

ФІЗИЧНІ, ХІМІЧНІ ТА ІНШІ ЯВИЩА, НА ОСНОВІ ЯКИХ МОЖУТЬ БУТИ СТВОРЕНІ СЕНСОРИ

PHYSICAL, CHEMICAL AND OTHER PHENOMENA, AS THE BASES OF SENSORS

PACS 85.30.De, 85.30.Kk, 85.30.Mn

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2025.2.333192>

РОБОТА ВИХОДУ МЕТАЛЕВОЇ НАНОЧАСТИНКИ ЯК ФУНКЦІЯ ЇЇ РОЗМІРУ ТА ЗАРЯДУ

М. В. Стріха^{1,2}, <https://orcid.org/0000-0002-2380-0305>

Д. В. Антонюк¹

¹ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
факультет радіофізики, електроніки і комп'ютерних систем,
просп. Глушкова, 4г, Київ, 03022, Україна;

² Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,
просп. Науки, 41, Київ, 03028, Україна.
e-mail: maksym_strikha@hotmail.com

Анотація Одержано аналітичний вираз для опису зміни роботи виходу металевої наночастинки порівняно зі значенням для плоскої поверхні об'ємного зразка відповідного металу як функцію радіуса наночастинки та її зарядового стану. Показано, що для електронейтральних наночастинок робота виходу починає суттєво зменшуватися тільки для дуже малих радіусів порядку 2 нм і менше. Однак наявність на наночастинці вже одного елементарного заряду робить зміни роботи виходу помітними для радіусу порядку 10 нм, і цей ефект посилюється зі збільшенням заряду. При цьому наявність на наночастинці негативного заряду призводить до зменшення роботи виходу, а позитивного – до збільшення. Розглянуто перспективи використання зазначеного ефекту в хімічній та біологічній сенсорикі.

Ключові слова: металева наночастинка, робота виходу, радіус, заряд

Способи керування роботою вихода електрона посідають важливе місце в сучасних технологіях дизайну матеріалів (див. [1] і посилання там). Зниження роботи виходу є важливим, зокрема, з погляду одержання низьких полів вмикання і високих струмів для польової емісії, високих струмів для термоелектронної емісії тощо (див. [2 – 4]).

Це зниження роботи виходу може бути наслідком наноструктурованості поверхні,

виникнення на ній різноманітних нанопротрузій тощо. Просту напівфеноменологічну модель для опису такого явища в застосунку до «наноолівців» оксиду вольфраму побудовано нещодавно в [5], де показано: зменшення густини поверхневого електронного газу поблизу нановістря призводить до зменшення «об'ємного» значення роботи виходу (~4,55 еВ) приблизно на 10%. У [6] з використанням теорії функціоналу гус-

тини показано, що значна нерівність поверхні золота може знизити роботу виходу від початкового значення 5,18 еВ до величин, менших від 4 еВ.

Перспективним з погляду зниження роботи виходу може бути перехід від об'ємного матеріалу до ансамблю наночастинок. У роботі [7] методом Кельвінового зонду вивчалася залежність роботи виходу наночастинок золота на підкладинці провідного кремнію від їх розміру, причому шар ланцюжків органічних молекул утворював тонкий тунельний бар'єр між наночастинками і кремнієм. Показано, що в діапазоні радіусів наночастинок від 2 нм до 10 нм робота виходу лежала в діапазоні від 3,4 до 3,9 еВ. Таке суттєве зменшення порівняно з об'ємним значенням у понад 5,1 еВ автори пояснили сукупністю геометричних факторів та наявністю в наночастинок у досліджуваній гетеросистемі негативного заряду.

У цій роботі ми одержимо загальний вираз для опису зміни роботи виходу порівняно зі значенням для плоскої поверхні об'ємного зразка залежно від радіуса наночастинок та її зарядового стану, обчислимо цю функцію в реалістичному діапазоні значень радіусів та зарядів і порівняємо результати з наявними експериментальними даними для наночастинок золота і срібла.

Можна розділити зміну роботи виходу $\Delta\Phi(R, N)$ порівняно з її значенням у масивному зразку Φ_0 на два доданки [7], перший з яких $\Phi_{im}(R)$ описує зміну сил зображення при переході від плоскої поверхні об'ємного зразка до наночастинок з радіусом R , а другий $\Phi_c(R, N)$ – електростатичний потенціал наночастинок з зарядом eN :

$$\Phi(R, N) - \Phi_0 \equiv \Delta\Phi(R, N) = \Phi_{im}(R) + \Phi_c(R, N). \quad (1)$$

Надалі ми нехтуємо залежністю роботи виходу від вибору конкретної кристалічної поверхні, вважаючи її неістотною порівняно зі змінами, які ми вивчаємо. У рамках феноменологічного підходу сил зображення, розвинутого в [8], з виразу (10) роботи [5] у наближенні $4R\sqrt{2\pi n} \gg 1$ (n – концентрація 2D електронно-

го газу на поверхні наночастинок), легко отримати вираз

$$\Phi_{im}(R) = -\left(\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0}\right)\frac{1}{4R}. \quad (2)$$

Другий доданок легко записати через електростатичний потенціал на поверхні кулі з зарядом eN і радіусом R :

$$\Phi_c(R, N) = N\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\frac{1}{R}. \quad (3)$$

Звернемо увагу, що потенціал (3) має знак «мінус», коли на наночастинок розміщено негативний заряд (робота виходу знижується порівняно з Φ_0) і «плюс», якщо на наночастинок розміщено позитивний заряд (робота виходу підвищується). Підставляючи (2), (3) до (1), одержуємо:

$$\Delta\Phi(R, N) = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}\right)\left(N - \frac{1}{8}\right). \quad (4)$$

Важливо, що вираз (4) описує зміну роботи виходу в залежності від радіуса і заряду для всіх металічних наночастинок, незалежно від їх хімічної природи (що є наслідком використаних вище наближень). Підставивши до (4) значення відповідних величин, ще раз перепишемо цей вираз як:

$$\Delta\Phi(R, N)(eV) = \left(\frac{1.14}{R(nm)}\right)\left(N - \frac{1}{8}\right). \quad (5)$$

З (5) видно, що зв'язування на наночастинок навіть одного позитивного чи негативного електронного заряду змінює роботу виходу значно суттєвіше, ніж для випадку електронейтральної наночастинок того ж розміру. Наприклад, робота виходу наночастинок золота 3,6 еВ діаметром 10 нм у роботі [7] була пояснена наявністю на кожній з них заряду 5 електронів. Водночас у [9] спостерігалася збільшення роботи виходу наночастинок срібла з 5,29 еВ до 5,53 еВ зі зменшенням їх розміру від 35 нм до 4 нм. Вираз (5) дозволяє пояснити цей ефект наявністю на наночастинках срібла позитивного заряду.

На рис.1 зображено функцію $\Delta\Phi(R, N)$, обчислену за (5) для значень R у діапазоні 1 – 30 нм і N у діапазоні від +10 до –10.

З рис.1 видно: для електронейтральних наночастинок робота виходу починає суттєво зменшуватися тільки для дуже малих радіусів порядку 2 нм і менше. Однак наявність вже одного елементарного заряду робить зміни роботи виходу помітними для радіусу порядку 10 нм, і ефект посилюється зі збільшенням заряду.

З погляду розрахункових кривих на рис.1 експериментальні дані [7, 9] легко пояснити тим, що заряд наночастинки зменшується зі зменшенням її радіусу: щоб потенціал поверхонь ансамблів наночастинок різного радіусу, що перебувають у контакті, залишався сталим, має виконуватися лінійна залежність $N(R) \sim R$.

Слід відзначити: в роботах [7, 9] робота виходу визначалася методом Кельвінового зонду для кожної окремої наночастинки. Од-

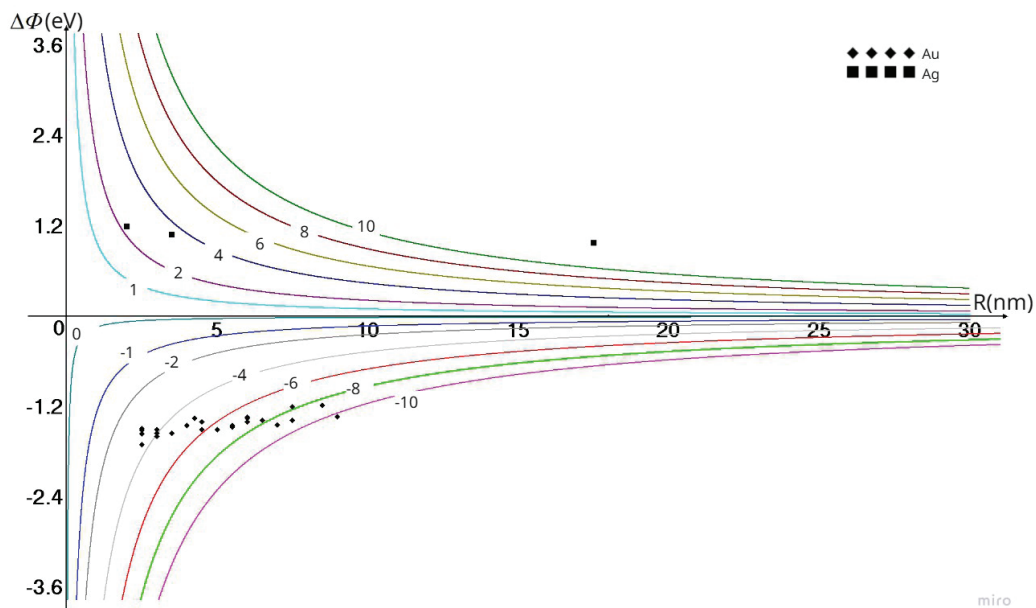


Рис. 1. Зміна роботи виходу $\Delta\Phi(R, N)$, розрахована за (5) як функція радіусу наночастинки R та кількості N зв'язаних на ній елементарних зарядів (у діапазоні від +10 до –10). Тут такі наведено експериментальні величини для наночастинок золота [7] і срібла [9].

нак у випадку напр. використання ансамблю наночастинок як катода для холодної емісії, що описується формулою Фаулера-Нордгейма, актуальною є задача про визначення середнього значення роботи виходу за ансамблем наночастинок.

Як показують, напр., дані [7, 10], розподіл металевих наночастинок за розмірами для багатьох задач може бути апроксимовано розподілом Релея [11]. Функція розподілу ймовірностей при цьому записується як:

$$f(R, \sigma) = \frac{R}{\sigma^2} \exp\left(-\frac{R^2}{2\sigma^2}\right); \quad R \geq 0, \sigma > 0, \quad (6)$$

а математичне очікування (для нас – середнє значення радіусу R_o) пов'язане з параметром σ співвідношенням:

$$R_o = \sigma \sqrt{\frac{\pi}{2}}. \quad (7)$$

Обчислення інтегралу для середнього значення зміни роботи виходу з урахуванням (7) дає:

$$\langle \Delta\Phi(R, N) \rangle = \int_0^\infty \Delta\Phi(R, N) f(R, \sigma) dR = \Delta\Phi(R_o, N). \quad (8)$$

Таким чином, середнє значення зміни роботи виходу для ансамблю наночастинок, роз-

поділених за Релеєм, дорівнює зміні роботи виходу (4) для середнього значення розміру наночастинки R_o .

Проведені нами розрахунки за одержаною формулою (5) показують: зміни роботи виходу порівняно зі значенням для плоскої поверхні об'ємного зразка є функцією радіуса наночастинки та її зарядового стану. Для електронейтральних наночастинок робота виходу починає суттєво зменшуватися тільки для дуже малих радіусів порядку 2 нм і менше. Однак наявність вже одного елементарного заряду робить зміни роботи виходу помітними для радіусу порядку 10 нм, і ефект посилюється зі збільшенням заряду. При цьому наявність на наночастинці негативного заряду призводить до зменшення роботи виходу, а позитивного – до збільшення; обидва ці ефекти спостерігалися експериментально [7, 9].

Якщо ми розглядаємо ансамбль наночастинок, між якими існує електричний контакт, то заряд окремої наночастинки зменшується зі зменшенням її радіусу: щоб потенціал поверхонь ансамблю наночастинок різного радіусу залишався сталим, має виконуватися лінійна залежність $N(R) \sim R$. Також показано, що середнє значення зміни роботи виходу для ансамблю наночастинок, розподілених за Релеєм, дорівнює зміні роботі виходу (4) для середнього значення розміру наночастинки R_o .

Проведений розгляд підтверджує висновок [7]: на основі вимірювання заряду наночастинки за зміною її роботи виходу, визначеною методом Кельвінового зонду, можна створити чутливий пристрій для зарядової сенсорики лише з двома терміналами, одним з яких є провідна підкладка, відокремлена від наночастинки тунельним бар'єром, а другим – зонд на відстані кількох нанометрів від наночастинки. Такий пристрій матиме конструктивні переваги перед традиційним транзистором на одному електроні, який потребує мінімум трьох терміналів. До того ж, він не матиме властивих для такого транзистора обмежень на роботу при кімнатній температурі й може бути використаний як хімічний чи біологічний сенсор.

Список використаної літератури

- [1]. Yuzhuo Luo, YunqingTang, Tsai-Fu Chung, Cheng-LingTai, Chih-Yuan Chen, Jer-RenYang & D.Y. Li. Electron work function: an indicative parameter towards a novel material design methodology. *Scientific Reports* **11**: 11565 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-90715-4>
- [2]. M. V. Strikha, A. M. Goriachko. A theoretical model for description of work function lowering for semiconductor / insulator under the influence of the charged bilayer in the surface region. *Sens. elektron. mikrosist. tehnol.* **19**, No. 3: 23-29 (2022). <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2022.3.265293>
- [3]. M. V. Strikha, D. V. Antoniuk. The impact of adsorbed monolayers with an arbitrary concentration ratio of opposite charges on the electron affinity of a semiconductor. *Sens. elektron. mikrosist. tehnol.* **20**, No. 1: 4 – 10 (2023). <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.1.275941>
- [4]. M. V. Strikha, A. M. Goriachko. Surfaces with Lowered Electron Work Function: Problems of Their Creation and Theoretical Description. A Review. *Ukrainian Journal of Physics* **68**, No. 8: 551-576 (2023). <https://doi.org/10.15407/ujpe68.8.549>
- [5]. M. V. Strikha, I. Ye. Oliynyk. Reduction of Work Function in Nanostructured Modern Cathodes for the Field Emission (Based on the Example of Tungsten Oxide W18O49 “Nanopencils”). *Physics and Chemistry of Solid State* **26**, No. 1: 190-195 (2025). <https://doi.org/10.15330/pcss.26.1.190-195>
- [6]. B. Aghili, S. Rahbarpour, M. Berahman, A. Horri. Influence of Surface Roughness on the Work Function of Gold: A Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. C* **128**, 19: 8077–8084 (2024). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c01068>
- [7]. Yingjie Zhang, Olivier Pluchery, Louis Caillard, Anne-Felicie Lamic-Humblot, Sandra Casale, Yves J. Chabal, and Miquel Salmeron. Sensing the Charge State of Single Gold Nanoparticles via Work Function Measurements.

Nano Lett. **15**: 51–55 (2015). <https://dx.doi.org/10.1021/nl503782s>

[8]. I. Brodie, S.H. Chou, H. Yuan. A general phenomenological model for work function. *Surface Science*, **625**, 112–118 (2014). 10.1016/j.susc.2014.03.002

[9]. Mathias Schnipper et al. Electronic Properties of Ag Nanoparticle Arrays. A Kelvin Probe and High Resolution XPS Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 725–730 (2007). DOI: 10.1039/b611496b

[10]. R. Esparza, G. Rosas, E. Valenzuela, S.A. Gamboa, U. Pal, R. Pérez. Structural analysis and shape-dependent catalytic activity of Au, Pt and Au/Pt nanoparticles. *Revista Matéria*, **13**, 579 – 586 (2008). <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo11002>

[11]. B. V. Hniedenko. Kurs teorii ymovirnostei. Kyiv: VPTs Kyivskiy universytet (2010) (*In Ukrainian*).

Стаття надійшла до редакції 17.04.2025 р.

PACS 85.30.De, 85.30.Kk, 85.30.Mn

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2025.2.333192>

WORK FUNCTION OF METALLIC NANOPARTICLE AS A FUNCTION OF ITS RADIUS AND CHARGE

M. V. Strikha^{1, 2}, D. V. Antoniuk¹

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Radiophysics, Electronics and Computer Systems, 4g Akademika Hlushkova Ave, Kyiv, 03022, Ukraine

² V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, 41 Nauky Ave, Kyiv, 03028, Ukraine
e-mail: maksym_strikha@hotmail.com

Abstract. An analytical expression was obtained for the variation of the work function of a metallic nanoparticle in comparison with its value for the flat surface of the bulk corresponding metal as a function of the nanoparticle radius and its charge. It was demonstrated, that the work function for electroneutral nanoparticles starts to diminish essentially for the small radii of 2 nm and less. However, even a single elementary charge, placed on nanoparticle, makes the variation of the work function essential for its radius of 10 nm order, and this effect increases with the increase of the charge. The negative charge placed on nanoparticle causes the decrease of its work function, and the positive one – its increase. The perspectives for the use of an effect under examination in chemical and biological sensing are discussed.

Keywords: metallic nanoparticle, work function, radius, charge