полягає у створенні

мікро/наноструктур на трибоелектричних матеріалах, таких як поліпірол (PPy) з рогоподібною морфологією (рис. 1.5, *а*). TENG на основі PPy складається з PTFE як трибоелектричного шару та порожнистого рогоподібного PPy (hPPy) як іншого трибоелектричного електрода. Порівняно з трибоелектричною густиною заряду, що генерується TENG, використовуючи звичайну плівку PPy та мідну плівку як трибоелектричний електрод, густина заряду TENG на основі hPPy досягла 84 $\frac{\text{мкКЛ}}{\text{м}^2}$, що значно вище, ніж у TENG на основі cPPy або Cu, де вона становить близько 40 $\frac{\text{мкКЛ}}{\text{м}^2}$. Збільшення густини заряду може бути пов’язане з більшою площею контакту, отриманою завдяки мікро/наноструктурі трибоелектричного матеріалу, та більш ефективною трибоелектрифікацією, спричиненою високою щільністю контакту завдяки мікро/наноструктурі hPPy з більшою адаптивністю до форми. Завдяки м’яким матеріалам та фрагментарній контактуючій структурі, можна реалізувати більшу площу контакту в атомних розмірах, що зрештою покращує щільність контакту поверхонь. Отже, м’які матеріали та фрагментарна контактна структура, як правило, покращують ефективність контакту з поверхнею під дією тієї ж керованої сили, і таким чином можна досягти більшої густини трибоелектричного заряду для TENG. Було запропоновано трубчастий TENG з матеріалом на основі силіконової гуми як трибоелектричним шаром та електродом (рис. 1.5, *а*), який досяг високої щільності поверхневого заряду 250 $\frac{\text{мкКЛ}}{\text{м}^2}$. Трубчастий TENG складається переважно з двох частин: одна є діелектричним шаром, прикріпленим до зовнішнього електрода для утворення трубки, а інша – стрічкоподібним внутрішнім електродом, прикріпленим до внутрішньої поверхні трубки та утворюючи спіраль, що простягається вздовж внутрішньої частини трубки. Силіконова гума та суміш силіконової гуми, сажі та вуглецевих нанотрубок використовувалися як діелектричний шар та електрод відповідно, що забезпечує високу щільність для трубчастого TENG.



(а) TENG на основі PPy: (I) графік інтегрованої самозарядної системи живлення від TENG на основі PPy; (II) SEM-зображення hPPy з рогоподібною морфологією; (III, V) густина поверхневого трибоелектричного заряду TENG з hPPy, cPPy та міддю як трибоелектричним електродом відповідно;

(б) Трубчастий TENG, що живить носиму електроніку, таку як (I) електронний годинник та фітнес-трекер; (II) фотографія трубчастого TENG; (III) фотографія трубчастого TENG, закріпленого під взуттям; (IV) структурний ескіз трубок TENG; (V) збільшене зображення структури TENG; (VI) SEM-зображення поверхні трибоелектричного електрода

Рисунок 1.6 – Покращення густини трибоелектричного заряду шляхом підвищення близькості контакту

Використовуючи лише енергію, отриману під час ходьби або бігу підтюпцем, можна досягти стабільної роботи TENG зі спірально-поясною структурою шляхом запуску в різних напрямках, що може негайно та

безперервно керувати багатьма носимими електронними пристроями, включаючи електронні годинники та фітнес-трекери.

Третій метод полягає в оптимізації робочого середовища, такого як атмосфера та тиск повітря. Досліджувався вплив атмосфери на продуктивність TENG у наномасштабі за допомогою атомної силової мікроскопії та силової мікроскопії зонду Кельвіна. У різних атмосферних умовах, включаючи повітря, O_2, N_2 та Ar, досліджували контактну електрифікацію між наконечником, покритим Pt/Ir, та такими діелектричними матеріалами, як SiO_2, AIN, полівінілхлорид (PVA) та поліметилметакрилат (PMMA). Результати показали, що молекули O_2 можуть зміщувати найвищий рівень зайнятого поверхневого стану діелектриків та змушувати діелектрики бути схильними до негативного заряду, тому вихідні характеристики TENG можна покращити змінюючи концентрацію O_2 в атмосфері (рис. 1.6, *а*). Враховуючи наявність пробою повітря, вплив тиску повітря на вихідні характеристики TENG був добре вивчений.

Працюючи у вакуумі ($P \approx 10^{-6}$), густина заряду TENG на основі Cu-PTFE може бути підвищена до рекордно високого значення 660 $\frac{\text{мкКЛ}}{\text{м}^2}$, де уникається одне з найбільших обмежень, пробій повітрям. Введення шару сегнетоелектричного матеріалу (BT кераміки) між трибоелектричним шаром PTFE та заднім електродом, густина заряду ще більше покращилася до вищого рекордного значення 1,003 $\frac{\text{мкКЛ}}{\text{м}^2}$, що є ефектом зв'язку поверхневої поляризації від трибоелектрифікації та гістерезисної діелектричної поляризації від сегнетоелектричного матеріалу у вакуумі (рис. 1.6, *б*). Досягнуте значення (1,003 $\frac{\text{мкКЛ}}{\text{м}^2}$) близьке до межі діелектричного пробою для матеріалу PTFE (~1,115 $\frac{\text{мкКЛ}}{\text{м}^2}$). Таким чином, запропоновано нову методологію оптимізації для TENG. Перспективним методом досягнення надвисокої густини поверхневого заряду замість роботи в середовищі високого вакууму є використання тонкої плівки як діелектричного шару, тоді як високу густини поверхневого заряду

важко реалізувати лише за допомогою ефекту трибоелектризації та ефекту електростатичної індукції в атмосфері. Використовуючи тонку плівку як діелектричний шар, високу густину поверхневого заряду в атмосфері можна досягти за допомогою технології інжекції іонів, зовнішнього зарядного насоса TENG та системи самозарядного збудження TENG відповідно. Інжектуючи достатню кількість негативних іонів на поверхню плівки Kapton за допомогою повітряно-іонізаційної гармати, коли два електроди TENG розділені, можна отримати високу густину поверхневого заряду 1090 $\frac{\text{МкКЛ}}{\text{м}^2}$ в атмосфері з плівкою Kapton 6 Мкм.

Однак, отримана висока густина заряду нестабільна через повільне накопичення заряду та швидший процес розпаду. Зовнішній зарядний насос TENG є перспективним спосібом вирішення цієї проблеми, де енергія, що виходить від іншого TENG, використовується для збільшення густини заряду. Типовою роботою є самовдосконалений TENG (SI-TENG), який досяг підвищення густини заряду та швидкості накопичення заряду TENG без повітряного пробою. SI-TENG складається переважно з двох частин: частина I – це звичайний режим розділення контактів TENG з полівініліденфторидом (PVDF) та плівкою поліаміду-6 (PA-6) як трибоелектричними матеріалами, а частина II – це плоскопаралельна конденсаторна структура (PPCS), що містить два електроди, покриті плівками PVDF/ епоксидної смоли (EP). Як показано на рис. 1.8,а, ці дві частини з’єднані одна з одною шляхом з’єднання електродів частини I з електродом 1 та 2 частини II через випрямний міст. Змінний струм, що виробляється частиною I, може перетворюватися на сигнал постійного струму, а потім надсилатися та зрештою зберігатися в PPCS, що призводить до високої густини заряду в пристрої. Завдяки інтеграції з PPCS та режимом розділення контактів TENG, SI-TENG досяг максимальної ефективної густини заряду 490 $\frac{\text{МкКЛ}}{\text{м}^2}$ у повітряному середовищі. Варто зазначити, що ефективна густини заряду пристрою сильно залежить від напруги частини I, і вища напруга частини I може ефективно покращити продуктивність SI-TENG.

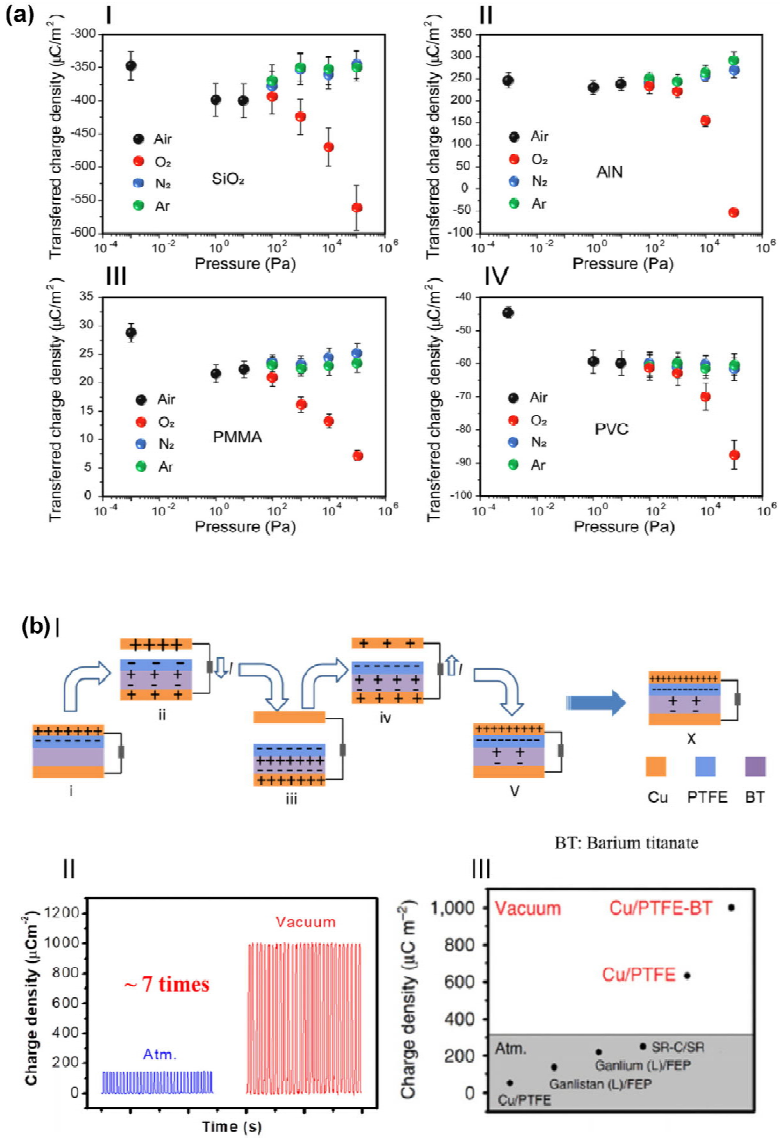
Більше того, вихідні характеристики SI-TENG можна ще більше покращити, збільшивши шар частини II у кожному пристрої. Крім того, завдяки використанню SI-TENG також покращується швидкість накопичення заряду, що до 5,8 разів порівняно зі звичайним TENG. Друга стратегія полягає у використанні частини енергії від самого TENG для покращення густини заряду, що може значно покращити ефективність інтеграції та накопичення заряду пристрою. Враховуючи механізм традиційних генераторів магнітного збудження, була розроблена система самозбудження TENG для досягнення високого та стабільного виходу, що було досягнуто шляхом перенесення заряду між конденсатором TENG та зовнішніми конденсаторами. На відміну від попередніх методів збудження заряду на діелектричному трибоелектричному шарі або плаваючому металевому шарі, у цій роботі заряди безпосередньо передаються на електроди TENG, що може досягти як зовнішнім, так і самозбудженням (рис. 1.7, *б*).

Система в основному містить основний TENG, вихідне навантаження та систему збудження заряду для передачі заряду до електрода TENG. Для зовнішнього збудження заряду TENG вона складається з базового збуджувального TENG та основного TENG, обидва з режимом роз’єднання контактів, де тонка плівка Kapton використовується як діелектричний шар основного TENG для реалізації великої варіації ємності, а буферні шари, включаючи гнучкий силікон, піну та рідку подушку внизу, були застосовані для забезпечення щільності контакту між електродом та діелектричним шаром. Важливо, що для високого та стабільного виходу постійного струму для основного TENG були застосовані схема множення напруги (VMC) та стабілітрон. Крім того, система самозбудження TENG була розроблена з використанням схеми самомноження напруги, похідної від VMC. Завдяки переносу заряду між основним TENG та зовнішньою конденсаторною групою, можна досягти базової генерації потужності для основного TENG та виходу для зовнішнього навантаження. Зокрема, використовуючи змінний струм (VMC) та саморегульований VMC зі стабілітроном як елемент стабілізації напруги, було

досягнуто високої напруги збудження для введення зарядів в електроди основного TENG, водночас забезпечуючи стабільний вихід, щоб уникнути пробою діелектрика, і, нарешті, було досягнуто ефективної щільності вихідного заряду 1,25 $\frac{\text{мкКЛ}}{\text{м}^2}$ як для системи TENG із зовнішнім збудженням зарядом, так і для системи TENG із самозбудженням зарядом в повітряному середовищі з каптоновою плівкою товщиною 5 Нм як діелектричним шаром.

Підвищення вихідної потужності з метою задоволення вимог практичного застосування, були досліджені вдосконалені структурні конструкції для збільшення вихідної потужності. Про важливу роботу радіально розташованого обертового TENG з мікророзмірними секторами на поверхні повідомлялося в роботі. [17]. Використовуючи цю структуру, було досягнуто високої вихідної потужності 1,5 Вт з густиною потужності 19 мВт·см$^{-2}$ при коефіцієнті корисної дії 24%. Заявлений TENG в основному складається з ротатора та статора, як показано на рис. 1.8,а. Ротатор складається з 60 одиниць з радіальним розташуванням секторів з рівномірними інтервалами 3°. Статор складається з трьох членів, включаючи електризуючий матеріал з шаром фторованого етиленпропілену (FEP), шару електродів та підкладки вздовж вертикального напрямку. Шар електродів складається з двох комплементарних електродних мереж, як сітка ротатора, кожна мережа виготовлена з радіально розташованих секторів, з’єднаних один з одним на одному кінці для забезпечення стаціонарності. Хоча висока вихідна потужність може бути реалізована, довговічність є критичною проблемою для цієї структури.

Обертальний TENG в основному складається з двох частин рис. 1.8,а: статора з кільцевою структурою, що містить 24 електроди, та ротора з кількома штовхачами. Що стосується статора, то кожен електрод складається з трьох шарів загалом: FEP як діелектричний шар, каптонової плівки як опорного шару та мідної плівки як провідного шару. Завдяки обертовому режиму розділення контактів вихідний струм може зберігати до ~93% від своєї початкової продуктивності після 7 200 000 обертів при 2,00 r·s−1 на 1000 год.



(а) Трансферована густина заряду на поверхнях (I) SiO_2, (II) AlN, (III) PMMA та (IV) PVC, індукована контактом з наконечником у різних атмосферах при різному тиску газу. (б) Механізм роботи та вихідні характеристики TENG з урахуванням ефектів зв’язку поверхневої та діелектричної поляризації: (I) механізм роботи виготовленого TENG; (II) густина заряду TENG в атмосфері та високому вакуумі (P≈10^{-6} торр); (III) порівняння вихідної густини зарядів, виміряної в цій роботі, з раніше опублікованими.

Рисунок 1.6 – Покращення трибоелектричної густини заряду шляхом оптимізації робочого середовища

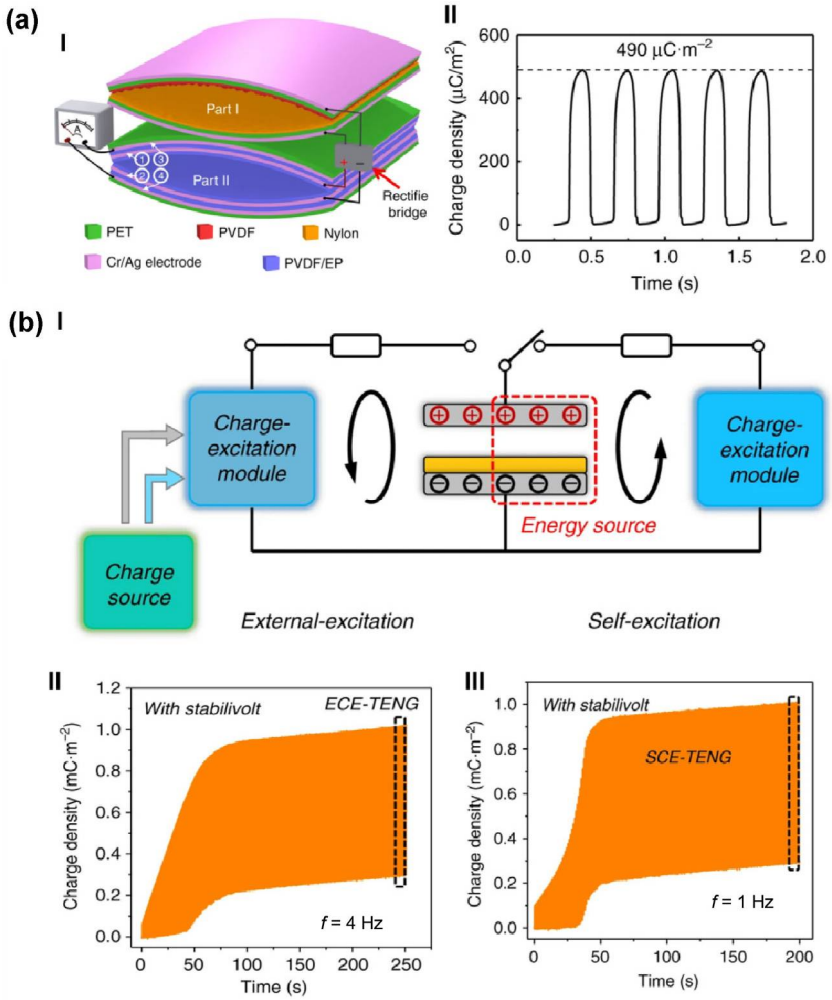


Рисунок 1.7 – Покращення трибоелектричної густини заряду за допомогою методів збудження заряду. (а) Принципова діаграма та густина перенесеного заряду SI-TENG. (б) Робочий механізм та вихідні характеристики як зовнішнього, так і самозарядного збудження TENG: (I) фундаментальна схема як зовнішнього, так і самозарядного збудження TENG; (II, III) густина заряду ECE-TENG та SCE-TENG відповідно.

Що стосується окремого TENG з вихідною потужністю приблизно мікроват, він не може керувати більшістю високоспоживаної електроніки. Ефективною стратегією покращення вихідної потужності є створення багатошарового TENG. Шаруватий TENG можна розділити на дві форми: симетричний та чергуючий шаруватий TENG, обидва з яких були широко досліджені для збору енергії. Загалом, наявність паразитної ємності,

спричиненої структурою та розмірами, шкідливо впливає на вихідні характеристики TENG. Прагнучи зрозуміти, як паразитна ємність впливає на вихідні характеристики в роботі [18] систематично вивчали вплив паразитної ємності як на симетричний, так і на чергуючий шаруватий TENG, використовуючи ємнісні моделі. Обидва різні структуровані TENG складаються з металевого електрода (позначений А), діелектричної плівки, прикріпленої до металевого електрода (позначений Б), та тонкої плівки Kapton товщиною 130 мкм, що служить плівкою-підкладкою рис. 1.9,в. Для симетричного шаруватого TENG (SYM-TENG) одна сторона плівки-підкладки є електродом, тоді як інша сторона – це діелектрична плівка, прикріплена до електрода, а електроди з обох боків Kapton діють як вихідні кінці без паразитних ефектів ємності.

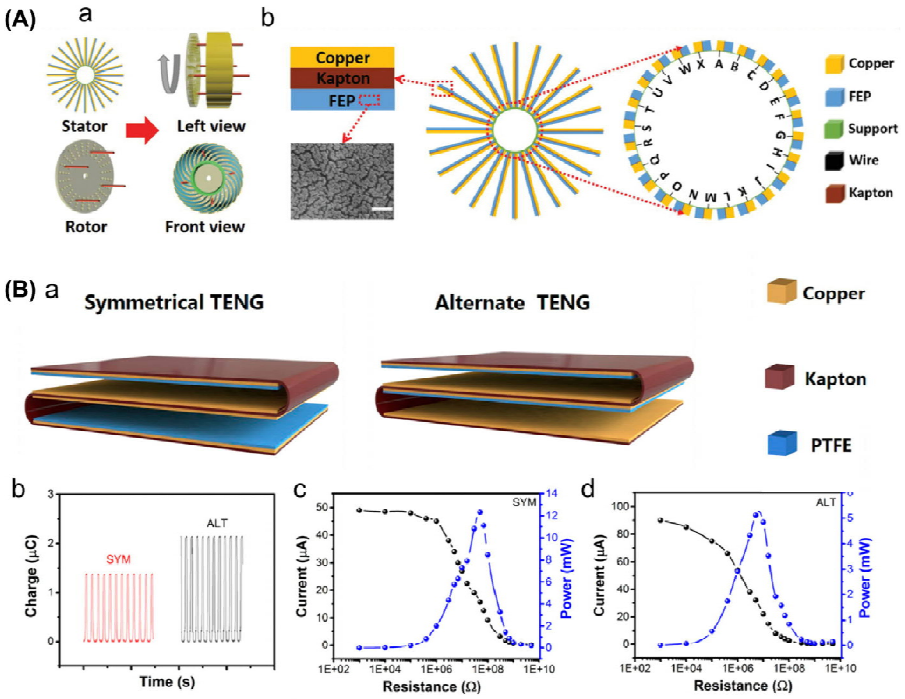


Рисунок 1.8 – Покращення вихідної потужності шляхом проектування структури. (А) Проектування обертового TENG з режимом розділення контактів: (а) схематичний опис TENG з режимом розділення контактів та його детальна структура; (б) повнорозмірна та збільшена детальна версія статора в режимі розділення контактів TENG (масштабна лінійка: 100 нм). (Б) Принципова діаграма та вихідні характеристики як симетричного, так і чергуваного шаруватого TENG: (а–г) принципові діаграми, переданий заряд, вихідний струм та потужність SYM-TENG та ALT-TENG відповідно.

Що стосується альтернативної структури (ALT-TENG), обидві сторони плівки підкладки є діелектричною плівкою, з'єднаною з металевим електродом, електроди з обох боків вважаються спільними виходами, в результаті чого утворюється паразитний конденсатор з плівкою Kapton як діелектричним шаром. Результати показують, що перенесений заряд і струм короткого замикання ALT-TENG набагато вищі, ніж у SYM-TENG, тоді як напруга холостого ходу ALT-TENG менша, ніж у SYM-TENG. Варто зазначити, що максимальна вихідна потужність SYM-TENG у 2,4 раза перевищує потужність ALT-TENG. Ці результати вказують на те, що наявність паразитної ємності сприяє покращенню перенесеного заряду, водночас шкідливо впливає на максимальну густину потужності. Розуміючи вплив додаткових паразитних ємностей на вихідні характеристики TENG за допомогою експериментів і теорії, ця робота надає рекомендації щодо проектування TENG і, таким чином, покращення його вихідних характеристик.

Враховуючи вихід змінного струму з характеристиками нерегулярної частоти та амплітуди, TENG не може безпосередньо керувати більшістю традиційної електроніки. Для перетворення вихідного змінного струму на регульований та керований вихідний постійний струм широко застосовуються накопичувачі енергії, такі як батареї та суперконденсатори, з використанням випрямлячів. Через імпульсний сигнал TENG та наявність величезної невідповідності імпедансу між TENG та накопичувачами енергії, TENG, безпосередньо інтегрований з пристроєм накопичення енергії, зазвичай демонструє великі втрати потужності та низьку ефективність перетворення. Тому для підвищення ефективності перетворення енергії необхідно розробити передові стратегії управління живленням, а останні досягнення узагальнено наступним чином.

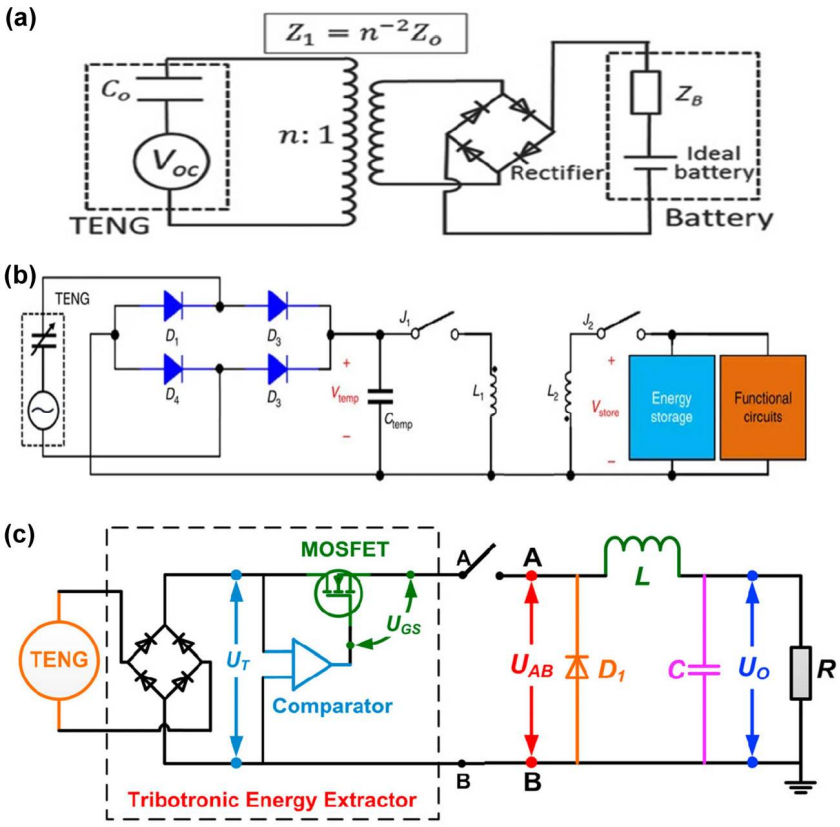
Однією з найважливіших стратегій є узгодження імпедансу шляхом проектування силових трансформаторів. Для підвищення ефективності використання потужності шляхом управління живленням розробили трансформатор, який може ефективно подолати розрив між імпедансом

акумулятора та узгодженим імпедансом обертового TENG. Еквівалентну схему для заряджання акумулятора обертовим TENG з силовим трансформатором показано на рис. 1.10,а. У моделі еквівалентної схеми TENG служить джерелом постійної напруги послідовно з конденсатором C0 = ($Z_B = (2\pi f C_0)^{-1}$), і батарею вважаємо ідеальною батареєю, з'єднаною послідовно з імпедансом Zв. Коли застосовується трансформатор з коефіцієнтом зчеплення котушок n, імпеданс зменшиться до $Z_1 = n^{-2}Z_0$. Отже, узгодження імпедансу може бути досягнуто шляхом оптимізації трансформатора. Використовуючи трансформатор з різними коефіцієнтами зчеплення для заряджання акумулятора (коефіцієнт зчеплення n = 1,0, 6,1, 24,4 та 36,7) при 250 об/хв, струм заряджання збільшується з більшим коефіцієнтом зчеплення, що таким чином зменшує час заряджання та збільшує потужність заряджання. Завдяки оптимізації коефіцієнта зчеплення трансформатора, це дослідження досягло високої ефективності використання 72,4% під час заряджання повного елемента $LiFePO_4$–$Li_4Ti_5O_{12}$ з n = 36,7. Враховуючи різницю між вихідними характеристиками та різними режимами TENG, цей метод може бути застосований лише до обертового TENG.

У роботі запропоновано метод, заснований на узгодженні імпедансу між TENG та накопичувачем енергії, яка була реалізована за допомогою двоступеневого управління живленням. Порівняно з традиційною схемою, яка забезпечує перетворення та накопичення енергії для TENG безпосередньо за допомогою мостового випрямляча, покращення цього дослідження полягає у введенні додаткового блоку, що складається з невеликого часового конденсатора (C_{temp}), двох автоматичних електронних перемикачів (J_1, J_2) та зв'язаного індуктора (L_1, L_2), як показано на рис. 1.10,б. Схему керування живленням можна розділити на два етапи: перший етап – це зарядка C_{temp} за допомогою TENG до досягнення оптимізованої напруги зарядки (V_{opt}), тоді як другий етап – це перетворення енергії з C_{temp} до кінцевого блоку накопичення енергії через J_1, J_2 та L_1, L_2. Використовуючи схему керування живленням, було досягнуто 90% ефективності плати та 60% загальної ефективності накопичення

шляхом оптимізації C_{temp} та інших компонентів, що покращується приблизно на два порядки порівняно з прямим заряджанням. Тут загальна ефективність накопичення енергії визначається як відношення максимальної потужності постійного струму, що зберігається в блоці зберігання, до максимальної потужності змінного струму, що передається на резистивне навантаження. У поєднанні зі схемою керування живленням, безперервний постійний струм потужністю 1,044 МВм був забезпечений 15-шаровим TENG з постукуванням долонею, і заявлений блок самозарядки продемонстрував свою ефективність у живленні багатьох традиційних електричних виробів, таких як термометр, годинник, калькулятор та бездротовий ключ від автомобіля.

Вищезгадана робота потребує джерела живлення для електронних перемикачів, тому в роботі [19] запропоновано вдосконалену роботу для реалізації автономного керування живленням, яке складається з максимізованої передачі енергії, перетворення постійного струму в понижувальний режим та механізму самокерування рис 1.10,в. Схему керування живленням можна реалізувати за допомогою наступних трьох етапів. Першим кроком є досягнення максимального перетворення енергії для TENG за допомогою послідовного перемикача, а потім перетворення енергії, що передається від TENG, у стабільний та безперервний вихідний постійний струм за допомогою перетворення постійного струму, що складається з паралельного діода з вільним обертанням D_1, послідовного індуктора *L* та паралельного конденсатора *C*, нарешті, механізм самокерування з автономним перемикачем був досягнутий за допомогою мікро-компаратора напруги та MOSFET. Порівняно з попереднім дослідженням для досягнення максимального циклу вихідної енергії за допомогою паралельного перемикача, у цій схемі перемикач було додано послідовно за випрямлячем. Завдяки використанню блоку керування живленням досягнуто 80% ефективності перетворення енергії для TENG при зниженні узгодженого імпедансу TENG з 35 до 1 МОм на низькій частоті 1 Гц.



(a) Еквівалентна схема для заряджання акумулятора обертовим TENG за допомогою силового трансформатора. Відтворено з дозволу посилання;
(b) Схема керування живленням на основі узгодження імпедансу між TENG та накопичувачем енергії. Відтворено з дозволу посилання;
(в) Принципова схема автономного керування живленням для TENG шляхом максимізації передачі енергії, перетворення постійного струму на понижувальний струм та механізму самокерування

Рисунок 1.9 – Схема керування живленням TENG

1.2 Практичне застосування трибоелектричних наногенераторів

1.2.1 Використання трибоелектричних наногенераторів в якості ультрафіолетового фотодетектора

Процес виготовлення активного УФ-фотодетектора детально зображено на рис. 1.10, а. Продемонстрований пристрій складається з шаруватої структури

та двох пластин. З низу прикріплюється пластина TiO_2. Спочатку були розроблені 3D дендритні TiO_2 наноструктури для безпосереднього вирощування на скляній підкладці за допомогою простого, масштабованого та дешевого методу хімічного осадження у ванні. Скло було обрано як підкладку завдяки його високій прозорості, міцності, низькій вартості та малій вазі. Під час вирощування кристала TiO_2 частинки Ti (III) поступово окислювалися до частинок Ti (IV) розчиненим O_2, а потім гідролізувалися з утворенням TiO_2. [25] Контроль окислення та гідролізу прекурсора Ti(III) ($TiCl_3$) є ключовим фактором для отримання наноматеріалів TiO_2 з різною морфологією [26] На відміну від попереднього підходу, підготовлено 3D дендритні TiO_2 наноструктури замість одного шару вертикально вирівняних масивів нанопластинок TiO_2 шляхом збільшення часу реакції та циклів росту. На рис. 1.10, б показано зображення та фотографію, отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM) для скла, покритого 3D дендритними TiO_2 наноструктурами, які легко спостерігати неозброєним оком, та встановлено що наноструктури рівномірно розподілені на підкладці. Збільшене зображення SEM (рис. 1.10, в) додатково показує, що наноструктури є дендритоподібними частинками із середнім розміром $2\mu m$ та складаються з нанопластинок із середньою шириною 28 нм та довжиною 160 нм відповідно. Кристалічну фазу отриманих 3D дендритних TiO_2 наноструктур ідентифіковано за допомогою раманівської спектроскопії (рис 1.10, г). Вбудований фотодетектор потім з'єднується з TENG для створення активного УФ-фотодетектора. Вбудований фотодетектор у пристрої може функціонувати як фоторезистор. Опір вбудованого фотодетектора змінюється в залежності від опромінення УФ-світлом різної інтенсивності, що, відповідно, впливатиме на здатність переносу поверхневого заряду під час процесу трибоелектрифікації та на вихід TENG. Отже, інтенсивність світла можна визначити контролюючи вихід TENG.

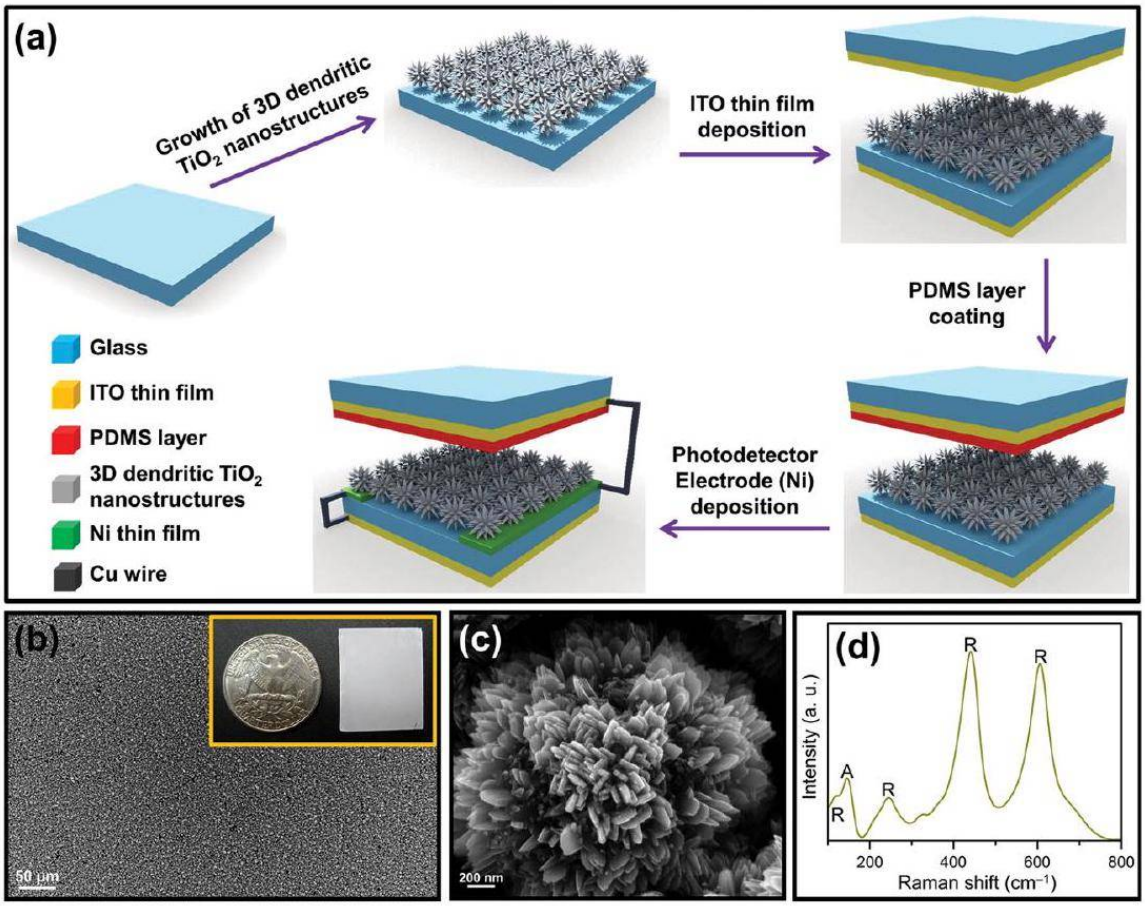


Рисунок 1.10 – ,а Процес виготовлення автономного УФ-фотодетектора. (б,в) Зображення SEM та (г) Спектр Рамана скляної підкладки, покритої 3D дендритними TiO_2 наноструктурами.

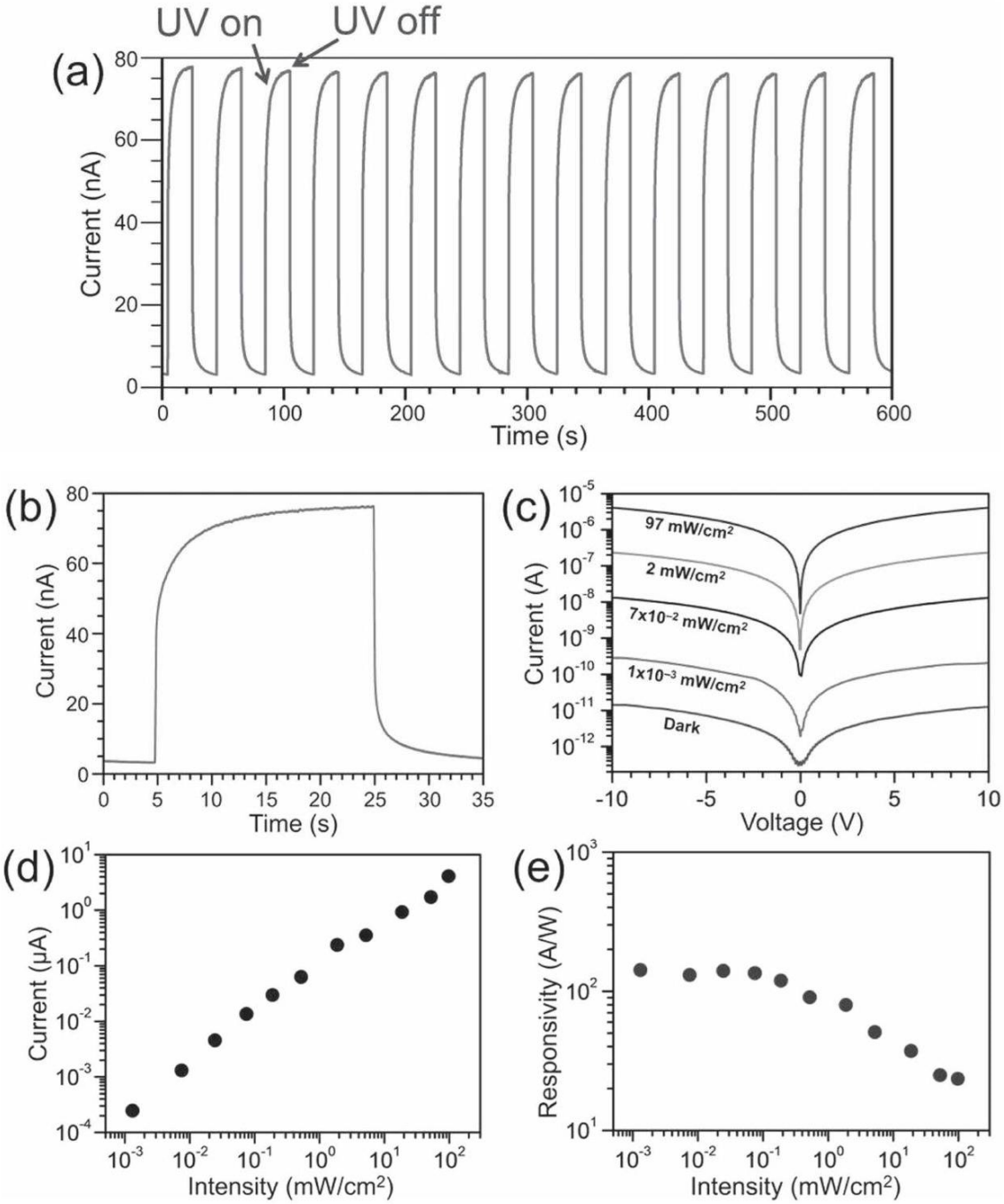


Рисунок 1.12,а Фотовідгуки вбудованого фотодетектора при дії світла $70\frac{\text{мкВт}}{\text{см}^2}$ та зміщенні 5 В. (б) Збільшене зображення фотовідгуку за один цикл у (а). (в) Типові криві *IV* для вбудованого фотодетектора, виміряні при прикладеному зміщенні від -10 до 10 В у темряві та при освітленні ультрафіолетовим світлом різної інтенсивності потужності. (г) Фотострум та (д) Фотовідгук вбудованого фотодетектора як функція падаючого ультрафіолетового світла в широкому діапазоні від $1\frac{\text{мкВт}}{\text{см}^2}$ до $97\ \frac{\text{мкВт}}{\text{см}^2}$ при зміщенні 10 В.

Щоб з’ясувати стабільність активного УФ-фотодетектора, спочатку досліджуємо поведінку перемикання фотовідгуку вбудованого фотодетектора. Як показано на (рис. 1.12,а) сигнал струму можна відтворювано перемикати зі стану "Увімкнено" у стан "Вимкнено", періодично вмикаючи та вимикаючи УФ-світло ($70\frac{\text{мкВт}}{\text{см}^2}$) при зміщенні 5 В. Зі збільшеного одиничного циклу фотострумової реакції, показаного на (рис. 1.12,б), час наростання та час спаду (t_r та t_d, що визначається як час до $1/e$ максимального фотоструму) фотодетектора досягли приблизно 18 та 31 мс, що свідчить про швидкі характеристики фотовідгуку. На рисунку 2с показано криві вольт-амперної залежності (IV) вбудованого фотодетектора під дією УФ-світла різної інтенсивності та в темряві. Поведінка вбудованого фотодетектора, подібна до бар’єру Шотткі, спостерігається на кривій IV в умовах темряви. Для чіткого контрасту між фотострумом і темновим струмом криві IV побудовані в напівлогарифмічному масштабі. Під час опромінення УФ-світлом струм лінійно зростає з прикладеною напругою, що вказує на зміну контакту Шотткі на омічний контакт між нікелевими електродами та вбудованим фотодетектором. Фотострум зростає з інтенсивністю світла, що узгоджується з тим фактом, що ефективність фотогенерації носіїв заряду пропорційна поглиненому потоку фотонів. Фотострум досягає $4\ \text{мкА}$ при зміщенні 10 В, коли інтенсивність потужності УФ-світла змінюється до $97\ \frac{\text{мкВт}}{\text{см}^2}$. Однак, темновий струм становить лише 35 пА при зміщенні 10 В, що приблизно на п’ять порядків менше, ніж фотострум. Щоб продемонструвати селективне виявлення УФ-світла, були виміряні дані фотовідгуку вбудованого фотодетектора на опромінення видимим світлом (довжина хвилі: $412-569\ \text{nm}$) та ближнім інфрачервоним світлом (довжина хвилі: $>780\ \text{nm}$). З цих результатів видно, що фотовідгук вбудованого фотодетектора на опромінення видимим або ближнім інфрачервоним світлом набагато менший, ніж на опромінення УФ-світлом. Отже, передбачається, що під час вимірювання інтенсивності УФ-світла слід ігнорувати вплив видимого або

ближнього інфрачервоного світла. Залежність фотоструму вбудованого фотодетектора від густини потужності падаючого світла можна більш чітко спостерігати на (рис. 1.12,г). Виявлено, що фотострум має лінійну залежність від густини потужності падаючого світла. Явище насичення фотоструму не відбувається у всьому діапазоні інтенсивності світла. Чутливість фотодетектора показано на (рис. 1.12,д). Цей фотодетектор демонструє чудову здатність виявляти надзвичайно слабкі оптичні сигнали. Навіть за потужності падаючого світла $1\frac{\text{мкВт}}{\text{см}^2}$ величина фоточутливості вже наблизилася до двох порядків. Крім того, дані фотовідгуку нанесеної тонкої плівки TiO_2 порівнювали з даними 3D дендритних TiO_2 наноструктур. Результати вказують на необхідність використання 3D дендритних TiO_2 наноструктур як матеріалу фотодетектора.

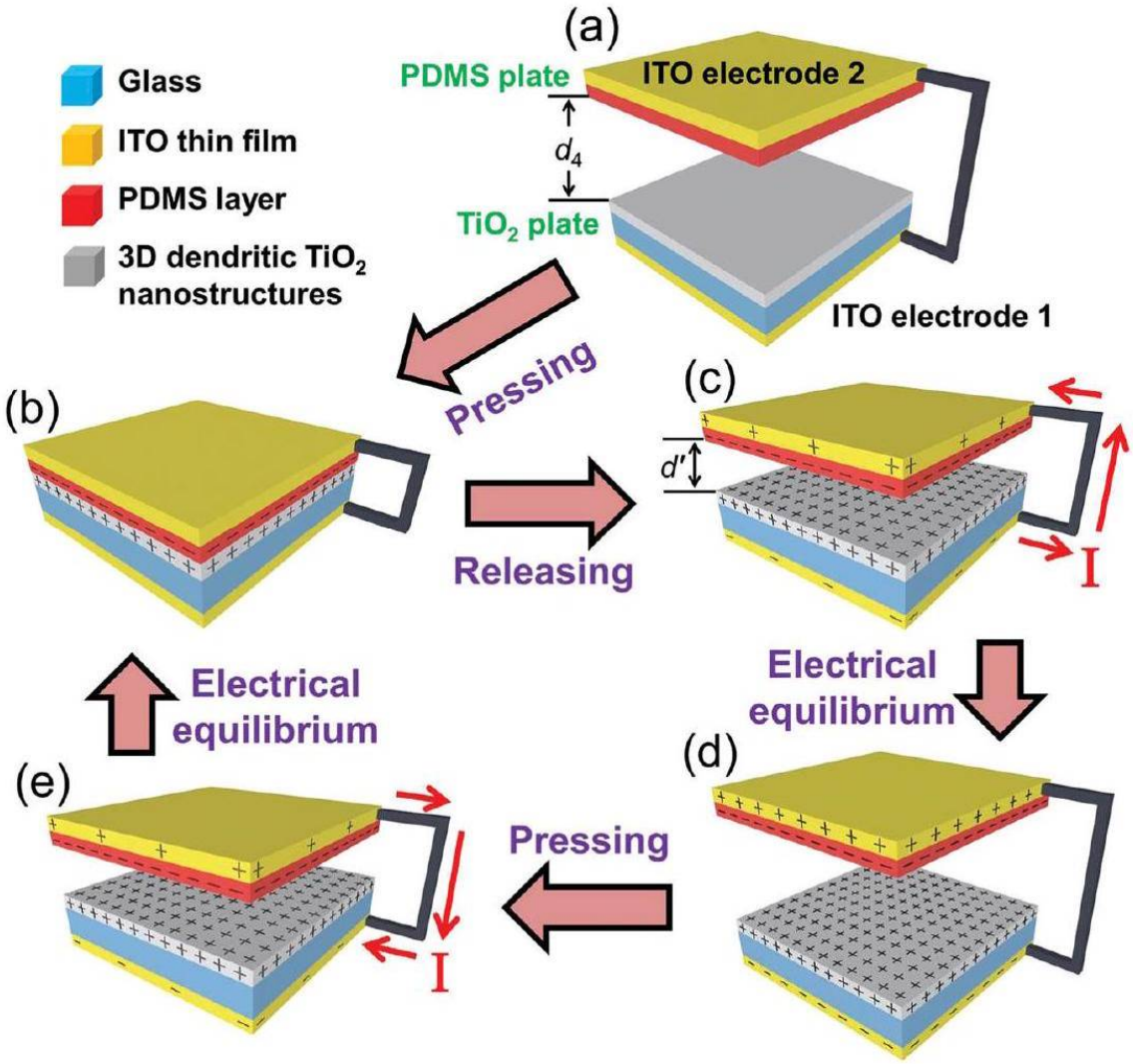


Рисунок 1.13 Робочий механізм TENG. (а) Початковий стан без застосування будь-якої зовнішньої сили. (б) Зовнішня сила призводить до контакту двох пластин, що призводить до появи поверхневих трибоелектричних зарядів. (в) Зняття сили призводить до їх роз'єднання, і електрони перетікають від ITO-електрода 2 через зовнішнє навантаження до ITO-електрода 1. (г) Розподіл заряду TENG після встановлення електричної рівноваги. (д) Знову прикладена зовнішня сила призводить до потоку електронів від ITO-електрода 1 через зовнішнє навантаження до ITO-електрода 2.

Механізм роботи TENG проілюстровано на (рис. 1.13). Для спрощення одну зі скляних підкладок на полімерній пластині пропущено на кресленні. У початковому стані (рис. 1.13,а) перед контактом цих двох пластин не відбувалося переносу заряду. Коли для контакту пластини PDMS та пластини TiO_2 прикладається сила (рис. 1.13,б), електрони інжектуються з TiO_2 у PDMS, залишаючи позитивні заряди на поверхні TiO_2. [17,33] Коли сила знімається, контактні поверхні розділяються, і між двома пластинами встановлюється різниця електричних потенціалів. Якщо ми визначимо електричний потенціал пластини TiO_2 (U_{bottom}) як нуль, електричний потенціал пластини PDMS (U_{top}) можна виразити як $U_{\text{top}} = \frac{\sigma d'}{\varepsilon_0}$, де σ – густина трибоелектричного заряду, ε_0 – діелектрична проникність вакууму, а d' – міжшарова відстань у заданому стані. Отже, напруга холостого ходу (V_{oc}) продовжуватиме зростати, доки пластина PDMS повністю не повернеться у вихідне положення та не досягне максимального значення. У випадку короткого замикання електрони перемістяться з ITO-електрода 2 на ITO-електрод 1 через вищий потенціал пластини TiO_2, ніж пластини PDMS (рис. 1.13,в), таким чином роблячи внесок у струм. Густину індукованого заряду (σ') у TENG можна розрахувати як

$$\sigma' = \frac{\sigma d' \varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3}{d_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3 + d' \varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3 + d_2 \varepsilon_1 \varepsilon_3 + d_3 \varepsilon_1 \varepsilon_2}, \quad (1.1)$$

де $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ та ε_3 – відносна діелектрична проникність PDMS, TiO_2 та скла відповідно, а d_1, d_2 та d_3 – товщина шару PDMS, плівки TiO_2 та скляної підкладки відповідно. Оскільки $d_1, d_2, d_3, \varepsilon_1, \varepsilon_2$ та ε_3 – константи, а густина трибоелектричного заряду стабільна протягом тривалого часу, отже, σ' можна визначити відстанню між зазорами d'. Зміна d' сприятиме перерозподілу зарядів між ITO-електродами 1 та ITO-електродами 2 через зовнішнє навантаження та, нарешті, досягне рівноваги (рис. 1.13,г). Це перший напівперіод роботи TENG. Максимальне значення σ' отримується шляхом підстановки d' на відстань між пластинами d_4 у наведеному вище рівнянні. Після повторного натискання на TENG різниця електричних потенціалів починає зменшуватися, оскільки дві пластини наближаються одна до одної (рис. 1.13,д). V_{oc} знизиться з максимального значення до нуля, коли між пластинами знову відбудеться повний контакт. Зменшення відстані між пластинами призведе до того, що електричний потенціал пластини PDMS буде вищим, ніж у пластини TiO_2. Отже, електрони будуть перетікати від ITO-електрода 1 до ITO-електрода 2, доки не буде досягнуто нової рівноваги (рис. 1.13б), що є другим напівперіодом роботи TENG. Цей процес відповідає миттєвому негативному струму.

Типовий електричний вихід TENG показано на (рис. 1.14) TENG механічно запускався лінійним двигуном, який забезпечував динамічний вплив з контрольованою силою 28 Н з частотою 0,5 Гц. Для характеристики роботи TENG вимірювалися густина V_{oc} та струм короткого замикання (I_{sc}). Як видно з (рис. 1.14,а), коли ITO-електрод пластини TiO_2 підключений до позитивного зонда електрометра, після зняття прикладеної сили генерується позитивна напруга 19 В. Напруга утримуватиметься на плато до наступної деформації пресуванням у другому напівперіоді. Це пояснюється тим, що в умовах розімкненого кола електрони не можуть екранувати різницю потенціалів між двома пластинами. Пікове значення I_{sc} досягає $0{,}8 мкА$ (рис. 1.14,б), що відповідає першому напівперіоду роботи. Інтегрування кожного піку струму

дає загальну кількість зарядів, переданих за півперіоду роботи. Експериментальні дані підтверджують робочий механізм, описаний на (рис. 1.13). Потім вимірювався електричний вихід TENG зі зворотним підключенням до електрометра і згенеровані V_{oc} та I_{sc} показали відповідні протилежні значення на (рис. 1.14а та 1.14,б), що вказує на те, що виміряні сигнали були згенеровані TENG.

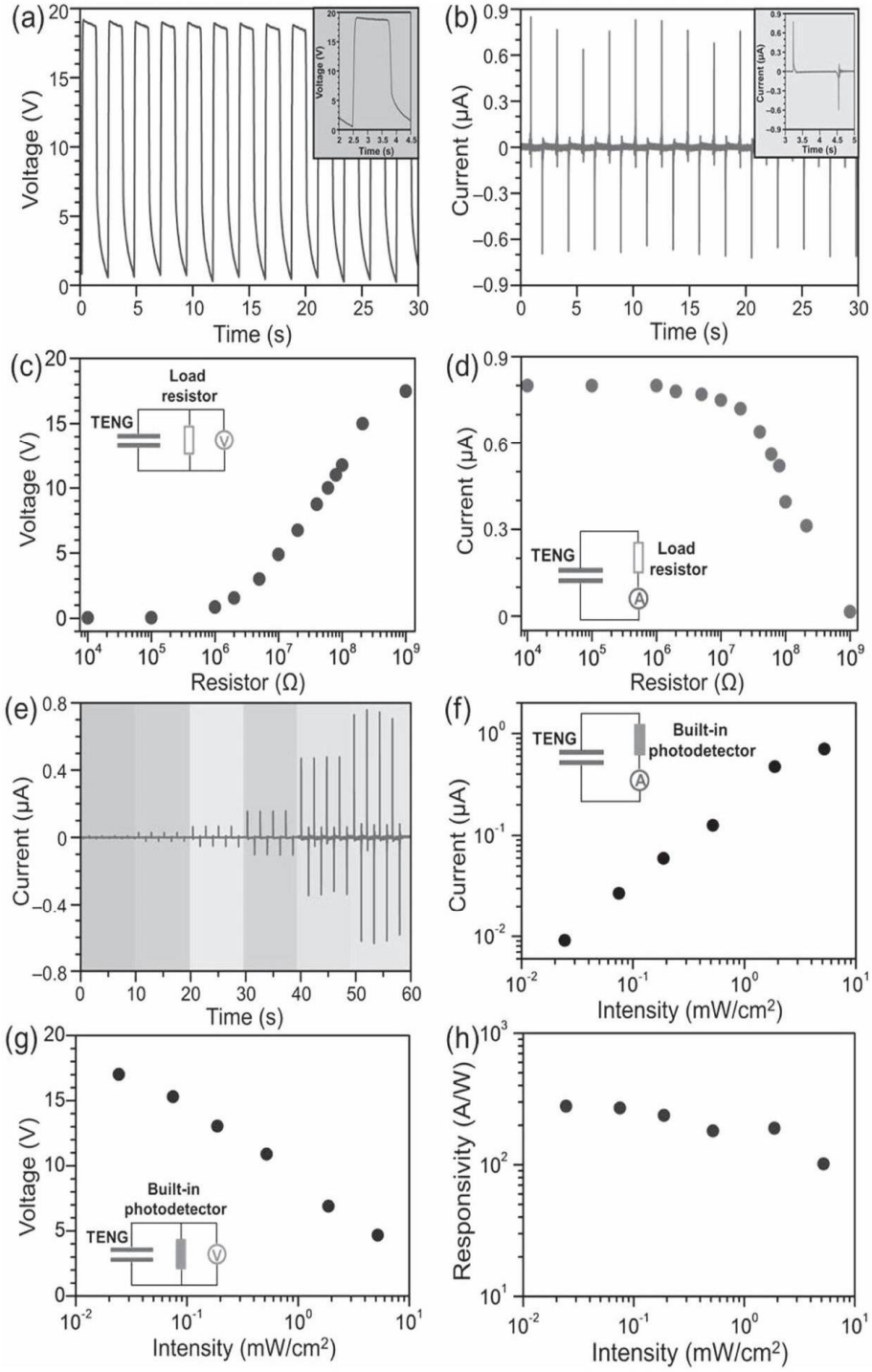


Рисунок 1.14 (а) Вихідна напруга та (б) вихідний струм TENG. Вставки (а,б): збільшене зображення одного циклу. (в,г) Залежність вихідної напруги (в) та вихідного струму (г) TENG від опору зовнішнього навантаження. (д) Вихідний струм фотодетектора з власним живленням під впливом УФ-світла різної інтенсивності потужності. (е, фн) Залежність вихідного струму (е), вихідної напруги (ж) та чутливості (з) фотодетектора з власним живленням від УФ-світла різної інтенсивності потужності.

Оскільки вбудований фотодетектор функціонує як змінний зовнішній резистор навантаження, керований інтенсивністю світла, ми виміряли електричний вихід TENG при безпосередньому підключенні до зовнішніх навантажень з різним опором. Було виявлено, що вихідна напруга на навантаженні, як правило, зростатиме зі збільшенням опору резистора від $10\text{k}\Omega$ до $1\text{G}\Omega$ (рис. 1.14,е), але струм на навантаженні матиме протилежну тенденцію (рис. 1.14,г).

Миттєва потужність на навантаженні досягне максимального значення $0{,}22\ \text{Вт м}^{-2}$ при опорі навантаження $80\text{M}\Omega$. При послідовному підключенні вбудованого фотодетектора до TENG було продемонстровано новий тип автономного УФ-фотодетектора. У темряві опір вбудованого фотодетектора більший, отже, вихідний струм буде нижчим, а вихідна напруга вищою та близькою до напруги холостого ходу V_{oc}. Під час опромінення УФ-світлом опір вбудованого фотодетектора падає, вихідний струм автономного фотодетектора при виявленні УФ-світла різної інтенсивності показано на (рис. 1.14,д). Вихідний струм збільшується з 2 нА (у темряві) до $0{,}7\text{мкА}$, коли інтенсивність потужності падаючого УФ-світла змінюється до $7\ \frac{\text{мВт}}{\text{см}^2}$ Залежність вихідного струму від густини потужності падаючого світла можна чіткіше побачити на (рис. 1.14,е) Виявлено, що вихідний струм має лінійну залежність від густини потужності падаючого світла від $20\frac{\text{мкВт}}{\text{см}^2}$ до $7\ \frac{\text{мВт}}{\text{см}^2}$.

Для порівняння, вихідна напруга зменшується до 4,8 В, коли інтенсивність потужності падаючого УФ-світла збільшується до $7\ \frac{мкВт}{см^2}$. Хоча також спостерігається лінійна залежність між вихідною напругою та інтенсивністю потужності падаючого світла (рис. 1.14,ж), зміна вихідного струму в бік падаючого УФ-світла з різною інтенсивністю може сягати 2 порядків величини і є зручнішою для визначення інтенсивності УФ-світла. Чутливість активного УФ-фотодетектора показано на (рис. 1.14,з). Цей активний УФ-фотодетектор демонструє чудову здатність виявляти інтенсивність падаючого світла від $20\frac{мВт}{см^2}$ до $7\ \frac{мкВт}{см^2}$, що є більш чутливим, ніж УФ-фотодетектор з автономним живленням на основі p-n переходу. Зрештою, використовували PMMA та пружину для складання автономного УФ-фотодетектора та демонстрації його роботи як портативного пристрою для виявлення УФ-світла. Під час періодичної зовнішньої механічної деформації біомеханічними рухами (постукування пальцями, 23 Н) спостерігається лінійна залежність між вихідним струмом та інтенсивністю потужності падаючого світла, подібна до тієї, що показана на (рис. 1.14,е). Всі ці результати свідчать про те, що розроблений активний УФ-фотодетектор на основі TENG демонструє великий потенціал як автономний УФ-фотодетектор у найближчому майбутньому.

1.2.2 Плазмонні трибоелектричні наногенератори та їх використання у медицині

P-TENG виготовляється на базовій основі режиму вертикального контактного розділення, як показано на (рис. 1.15,а). P-TENG складається з електрода 1, трибо-поверхні та електрода 2 (срібні нанодроти, що називаються AgNW; легування полідиметилсилоксаном $Ag@SiO_2$, що називається

легуванням PDMS $Ag@SiO_2$; та оксид індію-олова, що називається ITO). Діелектричні властивості легування трибоматеріалу наночастинками структури ядро-оболонка можуть бути покращені, структура та елементний аналіз наночастинок структури ядро-оболонка показані на (рис. 1.15,б,в); таким чином, вихідна потужність TENG може бути покращена на першому етапі. Потім, за допомогою освітлення видимим світлом збуджується поверхневий плазмонний резонанс $Ag@SiO_2$; вихідну потужність можна додатково збільшити. Інтенсивність поверхневого плазмонного ефекту певною мірою безпосередньо пов'язана з товщиною оболонки, що означає, що він може впливати на вихідну продуктивність TENG. Згодом були успішно виготовлені наночастинки з трьома товщинами оболонки $Ag@SiO_2$, що підтвердили результати рентгенівської дифракції (XRD), як показано на (рис. 1.15,г).

Обговоримо обставини легування наночастинок $Ag_@SiO_2$ з трьома товщинами оболонки (3 нм,6 нм та 12 нм); всі вони показані на (рис. 1.16,а-г). Загальновідомо, що наночастинки різної товщини мають різні оптичні властивості (рис. 1.16,д-ж), які можуть впливати на вихідні характеристики TENG. Також було виготовлено звичайний легований TENG наночастинками Ag (Ag NPs); результати показують, що леговані частинки ядро-оболонка мають кращу дисперсію та ефекти посилення плазмонів; таким чином, буде досягнуто вищої вихідної продуктивності TENG. А максимальна потужність досягає товщини 6 нм при освітленні видимим світлом (в 0,6 раза більше сонячного). Виміряний піковий вихідний струм P-TENG становить близько 250мкА, що приблизно в 10 разів вище, ніж у звичайного TENG з PDMS. Пікова вихідна напруга на резисторі навантаження $(R = 100$мом$)$ становить 1281 В. Більше того, з широким діапазоном опору навантаження від 1ком до 100мом, максимальна вихідна потужність досягає 70 мВт, що майже в 35 разів вище, ніж у звичайного TENG, завдяки простому способу досягнення мети високопродуктивного TENG.

Розглянемо механізм роботи P-TENG. Ефект поверхневого плазмоного полісу – це колективне коливання вільних електронів відносно фіксованих позитивних іонів у металі та одна з найважливіших властивостей металів (рис. 1.17,а). У більшості випадків частота плазмонів металів знаходиться в ультрафіолетовому діапазоні, що робить плазмон відбивним у видимому діапазоні. Для загального плазмона в об'ємному стані енергію плазмона E_p можна представити наступним чином [32]:

$$E_p = h\sqrt{\frac{ne^2}{m\varepsilon_0}} = h \cdot w_p \qquad (1.7)$$

де n – густина електронів, e – заряд електрона, m – маса електрона, ε_0 – діелектрична проникність вільного простору, h – стала Планка, а ω_p – частота збудження плазмонів. При освітленні металевих наночастинок видимим світлом може збуджуватися локальний поверхневий плазмонний резонанс, і електричне поле навколо наночастинок, легованих у трибо-матеріал, змінюватиметься.

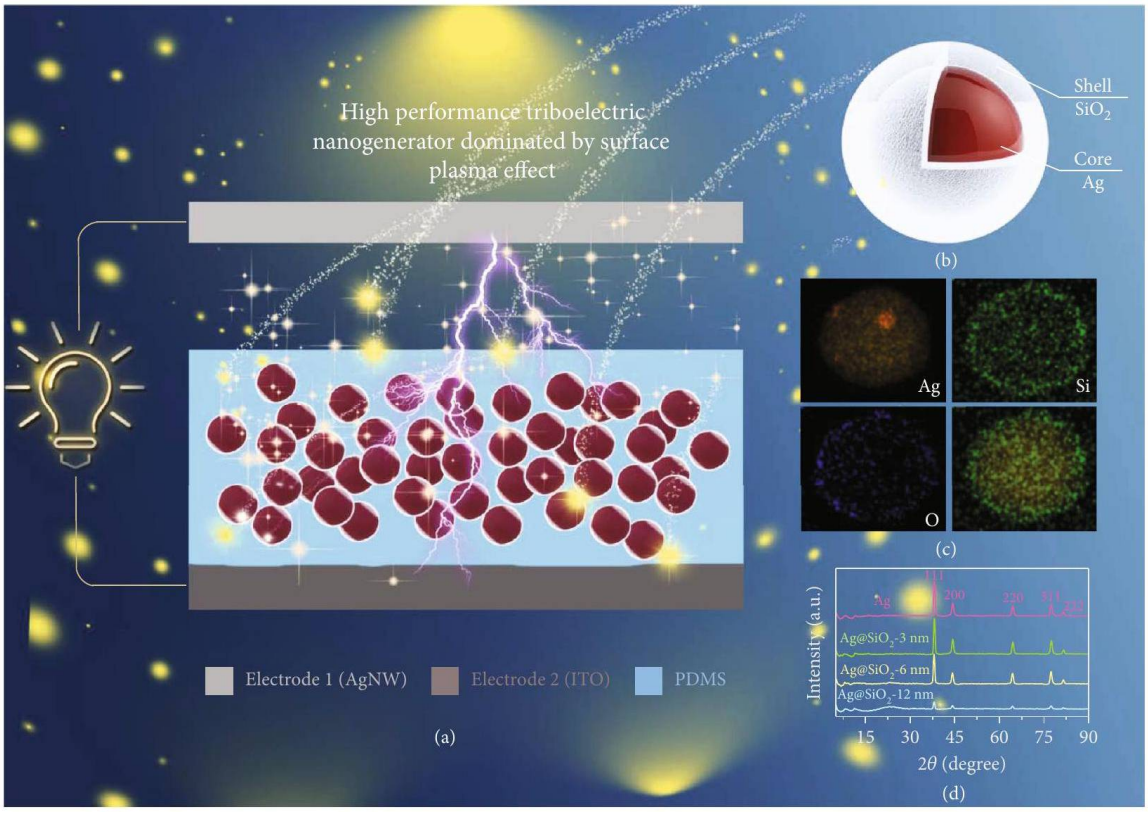


Рисунок 1.15: Ескіз рукопису. (а) Виготовлення високоефективного TENG. (б) Структура легуючих наночастинок. (в) Спектроскопія енергетичної дисперсії $Ag@SiO_2$ NPs. (г) Результат XRD $Ag, Ag@SiO_2 - 3$ nm, $Ag@SiO_2 - 6$ nm, і $Ag@SiO_2 - 12$ нм .

TENG відповідає моделі конденсатора з паралельними пластинами, між електродом 1 та діелектричною плівкою формується електричне поле, інтенсивність якого пропорційна кількості індукованого заряду на поверхні електрода. Під впливом локального потенціалу заряди на поверхні діелектрика перетікають до електрода 1. Вихідна напруга залежить від інтенсивності електричного поля та відстані між електродом 1 та діелектриком. Також у процесі розділення утворюється енергетичний бар'єр, щоб запобігти перетіканню електронів. Для спрощення моделі генерації TENG визначається тунельна відстань z, і якщо відстань між електродом 1 та діелектриком менша або дорівнює z, електрони можуть переходити з обох поверхонь та підтримувати стабільний рівень Фермі. Для моделі з паралельними пластинами поверхнева густина заряду діелектрика становить σ, густина індукованого заряду електрода σ_1, а електрода 2 – σ_2; зв'язок між ними задається наступною формулою:

$$\sigma + \sigma_1 + \sigma_2 = 0 \qquad (1.8)$$

Тоді густина заряду для TENG, легованих композитними частинками, становить

$$\sigma' + \sigma_1' + \sigma_2' = 0. \qquad (1.9)$$

Під впливом індукованого електричного поля σ'/ε_0, зміна рівня вакууму між поверхнею металу та діелектрика змінюється на ΔE_{vcc} дорівнює

$$\Delta E_{vcc} = \sigma_1' ze/\varepsilon_0, \tag{1.10}$$

де e – елементарний заряд.

Коли система перебуває в рівновазі, поверхневий діелектричний стан буде заповнений до рівня енергії Фермі в металі. Ми припускаємо, що густина поверхневого стану $N_s(E)$, середня густина поверхневого стану $\overline{N_s(E)}$, а діапазон заповнених поверхневих станів ΔE_s можна описати як

$$\sigma = -e\int_{E_0}^{E_0+\Delta E_s} N_s(E)dE \tag{1.11}$$

$$\overline{N_s(E)} = \frac{\int_{E_0}^{E_0+\Delta E_s} N_s(E)dE}{\Delta E_s} \tag{1.12}$$

$$\Delta E_s = -\sigma/\overline{N_s(E)}e \tag{1.13}$$

З рівняння (3) та рівняння (6):

$$E_0 - W = \Delta E_{vcc} + \Delta E_s = \sigma_1 ze/\varepsilon_0 - \sigma/\overline{N_s(E)}e \tag{1.14}$$

де E_0 – це початковий діапазон енергетичних рівнів діелектрика, а W – робота виходу металу. Вихідна напруга TENG дорівнює V, а густина поверхневого заряду діелектрика дорівнює σ, як показано в наступних формулах:

$$V = \frac{\sigma_1}{\varepsilon_0}z - \frac{\sigma_2}{\varepsilon\varepsilon_0}t \tag{1.15}$$

$$\sigma = \frac{V + \big((W-E_0)/e\big)(1+t/\varepsilon z)}{t/\varepsilon\varepsilon_0 + (1/N_s(e)e^2)(1+t/\varepsilon z)} \tag{1.16}$$

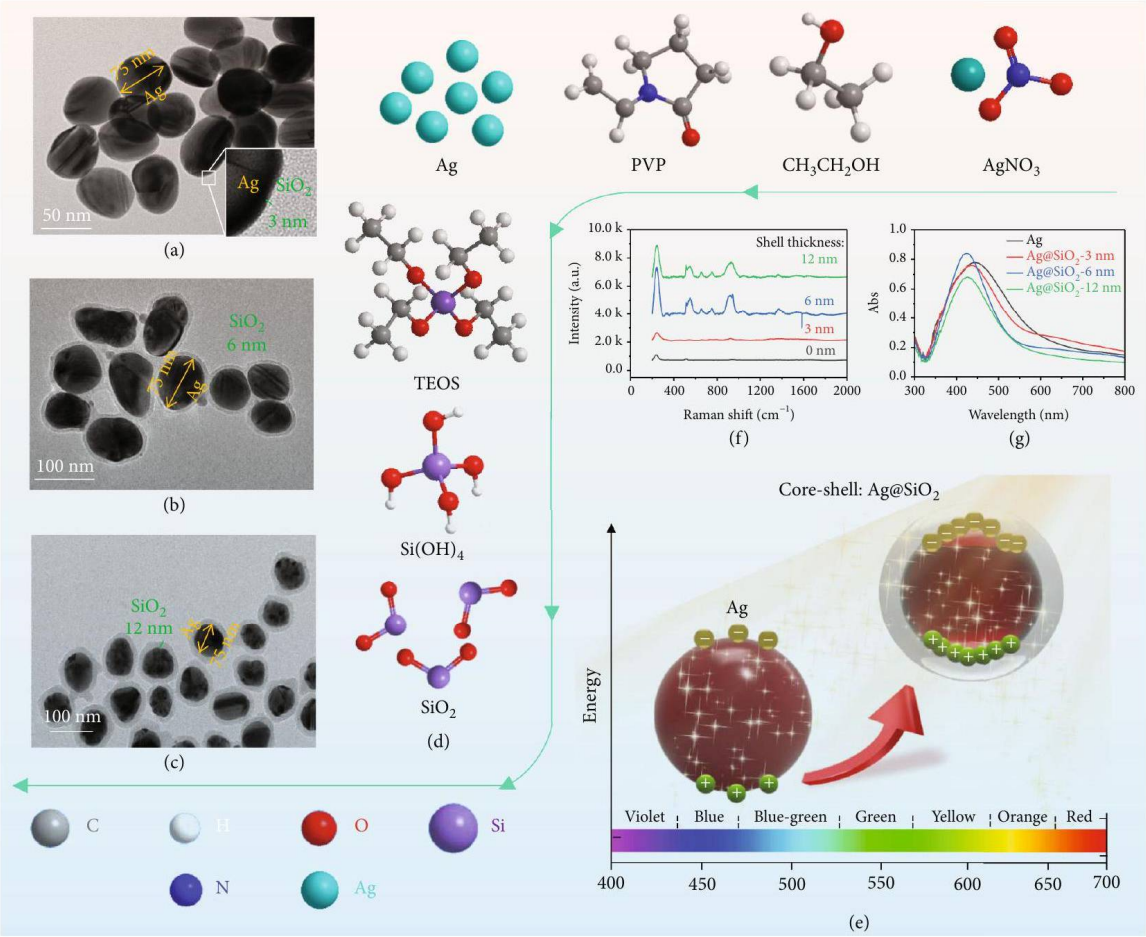


Рисунок 1.16 – Підготовка та характеристика $Ag@SiO_2$ NPs. (а-в) ТЕМ $Ag_@SiO_2$ (товщина оболонки 3 нм, 6 нм та 12 нм). (г) Сировина та проміжні продукти виготовлення $Ag@SiO_2$ NPs. (д) Перевага $Ag_@SiO_2NPs_в$ у генеруванні поверхневого плазмонного ефекту порівняно з Ag NPs. (е) Плазмонна сила різної товщини оболонки $Ag^@SiO_2$ НЧ. (ж) УФ-видимий спектр поглинання $Ag, Ag@SiO_2 - 3$ nm, $Ag@SiO_2 - 6$ nm та $Ag@SiO_2 - 12$ nm.

Вихідна напруга V має негативну кореляцію з діелектричними властивостями є трибо-матеріалу. При легуванні наночастинок типу ядро-оболонка $Ag@SiO_2$ у PDMS, числове значення σ збільшується за допомогою аналізу з внутрішнього рівняння, таким чином V можна збільшити, і числове додавання густини поверхневого заряду буде присутнє вперше. Потім, коли легуючі наночастинки $Ag@SiO_2$ освітлюються видимим світлом, може генеруватися локальний поверхневий плазмонний ефект, і стимульований

вільний електронний газ навколо дорогоцінного металу коливається колективно при взаємодії з електромагнітною хвилею; таким чином, навколо наночастинок формується електричне поле. Під впливом електростатичного поля, що генерується діелектриком та електродом 2, навколо наночастинок формуються електричні поля, які можуть змінюватися під дією електростатичної сили, що створюється трибоелектричним наногенератором. Згідно з рівнянням (1.9), E_{vcc} зростає зі створенням локальної поверхневої плазми; середня густина поверхневого стану $\overline{N_s(E)}$ та діапазон заповнених енергетичних рівнів ΔE_s також зростають. Автоматично можна збільшити вихідну напругу V TENG та густину поверхневого заряду σ. Теоретичний аналіз показує, що локальний поверхневий плазмонний ефект, що генерується наночастинками $Ag@SiO_2$, дійсно підвищує вихідну продуктивність TENG, як показано на (рис. 1.17, а-г).

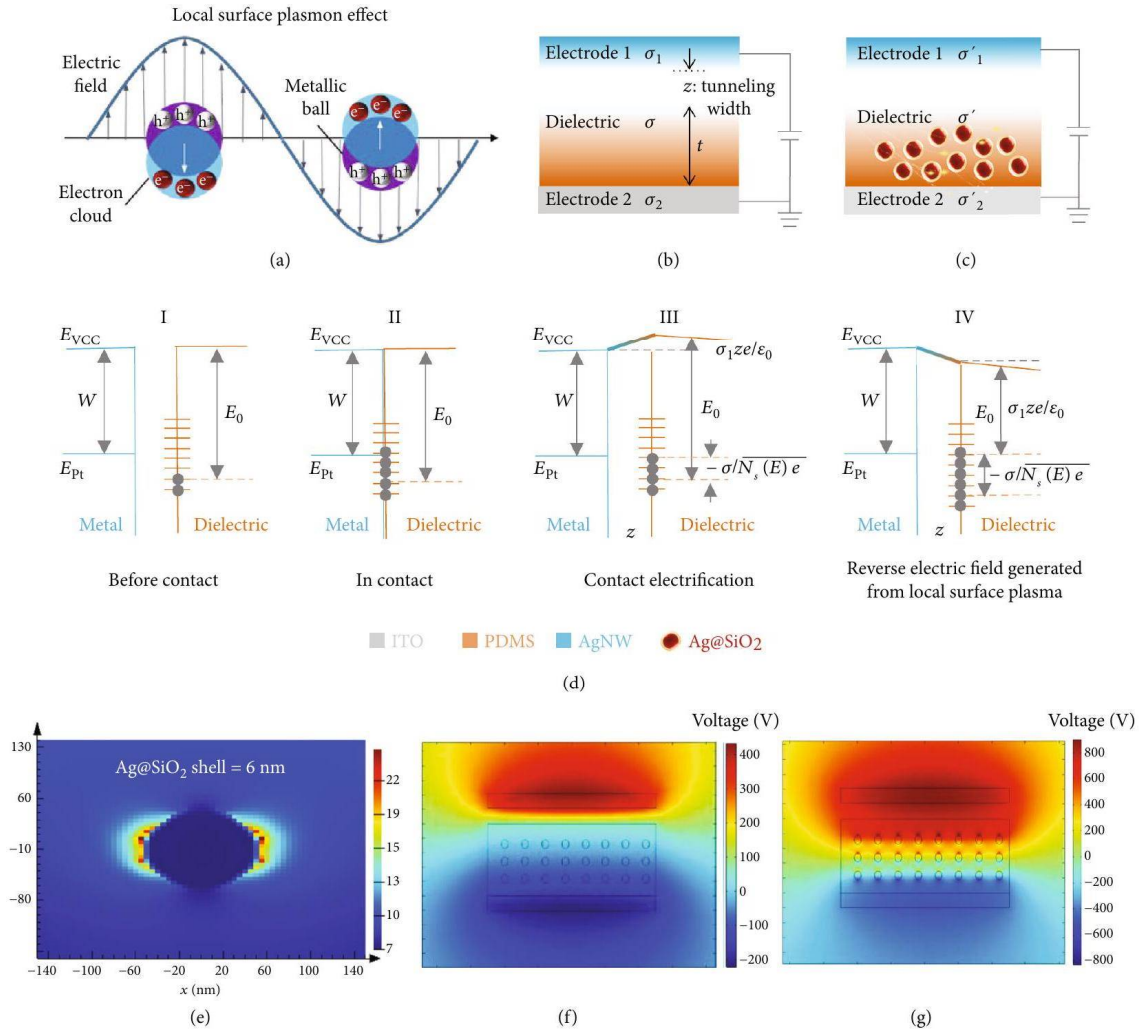


Рисунок 1.17 – Механізм високопродуктивного TENG, в якому домінує ефект поверхневого плазмону. (а) Механізм локального ефекту поверхневого плазмону, що генерується металевими наночастинками. (б) Конденсаторна модель звичайного TENG. (в) Конденсаторна модель легування TENG за допомогою $Ag@SiO_2$, посиленого за допомогою локальної поверхневої плазми. (г) Принципова діаграма процесу контактної електрифікації покращеного TENG. (д) Моделювання інтенсивності ефекту поверхневого плазмону з використанням $Ag@SiO_2$ наночастинок. (е) Моделювання вихідної напруги легуючого TENG за допомогою COMSOL 5.3a. (ж) Моделювання вихідної напруги завантаженого TENG за допомогою локального поверхневого плазмону.

Було проведено серію відповідних симуляцій для перевірки механізму поверхневого плазмонного ефекту через наночастинки $Ag@SiO_2$ для підвищення вихідної продуктивності TENG. Програмне забезпечення FDTD було використано для моделювання поверхневого плазмонного ефекту, що генерується наночастинками Ag та $Ag@SiO_2$. Результати доводять, що інтенсивність поверхневого плазмонного ефекту через наночастинки $Ag@SiO_2$ дійсно перевищує інтенсивність наночастинок Ag за тих самих умов запуску, як показано на (рис. 1.17,д). Крім того, резонанс виходитиме з резонансу між двома частинками на відповідній відстані, і інтенсивність поверхневого плазмонного ефекту може бути додатково посилена. Більше того, вихідні характеристики P-TENG, в яких домінує ефект поверхневого плазмону, також досліджувалися за допомогою програмного забезпечення COMSOL 5.3a; моделювалися легуючі наночастинки у збудженій стадії, які створюють протилежне електричне поле всередині трибо-матеріалів і мають вищий рівень енергії порівняно з PDMS. Таким чином, вихідна напруга досягла в десятки разів більшої, ніж у TENG, легованого лише наночастинками $Ag@SiO_2$, і результати можуть підтвердити ефективність ефекту поверхневого плазмону для покращення вихідних характеристик TENG; результати моделювання також зображено на (рис. 1.17,е,ж).

Розглянуто вплив товщини оболонки на вихідні характеристики P-TENG. Для дослідження впливу частки наповнювача-кремнезему на вихідні характеристики P-TENG було підготовлено три зразки з різною товщиною оболонки $Ag@SiO_2$ (3 нм, 6 нм та 12 нм). Змішайте всі типи наночастинок $Ag@SiO_2$ з масовою часткою $0\%, 0.03\%, 0.05\%, 0.07\%, 0.1\%$, $0.15\%, 0.2\%, 0.3\%, 0.4\%$ та 0.5%, а вихідні характеристики TENG зображено на (рис. 1.18). (рис. 1.18,а,б) зображують вихідні характеристики легування P-TENG наночастинками $Ag@SiO_2$ з товщиною оболонки SiO_2 3 нм. Вихідний струм може бути збільшений зі збільшенням вмісту легуючих домішок, і максимальне значення $131 мкА$ з'являється при вмісті $0,07\%$, що майже в 4

рази перевищує струм звичайного TENG з PDMS ($36\mu A$). Потім струм зменшується зі збільшенням вмісту легуючих домішок, і струм вирівнюється на рівні $68мкА$, що вище, ніж у TENG з PDMS, навіть у TENG з наночастинками срібла, завдяки наявності модифікованої оболонки SiO_2.

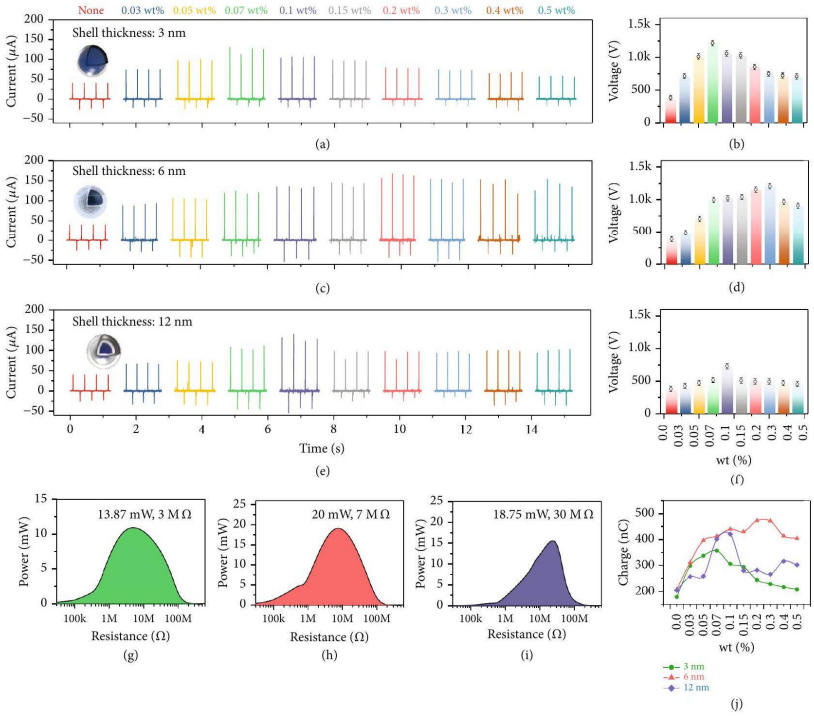


Рисунок 1.18 – Вихідні характеристики легування P-TENG за допомогою $Ag@SiO_2$ в навколишньому середовищі. (а,б) Вихідний струм та вихідна напруга $Ag@SiO_2 - 3$ nm. (в,г) Вихідний струм та вихідна напруга $Ag@SiO_2 - 6$ nm. (д,е) Вихідний струм та вихідна напруга $Ag@SiO_2 - 12$ nm. (ж,з) Вихідна потужність $Ag@SiO_2 - 3$ nm, $Ag^2SiO_2 - 6$ nm, і $Ag^2SiO_2 - 12$ nm. (і) Варіація заряду Ag^2SiO_2 3 nm, $Ag@SiO_2 - 6$ nm і $Ag_@SiO_2 - 12$ nm.

Вихідні напруги мають таку ж змінну тенденцію, як і вихідні струми; найвища вихідна напруга досягає 1,27 кВ при вмісті легуючої речовини $0{,}07\%$, а потім падає до 704 В зі збільшенням вмісту легуючої речовини, тоді як напруга звичайного TENG становить лише 368 В. На (рис. 1.18,в,г) зображено вихідні характеристики легуючих наночастинок $Ag@SiO_2$ з товщиною оболонки 6 нм, а також вихідні струми та напруги вищі, ніж у TENG з

товщиною оболонки $3-nm$ загалом. Найвищий струм $172мкА$ отримано при вмісті легування 0.2%, і з подальшим збільшенням вмісту $Ag@SiO_2 NPs$ вихідні характеристики дещо знижуються. Цікаво, що найвища вихідна напруга для товщини оболонки 6 нм становить 1,17 кВ, що нижче за значення товщини 3 нм. Пізніше обговорювалися вихідні характеристики для товщини оболонки $12-nm$, і вихідні струми зменшилися порівняно зі значенням товщини 6 нм, але це вище, ніж товщина 3 нм. Найвищий струм був досягнутий $141мкА$ при вмісті легуючої домішки $0,1\%$, а вихідна напруга становила 739 В.

Щоб підкреслити перевагу товщини легуючої оболонки $Ag@SiO_2$ наночастинок, також було досліджено вихідну продуктивність легуючих Ag наночастинок TENG. Максимальний вихідний струм TENG з Ag наночастинками становить лише $65мкА$, а вихідна напруга – 632 В, головним чином через агломерацію наночастинок, що призводить до ефекту просочування та швидкого витоку зарядів на трибо-матеріалі. Результати показують, що модифікована оболонка SiO_2 не тільки може підвищити вихідну продуктивність TENG завдяки високим діелектричним властивостям, але й створює бар'єр, який може перешкоджати витоку поверхневих зарядів. Це означає, що досягається вища вихідна продуктивність TENG порівняно зі звичайним методом легування.

Крім того, було розраховано вихідні потужності для широкого діапазону імпедансу навантаження від $1ком$ до $100мом$; вихідна потужність для товщини оболонки 3 нм становить 13,87 мВт при навантаженні $3мом, 20\ мВт$ на резисторі $7мом$ належить товщині оболонки $6nm$, а потужність для товщини оболонки $12nm$ становить 18,75 мВт при навантаженні $30мом$, як показано на (рис. 1.18, ж,з). Результати показують, що TENG з наночастинками $Ag@SiO_2$ отримує потужність, рівну десяткам для звичайного TENG (2,8 мВт), що підтверджує доцільність нашої пропозиції на першому кроці. Крім того, підраховано заряди P-TENG, максимальний заряд становить 474 нКл, а крива зміни показана на (рис. 1.18, і).

Отримано безпосереднє спостереження ефекту плазмонного резонансу, що покращує вихідну продуктивність. Припустимо, що фотоелектрична характеристика наночастинок, яка змінюватиме розподіл електричного поля трибо-матеріалів, може покращити вихідну продуктивність TENG, що досліджується в серії експериментів для підтвердження цього припущення. Ксенонову лампу було обрано як джерело світла для освітлення наночастинок $Ag@SiO_2$ для створення локального поверхневого плазмонного ефекту; також наночастинки срібла були спочатку досліджені для підтвердження гіпотези. Спочатку лампу розмістили під власним кутом 60^{ϵ} з сонячною освітленістю 0,2 рази для випромінювання трибо-матеріалів робочого TENG, легованих наночастинками срібла. Вихідні струми мають покращення порівняно з TENG без світла, а найвищий вихідний струм досягає $69мкА$ при вмісті 0.07%. Потім збільшували інтенсивність світла та спостерігаємо зміну вихідного струму TENG. Вихідний струм додатково збільшується, вихідний струм сягає $92.5мкА$, що більш ніж на 45% більше, ніж у TENG без світла. Найвища напруга становить 735 В, порівняно з TENG без світла, де спостерігається покращення на 103 В. Експериментальні результати показують, що вихідна продуктивність має позитивну кореляцію з інтенсивністю плазмонного збудження, якщо покращене електромагнітне поле, що генерується локальними плазмонними ефектами, активованими наночастинками, вихідну продуктивність TENG можна додатково покращити.

Отже, легування світлом P-TENG наночастинок типу $Ag@SiO_2$ є послідовним для дослідження, а вихідні характеристики P-TENG зображено на (рис. 1.19). Рисунок 1.19,а показує криву зміни вихідного струму при різному вмісті легування, яка містить TENG зі світлом та без світлового освітлення, та Було порівняно три наночастинки товщиною оболонки $Ag@SiO_2$. P-TENG з товщиною оболонки $3-nm$ отримують найнижчий вихідний струм порівняно з двома іншими товщинами, а згенерований локальний поверхневий плазмонний ефект має незначний вплив на вихідний струм, навіть збільшуючи

інтенсивність освітлювального світла. Вихідні струми TENG з вмістом легування від 0,03% до 0,07% мають покращення зі збільшенням освітленості, тоді як струм зменшується зі збільшенням інтенсивності світла через переповнення поверхневого заряду, яке поглинає енергію фотонів та збільшується менше, ніж розсіюється. Коли вміст легуючої речовини продовжує зростати, струми ще більше зростають зі збільшенням інтенсивності світла, і найвищий вихідний струм товщиною 3 нм становить 162мкА при вмісті легуючої речовини 0,3 мас.%. Вихідний струм P-TENG з наночастинками товщиною оболонки 6нм демонструє іншу тенденцію, яка виводить струм вище, ніж у всіх легуючих матеріалів; також, ці наночастинки реалізують найкращий плазмонний ефект, що посилює вихідний струм. Найвищий вихідний струм 248мкА був досягнутий при вмісті легуючої речовини 0,4 мас.%, що означає, що така товщина оболонки та вміст легуючої речовини підходять для наших дослідницьких експериментів. Згодом вихідний струм зменшується зі збільшенням товщини оболонки до 12 нм, тоді як інтенсивність локального поверхневого плазмонного ефекту для посилення виходу послаблюється, а пікове значення 190мкА досягається при вмісті легування 0,15%. Регулярність виходу TENG жорстко пов'язана з інтенсивністю локального поверхневого плазмонного ефекту. На (рис. 1.19,б) зображено вихідну напругу (з опором 100мом) трьох товщин оболонки $Ag@SiO_2$ наночастинок; напруги мають таку ж тенденцію, як і вихідний струм, і досягають найвищого значення 1680 В при вмісті 0,15% з товщиною оболонки $3-nm$. Ще цікавіше те, що вихідна напруга має тісний зв'язок з товщиною оболонки та зменшується зі збільшенням товщини оболонки. Також заряди розраховуються шляхом інтегрування вихідного струму циклу, максимум якого становить 565 нКл, що в десятки разів більше, ніж у звичайного TENG; результати зображено на (рис. 1.19,в-е). Крім того, пікові вихідні потужності також представлені через найвищий вихідний струм з діапазоном опору від 1ком до 100мом для кожної товщини оболонки, як показано на (рис. 1.19, ж-к);

максимальна потужність може досягати 70 мВт при опорі 30мом з розміром пристрою $4 \text{ см} * 4 \text{ см}$.

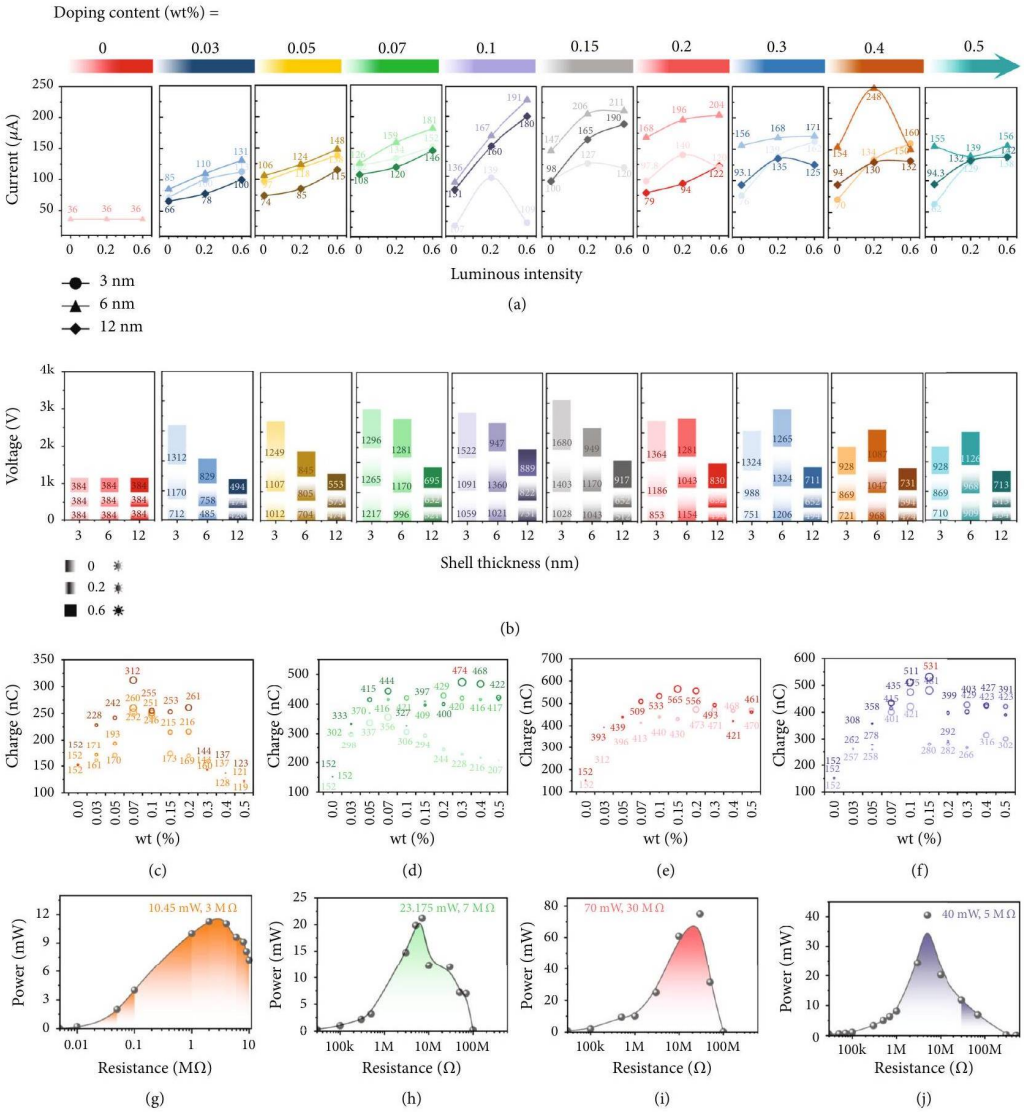


Рисунок 1.19: Вихідні характеристики P-TENG, посилені за допомогою ефекту поверхневого плазмона. (а) Вихідний струм $\text{Ag}_{@}\text{SiO}_2 - 3 \text{ nm}$, $\text{Ag@SiO}_2 - 6 \text{ nm}$ та $\text{Ag@SiO}_2 - 12 \text{ nm}$ з видимим світлом. (б) Вихідна напруга $\text{Ag}^2\text{@SiO}_2 - 3 \text{ nm}, \text{Ag}^2\text{@SiO}_2 - 6 \text{ nm}$, і $\text{Ag@SiO}_2 - 12 \text{ nm}$ з видимим світлом. (в-е) Вихідна напруга $\text{Ag}, \text{Ag@SiO}_2 - 3 \text{ nm}, \text{Ag@SiO}_2 - 6 \text{ nm}$, і $\text{Ag}_2\text{@SiO}_2 - 12 \text{ nm}$ з видимим світлом. (ж-к) Вихідна потужність $\text{Ag}, \text{Ag@SiO}_2 - 3 \text{ nm}, \text{Ag@SiO}_2 - 6 \text{ nm}$, і $\text{Ag}_{@}\text{SiO}_2 - 12 \text{ nm}$ з видимим світлом.

Крім того, було досліджено ефективність поверхневого плазмонного ефекту для підвищення вихідної продуктивності P-TENG. Для перевірки було

використано вміст легуючого елемента $0{,}15\%$ для трьох типів $Ag@SiO_2$ наночастинок. Вихідний струм досягає майже $150мкА$ у видимому світлі, а потім, якщо P-TENG залишити в темряві на дві години, струм падає до рівня вихідного струму цього TENG, легованого лише $Ag@SiO_2$ наночастинками. Коли P-TENG знову опромінюється видимим світлом, вихідний струм різко зростає протягом однієї хвилини. Незалежно від товщини оболонки, це регулярне явище повторюється постійно. Крім того, P-TENG також опромінюються різними довжинами хвиль, і вихідний струм зменшується при опроміненні УФ-світлом, оскільки вища енергія УФ-світла індукує електрони на трибо-матеріалах, що виходять у повітря. Також досліджено довговічність P-TENG з товщиною оболонки $6-nm$ (0.1%), вихідний струм все ще зберігає високі вихідні характеристики після сотень циклів контакту. P-TENG може живити малопотужні пристрої, такі як заряджання конденсатора були обрані ємності від $10мкФ$ до $100мкФ$. Результати показують, що чим менша ємність конденсатора $10мкФ$, тим коротший час заряджання (6 с) використовується для досягнення цілі, тоді як велика ємність конденсатора ($100\mu F$) має довший час заряджання (150 с). Крім того, вдалося запалити 300 світлодіодів, використовуючи високу вихідну потужність P-TENG. Така висока вихідна потужність також дозволяє нам бездротово живити різні електронні пристрої, використовуючи датчик термометра, модуль бездротового передавача, бездротовий приймач та дисплей верхнього комп’ютера; бездротова сенсорна система була контрастною; а дані вимірювання також можуть бути отримані з відстані понад десять метрів. Це можна переосмислити так: коли напруга на конденсаторі заряду ($940мкФ$) досягає 3 В, датчик спочатку отримує енергію, а потім починає бездротову передачу, що є причиною подвійного падіння кривої зарядки.

Розглянемо електроакупунктуру, в якій домінує P-TENG. Серцево-судинні захворювання є одними з найнебезпечніших для життя людини і часто виникають під час відпочинку на свіжому повітрі або у людей, які перебувають

у стані напруженої тривоги [33-35]. Лікування акупунктурою – це м’який, доступний та розслаблюючий метод лікування серцево-судинних захворювань, який є високоефективним та широко використовується в клінічному лікуванні різних захворювань [36-38]. Сьогодні традиційна акупунктура зазвичай поєднується з електричною стимуляцією для підвищення терапевтичної ефективності та має значний лікувальний ефект. Однак спосіб подачі живлення все ще є перешкодою для розвитку терапії електроакупунктурою. Як наслідок, можна використовувати високопродуктивний P-TENG для створення автономної системи електроакупунктури для регулювання функції серцево-судинної системи, яка може бути застосована в першій допомозі у спорті, зменшенні тривожності, а також для допоміжної клінічної діагностики та лікування деяких кардіопатій.

2 ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОГЕНЕРАТОРІВ ІЗ МОДИФІКОВАНИМИ ПЛАЗМОННИМИ НАНОЧАСТИНКАМИ ТРИБОЕЛЕКТРИЧНИМИ ШАРАМИ

2.1 Теорія електричних явищ у композитному трибоелектричному шарі

2.1.1 Теорія Максвелла – Друде

Для побудови теорії скористаємось системою рівнянь Максвелла у диференціальній формі

$$\begin{aligned} &\operatorname{div}\mathcal{D} = \mathrm{c}_f; \\ &\operatorname{div}\mathcal{B} = 0; \\ &\operatorname{rot}\mathscr{E} = -\frac{\partial \mathcal{B}}{\partial t}; \\ &\operatorname{rot}\mathscr{H} = \mathbf{j}_f + \frac{\partial \mathcal{D}}{\partial t}, \end{aligned} \tag{2.1}$$

де c_f – об'ємна густина трибоелектричного заряду; $\mathbf{j}_f$ – густина струму в електродах; $\mathscr{E}$ і $\mathscr{H}$ – вектори напруженості електричного і магнітного полів; $\mathcal{D}$ і $\mathcal{B}$ – вектори електричної і магнітної індукції.

Вектори $\mathscr{E}$, $\mathcal{D}$, $\mathcal{B}$ і $\mathscr{H}$ пов'язані матеріальними співвідношеннями

$$\begin{aligned} &\mathcal{D} = \tau_0 \mathscr{E} + \mathcal{P}; \\ &\mathcal{B} = \mu_0 \mathscr{H}, \end{aligned} \tag{2.2}$$

де τ_0 і μ_0 – електрична і магнітна сталі, а вектор поляризації має дві складових, які враховують поляризацію діелектричної матриці за рахунок збудження на поверхнях впроваджених металевих наночастинок плазмонних резонансів

$$\mathcal{P} = \mathcal{P}_{\mathrm{d}} + \mathcal{P}_{\mathrm{pl}}. \tag{2.3}$$

Оскільки поляризація діелектрика

$$\mathcal{P}_{\mathrm{d}} = \tau_0 \chi_{\mathrm{d}} \mathcal{E},$$

де $\chi_{\mathrm{d}} = \tau_{\mathrm{m}} - 1$ – сприйнятливість, а τ_{m} – проникність діелектричної матриці, то перше рівняння з (2.2) набуває вигляду

$$\mathcal{D} = \tau_0 \tau_{\mathrm{m}} \mathcal{E} + \mathcal{P}_{\mathrm{pl}}. \tag{2.4}$$

Одержимо тепер рівняння для визначення плазмонної поляризації, для чого скористаємось рівнянням руху вільних електронів у впровадженій сферичній металевій наночастинці

$$m_e \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} + m_e \gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt} = -e\mathcal{E}, \tag{2.5}$$

де $\mathbf{r}(t)$ – радіус-вектор електрона.

Оскільки густина струму, що супроводжує рух електронів

$$\mathbf{j}_p = -n_e e\mathbf{v} = -n_e e \frac{d\mathbf{r}}{dt}, \tag{2.6}$$

$\mathbf{v}$ – швидкість електрона, а її зв’язок із вектором плазмонної поляризації

$$\mathbf{j}_p = \frac{d\mathcal{P}_{\mathrm{pl}}}{dt}, \tag{2.7}$$

то отримуємо рівняння Друде для $\mathcal{P}_{\mathrm{pl}}$:

$$\frac{d^2\mathcal{P}_{\text{pl}}}{dt^2}+\gamma\frac{d\mathcal{P}_{\text{pl}}}{dt}=\tau_0\omega_p^2\mathscr{E}\,, \tag{2.8}$$

де плазмова частота

$$\omega_p=\sqrt{\frac{n_e e^2}{\tau_0 m_e}}\,. \tag{2.9}$$

У формулах (2.5) – (2.9): e, n_e та m_e – заряд, об'ємна густина та маса електронів; γ – швидкість релаксації (коефіцієнт загасання).

Оскільки $\mathcal{P}_{\text{pl}}, \mathscr{E} \sim \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}$, то

$$\mathcal{P}_{\text{pl}}(\omega)=\tau_0\left(\tau^{\infty}-\frac{\omega_p^2}{\omega(\omega+\mathrm{i}\gamma)}\right)\mathscr{E}(\omega), \tag{2.10}$$

то діелектрична проникність в теорії Друде

$$\tau(\omega)=\tau^{\infty}-\frac{\omega_p^2}{\omega(\omega+\mathrm{i}\gamma)}, \tag{2.11}$$

де τ^{∞} – внесок кристалічної ґратки в діелектричну проникність.

Підставляючи вираз (2.4) в останнє рівняння системи (2.1), матимемо рівняння Максвелла – Друде.

$$\operatorname{rot}\mathscr{H}=\tau_0\tau_{\text{m}}\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial t}+\frac{\partial\mathcal{P}_{\text{pl}}}{\partial t}+\mathbf{j}_f\,. \tag{2.12}$$

Рівняння Максвелла (2.1) потрібно доповнити граничними умовами на межі «метал – діелектрик»:

– неперервності тангенційної компоненти вектора напруженості електричного поля

$$\left[\mathbf{n}, \left(\mathscr{E}_2 - \mathscr{E}_1\right)\right] = 0; \tag{2.13}$$

– наявності стрибка нормальної компоненти вектора електричної індукції

$$\left(\mathbf{n}, \left(\mathscr{D}_2 - \mathscr{D}_1\right)\right) = \sigma_{\text{tribo}}, \tag{2.14}$$

де $\mathscr{E}_i$ та $\mathscr{D}_i$ $(i = 1, 2)$ – напруженість та індукція електричного поля в металевій наночастинці та діелектричному середовищі; σ_{tribo} – поверхнева густина індукованого в трибоелектрику заряду.

2.1.2 Теорія ефективного середовища

Вважатимемо трибоелектричний шар немагнітним композитом із випадковим розподілом впроваджених сферичних металевих наночастинок, об'ємний вміст яких малий ($\beta \ll 1$). Це дозволяє використовувати для опису електрофізичних та оптичних властивостей такого середовища моделі типу Максвелл-Гарнетта.

Аналіз почнемо з опису властивостей ізольованої сферичної металевої наночастинки в діелектричному середовищі. Оскільки радіус наночастинки набагато менший за довжину електромагнітної хвилі ($R \ll \lambda$), можна

скористатися квазістатичним наближенням, в якому результуюче електричне поле є соленоїдальним

$$\operatorname{rot}\mathscr{E} = 0, \tag{2.15}$$

а тому можна ввести скалярний потенціал

$$\mathscr{E} = -\operatorname{grad}\varphi, \tag{2.16}$$

для якого буде справедливим рівняння Пуассона

$$\operatorname{div}\left(\text{т}\left(\mathbf{r}, \omega\right)\operatorname{grad}\varphi\right) = 0, \tag{2.17}$$

де

$$\text{т}\left(\mathbf{r}, \omega\right) = \begin{cases} \text{т}\left(\omega\right), r < R; \\ \text{т}_{\text{m}}, \ r > R. \end{cases} \tag{2.18}$$

Виберемо вісь Oz таким чином, щоб її напрям співпадав із напрямом зовнішнього однорідного електричного поля

$$\mathscr{E}_0 = \mathscr{E}_0\mathbf{e}_z, \tag{2.19}$$

де $\mathbf{e}_z$ – одиничний вектор осі Oz.

Тоді розв'язки рівняння (2.17) з урахуванням (2.18) для областей 1 ($r < R$) і 2 ($r > R$) матимуть вигляд

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= -\mathscr{E}_0 r\cos\theta + \frac{A\cos\theta}{r};\\ \varphi_2 &= -B\mathscr{E}_0 r\cos\theta,\end{aligned} \tag{2.20}$$

де постійні величини A і B знаходяться при використанні граничних умов на межі наночастинки і середовища

$$\begin{aligned}\varphi_1\big|_{r=R} &= \varphi_2\big|_{r=R};\\ \tau(\omega)\frac{\partial\varphi_1}{\partial r}\bigg|_{r=R} &= \tau_m\frac{\partial\varphi_2}{\partial r}\bigg|_{r=R}.\end{aligned} \tag{2.21}$$

Таким чином, одержуємо

$$\begin{aligned}B &= \frac{3\tau_m}{\tau(\omega)+\tau_m};\\ A &= \mathscr{E}_0 R^3\frac{\tau(\omega)-\tau_m}{\tau(\omega)+2\tau_m}.\end{aligned} \tag{2.22}$$

Оскільки індукований дипольний момент

$$\mathbf{p} = 4\pi\tau_0 A\mathbf{e}_z, \tag{2.23}$$

то поляризовність сферичної металевої наночастинки буде

$$\alpha(\omega) = 4\pi\tau_0 R^3\frac{\tau(\omega)-\tau_m}{\tau(\omega)+2\tau_m}. \tag{2.24}$$

Перейдемо тепер до вивчення властивостей композиту, для чого введемо локальне (самоузгоджене) електричне поле $\mathscr{E}_{loc}$, яке визначає усереднений за всіма впровадженими наночастинками вектор поляризації

$$\langle \mathcal{P} \rangle = n\mathbf{p} = n\alpha(\omega)\mathcal{E}_{\text{loc}}, \tag{2.25}$$

де n – концентрація впроваджених наночастинок.

Локальне поле наночастинок пов'язане з макроскопічним полем, яке входить до рівнянь Максвелла, та усередненою поляризацією співвідношенням

$$\mathcal{E}_{\text{loc}} = \mathcal{E}_{\text{macro}} + \frac{\langle \mathcal{P} \rangle}{3\varepsilon_0}. \tag{2.26}$$

Підставляючи (2.25) в (2.26) одержимо зв'язок усередненої поляризації з макроскопічним полем

$$\langle \mathcal{P} \rangle = \frac{n\alpha(\omega)}{1 - \frac{n\alpha(\omega)}{3\varepsilon_0}} \mathcal{E}_{\text{macro}}. \tag{2.27}$$

Оскільки за визначенням

$$\mathcal{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_m \mathcal{E}_{\text{macro}} + \langle \mathcal{P} \rangle = \varepsilon_0 \varepsilon_{\text{eff}} \mathcal{E}_{\text{macro}}, \tag{2.28}$$

то ефективна діелектрична проникність трибоелектричного шару з впровадженими металевими наночастинками

$$\varepsilon_{\text{eff}}(\omega) = \varepsilon_m + \frac{n\alpha(\omega)}{1 - \frac{n\alpha(\omega)}{3\varepsilon_0}}. \tag{2.29}$$

Підставляючи в (2.29) вираз (2.24) та вводячи об'ємний вміст наночастинок у композиті $\beta = nV$, одержимо відому формулу Максвелл-Гарнетта

$$\frac{\varepsilon_{eff}(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon_{eff}(\omega) + 2\varepsilon_m} = \beta \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m}. \qquad (2.30)$$

2.2 Математична модель

Розглядатимемо трибоелектричний шар, в якості котрого використовується полідиметилсилоксан (PDMS), модифікований сферичними плазмон ними наночастинками (рис. 2.1). За таких умов цей шар матиме властивості метал-діелектричного композиту із залежною від частоти ефективною діелектричною функцією.

Рисунок 2.1 – Схематичне зображення модифікованого металевими наночастинками трибоелектричного шару

Вважатимемо, що об'ємний вміст впроваджених наночастинок малий і для дослідження електрофізичних характеристик композиту на основі PDMS із металевими наночастинками доцільно користуватися такими моделями ефективного середовища як модель Максвелл-Гарнетта та модифікованою моделлю Максвелл-Гарнетта.

У випадку, коли металеві наночастинки в шарі PDMS не взаємодіють одна з одною, можна скористатися формулою Максвелл-Гарнетта (2.30), з якої для ефективної діелектричної функції матимемо вираз

$$\varepsilon_{\text{eff}}(\omega)=\varepsilon_{\text{m}}\frac{(1+2\beta)\varepsilon(\omega)+2(1-\beta)\varepsilon_{\text{m}}}{(1-\beta)\varepsilon(\omega)+(2+\beta)\varepsilon_{\text{m}}}. \qquad (2.31)$$

Діелектрична функція матеріалу наночастинки визначається формулою (2.11), в якій коефіцієнт загасання визначається наступним виразом

$$\gamma\equiv\gamma_{\text{eff}}=\gamma_{\text{bulk}}+\gamma_{\text{s}}+\gamma_{\text{rad}}, \qquad (2.32)$$

де $\gamma_{\text{bulk}}=\text{const}$ – об'ємна швидкість релаксації (постійна величина для конкретного металу), а швидкості поверхневої релаксації γ_{s} і радіаційного загасання γ_{rad} обчислюються в рамках кінетичного підходу [Томчук ЖФД-2016]

$$\gamma_{\text{s}}=\mathscr{A}(\omega,R)\frac{v_{\text{F}}}{R}, \qquad (2.33)$$

$$\gamma_{\text{rad}}=\frac{V}{6\pi}\sqrt{\frac{\varepsilon^{\infty}+2\varepsilon_{\text{m}}}{\varepsilon_{\text{m}}}}\left(\frac{\omega_p}{c}\right)^3\mathscr{A}(\omega,R)\frac{v_{\text{F}}}{R}. \qquad (2.34)$$

Тут v_{F} – ферміївська швидкість електронів; $V=4\pi R^3/3$ – об'єм наночастинки радіусом R, а ефективний параметр втрати когерентності при розсіюванні на поверхні дорівнює

$$\mathscr{A}(\omega,R)=\frac{3}{4}\frac{1}{\varepsilon^{\infty}+2\varepsilon_{\text{m}}}\left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2\left[1-\frac{2\nu_s}{\omega}\sin\frac{\omega}{\nu_s}+\frac{2\nu_s^2}{\omega^2}\left(1-\cos\frac{\omega}{\nu_s}\right)\right], \qquad (2.35)$$

де $\nu_s=v_{\text{F}}/2R$ – частота індивідуальних осциляцій електронів.

Розділимо дійсну й уявну частини у формулі (2.11)

$$\varepsilon(\omega)=\varepsilon'(\omega)+i\varepsilon''(\omega), \tag{2.36}$$

де

$$\varepsilon'(\omega)\equiv\varepsilon'=\varepsilon^{\infty}-\frac{\omega_p^2}{\omega^2+\gamma_{\text{eff}}^2}, \qquad \varepsilon''(\omega)\equiv\varepsilon''=\frac{\omega_p^2\gamma_{\text{eff}}}{\omega\left(\omega^2+\gamma_{\text{eff}}^2\right)}. \tag{2.37}$$

Враховуючи вираз (2.36), одержимо співвідношення для дійсної й уявної частин ефективної діелектричної функції

$$\text{Re}\varepsilon_{\text{eff}}(\omega)=\frac{(1+2\beta)(1-\beta)\left(\varepsilon'^2+\varepsilon''^2\right)+2(1-\beta)(2+\beta)\varepsilon_m^2+\left(4+3\beta+4\beta^2\right)\varepsilon_m\varepsilon'}{\left[(1-\beta)\varepsilon'+(2+\beta)\varepsilon_m\right]^2+(1-\beta)^2\varepsilon''^2}; \tag{2.38}$$

$$\text{Im}\varepsilon_{\text{eff}}(\omega)=\frac{9\beta\varepsilon_m\varepsilon''}{\left[(1-\beta)\varepsilon'+(2+\beta)\varepsilon_m\right]^2+(1-\beta)^2\varepsilon''^2}. \tag{2.39}$$

Розглянемо тепер випадок слабкої взаємодії між собою металевих наночастинок-включень, який описується розмірно скоригованою моделлю Максвелл-Гарнетта [??]

$$\varepsilon_{\text{eff}}^{\text{size}}(\omega)=\varepsilon_m\frac{(1+2\beta)\varepsilon(\omega)+2(1-\beta)\varepsilon_m+\left(\varepsilon_m-\varepsilon(\omega)\right)(1-\beta)\Delta}{(1-\beta)\varepsilon(\omega)+(2+\beta)\varepsilon_m+\left(\varepsilon_m-\varepsilon(\omega)\right)(1-\beta)\Delta}, \tag{2.40}$$

де розмірно-коригуючий фактор

$$\Delta=\Delta_1+i\Delta_2=x^2+\frac{2}{3}ix^3, \tag{2.41}$$

а хвильовий параметр

$$x = \sqrt{\tau_m}\,\frac{\omega R}{c}. \tag{2.42}$$

Вирази для дійсної й уявної частин ефективної діелектричної функції розмірно коригованої моделі Максвелл-Гарнетта

$$\mathrm{Re}\,\tau_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{size}}(\omega) = \tau_m\,\frac{\Lambda_1 Z_1 + \Lambda_2 Z_2}{Z_1^2 + Z_2^2}; \tag{2.43}$$

$$\mathrm{Im}\,\tau_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{size}}(\omega) = \tau_m\,\frac{\Lambda_2 Z_1 - \Lambda_1 Z_2}{Z_1^2 + Z_2^2}, \tag{2.44}$$

де

$$\begin{aligned}
\Lambda_1 &= (1-\beta)(2+\Delta_1)\tau_m + \left[1+2\beta-(1-\beta)\Delta_1\right]\tau' + (1-\beta)\Delta_2\tau'';\\
\Lambda_2 &= (1-\beta)\Delta_2(\tau'+\tau_m) + \left[1+2\beta-(1-\beta)\Delta_1\right]\tau'';\\
Z_1 &= (1-\beta)(1-\Delta_1)\tau' + (1-\beta)\Delta_2\tau'' + \left[2+\beta+(1-\beta)\Delta_1\right]\tau_m;\\
Z_2 &= -(1-\beta)\Delta_2\tau' + (1-\beta)(1-\Delta_1)\tau'' + \left[2+\beta+(1-\beta)\Delta_1\right]\tau_m.
\end{aligned} \tag{2.45}$$

Важливою електрофізичною характеристикою трибоелектричних наногенераторів є поверхнева густина індукованого заряду, яка задається співвідношенням

$$\sigma' = \frac{\sigma d' \tau_1 \tau_2 \tau_3}{d_1 \tau_2 \tau_3 + d' \tau_1 \tau_2 \tau_3 + d_2 \tau_1 \tau_3 + d_3 \tau_1 \tau_2}, \tag{2.46}$$

де τ_2 і τ_3 – діелектричні проникності матеріалів електрода і підкладки (TiO_2 і скла); d_1, d_2 і d_3 – товщини шарів метал – PDMS, TiO_2 і скла; σ – поверхнева густина трибоелектричного заряду; d' – міжшарова відстань у заданому стані, а $\tau_1 = \mathrm{Re}\tau_{\mathrm{eff}}$ для моделі Максвелл-Гарнетта або $\tau_1 = \mathrm{Re}\tau_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{size}}$ – для розмірно коригованої моделі Максвелл-Гарнетта.

2.3 Результати розрахунків та їх обговорення

Розрахунки частотних залежностей дійсної й уявної частин діелектричної функції та ефективної діелектричної в рамках моделей Максвелл-Гарнетта та розмірно коригованого Максвелл-Гарнетта, а також поверхневої густини індукованого в трибоелектричному шарі заряду проводилися для наночастинок Cu та нанокомпозиту Cu/PDMS. Параметри, необхідні для розрахунків, наведені в табл. 2.1 і 2.2, відповідно.

На рис. 2.2 наведено криві частотних залежностей дійсної й уявної частин діелектричної функції для сферичних наночастинок Cu різного радіусу. Потрібно відзначити наявність дрібномасштабних осциляцій на кривих $\mathrm{Re}\tau(\omega)$ та $\mathrm{Im}\tau(\omega)$, які є більш помітними для частинок із меншим радіусом. Природа цих осциляцій зумовлена проявом класичних розмірних ефектів. Оскільки $\gamma_{\mathrm{eff}} \not\sim \omega$ у видимій та ультрафіолетовій ділянках спектра, то $\mathrm{Re}\tau(\omega)$ для наночастинок різних розмірів однакова в цих частотних областях. Крім того, оскільки $\mathrm{Im}\tau(\omega) \cong \gamma_{\mathrm{eff}}$, а γ_{eff} зростає зі збільшенням радіусу наночастинок за рахунок збільшення радіаційних втрат, то у видимій та ультрафіолетовій областях $\mathrm{Im}\tau(\omega)$ більша для частинок із більшим радіусом.

Порівняння частотних залежностей дійсної та уявної частин ефективної діелектричної проникності в моделях Максвел-Гарнетта та розмірно коригованої моделі Максвелл-Гарнетта зображено на рис. 2.3. Результати розрахунків свідчать про суттєвий внесок розмірної корекції. Так, криві $\mathrm{Re}\varepsilon_{\mathrm{eff}}(\omega)$ і $\mathrm{Re}\varepsilon_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{size}}(\omega)$ суттєво відрізняються у видимій області спектра і практично співпадають в інфрачервоній та ультрафіолетовій. Стосовно залежностей $\mathrm{Im}\varepsilon_{\mathrm{eff}}(\omega)$ та $\mathrm{Im}\varepsilon_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{size}}(\omega)$ можна відмітити, що відповідні криві близькі при $\hbar\omega < 0{,}8$ еВ та в інтервалі $3{,}2 < \hbar\omega < 4{,}2$. Крім того, розмірна корекція зміщує екстремуми дійсної й уявної частин ефективної діелектричної проникності в бік менших частот та зменшує амплітуди максимумів і мінімумів.

На рис. 2.4 продемонстровано криві частотних залежностей дійсної й уявної частин ефективної діелектричної проникності, розраховані в рамках розмірно коригованої моделі Максвелл-Гарнетта для частинок різного радіусу. Відмітимо, що збільшення радіусу впроваджених наночастинок Cu має наслідком суттєвий «червоний» зсув екстремумів $\mathrm{Re}\varepsilon_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{size}}$ та $\mathrm{Im}\varepsilon_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{size}}$ з одночасним зменшенням їх амплітуд. Крім того, в інфрачервоному діапазоні спектра на кривих $\mathrm{Im}\varepsilon_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{size}}(\omega)$, коли частинки-включення мають відносно малий радіус, помітні дрібномасштабні осциляції аналогічні осциляціям на кривих $\mathrm{Re}(\mathrm{Im})\varepsilon(\omega)$ для ізольованих наночастинок.

Частотні залежності поверхневої густини індукованого в рибо електричному шарі проілюстровано на рис. 2.5. Потрібно відзначити, що криві, на яких порівнюються результати для різних моделей трибоелектричного шару – метал-діелектричного нанокомпозиту подібні відповідним кривим для дійсної частини ефективної діелектричної функції. Крім того, результати розрахунків свідчать про те, що заряд, який індукується за величиною близький до заряду, який виникає внаслідок існування поляризації.

ВИСНОВКИ

Одержано частотні залежності ефективної діелектричної проникності трибоелектричного шару-нанокомпозиту, а також поверхневої густини індукованого в трибоелектричному шарі заряду. Для одержання відповідних співвідношень використовувалися такі моделі ефективного середовища як модель Максвелл-Гарнетта та розмірно коригована модель Максвелл-Гарнетта.

Встановлено наявність низькочастотних дрібномасштабних осциляцій дійсної й уявної частин діелектричної функції ізольованих сферичних наночастинок міді та уявних частин ефективної діелектричної функції нанокомпозиту, існування яких викликане класичними розмірними ефектами в металевих наночастинках.

Показано, що розмір наночастинок впливає на дійсну частину діелектричної функції лише в інфрачервоній області частот, а на уявну частину – у всьому досліджуваному спектральному інтервалі.

Доведено, що розмірна корекція моделі Максвелл-Гарнетта суттєво впливає на частотні залежності дійсної частини ефективної діелектричної проникності у видимому діапазоні спектра й уявної частини практично у всьому досліджуваному частотному діапазоні. Крім того, розмірна корекція зміщує екстремуми в бік менших частот і зменшує їх амплітуду.

Продемонстровано, що збільшення радіусу наночастинок-включень призводить до «червоного» зсуву екстремумів дійсної й уявної частин ефективної діелектричної проникності в рамках розмірно коригованої моделі Максвелл-Гарнетта.

Встановлено, що в трибоелектричному шарі може індукуватися заряд, величина якого за порядком співпадає з величною заряду, що виникає за рахунок процесів поляризації.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ