

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

ФАКУЛЬТЕТ РАДІОФІЗИКИ, ЕЛЕКТРОНІКИ ТА КОМП'ЮТЕРНИХ СИСТЕМ

Кафедра фізичної електроніки

«На правах рукопису»

Робота допущена до захисту в ЕК
рішенням кафедри фізичної електроніки
від 16 травня 2025 року, протокол № 22
Завідувач кафедри д.ф.м.н., професор
_____ Анатолій БЕКЛИЧ

ДИПЛОМНА РОБОТА МАГІСТРА

на тему:

«Залежність роботи виходу металевої наночастинки від її розміру та заряду»

Виконав:

студент 2-го курсу магістратури
денної форми навчання спеціальності 105 Прикладна фізика та
наноматеріали ОНП «Прикладна фізика та наноматеріали»
Антонюк Дмитрій Васильович

Науковий керівник:

доктор фіз.-мат. наук, професор, професор кафедри фізичної електроніки
КНУ імені Тараса Шевченка
Стріха Максим Віталійович

Рецензент:

Кандидат фізико-математичних наук, старший дослідник, старший науковий
співробітник Інституту фізики напівпровідників ім.В.Є.Лашкарьова НАН
України
Кухтарук Сергій Миколайович

Засвідчую, що у цій дипломній роботі
немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань
Студент Антонюк Дмитрій Васильович

Анотація

Одержано аналітичний вираз для опису зміни роботи виходу металеві 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 сенсоріці.

Вступ	4
1. Огляд літератури	5
1.1. Методи зменшення роботи виходу електрона для польової емісії з металів	5
1.1.1. Зниження роботи виходу легуванням металів	7
1.1.2. Вакуумне очищення поверхні	9
1.1.3. Зниження роботи виходу за допомогою адсорбованих моношарів з довільним співвідношенням концентрації різнойменних зарядів	10
1.1.4. Зниження роботи виходу катодів з польової емісії нанокompозиту CNT/NiO	13
1.2 Робота виходу наночастинок	14
1.2.1. Експериментальні дані	15
2. Теоретична модель	20
3. Чисельні розрахунки роботи виходу.....	25
Висновки	28
Список літератури	29
Додаток 1.....	31

Вступ

Сучасна мікро- та наноелектроніка дедалі активніше використовує наночастинки як функціональні елементи у різноманітних пристроях. Одним із ключових параметрів, який визначає ефективність їх застосування у приладах, що базуються на електронній емісії, фотокаталізі або сенсорних системах, є робота виходу. Її величина визначає енергію, необхідну для вивільнення електрона з матеріалу у вакуум, і вона суттєво змінюється при переході від об'ємного зразка до наночастинки, особливо внаслідок впливу поверхневих ефектів, локальних електростатичних полів та заряду на частинці (див. огляд [19] і посилання в ньому).

Саме тому виникає потреба в детальному дослідженні того, як розмір наночастинок і їхній зарядовий стан впливають на значення роботи виходу. Таке дослідження дозволяє краще зрозуміти фундаментальні фізичні механізми електронної поведінки в наномасштабі й має вагоме прикладне значення. Наприклад, у катодах холодної емісії навіть невелика зміна роботи виходу істотно впливає на емісійні характеристики та енергоспоживання пристроїв. У галузі нанофотокаталізу наночастинки з меншою роботою виходу демонструють вищу ефективність завдяки полегшеному переносу заряду. А в біосенсорах зміна цієї характеристики може бути використана для виявлення взаємодії з певними молекулами або зміни хімічного середовища. Результати дослідження, що базуються як на теоретичній моделі, так і на чисельному моделюванні, дозволяють пояснити існуючі експериментальні дані та спрогнозувати поведінку наночастинок у нових матеріалах або умовах. Таким чином, дослідження залежності роботи виходу наночастинок від їх геометричних та електричних параметрів має не лише фундаментальний, а й практичний інтерес для широкого спектру сучасних технологій.

1. Огляд літератури

1.1 Методи зменшення роботи виходу електрона для польової емісії з металів

Зменшення роботи виходу електронів при польовій емісії з металів — ключовий напрямок у розвитку сучасної вакуумної електроніки, мікроскопії та мікроелектромеханічних систем. Це дозволяє знизити порогові напруги, підвищити стабільність джерел електронів і забезпечити довготривалу роботу пристроїв.

Одним із ефективних методів є нанесення покриттів з матеріалів з низькою роботою виходу [19]. Наприклад, використання лужних металів, таких як цезій, або лужноземельних металів, таких як барій, дозволяє значно знизити енергетичний бар'єр для виходу електронів. Ці покриття утворюють дипольні шари на поверхні катода, що сприяє полегшенню емісії електронів.

Наноструктурування поверхні також відіграє важливу роль. Створення наноголок, нанотрубок або інших наноструктур збільшує локальне електричне поле на кінчиках структур, що сприяє зниженню ефективної роботи виходу. Наприклад, використання вуглецевих нанотрубок, покритих оксидами металів, таких як оксид нікелю, дозволяє досягти значного зниження роботи виходу та підвищення емісійних характеристик.

Легування металів — ще один підхід до зниження роботи виходу. Введення домішок, наприклад, оксидів вольфраму (напр. WO_3), у металеву матрицю може змінити електронну структуру поверхні та знизити енергетичний бар'єр для виходу електронів. Це дозволяє покращити емісійні властивості матеріалу без значного зміни його основних фізичних характеристик.

Вакуумне очищення поверхні катода є важливим етапом підготовки до емісії [19]. Видалення адсорбованих молекул, які можуть підвищувати роботу виходу, забезпечує чисту поверхню та стабільну емісію електронів. Це особливо важливо для високоточних приладів, де навіть незначні забруднення можуть впливати на результати вимірювань.

Серед експериментально-теоретичних методів варто відзначити використання поверхневого плазмонного резонансу [2]. Збудження плазмонів на наноструктурованих поверхнях може значно посилити локальне електричне поле, що сприяє зниженню роботи виходу та підвищенню ефективності емісії електронів. Застосування сильних фотонних полів, наприклад, коротких імпульсів лазера, може зменшити роботу виходу за рахунок індукування локальних електричних полів та полегшення тунелювання електронів. Це відкриває нові можливості для управління емісією в реальному часі та створення високошвидкісних електронних пристроїв.

Маніпулювання електронними станами за допомогою квантового тунелювання дозволяє змінювати електронну щільність на атомному рівні, впливаючи на роботу виходу [19]. Це перспективний напрямок досліджень, який може призвести до створення нових матеріалів з унікальними емісійними властивостями.

Розробка гіпотетичних метаматеріалів зі штучно заданими електронними властивостями відкриває нові можливості для зменшення роботи виходу та розвитку вакуумної електроніки. Такі матеріали можуть мати негативну ефективну масу електронів або інші незвичайні характеристики, що дозволяє досягти високої ефективності емісії при низьких енергетичних витратах.

Ці методи, як окремо, так і в комбінації, дозволяють ефективно знижувати роботу виходу електронів, що є ключовим для розвитку сучасних

електронних пристроїв. Постійний розвиток технологій та матеріалознавства відкриває нові горизонти для вдосконалення емісійних характеристик та створення більш ефективних і надійних електронних систем.

1.1.1. Зниження роботи виходу легуванням металів

Зниження роботи виходу електронів через легування металів є ефективним методом покращення емісійних властивостей матеріалів, що широко застосовується в електроніці та нанотехнологіях. Легування дозволяє модифікувати електронну структуру поверхні металів, зменшуючи енергетичний бар'єр для виходу електронів у вакуум [19].

Робота виходу (ϕ) визначається як мінімальна енергія, необхідна для виведення електрона з матеріалу у вакуум. Формально вона виражається як різниця між вакуумним рівнем енергії (E_{vac}) та рівнем Фермі (E_F):

$$\phi = E_{vac} - E_F$$

Легування металів може змінювати E_F і, відповідно, ϕ . Наприклад, дослідження показали, що легування фосфору лужними металами, такими як натрій (Na) та літій (Li), призводить до значного зниження роботи виходу. Зокрема, при легуванні Na робота виходу зменшується з 4,61 еВ до 3,32 еВ, а при легуванні Li — до 3,61 еВ. Це пов'язано з передачею електронів від атомів металу до фосфору та утворенням ефективного диполя на поверхні.

Інше дослідження розглядало вплив легування графену металевими адатомами. Було встановлено, що додавання атомів цезію (Cs) до графену знижує роботу виходу до 2,05 еВ при концентрації легування 8%. Це зниження пов'язане з передачею електронів від Cs до графену, що підвищує рівень Фермі та зменшує ϕ [1].

У випадку оксидів металів, дослідження показали, що легування MgO золотом (Au) знижує роботу виходу. Зокрема, при концентрації Au 1,6% робота виходу зменшується до 1,86 еВ для кристалографічної площини.

1.1.2. Зниження роботи виходу електронів за допомогою поверхневого плазмонного резонансу

В роботі [2] був розглянутий механізм зниження роботи виходу за допомогою методу поверхневого плазмонного резонансу (SPR). Цей підхід ґрунтується на взаємодії світла з плазмонами — колективними коливаннями електронів у металі. Плазмонний резонанс дозволяє збільшити локальне електричне поле на поверхні наночастинок, що сприяє збудженню електронів з енергіями, що перевищують рівень Фермі (E_F), та їх подальшій емісії.

Плазмонний резонанс збільшує локальне електричне поле на поверхні наночастинок, що знижує ефективну роботу виходу електронів. Це явище особливо виражене в наночастинках з резонансними частотами, що відповідають енергії збуджуючого світла. Наприклад, для золотих

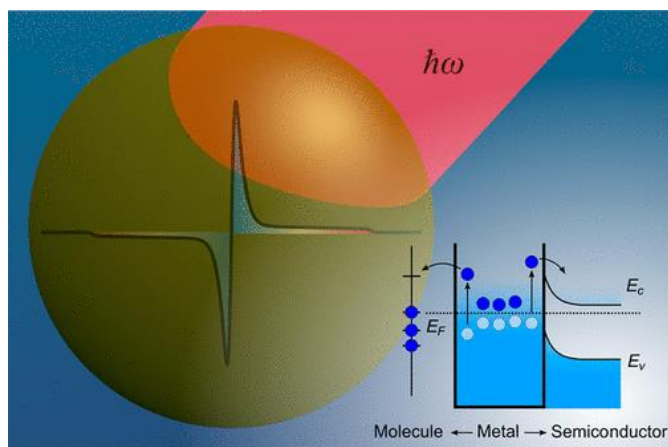


Рис.1. Плазмонний резонанс дозволяє досягнути зниження роботи виходу (з роботи [2]). наночастинок (Au) з резонансною енергією $\hbar\omega = 2.37$ еВ (відповідно, довжина хвилі $\lambda = 520$ нм) спостерігається значне збільшення кількості гарячих електронів.

Кількість гарячих електронів з енергіями вище потенціального бар'єру ($E > \Delta E_{bar}$) можна розрахувати за формулою:

$$N_{HE, E > \Delta E_{bar}}(I_0) = \int_{E_F + \Delta E_{bar}}^{\infty} DOS(E) f_F^0(E, T_e) dE.$$

1.1.2. Вакуумне очищення поверхні

Зниження роботи виходу електронів шляхом вакуумного очищення поверхні є одним із методів покращення емісійних властивостей матеріалів, які використовуються в електроніці, мікроелектроніці та вакуумній техніці [3, 4, 19]. Робота виходу (ϕ) — це мінімальна енергія, необхідна для виведення електрона з поверхні матеріалу у вакуум.

$$\phi = E_{vac} - E_F$$

Поверхневий стан матеріалу істотно впливає на значення ϕ . Наявність адсорбованих газів, оксидів або органічних забруднень здатна викликати утворення поверхневих диполів, які підвищують електростатичний потенціал на межі матеріал-вакуум, тим самим збільшуючи ефективну роботу виходу.

Вакуумне очищення поверхні є методом, що дозволяє видалити ці шкідливі домішки, зберігаючи або відновлюючи первісну, чисту поверхню матеріалу. Одним із найефективніших способів є термічне очищення у високому вакуумі, під час якого матеріал нагрівається до температур, достатніх для десорбції адсорбованих молекул. Наприклад, у дослідженні, присвяченому відновленню властивостей платини, було показано, що прикладання високої напруги, еквівалентної 20% від напруги випаровування, дозволяє зменшити ϕ до значення, близького до ідеального стану платинової поверхні [3].

Крім термічного методу, активно досліджуються й інші способи очищення, зокрема ін-ситу плазмове очищення, яке передбачає обробку поверхні плазмою активного газу, здатною видалити органічні залишки та

оксидні шари без пошкодження основного матеріалу. У роботі, присвяченій покращенню характеристик прискорювальних структур на основі мідних порожнин, було показано, що ін-сіто плазмове очищення зменшує рівень польової емісії, підвищуючи стійкість структури до електричних пробоїв та забезпечуючи більші градієнти електричного поля [4].

Подібні методи вакуумного очищення знаходять застосування також у фотокатодах електронно-променевих гармат, де чистота поверхні є критичним фактором для досягнення високої квантової ефективності. Наприклад, у дослідженнях з вольфрамовими катодами, очищення за допомогою ультравакуумного нагрівання дозволило знизити ϕ до 4,3 еВ, у порівнянні з 5,2 еВ для неочищених зразків, що забезпечило вдвічі більшу щільність емісійного струму при однаковому електричному полі.

Загалом, вакуумне очищення є незамінним інструментом для управління поверхневими властивостями матеріалів, що дозволяє адаптувати їх до вимог сучасної нано та мікроелектроніки.

1.1.3. Зниження роботи виходу за допомогою адсорбованих моношарів з довільним співвідношенням концентрації різнойменних зарядів

Ще один перспективний метод був розглянутий у роботі [6]. Робота базується на теоретичній моделі, яка описує зменшення електронної спорідненості через утворення подвійного зарядженого шару на поверхні напівпровідника.

Згідно з моделлю, при рівності концентрацій різнойменно заряджених адсорбованих атомів ($N_s^{(-)} = N_s^{(+)}$) зниження електронної спорідненості X описується формулою $X = X_o - e\Phi_d$, де X_o — спорідненість матеріалу з

атомарно чистою поверхнею, а Φ_d — падіння потенціалу в проміжку між площинами адсорбатів, яке визначається як $\Phi_d = \frac{eN_s d}{\epsilon_0 \epsilon}$

Тут $N_s \equiv N_s^{(-)} = N_s^{(+)}$, ϵ_0 — діелектрична стала вакууму, ϵ — діелектрична проникність проміжку між площинами адсорбатів, а d — ширина проміжку.

Асиметрія концентрацій зарядів призводить до різних наслідків. При переважанні негативно зарядженого кисню ($N_s^{(-)} > N_s^{(+)}$) вигин зон угору в області просторового заряду (ОПЗ) напівпровідника зменшує зниження спорідненості.

Потенціал Φ_d визначається $\Phi_d = \frac{eN_s^{(+)} d}{\epsilon_0 \epsilon}$, а поверхневий потенціал Φ_s обчислюється

за формулою $\Phi_s = \frac{e(N_s^{(-)} - N_s^{(+)})^2}{2(N_d - N_a)\epsilon_0 \epsilon_s}$, де N_d та N_a — концентрації іонізованих донорів і акцепторів, ϵ_s — діелектрична проникність напівпровідника. Спорідненість X

$$X = X_0 + e\Phi - e\Phi_d$$

визначається як

При переважанні позитивно зарядженого металу ($N_s^{(-)} < N_s^{(+)}$) вигин зон униз в ОПЗ збільшує зниження спорідненості. Формули для Φ_s та X

модифікуються: $\Phi_s = \frac{e(N_s^{(+)} - N_s^{(-)})^2}{2(N_d - N_a)\epsilon_0 \epsilon_s}$ та $X = X_0 + e\Phi_s - e\Phi_d$.

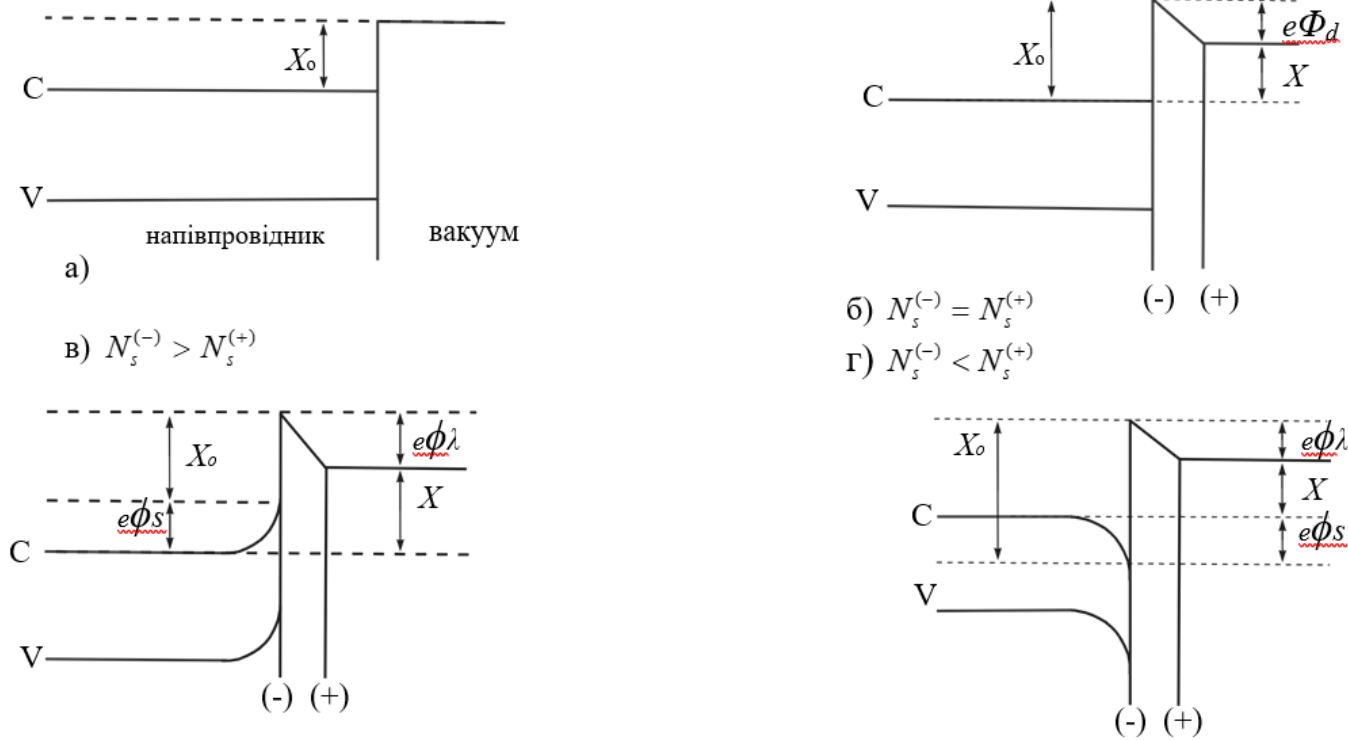


Рис.2 а). Межа поділу між вакуумом і напівпровідником з атомарно чистою поверхнею та електронною спорідненістю X_0 . б). Зниження спорідненості під впливом двох нанесених на поверхню напівпровідника різнойменно заряджених шарів адсорбату з концентраціями $N_s^{(-)} = N_s^{(+)}$. в). Поява ОПЗ з вигином зон угору за умови $N_s^{(-)} > N_s^{(+)}$. г). Поява ОПЗ з вигином зон униз за умови $N_s^{(-)} < N_s^{(+)}$ (з роботи [6]).

Автори пропонують технологічний алгоритм для створення поверхонь з мінімальною роботою виходу, забезпечуючи переважання концентрації металу під час коадсорбції атомів кисню та металу. Це дозволяє знизити електронну спорідненість, що є бажаним для сучасних пристроїв емісійної електроніки. Для помірного рівня $N_s^{(+)} \sim 5 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$ легування $N_d - N_a = 10^{22} \text{ м}^{-3}$, концентрації металу та кисню на 0,1% нижчої, зниження спорідненості може бути порядку 1 еВ, що робить цей ефект значущим для практичних застосувань.

1.1.4. Зниження роботи виходу катодів з польової емісії нанокомпозиту CNT/NiO

В роботі [7] було вперше показано можливість зменшення та налаштування роботи виходу катодів польової емісії, покритих оксидами металів, шляхом зміни хімічного складу оксидних покриттів на прикладі термооброблених нанокомпозитних структур CNT/NiO. Ці катоди сформовані з використанням масивів вуглецевих нанотрубок (CNT), які покриті ультратонкими шарами оксиду нікелю (CNT/NiO) методом атомно-шарового осадження (ALD). Виявлено, що NiO товщиною в кілька нанометрів, вирощений на CNT, термооброблених при температурі 350 °C, може змінювати свій стехіометричний склад у бік утворення кисневих вакансій, оскільки збільшується співвідношення площ піків $\frac{Ni^{3+}}{Ni^{2+}}$ і зміщується положення енергій зв'язку піків Ni-O, що спостерігається за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS). Відповідно до вторинного електронного відсікання, робота виходу становила 4,95 для чистих CNT, і було виявлено, що робота виходу осаджених шарів NiO на CNT зменшилася після термообробки. Зменшення роботи виходу відбувається в результаті зміни хімічного складу оксидної плівки. Для термооброблених композитів CNT/NiO робота виходу становила 4,30 eV при товщині шару NiO 7,6 нм, що було менше, ніж для тонкої плівки NiO, близької до стехіометричного складу, яка мала роботу виходу 4,48 eV. Вольтамперні характеристики польової емісії показали, що поля для створення густини струму емісії 10 μA становили 5,54 В мк для чистих нанотрубок і 4,32 В мк та 4,19 В мк для CNTs з покриттям NiO (3,8 та 7,6 нм), відповідно. Це дослідження показало, що термічна обробка осаджених тонких шарів NiO на польових катодах є перспективним підходом для підвищення ефективності

польових емісійних катодів і є новим підходом у вакуумній наноелектроніці, який дозволяє налаштувати робота виходу польових емісійних катодів.

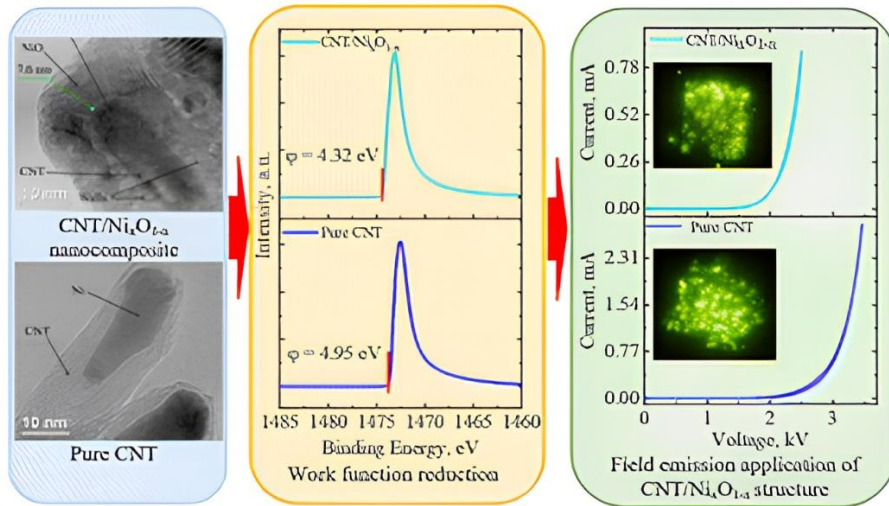


Рис.3. Зниження роботи виходу катодів з польової емісії нанокompозиту CNT/NiO (з роботи [7]).

1.2 Робота виходу наночастинок

На відміну від об'ємних матеріалів, у наночастинок значення роботи виходу суттєво залежить від їх розміру, форми, морфології поверхні та хімічного оточення.

Зменшення розміру наночастинок призводить до зростання співвідношення площі поверхні до об'єму, що, у свою чергу, посилює вплив поверхневих ефектів. Це може призвести до зміни електронної структури, зокрема до зсуву рівня Фермі та зміни роботи виходу. Наприклад, дослідження графітових наночастинок показали, що зі зменшенням розміру частинок спостерігається зниження роботи виходу, що пов'язано зі зміною співвідношення площі базальної площини до площі країв частинок [8].

У випадку металевих наночастинок, таких як золото та срібло, також спостерігається залежність роботи виходу від розміру. Дослідження золотих

наночастинок, нанесених на оксид графену, виявили, що зі зменшенням розміру частинок робота виходу знижується, що впливає на їх каталізаторні властивості. Подібні результати були отримані для срібних наночастинок, де зміна роботи виходу досягалася шляхом модифікації поверхні різними лігандами [12].

Теоретичні дослідження, зокрема з використанням теорії функціоналу густини (DFT), підтверджують експериментальні спостереження та дозволяють моделювати залежність ϕ від розміру та форми наночастинок. Наприклад, для мідних наночастинок було показано, що зі зменшенням розміру до 0,4 нм робота виходу знижується, що пояснюється квантовими ефектами та зміною електронної структури.

1.2.1. Експериментальні дані

У роботі [9] було виявлено що зменшення роботи виходу електронів у наноконструкціях на основі золота та графенового оксиду (GO:AuNPs) є ключовим фактором, що визначає їхні електронні та каталітичні властивості. Згідно з дослідженнями, зменшення розміру наночастинок золота (AuNPs) з 40 до 5 нм призводить до зниження роботи виходу з 5,76 до 5,35 еВ. Це явище пояснюється квантовими ефектами обмеження та збільшенням питомої площі поверхні, що сприяє посиленому переносу електронів на інтерфейсі GO–AuNPs.

Ультрафіолетова фотоелектронна спектроскопія (UPS) підтверджує ці зміни: кінетична енергія електронів, що випромінюються, зростає з 20,67 до 20,94 еВ при зменшенні розміру AuNPs з 40 до 5 нм. Це свідчить про полегшення вивільнення електронів з поверхні зразка при зменшенні розміру наночастинок.

Зменшення ϕ сприяє покращенню каталітичних властивостей, оскільки електрони легше переносяться від GO до AuNPs при зменшенні розміру наночастинок. Це посилює хемосорбцію та дисоціацію водню на поверхні AuNPs, що призводить до підвищення каталітичної активності. Зокрема, GO:AuNPs з розміром 5 нм демонструють найвищу швидкість реакції відновлення о-нітроаніліну до 1,2-бензендіаміну ($3,374 \text{ хв}^{-1}$), що підкреслює вплив розміру наночастинок на каталітичну активність.

Графеновий оксид відіграє важливу роль у стабілізації AuNPs, запобігаючи їх агрегації та підвищуючи їх каталітичну активність. Пористі GO-шари з великою площею поверхні можуть адсорбувати кисень і послаблювати зв'язок N–O о-нітроаніліну, що дозволяє AuNPs діяти як високоефективний каталізатор.

Таким чином, розмір наночастинок золота в гібридних системах GO:AuNPs є критичним фактором, що визначає їх електронні та каталітичні властивості.

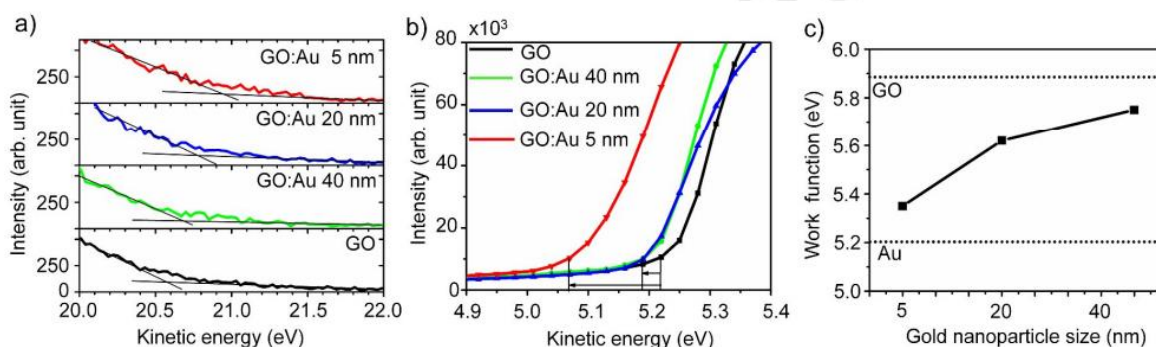


Рис.4 Спектри ВАХ GO і GO:AuNP з 5, 20, 40 нм AuNP в області високих (а) і низьких (б) кінетичних енергій. З(с) показано зменшення роботи виходу GO:AuNPs зі зменшенням вмісту AuNP (адаптовано з [9]).

Власне нас в цій роботі цікавить саме залежність зміни роботи виходу наночастинок золота від їх розміру. Як бачимо з 4(с), ця зміна зростає з більшою швидкістю ніж зміна розміру частинок.

В [10] ми можемо спостерігати схожий результат. Вони отримали залежність роботи виходу наночастинок золота (AuNPs) від їх розміру, та була експериментально досліджена за допомогою методу Кевілінівого зонду (KPFM). Цей метод дозволяє вимірювати контактну потенціальну різницю (CPD) між наночастинками та субстратом, що дає змогу обчислити роботу виходу (WF) наночастинок. У дослідженні Zhang та ін. [13] було показано, що WF наночастинок золота сильно залежить від їх розміру, що підтверджується практично вимірними результатами.

У експерименті наночастинки золота були нанесені на сильно p-легований кремнієвий субстрат, покритий моношаром алкільних ланцюгів, які створювали тунельний перехід між наночастинками та субстратом. Вимірювання KPFM показали, що CPD наночастинок золота є від'ємною, що свідчить про те, що їх робота виходу вища за роботу виходу моношару на кремнієвому субстраті. Зокрема, для наночастинки діаметром 17 нм CPD становила -310 мВ, а для наночастинки діаметром 7 нм — -160 мВ. Це свідчить про те, що робота виходу зменшується з розміром наночастинок.

Систематичне дослідження 27 наночастинок діаметром від 5 до 18 нм показало, що CPD зростає (а отже, робота виходу зменшується) з уменшенням діаметра наночастинок. Робота виходу моношару, визначена за допомогою ультрафіолетової фотоелектронної спектроскопії (UPS), становила 3.4 еВ. Це дозволило обчислити роботу виходу наночастинок Au, яка значно відрізняється від РВ об'ємного золота (приблизно 5.1 еВ).

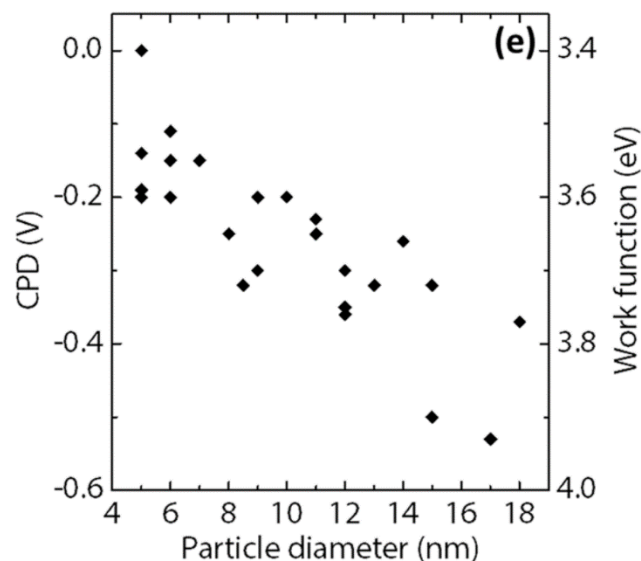


Рис.5 Експериментальні виміри залежності роботи виходу наночастинки Au від її діаметру (за даними роботи [13])

Експериментальні результати були підтверджені теоретичною моделлю, яка враховувала електростатичні взаємодії між наночастинками та субстратом. Зміна роботи виходу (ΔW) визначається як сума внесків від сил іміджної взаємодії (ΔW_{im}) та кулонівської взаємодії (ΔW_c).

Таким чином, практично виміряні результати показують, що робота виходу наночастинок золота сильно залежить від їх розміру, що відкриває нові можливості для їх застосування в хімічних та біологічних сенсорах. Зміна роботи виходу може бути використана для виявлення змін хімічного оточення, що робить AuNPs перспективними для створення високочутливих сенсорних систем.

Авторами [12] було проведене дослідження електронних властивостей наночастинок срібла (Ag), стабілізованих цитратом, з розмірами в діапазоні від 4 до 35 нм. Були досліджені за допомогою методу зонда Кельвіна та високороздільної рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Для вимірювань були виготовлені дво- та тривимірні ансамблі наночастинок шляхом їх електростатичної адсорбції з водного розчину на поверхні, модифіковані полі-L-лізином (PLL). Зокрема, досліджувалися частинки з середніми діаметрами 4.0 ± 2.3 нм, 7.0 ± 2.5 нм та 35.0 ± 11.4 нм, розміри яких визначалися за допомогою атомно-силової мікроскопії (АСМ) на основі аналізу висоти частинок, адсорбованих на модифікованих кремнієвих пластинах. Вимірювання роботи виходу (Φ) проводилися для багатошарових структур, сформованих послідовним осадженням шарів наночастинок Ag та PLL на поверхню золота (Au), попередньо модифіковану моношаром 11-меркаптоундеканової кислоти (MUA). Зонд Кельвіна використовувався для визначення роботи виходу поверхні після осадження кожного шару.

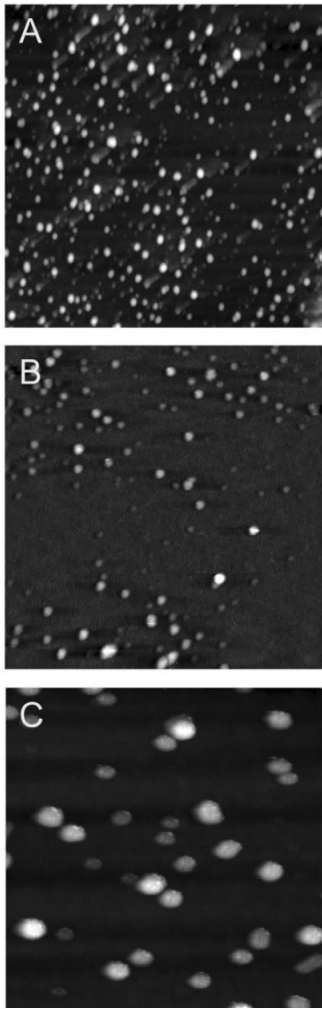


Рис. 5. Зображення масивів наночастинок Ag, стабілізованих цитратом, на поверхні Si (111) (за даними роботи [12]).

Практично виміряні значення роботи виходу продемонстрували чітку залежність від розміру наночастинок срібла. Було встановлено, що робота виходу зростає зі зменшенням розміру частинок: від 5.29 ± 0.05 eV для частинок діаметром 35.0 ± 11.4 нм до 5.53 ± 0.05 eV для частинок діаметром 4.0 ± 2.3 нм. Для частинок розміром 7.0 ± 2.5 нм робота виходу становила 5.40 ± 0.05 eV. Ці експериментально отримані значення є значно вищими, приблизно на 0.8 eV, ніж типові значення для чистої полікристалічної поверхні срібла (близько 4.5 eV).

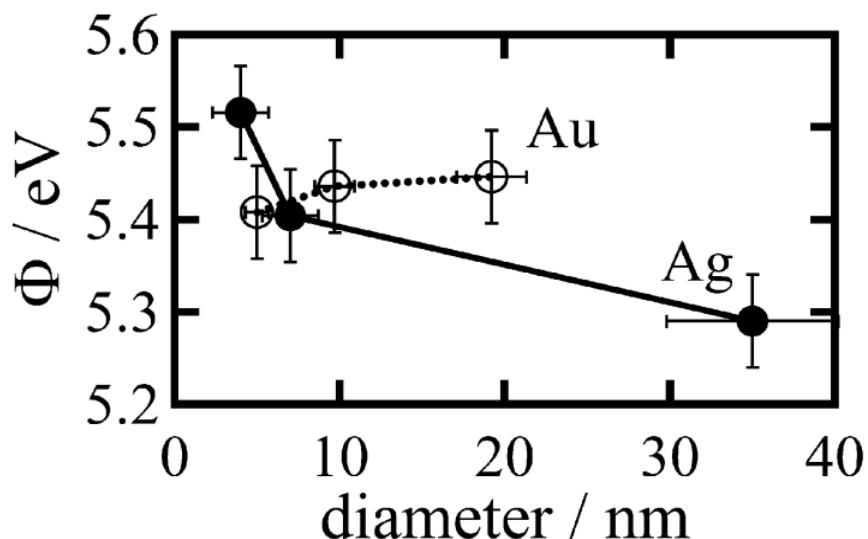


Рис.6. Розмірна залежність роботи виходу наночастинок золота та срібла (за даними [12, 13]).

2. Теоретична модель

Перспективним з погляду зниження роботи виходу може бути перехід від об'ємного матеріалу до ансамблю наночастинок. Як уже зазначалося в Розділі 1, у роботі [13] методом Кельвінового зонду вивчалася робота 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 нашій дипломній роботі ми одержимо загальний вираз для опису зміни роботи виходу порівняно зі значенням для плоскої поверхні об'ємного

зразка залежно від радіуса наночастинки 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_o на два доданки (як це було зроблено в [13]), перший з яких $\Phi_{im}(R)$ описує зміну сил зображення при переході від плоскої поверхні об'ємного зразка до наночастинки з радіусом R , а другий $\Phi_c(R, N)$ – електростатичний потенціал наночастинки з зарядом eN :

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

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 [15], з виразу (10) роботи [14] у наближенні $4R\sqrt{2\pi n} \gg 1$ (n - концентрація 2D електронного газу на поверхні наночастинки), легко отримати вираз

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

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

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

Звернімо увагу, що потенціал (3) має знак «мінус», коли на наночастинці розміщено негативний заряд (робота виходу знижується порівняно з Φ_0) і «плюс», якщо на наночастинці 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 радіусу 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 наночастинці навіть одного позитивного чи негативного електронного заряду змінює роботу виходу значно суттєвіше, аніж для випадку електронейтральної наночастинки того ж розміру. Наприклад, робота виходу наночастинок золота 3,6 еВ діаметром 10 нм у роботі [13] була пояснена наявністю на кожній з них заряду 5 електронів. Водночас у [12] спостерігалось 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.7 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.

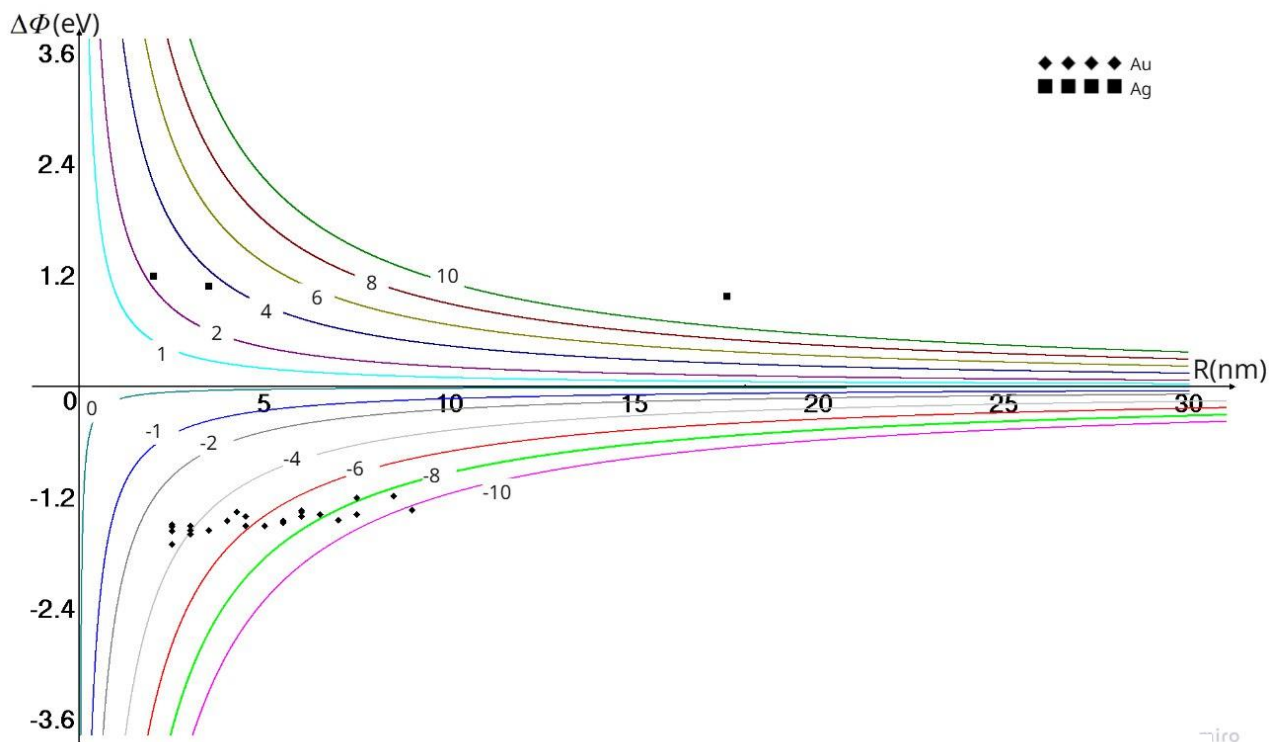


Рис.7. Зміна роботи виходу $\Delta\Phi(R, N)$, розрахована за (5) як функція радіусу наночастинки R та кількості N зв'язаних на ній елементарних зарядів (у діапазоні від +10 до -10). Тут таки наведено експериментальні величини для наночастинок золота [13] і срібла [12].

З рис.7 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.7 експериментальні дані [12, 13] 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 [12, 13] робота виходу визначалася методом Кельвінового зонду для кожної окремої наночастинки. Однак 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 [12, 16], розподіл металевих наночастинок за розмірами для багатьох задач може бути апроксимовано розподілом Релея [18]. 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, розподілених за Релеєм, дорівнює зміні роботі 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 [12, 13].

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 роботи виходу (4) для середнього значення розміру наночастинки R_o .

3. Чисельні розрахунки роботи виходу

Розрахунки, проведені за допомогою поданого коду в **Додатку 1**, дозволяють моделювати залежність роботи виходу електронів від розміру наночастинок і поверхневої концентрації заряду. Базові значення роботи виходу для золота, срібла, міді та платини взяті з літератури і відповідають їх стану в масивному вигляді, та відповідно дорівнюють:

Золото (Au): 5.285 eV

Срібло (Ag): 4.5 eV

Мідь (Cu): 4.8 eV

Платина (Pt): 5.5025 eV.

При моделюванні враховується, що зі зменшенням розміру наночастинок вплив поверхневих ефектів стає домінуючим. Використання чисельного інтегрування методом Сімпсона у поєднанні з функцією нормального розподілу дозволяє точніше змодельовати зміну електростатичного потенціалу на поверхні частинки, що в підсумку впливає на зміну роботи виходу. Результати розрахунків демонструють, що при зменшенні середнього радіусу наночастинок і при зростанні негативної поверхневої концентрації заряду робота виходу зменшується, що підтверджується і експериментальними даними з сучасних наукових досліджень. Така поведінка пояснюється зміною локального електричного поля на поверхні наночастинок, а також квантово-механічними ефектами, які проявляються при зменшенні розміру частинок до нанометрового масштабу. Особливо суттєвою є роль геометрії розподілу заряду: із зменшенням розміру частинки зростає ефективна кривизна, що змінює електростатичний потенціал і знижує енергетичний бар'єр для виходу електронів. У деяких випадках відхилення між розрахованими і експериментальними значеннями можуть бути пов'язані з додатковими чинниками, такими як вплив субстрату, агрегація наночастинок, або ж хімічні зміни поверхні. Це особливо помітно при порівнянні із експериментальними даними, де навіть при однакових значеннях радіусу спостерігаються різні значення поправки до роботи виходу. Цей ефект може бути пояснений різною густиною електронного заряду на поверхні, яка, у свою чергу, залежить від умов синтезу, атмосфери, взаємодії з іншими молекулами або матеріалами. Незважаючи на спрощення у математичній моделі, такі як припущення сферичної симетрії, ідеального розподілу заряду та відсутності впливу середовища, вона дає змогу якісно і

кількісно описати загальні тенденції зміни роботи виходу. Це дозволяє не лише пояснити наявні експериментальні результати, а й прогнозувати поведінку наночастинок інших металів або в інших умовах. Подальший розвиток моделі може включати уточнення розподілу заряду, врахування неоднорідностей поверхні та асиметричних форм частинок, що дозволить досягти ще кращої відповідності між теорією та експериментом.

Висновки

У цій роботі було встановлено, що величина роботи виходу металевих наночастинок значно залежить від їх розміру та зарядового стану. Отримані аналітичні та чисельні результати підтверджують, що при зменшенні радіусу частинки вплив поверхневих ефектів зростає, а наявність навіть одного елементарного заряду може змінити роботу виходу на величину порядку електронвольта. Було також показано, що у випадку ансамблів наночастинок, які мають розподіл за розміром, середнє значення роботи виходу можна ефективно описати через середній радіус, що дозволяє спростити аналіз при практичному використанні. Проведене чисельне моделювання для золота й срібла підтвердило узгодженість розрахункових даних з результатами експериментальних спостережень, що надає моделі високої достовірності. Урахування впливу нормального розподілу та застосування методу Сімпсона для інтегрування дозволило врахувати статистичну природу наночастинок, що характерна для реальних систем. Виявлені залежності відкривають перспективи керування електронними властивостями наноструктур через зміну їхніх розмірних параметрів або контроль заряду, що є надзвичайно актуальним у контексті розробки високочутливих сенсорів, ефективних каталізаторів, а також джерел електронів для наноелектронних пристроїв. Отже, результати цього дослідження можуть стати основою для створення нових функціональних матеріалів та технологій, де ключову роль відіграє контроль електронної поведінки на нанорівні.

Список літератури

1. Reduced work function of graphene by metal adatoms. *Merid Legesse, Fedwa El Mellouhi, Tayeb Bentría, Mohamed E. Madjet, Timothy S. Fisher, Sabre Kais, Fahhad H. Alharbi. Applied Surface Science Volume 394, 1 February 2017, Pages 98-107.*
2. Electronic Structure of the Plasmons in Metal Nanocrystals: Fundamental Limitations for the Energy Efficiency of Hot Electron Generation. *Le Chang, Lucas V. Besteiro, Jiachen Sun, Eva Yazmin Santiago, Stephen K. Gray, Zhiming Wang, Alexander O. Govorov ACS Energy Letters September 16, 2019, P. 2552–2568.*
3. Limit of efficiency of generation of hot electrons in metals and their injection inside a semiconductor using a semiclassical approach *E. Blandre, D. Jalas, A. Yu. Petrov, M. Eich [ACS Photonics](#) July 12, 2018, P. 3613–3620.*
4. Field emission from reconstructed heavily phosphorus-doped homoepitaxial diamond (111). *Takatoshi Yamada et al. Applied Physics Letters June 2006, 88, 212114.*
5. Experimental study of the reduction of field emission by gas injection in vacuum for accelerator applications, *K. Almaksour et al. October 2014 Physical Review Special Topics - Accelerators and Beams. [17](#), 103502.*
6. Вплив адсорбованих моношарів з довільним співвідношенням концентрації різнойменних зарядів на електронну спорідненість напівпровідника, *М.В.Стрїха, Д.В.Антонюк, Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. 2023. - 20, № 1. – С.4 – 10.*
<https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.1.275941>
7. Reducing and tuning the work function of field emission nanocomposite CNT/NiO cathodes by modifying the chemical composition of the oxide. *Maksim A. Chumak, Eugeni O. Popov, Nanoscale 21, 2024, P. 10398-10413.*
8. Tuning the work function of graphite nanoparticles via edge termination. *Michael P. Mercer, Arihant Bhandari. Physical Chemistry Chemical Physics Issue 22, 2024, P. 16175-16183.*
9. Size-dependent work function and catalytic performance of gold nanoparticles decorated graphene oxide sheets. *Nguyen Tri Khoa et al. Applied Catalysis A: General. 469, 17 January 2014, Pages 159-164.*
10. Electron work function: an indicative parameter towards a novel material design methodology. *Yuzhuo Luo, YunqingTang, Tsai-Fu Chung, Cheng-LingTai, Chih-Yuan Chen, Jer-RenYang & D.Y. Li. Scientific Reports 11: 11565 (2021).*
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-90715-4>
11. Sensing the Charge State of Single Gold Nanoparticles via Work Function Measurements

12. Electronic properties of Ag nanoparticle arrays. A Kelvin probe and high resolution XPS study. *Mathias Schnippering. Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, *9*, 725-730 .
13. Sensing the Charge State of Single Gold Nanoparticles via Work Function Measurements. *Yingjie Zhang, Olivier Pluchery, Louis Caillard, Anne-Felicie Lamic-Humblot, Sandra Casale, Yves J. Chabal, and Miquel Salmeron. Nano Lett.* **15**: 51–55 (2015). <https://dx.doi.org/10.1021/nl503782s>
14. Зниження роботи виходу в наноструктурованих сучасних катодах для польової емісії (на прикладі «наноолівців» оксиду вольфраму $W_{18}O_{49}$). *М.В.Стріха, І.Є.Олійник. Фізика і хімія твердого тіла* **26**, №1: 190-195 (2025). <https://doi.org/10.15330/pcss.26.1.190-195>
15. A general phenomenological model for work function. *I. Brodie, S.H. Chou, H. Yuan. Surface Science*, **625**, 112-118 (2014). [10.1016/j.susc.2014.03.002](https://doi.org/10.1016/j.susc.2014.03.002)
16. Electronic Properties of Ag Nanoparticle Arrays. A Kelvin Probe and High Resolution XPS Study. *Mathias Schnippering et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 725–730 (2007).
17. Structural analysis and shape-dependent catalytic activity of Au, Pt and Au/Pt nanoparticles. *Revista Matéria, R. Esparza, G. Rosas, E. Valenzuela, S.A. Gamboa, U. Pal, R.Pérez.* **13**, 579 – 586 (2008).
18. Б. В. Гнеденко. Курс теорії ймовірностей. Київ: ВПЦ Київський університет (2010).
19. Поверхні зі зниженою роботою виходу: проблеми створення та теоретичного опису. Огляд. *М.В. Стріха, А.М. Горячко. Укр. фіз. журн.* – 2023. – т.68, №8. – С. 551-576.

Додаток 1

```
class Program
{
    static void Main()
    {
        double WorkFunkAu = 5.285, WorkFunkAg = 4.5, WorkFunkCu = 4.8, WorkFunkPt =
5.5025; // в еВ

        double a = 0; // Нижня межа інтегралу
        double b = 100; // Верхня межа інтегралу (приблизно нескінченність)
        int n = 100000; // Кількість інтервалів (повинно бути парним)
        double sigma, const1;

        for (int surfaceConcentration = -10; surfaceConcentration <= 10;
surfaceConcentration += 2)
        {
            Console.WriteLine("-----surfaceConcentration: {0}-----
----", surfaceConcentration);

            Console.WriteLine("Average radius    // Sigma          //WorkFunkAu-----
-----");
            for (int radius = 10; radius >= 5; radius--)
            {
                sigma = CalculationSigma(radius);
                const1 = (1.14 / (sigma * sigma)) * (surfaceConcentration - 1 / 8);
                Console.WriteLine(String.Format("{0}          {2}    {1}", radius,
WorkFunkAu + const1 * SimpsonsRule(InvertedExponential, a, b, n, sigma), sigma));
            }

            Console.WriteLine("Average radius    // Sigma          //WorkFunkAg-----
-----");
            for (int radius = 10; radius >= 5; radius--)
            {
                sigma = CalculationSigma(radius);
                const1 = (1.14 / (sigma * sigma)) * (surfaceConcentration - 1 / 8);
                Console.WriteLine(String.Format("{0}          {2}    {1}", radius,
WorkFunkAg + const1 * SimpsonsRule(InvertedExponential, a, b, n, sigma), sigma));
            }

            Console.WriteLine("Average radius    // Sigma          //WorkFunkCu-----
-----");
            for (int radius = 10; radius >= 5; radius--)
            {
                sigma = CalculationSigma(radius);
```

```

        const1 = (1.14 / (sigma * sigma)) * (surfaceConcentration - 1 / 8);
        Console.WriteLine(String.Format("{0}          {2}    {1}", radius,
WorkFunkCu + const1 * SimpsonsRule(InvertedExponential, a, b, n, sigma), sigma));
    }

    Console.WriteLine("Average radius    // Sigma          //WorkFunkPt-----
-----");
    for (int radius = 10; radius >= 5; radius--)
    {
        sigma = CalculationSigma(radius);
        const1 = (1.14 / (sigma * sigma)) * (surfaceConcentration - 1 / 8);
        Console.WriteLine(String.Format("{0}          {2}    {1}", radius,
WorkFunkPt + const1 * SimpsonsRule(InvertedExponential, a, b, n, sigma), sigma));
    }
}

for (int surfaceConcentration = -10; surfaceConcentration <= 10;
surfaceConcentration += 1)
{
    Console.WriteLine("-----surfaceConcentration: {0}-----
---", surfaceConcentration);

    Console.WriteLine("Radius //-----WorkFunkAu-----");
    for (int radius = 10; radius >= 5; radius--)
    {
        Console.WriteLine(String.Format("{0}          {1}", radius, WorkFunkAu +
CalculationWorkFunctionWithoutNormalDistribution(surfaceConcentration, radius)));
    }

    Console.WriteLine("Radius //-----WorkFunkAg-----");
    for (int radius = 35; radius >= 5; radius--)
    {
        Console.WriteLine(String.Format("{0}          {1}", radius, WorkFunkAg +
CalculationWorkFunctionWithoutNormalDistribution(surfaceConcentration, radius)));
    }

    Console.WriteLine("Radius //-----WorkFunkCu-----");
    for (int radius = 10; radius >= 5; radius--)
    {
        Console.WriteLine(String.Format("{0}          {1}", radius, WorkFunkCu +
CalculationWorkFunctionWithoutNormalDistribution(surfaceConcentration, radius)));
    }

    Console.WriteLine("Radius //-----WorkFunkPt-----");
    for (int radius = 10; radius >= 5; radius--)
    {
        Console.WriteLine(String.Format("{0}          {1}", radius, WorkFunkPt +
CalculationWorkFunctionWithoutNormalDistribution(surfaceConcentration, radius)));
    }
}
}
}

```

```

static double CalculationSigma(int radius)
{
    return radius / Math.Sqrt(Math.PI / 2);
}

static double CalculationWorkFunctionWithoutNormalDistribution(int
surfaceConcentration, double radius)
{
    return (1.14 / radius) * (surfaceConcentration - 1 / 8);
}

// Функція у вигляді перевернутої експоненти
static double InvertedExponential(double radius, double sigma)
{
    return Math.Exp(-(radius * radius) / (2 * sigma * sigma));
}

// Метод Сімпсона для чисельного інтегрування
static double SimpsonsRule(Func<double, double, double> func, double a, double b, int
n, double sigma)
{
    if (n % 2 != 0)
    {
        throw new ArgumentException("n повинно бути парним числом.");
    }

    double h = (b - a) / n;
    double integral = func(a, sigma) + func(b, sigma);

    for (int i = 1; i < n; i += 2)
    {
        integral += 4 * func(a + i * h, sigma);
    }

    for (int i = 2; i < n - 1; i += 2)
    {
        integral += 2 * func(a + i * h, sigma);
    }

    integral *= h / 3;
    return integral;
}
}

```

де **WorkFunkAu**, **WorkFunkAg**, **WorkFunkCu**, **WorkFunkPt** — базові значення роботи виходу для кожного металу.

- **surfaceConcentration** варіюється від -10 до 10.
- **radius** змінюється в межах 5–10

- **n = 100000** — число інтервалів для інтегрування методом Сімпсона (досить високе для забезпечення точності).

Методи:

CalculationSigma(int radius)

Обчислює сигму для нормального розподілу:

$$\sigma = \frac{r}{\sqrt{\pi/2}}$$

CalculationWorkFunctionWithoutNormalDistribution(int surfaceConcentration, double radius)

Модель без нормального розподілу:

$$\Delta\phi = \frac{1.14}{r} \left(c - \frac{1}{8} \right)$$

де c — поверхнева концентрація.

InvertedExponential(double radius, double sigma)

Формула:

$$\exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right)$$

використовується для чисельного інтегрування.

SimpsonsRule(...)

Реалізовано класичний метод Сімпсона для чисельного інтегрування функцій. Він є ключовим для розрахунку впливу нормального розподілу на модифікацію роботи виходу.

Логіка програми:

Частина 1:

- Для кожного значення surfaceConcentration обчислюється **модифікована робота виходу** для кожного металу з використанням нормального розподілу, тобто:

$$\phi = \phi_0 + \left(\frac{1.14}{\sigma^2} \right) \left(c - \frac{1}{8} \right) \int_0^{100} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right) dr$$

Частина 2:

- Аналогічні розрахунки, але без інтегрування, лише з прямою залежністю:

$$\phi = \phi_0 + \frac{1.14}{r} \left(c - \frac{1}{8} \right)$$