

М.В. СТРИХА,^{1,2} А.М. ГОРЯЧКО¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
факультет радіофізики, електроніки і комп'ютерних систем
(Просп. Глушкова, 4г, Київ)

² Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки, 41, Київ 03680; e-mail: maksym_strikha@hotmail.com)

ПОВЕРХНІ ЗІ ЗНИЖЕНОЮ РОБОТОЮ ВИХОДУ: ПРОБЛЕМИ СТВОРЕННЯ ТА ТЕОРЕТИЧНОГО ОПИСУ. ОГЛЯД

УДК 539

Дано огляд експериментальних робіт зі створення сучасних фотокатодів чи ефективних катодів для польової емісії зі зниженою роботою виходу або низькою/негативною електронною спорідненістю. Викладено теоретичні моделі для опису зниження електронної спорідненості під впливом заряджених шарів на поверхні напівпровідника/діелектрика. Описано сучасні експериментальні методи визначення роботи виходу/електронної спорідненості та технології одержання поверхонь з низькими значеннями роботи виходу та електронної спорідненості. У рамках побудованої авторами простої теоретичної моделі показано, що наявність на поверхні напівпровідника дипольного шару (наприклад, з негативно заряджених атомів кисню й позитивно заряджених атомів рідкісноземельного металу) за умови рівності концентрацій різноманітних заряджених адсорбованих атомів може призвести до зниження спорідненості електрона на величину до 3 еВ. Також показано, що асиметрія поверхневих концентрацій кисню і металу може призвести до двох протилежних наслідків: при переважанні негативно зарядженого кисню зниження спорідненості робиться меншим через вигин зон угору в області просторового заряду напівпровідника, а при переважанні позитивно зарядженого металу зниження спорідненості стає більшим через вигин зон вниз. Такий результат дозволяє запропонувати технологічні рішення для одержання поверхонь з мінімальною роботою виходу для приладів сучасної емісійної електроніки. У рамках побудованої простої теоретичної моделі оцінено значення роботи виходу у функціоналізованому гідроксильними групами максені. На той час коли в нефункціоналізованому матеріалі воно становить $\sim 4,5$ еВ і практично не залежить від кількості площин Ti та C (у діапазоні від 1 до 9), після функціоналізації воно знижується приблизно до 1,6 еВ і так само практично не залежить від кількості атомних площин у максені. Описано пошуки експериментальних шляхів створення сучасних катодів з низьким значенням роботи виходу чи електронної спорідненості. Результатом обробки поверхні, здійсненої в рамках таких підходів, має бути встановлення в приповерхневій області зразка просторового розділення електричних зарядів у напрямку, перпендикулярному до площини поверхні. Такий стан може характеризуватися просторовим розподілом уздовж цього напрямку позитивних та негативних зарядів з локалізацією або в двох відмінних атомних площинах, або відповідно в одній атомній площині та протяжній області простору (останнє, зазвичай, у випадку напівпровідникової підкладки). Технології одержання таких поверхонь можуть базуватися на різноманітних методах нанесення адсорбатів на поверхню металу або напівпровідника: фізично-парове осадження, хімічно-парове осадження, осадження з рідкої фази, дифузія з об'єму підкладки, тощо. Окремо звернено увагу на ті експериментальні роботи, де на основі адсорбції рідкісноземельних металів (Ce, Gd, Eu) та коадсорбції кисню на поверхнях Si, Ge та Mo, в т.ч. в наноструктурованому стані, можуть утворюватися подвійні заряджені шари, що суттєво знижують роботу виходу.

Ключові слова: поверхня, робота виходу, електронна спорідненість, катод, дипольний шар.

1. Вступ

Від'ємне значення електронної спорідненості в кристалах GaAs з поверхнею, вкритою моношаром Cs, було вперше виявлено в 1965 році (див. [1] і посилання в цій роботі). Водночас польова емісія електронів, для якої бажане якнайнижче значення роботи виходу катода, далі є предметом інтенсивних досліджень з огляду на численні застосування, як-от при створенні плоских панелей дисплеїв, електронних мікроскопів, у вакуумній мікроелектроніці, джерелах Х-променів, у потужних джерелах та підсилювачах мікрохвильового випромінювання, і в катодах високого струму. Це зумовлено тим, що польова емісія дозволяє забезпечити високу ефективність і яскравість, поєднану з мініатюрними розмірами пристрою (див., наприклад, [2, 3] і посилання там). Зниження роботи виходу катода (а в ідеалі – перехід до випадку негативно спорідненості для діелектричних та напівпровідникових катодів) дозволяє очікувати суттєвого покращення характеристик таких пристроїв.

На сьогодні традиційним матеріалом з низькою роботою виходу 2,1 еВ є цезій [4], однак його застосування сильно обмежене його високою токсичністю. Так само давно отримано надійні негативні значення електронної спорідненості для різних сформованих відповідною обробкою поверхонь алмазу. Рекордне значення (–2,01 еВ) було одержано на поверхні (100) алмазу внаслідок покриття сумішшю атомів магнія та кисню [5, 6]. Проте ефективність використання алмазу як катода обмежується тим, що він є діелектриком, де для кристала шляхом йонної імплантації можна забезпечити лише невисокий рівень легування [7] і тому швидкість підведення носіїв з об'єму до емісійної поверхні буде невеликою.

Тому розглядають альтернативні шляхи створення сучасних катодів на основі адсорбції лужних та рідкісноземельних (Ce, Gd, Eu) металів та коадсорбції кисню на поверхнях Si, Ge, та Mo, в т.ч. в наноструктурованому стані, де можуть утворю-

ватися подвійні заряджені шари, що суттєво знижують роботу виходу [8, 9]. Останніми роками особливу увагу привертає до себе новий клас матеріалів, а саме, максени (англ. – Mxenes), робота виходу яких може бути зменшена до величин порядку 1 еВ шляхом ОН-термінації поверхні [10].

Теоретичний опис зниження роботи виходу під впливом адсорбованих шарів здійснювався спершу або в рамках простої дипольної моделі (наприклад, використаної в [11]), що не враховувала можливості формування області просторового заряду (ОПЗ) в самому напівпровіднику, або ж у рамках складних і позбавлених наочності розрахунків, виходячи з першопринципів (наприклад, [12, 13]). Нещодавно в [14, 15] було розроблено достатньо наочну теоретичну модель, що враховувала як вплив заряду адсорбованих шарів, так і заряд ОПЗ, що виникає під поверхнею напівпровідника. Застосування такої моделі до максенів [16] продемонструвало добру відповідність із результатами розрахунків з першопринципів.

2. Робота виходу електрона з поверхні твердого тіла – фізичні основи. Рівняння Кона–Шема

Робота виходу є однією з фундаментальних характеристик електронної підсистеми твердого тіла і визначається як енергетична відстань між рівнем Фермі та рівнем вакууму [17–19]. В металах при температурі 0 К робота виходу дорівнює мінімальній порції енергії, яку треба витратити для переміщення одного електрона з твердого тіла на нескінченно велику відстань від нього. Робота виходу металу якраз і є тим параметром, що якнайкраще характеризує його ефективність як матеріалу для холодного катода (польового емітера), а також для катодів інших типів.

У напівпровідниках та діелектриках, за винятком випадків високого легування до стану вирождення, рівень Фермі знаходиться у забороненій зоні, отже на ньому немає електронів і емісія з нього у вакуум відбуватися не може. У зв'язку з цим, більш релевантним параметром напівпровідника, з точки зору ефективності для катодних застосувань, є електронна спорідненість, яка є енергетичною відстанню між дном зони провідності та рівнем вакууму. Електрони можуть з'являтися в зоні провідності напівпровідника при ненульовій тем-

Цитування: Стріха М.В., Горячко А.М. Поверхні зі зниженою роботою виходу: проблеми створення та теоретичного опису. Огляд. *Укр. фіз. журн.* **68**, №8, 551 (2023).

Citation: Strikha M.V., Goriachko A.M. Surfaces with lowered electron work function: Problems of their creation and theoretical description. A review. *Ukr. J. Phys.* **68**, No. 8, 549 (2023). <https://doi.org/10.15407/ujpe68.8.549>.

пературі внаслідок термічної активації з домішкових рівнів або валентної зони. Також, вони можуть привноситися зовнішніми потоками в просторово неоднорідних та нерівноважних структурах.

В усіх цих випадках електрони можуть в принципі опинитися на будь-яких енергетичних рівнях зони провідності. Тому, строго кажучи, в такій ситуації не вдається визначити мінімальну порцію енергії, яку необхідно витратити для видалення одного електрона з твердого тіла. В той самий час, найбільш імовірним є потрапляння внаслідок процесів релаксації електрона на рівень зони провідності із найнижчою енергією, тобто на дно зони провідності. Саме через цю обставину електронна спорідненість якраз і є найбільш характерною висотою потенціального бар'єра, який електрон долає, виходячи з напівпровідника у вакуум, що є вирішальною характеристикою з точки зору ефективності відповідного напівпровідникового катода.

Електронна підсистема твердого тіла є суттєво багаточастинковою системою. Відтак, в найзагальнішому випадку енергія, яку необхідно витратити для видалення електрона з твердого тіла, буде визначатися виразом:

$$\Delta E = E(N) - E(N - 1), \quad (1)$$

де $E(N)$ – повна енергія багаточастинкової системи, що містить N частинок до емісії електрона у вакуум, а $E(N - 1)$ – енергія системи $N - 1$ частинок після емісії електрона. Як відомо, точне обчислення повної енергії багатоелектронної системи без будь-яких наближень не є можливим ані аналітичним, ані чисельним шляхом для будь-якої практично релевантної кількості електронів. У зв'язку із цим зазвичай застосовують одно-електронне наближення, а повну енергію системи обчислюють, виходячи з теорії функціонала густини [20]. За розвиток цієї теорії американський учений Волтер Кон (1923–2016 рр.) став лауреатом нобелівської премії з хімії 1998 року.

Основним рівнянням теорії функціонала густини є рівняння Кона–Шема [21], що для спіново неполяризованих систем має вигляд:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_x(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2)$$

Це рівняння є по суті одночастинковим стаціонарним рівнянням Шредінгера для певної фіктивної системи частинок. Оператор потенціальної енергії в гамільтоніані цього рівняння складається з таких частин: $V_n(\mathbf{r})$ – потенціал взаємодії електрона з точковими електричними зарядами атомних ядер (вони вважаються фіксованими в просторі), $V_H(\mathbf{r})$ – потенціал Гартрі взаємодії електрона з розподіленими в просторі електричними зарядами всіх інших електронів системи, $V_x(\mathbf{r})$ – потенціал енергії обмінної взаємодії системи електронів, $V_c(\mathbf{r})$ – потенціал кореляційної енергії системи електронів. ε_i – власні енергії Кона–Шема, $\phi_i(\mathbf{r})$ – хвильові функції Кона–Шема. Індекс i нумерує відповідні стани, які можуть бути зайнятими або незайнятими, кількість зайнятих станів має дорівнювати кількості N електронів у системі.

В загальному випадку зміна N змінює просторовий розподіл повної електронної густини:

$$n(\mathbf{r}) = \sum |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (3)$$

де підсумовування по i здійснюється від 1 до N в порядку зростання ε_i . Від $n(\mathbf{r})$ функціонально залежать $V_H(\mathbf{r})$, $V_x(\mathbf{r})$ та $V_c(\mathbf{r})$, а отже і всі ε_i та $\phi_i(\mathbf{r})$. Це означає, що рівняння Кона–Шема (2), записані для системи багатьох електронів, взаємопов'язані і система таких рівнянь може бути розв'язана лише ітеративними методами. Важливо розуміти, що в загальному випадку ε_i та $\phi_i(\mathbf{r})$ не можуть вважатися енергіями та хвильовими функціями окремих електронів, а є лише математичними конструкціями для визначення електронної густини $n(\mathbf{r})$ в основному стані.

Варто зазначити, що внаслідок трансляційної симетрії кристалічного твердого тіла, хвильові функції в рівняннях Кона–Шема (2) набувають Блохівського вигляду. Тобто, функції $\phi_i(\mathbf{r})$ записуються як $\phi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, де $u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ є функція координат із просторовою періодичністю кристалічної ґратки. В такому записі індекс i починає відігравати роль індексу енергетичної зони, а \mathbf{k} – хвильовий вектор, що фактично індексує значення енергії Кона–Шема $\varepsilon_{i\mathbf{k}}$. Самі функції $u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ задовольняють спеціальні кристалічні рівняння Кона–Шема:

$$\left[-\frac{1}{2}(\nabla + i\mathbf{k})^2 + V_{\text{tot}(\mathbf{r})} \right] u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\mathbf{k}} u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (4)$$

де оператор потенціальної енергії є тим самим, що і в звичайних рівняннях Кона–Шема: $V_{\text{tot}}(\mathbf{r}) = V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_x(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r})$. Для визначення дії операторів $V_H(\mathbf{r})$, $V_x(\mathbf{r})$ та $V_c(\mathbf{r})$ необхідне знання електронної густини, яка в версії рівнянь Кона–Шема (3) обчислюється як

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i \int_{\text{BZ}} \frac{d\mathbf{k}}{\Omega_{\text{BZ}}} f_{i\mathbf{k}} |u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2, \quad (5)$$

де індекс i в сумі пробігає по усіх знайдених розв'язках рівнянь Кона–Шема, інтеграл береться по зоні Брілюена оберненої кристалічної ґратки, $f_{i\mathbf{k}} = 1$ для заповнених станів та 0 для незаповнених, а заповнення відбувається в порядку зростання $\varepsilon_{i\mathbf{k}}$ доти, доки не забезпечується рівність інтеграла від цієї електронної густини по об'єму елементарної комірки кількості електронів N , що припадає на елементарну комірку.

Важливим спрощенням є те, що в макроскопічному твердому тілі зміною електронної густини внаслідок додавання або віднімання лише одного електрона можна цілковито знехтувати. В такому наближенні, $\varepsilon_{i\mathbf{k}}$ дорівнює зменшенню енергії системи, якщо електрон віднімається від системи зі стану з індексами $i\mathbf{k}$, і аналогічно – збільшенню, якщо електрон додається на цей стан [22]. Це дуже важливе наближення, оскільки воно дозволяє використати власні енергії з рівнянь Кона–Шема (4) для визначення роботи виходу або електронної спорідненості. Для цього їх необхідно співвіднести з рівнем вакууму, який за визначенням є енергією електрона в стані спокою на достатньо великій відстані від твердого тіла.

З цією метою здійснюють ітеративний розв'язок кристалічних рівнянь Кона–Шема для досить великого об'єму простору, який включає саме тверде тіло, його поверхню та вакуум. Фактично, розрахунки проводяться для певної штучної атомної конструкції (т. зв. “слаб” – від англ. slab; шмат, плита), яка є періодичною за всіма трьома ортогональними координатними осями. При цьому уздовж перпендикулярного до площини поверхні напрямку один просторовий період включає певну кількість елементарних комірок (атомних шарів) кристалічної структури досліджуваної речовини та певний проміжок, в якому будь-які атоми відсутні – вакуумний проміжок.

За рівень вакууму приймають потенціальну енергію електрона в потенціалі $V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r})$ всередині вакуумного проміжку, тобто на максимально можливій відстані від змодельованої поверхні та від шарів речовини сусіднього слабу. Інтуїтивно зрозуміло, що, при достатній товщині вакуумного проміжку, електронна густина в його центральній частині буде практично нульовою, отже обмінна та кореляційна енергія також дорівнює нулю, і достатньо врахувати лише електростатичну потенціальну енергію, що тривіально, оскільки оператори $V_n(\mathbf{r})$ та $V_H(\mathbf{r})$ є простими скалярами. Після знаходження рівня вакууму, різниця між ним та найвищим $\varepsilon_{i\mathbf{k}}$ з $f_{i\mathbf{k}} = 1$ буде дорівнювати роботі виходу для металу. Для напівпровідника різниця між рівнем вакууму та найнижчим $\varepsilon_{i\mathbf{k}}$ з $f_{i\mathbf{k}} = 0$ буде давати величину електронної спорідненості.

Вищеописана концепція чисельних розрахунків роботи виходу та електронної спорідненості характеризується чималими складнощами при практичному здійсненні. Перш за все, необхідно якомога краще відтворити електронну структуру (зокрема величини $\varepsilon_{i\mathbf{k}}$, та $n(\mathbf{r})$ в області поверхні твердого тіла, яка є термінацією напівнескінченної в напрямку всередину твердого тіла кристалічної структури). Це змушує застосовувати слаби із якомога більшою кількістю атомних шарів речовини. Також, для більш точного відтворення рівня вакууму необхідно вибирати слаб із якомога ширшим вакуумним проміжком. Окрім цього, досить часто внаслідок реконструкції поверхні або утворення впорядкованих структур з чужорідних адсорбованих атомів, просторові періоди слабу уздовж напрямків в площині поверхні твердого тіла можуть бути в декілька разів більшими за відповідні просторові періоди елементарної комірки кристалічної структури відповідного металу або напівпровідника.

Ці обставини призводять до того, що трансляційно симетричний об'єм слабу, в якому необхідно розв'язати систему рівнянь Кона–Шема, може на два, а в екстремальних випадках і на три порядки перевищувати об'єм елементарної комірки в глибині кристалічної структури відповідної речовини. Це надзвичайно сильно підвищує вимоги до необхідних обчислювальних ресурсів. Також варто зазначити, що навіть у випадку наявності цих ресурсів, такий розрахунок є далеким від рутинного, а скоріше нагадує повноцінний процес унікального наукового дослідження.

Це пов'язано із необхідністю вибору функціоналів обмінно-кореляційної енергії, яких існує велика кількість і які є індивідуально специфічними для оптимального відтворення тих чи інших фізичних властивостей, в тих чи інших класах речовин та матеріалів. Оскільки задля зменшення обсягу обчислень, система рівнянь Кона-Шема розв'язується не для всіх електронів твердого тіла, а лише для електронів незаповнених оболонок, виникає також необхідність вибору псевдопотенціалів, що описують електричне поле іонізованих остовів. Додаткові обчислення також можуть виявитися необхідними, якщо кристалічна структура приповерхневих шарів твердого тіла та / або адсорбованих шарів чужорідних атомів є апріорі невідомою. В такому випадку необхідно здійснювати пошук рівноважних положень атомних ядер шляхом мінімізації сил Геллмана-Файнмена [22], які діють в досліджуваній системі. Із сучасним прикладом таких розрахунків для поверхонь вольфрама із адсорбованим шаром барію та кисню, що є основою традиційних термоелектронних катодів, можна ознайомитися в роботі [23], а для двовимірних матеріалів – у роботі [24]. Також створюються і впорядковані бази даних розрахункової роботи виходу для різних елементів та кристалографічних орієнтацій поверхні [25].

Полегшити описані вище процедури для металів можна, використовуючи модель джелію для однорідного електронного газу (від англ. jellium, утвореного сполученням кореня jelly – желе, та закінчення – ium, характерного для назв металів; докладніше див. [26] та посилання в цій роботі). У моделі джелію замість позитивно заряджених йонних остовів розглядають ізотропний і неперервний позитивний заряд, що за величиною рівний сумарному зарядові йонів. Така модель достатньо добре описує прості метали типу Na, Mg чи Al, де зону провідності утворено *s*- та *p*-електронними орбіталями.

Особливо зручною модель джелію виявляється для розгляду поверхневих задач, зокрема, й для знаходження роботи виходу. Для напівнескінченного зразка, де напрям *z* перпендикулярний до поверхні, розподіл однорідного позитивного заряду $n^+(z)$ в моделі джелію має вигляд сходинок:

$$n^+(z) = \begin{cases} \bar{n}, & z \leq 0 \\ 0, & z > 0 \end{cases} \quad (6)$$

Тепер для електронної густини (3) повинні мати місце очевидні крайові умови:

$$n(z) = \begin{cases} \bar{n}, & z \rightarrow -\infty \\ 0, & z \rightarrow +\infty \end{cases} \quad (7)$$

Величину \bar{n} у (6) можна легко визначити, наприклад, з Голлівських вимірювань, або оцінити з параметрів кристалічної ґратки металу, вважаючи, що на кожний йон припадає один електрон провідності.

Розрахунок основного стану для профілю густини електронів у моделі джелію з використанням методу функціонала густини і в наближенні однорідного електронного газу (т.зв. наближення локальної густини) було вперше здійснено в роботі [27]. В цій роботі було показано, що електронний розподіл виходить за межі кристала на 1–3 Å. Через це утворюється дисбаланс позитивного і негативного зарядів у приповерхневій області і виникає дипольний шар, мінус якого розташований поза межами кристала, а плюс – у кристалі. Було показано також, що в глибині кристала електронна густина (7) прямує до значення \bar{n} , осцилюючи з періодом π/k_F , де вектор Фермі дорівнює

$$k_F = (3\pi\bar{n})^{1/3}. \quad (8)$$

Такі осциляції Фріделя є відгуком електронного газу на різкий обрив розподілу позитивного заряду (6).

Знайшовши в рамках моделі джелію залежність повної потенціальної енергії, що входить до (4), від координати $V_{\text{tot}}(z)$, можемо записати очевидний вираз для роботи виходу:

$$W = V_{\text{tot}}(+\infty) - V_{\text{tot}}(-\infty) - E_F, \quad (9)$$

де енергія Фермі наближено дорівнює

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi\bar{n})^{2/3}. \quad (10)$$

За цією схемою вже в [4] було отримано значення роботи виходу для ряду металів (Al, Zn, Pb, Mg, Li, Na, K, Rb, Cs), що достатньо добре відповідали експериментальним даним. Проте навіть реалізація такої спрощеної схеми теж вимагає громіздких чисельних розрахунків. Крім того, модель джелію розроблена для металів і значно гірше описує напівпровідники та діелектрики з низькою густиною електронного газу.

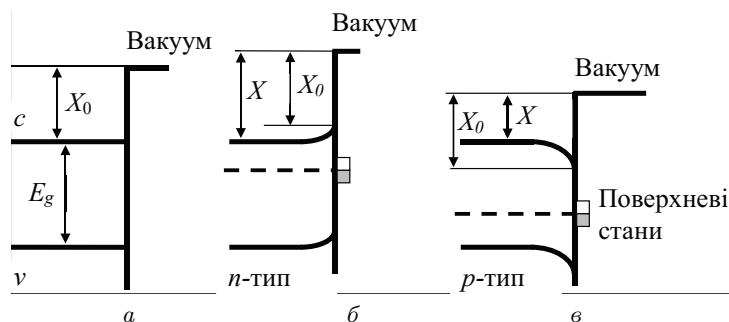


Рис. 1. Вплив поверхневих станів на значення спорідненості електрона до вакууму: в матеріалі *n*-типу (б) вона збільшується порівняно з ідеалізованим випадком без поверхневих станів (а), $X > X_0$; а в матеріалі *p*-типу зменшується, $X < X_0$ (в). Штриховою лінією позначено рівень Фермі

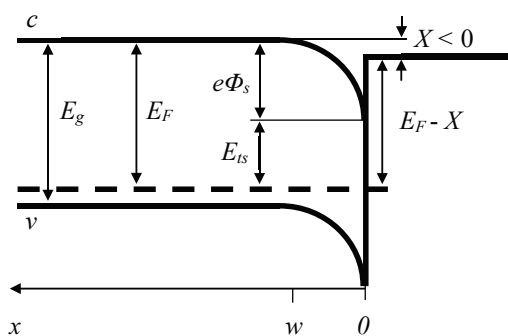


Рис. 2. Виникнення від'ємної спорідненості $X < 0$ [14]. Штриховою лінією позначено рівень Фермі

Ніяким чином не заперечуючи необхідності здійснення вищеприписаних першопринципних розрахунків як найсучаснішого та найбільш повного теоретичного підходу до знаходження величин роботи виходу металів та електронної спорідненості напівпровідників, можна також говорити і про очевидну необхідність створення простих та наочних емпіричних моделей, що уможливають достатньо точні, але водночас прості оціночні розрахунки цих величин, які можуть бути виконані аналітично [28, 29].

3. Теоретична модель для опису зниження роботи виходу під впливом поверхневих заряджених шарів

Фізичну причину появи негативної спорідненості зрозуміти просто: вона зумовлена наявністю подвійного зарядженого шару біля поверхні напівпровідника, у якому позитивний заряд розташова-

ний ззовні і знижує таким чином потенціал для електрона в вакуумі. Проте механізм формування такого шару може бути різним [14].

Розгляньмо спершу напівпровідник чи діелектрик із забороненою зоною E_g і спорідненістю X_0 . На рис. 1, а зображено ідеалізований випадок без поверхневих рівнів. Однак коли такі рівні наявні (а вони є на всіх реальних межах поділу тверде тіло-вакуум [30, 31]), біля поверхні формується область просторового заряду, з якою пов'язаний вигин зон. У напівпровіднику *n*-типу встановлення рівноваги між об'ємом і поверхневими станами призводить до появи вигину зон угору (бар'єр перешкоджає захопленню нових електронів з об'єму на ці стани). Тому значення спорідненості до вакууму X у цих матеріалах перевищує X_0 (рис. 1, б).

Натомість у матеріалі *p*-типу захоплення дірок з об'єму і формування локалізованого позитивного заряду на поверхні призводить до появи вигину зон униз (бар'єр так само перешкоджає рухові нових дірок з об'єму на домішкові стани). Це, однак, призводить до зменшення значення спорідненості: $X < X_0$ (рис. 1, в). Фізичною причиною цього зниження є подвійний заряджений шар: локалізовані позитивні заряди безпосередньо на поверхні, і негативні заряди (локалізовані та рухливі) під нею.

Коли вигин зон униз є достатньо великим, можна отримати ситуацію негативної спорідненості (рис. 2). Справді, поверхневий вигин зон $e\Phi_s$ пов'язано з енергією поверхневих станів E_{ts} і рівнем Фермі в напівпровіднику E_F (нулем відліку енергій вважаємо дно зони провідності, додатну вісь енергій на рис. 2 спрямовано вниз) очевидним спів-

відношенням:

$$e\Phi_s = E_F - E_{ts}. \quad (11)$$

З іншого боку, для спорідненості X справедливий вираз:

$$X = X_o - e\Phi_s. \quad (12)$$

З (12) видно, що, коли поверхневий вигин зон $e\Phi_s$ перевищує значення X_o , спорідненість робиться від'ємною (рис. 2). Вплив поверхневих станів на значення спорідненості електрона до вакууму: в матеріалі n -типу (β) вона збільшується порівняно з ідеалізованим випадком без поверхневих станів (А), $X > X_o$; а в матеріалі p -типу зменшується, $X < X_o$.

Поки ми розглядаємо ідеалізований випадок поверхневих станів, яким відповідає один рівень енергії E_{ts} . Зазвичай поверхневі стани на тлі спектра енергій забороненої зони напівпровідника є більш або менш "розмитими" і описуються певною енергетичною густиною станів $D(E)$. За таких умов E_{ts} у (11) є розв'язком інтегрального рівняння, що випливає з вимоги напівзаповненості поверхневих станів [14]:

$$\int_0^{E_{ts}} D(E) dE = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} D(E) dE. \quad (13)$$

Рівняння (13) (записане так для однозарядних центрів) може бути розв'язане лише в рамках певних модельних наближень. Тому надалі без втрати загальності ми розглядатимемо однорівневий випадок $D(E) = \delta(E - E_{ts})$.

Вигин зон (11) через рівняння Пуассона можна зв'язати з концентрацією об'ємного заряду в напівпровіднику ρ (вимірюється в $\text{К}/\text{м}^3$) та густиною поверхневого заряду eN_s , що має вимірність $\text{К}/\text{м}^2$:

$$\frac{d^2\Phi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_o\varepsilon_s}, \quad (14)$$

де ε_o – діелектрична стала вакууму, ε_s – діелектрична проникність напівпровідника. До рівняння (14) можна поставити очевидні крайові умови рівності нулю потенціалу і першої похідної від нього на межі області просторового заряду w :

$$\Phi(w) = 0, \quad \left. \frac{d\Phi(x)}{dx} \right|_{x=w} = 0. \quad (15)$$

Рівняння (14) з такими крайовими умовами може бути розв'язане аналітично в наближенні виснаження, коли вигин зон такий, що основних носіїв-дірок в області просторового заряду вже немає, а електронів ще немає, і весь заряд тут зумовлено виключно різницею локалізованих зарядів іонізованих акцепторів та донорів:

$$\rho(x) = \begin{cases} e(N_a - N_d), & 0 < x < w, \\ 0, & x \geq w. \end{cases} \quad (16)$$

Після підстановки (16) до (14) це рівняння легко інтегрується і з урахуванням (15) приводить до відомого результату для $\Phi_s \equiv \Phi(0)$:

$$\Phi_s = \frac{e(N_a - N_d)w^2}{2\varepsilon_o\varepsilon_s}. \quad (17)$$

Ширину області просторового заряду знаходимо з умови рівності заряду, локалізованого в об'ємі, та заряду на поверхневих станах:

$$e(N_a - N_d)w = eN_s. \quad (18)$$

Підставляючи (18) у (17), остаточно одержуємо:

$$\Phi_s = \frac{eN_s^2}{2(N_a - N_d)\varepsilon_o\varepsilon_s}. \quad (19)$$

З урахуванням межі Вейца, згідно з якою лише 1 на 100 чи 1000 атомів поверхневого моношару може перебувати в зарядженому стані [31], для стандартної для напівпровідника діелектричної проникності 10 і помірного рівня легування $N_a - N_d = 10^{23} \text{ м}^{-3}$ в [14] одержано згідно з (19) величину поверхневого вигину зон порядку 2 еВ, яка, згідно з (12), може суттєво знизити значення спорідненості.

Звернімо, однак, увагу на те, що застосовність формули (19) обмежена випадком порівняно невеликих вигинів зон (до приблизно половини значення ширини забороненої зони E_g). Більші вигини зон відповідають інверсії провідності, коли в об'ємі біля поверхні з'являється значна кількість вільних електронів, і наближення виснаження (16) уже не застосовне. Однак якісно це не порушуватиме загальності наших висновків.

У [14] розглянутий також інший механізм формування подвійного зарядженого шару, що може реалізовуватися так само і в діелектриках та

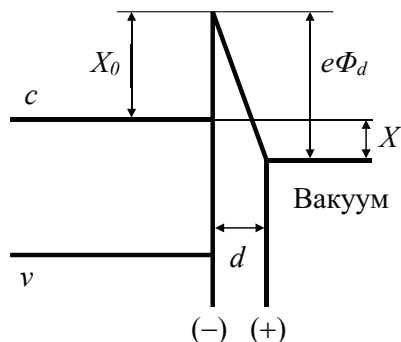


Рис. 3. Зниження електронної спорідненості подвійним зарядовим шаром, сформованим двома площинами різнойменно заряджених адсорбованих атомів (адаптовано з [14])

слабко легованих напівпровідниках (рис. 3, б). Нехай безпосередньо на поверхні формується шар негативно зарядженого кисню, а вже на ньому – шар позитивно зарядженого лужного чи рідкісноземельного металу (наприклад, цезію, церію тощо). На рис. 3 зображено ідеалізовану картину, коли густина поверхневого заряду в обох цих шарах однакова і дорівнює за модулем eN_s (у загальному випадку це, звісно, не так, і утворюється так само і вигин зон в об’ємі, аналогічний до розглянутого вище, що компенсує різницю заряду площин; цим вигином ми в першому наближенні нехтуємо).

Оскільки тонкий зазор між різнойменно зарядженими атомними шарами d є порядку міжатомної відстані, він є тунельно прозорим для теплових електронів біля дна зони провідності (довжина хвилі яких на порядок більша), які, отже, вільно тунелюють у вакуум. Тому ефективна електронна спорідненість для такого випадку дорівнює:

$$X = X_o - e\Phi_d. \tag{20}$$

Останній доданок у правій частині (20) легко оцінити з формули плоского конденсатора:

$$\Phi_d = \frac{eN_s d}{\epsilon_o \epsilon}, \tag{21}$$

де ϵ – діелектрична проникність зазору між зарядженими площинами.

Вважаючи $N_s \sim 5 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$, покладаючи $\epsilon \sim 5$ і $d \sim 2 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, одержуємо $\Phi_d \sim 3 \text{ В}$. Таким чином, зазначений механізм формування подвійно зарядженого шару так само може призвести до

суттєвого зниження роботи виходу, або й до реалізації від’ємної електронної спорідненості. Важливо зазначити, що такий механізм може знижувати спорідненість за будь-якого типу об’ємної провідності (електронної, діркової чи власної), а не лише в матеріалі p -типу, як механізм, зображений на рис. 2.

З (11), (12) випливає, що найлегше від’ємна електронна спорідненість реалізується в матеріалах із $E_g > X_o$. З цього погляду зрозуміло, що добрим кандидатом на створення ефективного фотокатода є алмаз С ($E_g = 5,5 \text{ eV}$, $X_o = 0,5 \text{ eV}$). Як показано в багатьох роботах (див., зокрема, [32]), поверхня алмазу (001) та (110), покрита атомарним воднем, має від’ємну електронну спорідненість. Водночас ці ж атомарно чисті поверхні алмазу мають спорідненість порядку 0,6 eV, а покриті атомарним киснем – порядку 1,5 eV. Досягнення від’ємної спорідненості знижує для алмазного катода поріг польової емісії приблизно втричі: від приблизно 80 В/мкм до 25 В/мкм.

З цього ж погляду можна очікувати появи ефективних пристроїв на карбіді кремнію $\beta\text{-SiC}$ ($E_g = 2,5 \text{ eV}$, $X_o = 2 \text{ eV}$), для якого вже повідомлено про створення перспективних катодів для польової емісії [33].

Проте від’ємну спорідненість може бути реалізовано не лише в діелектриках та широкозонних напівпровідниках, а й у GaAs, вкритому моношаром Cs, що дозволяє забезпечити високий локалізований поверхневий заряд і, відповідно, великий вигин зон (15), який компенсує високе значення $X_o = 4,5 \text{ eV}$ (див. [1] і посилання там). З цього погляду перспективним є і створення сучасних катодів на основі адсорбції лужних та рідкісноземельних (Ce, Gd, Eu) металів та коадсорбції кисню на поверхнях Si, Ge, та Mo, в т.ч. в наноструктурованому стані, де так само можуть утворюватися подвійні заряджені шари, що суттєво знижують роботу виходу (див. рис. 3).

Так, у [8] показано, що внаслідок ряду циклів адсорбції атомів Gd та атомарного кисню при кімнатній температурі на поверхню Si(100)- 2×1 та відпалу отриманої структури при $\approx 600 \text{ }^\circ\text{C}$ робота виходу поверхні зменшується від 4,8 eV до значень, менших від 1 eV. В іншій роботі [9] показано, що присутність субмоношарових кількостей церію на поверхні Mo(112) знижує роботу виходу цієї поверхні на величину до 2,2 eV, в

залежності від конкретного типу впорядкування адсорбату.

Однак у реальних структурах забезпечити з високою точністю рівність $N_s^{(-)} = N_s^{(+)}$ (випадок, зображений на рис. 3) можливо тільки з використанням складної і витратної технології молекулярно-променевої епітаксії (якщо тільки не йдеться про адсорбацію поверхнею сталих диполів, – випадок максена, термінованого гідроскисльними групами ОН, розглядався в [12, 16]). Використання простіших та доступніших технологій нанесення моношарів (CVD тощо) неминуче призводить до порушення рівності $N_s^{(-)} = N_s^{(+)}$. А відхилення концентрації одного адсорбата від другого лише на 0,1% при утворенні моношару призводить до появи поверхневого заряду зі значенням, що за порядком величин відповідає межі Вейца [31]. Це в свою чергу призводить до появи в напівпровіднику області просторового заряду (ОПЗ) й вигину зон, знак якого визначається тим, концентрація адсорбатів якого знаку заряду вища. Такий вигин зон суттєво впливає на величину спорідненості електронів, в одному випадку підвищуючи її, а в другому знижуючи ([15], рис. 4, а, б, з).

У випадку $N_s^{(-)} = N_s^{(+)}$ (рис. 3), в силу того, що бар'єр міжатомної товщини є тунельно прозорим для електронів, розташованих біля дна зони провідності напівпровідника, зниження спорідненості електрона описується формулами (20), (21), де в (21) $N_s \equiv N_s^{(-)} = N_s^{(+)}$. Розглянемо тепер випадок $N_s^{(-)} > N_s^{(+)}$ (рис. 4, а). Для цього випадку, як показано в [15] ліва “ефективна обкладинка” конденсатора в формулі (21) вже має заряд, що дорівнює негативному заряду площини адсорбатів мінус позитивний заряд ОПЗ в напівпровіднику, який урівноважує позитивний заряд правої обкладинки. Тому тепер

$$\Phi_d = \frac{eN_s^{(+)}d}{\varepsilon_o\varepsilon_s}, \quad (22)$$

а сумарному поверхневому заряду адсорбатів з густиною $e(N_s^{(-)} - N_s^{(+)})$ відповідає протилежний за знаком заряд ОПЗ в напівпровіднику.

Такий заряд зумовлює вигин зон біля поверхні. В наближенні виснаження значення поверхневого потенціалу легко знайти за стандартною процедурою, інтегруючи відповідне рівняння Пуассона, що

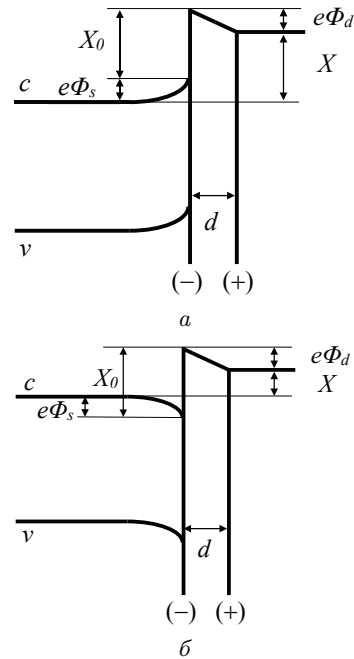


Рис. 4. Поява ОПЗ з вигином зон угору за умови $N_s^{(-)} > N_s^{(+)}$ (а); поява ОПЗ з вигином зон униз за умови $N_s^{(-)} < N_s^{(+)}$ (адаптовано з [15]) (б)

приведе до модифікації формули (19):

$$\Phi_s = \frac{e(N_s^{(-)} - N_s^{(+)})^2}{2(N_d - N_a)\varepsilon_o\varepsilon_s}. \quad (23)$$

Зазначмо, що формулу (23) одержано для випадку помірного легування, коли рівень Фермі розташований достатньо глибоко в забороненій зоні напівпровідника, і навіть для найбільших вигинів зон все ще застосовне наближення виснаження.

Зазначимо, що ширина ОПЗ w в напівпровіднику для стандартних не надто високих рівнів легування (мікрони) на порядки перевищує довжину хвилі де-Бройля теплових електронів (нанометри) [30]. Тому тунелювання електронів з об'єму напівпровідника через бар'єр ОПЗ неможливе, і, як видно з рис. 4 а, у такому випадку

$$X = X_o + e\Phi_s - e\Phi_d. \quad (24)$$

Отже, для випадку $N_s^{(-)} > N_s^{(+)}$ значення спорідненості виявляється вищим, ніж для випадку $N_s^{(-)} = N_s^{(+)}$. З погляду завдання одержання мінімальної роботи виходу це є вочевидь небажаним ефектом.

У протилежному випадку $N_s^{(-)} < N_s^{(+)}$ сумарний позитивний заряд адсорбатів компенсується утворенням негативно зарядженої ОПЗ в напівпровіднику, яку супроводжує вигин зон униз (рис. 4, б). Для такого випадку формула (22) дає чинна, а формули (23), (24) зазнають очевидної модифікації:

$$\Phi_s = \frac{e(N_s^{(+)} - N_s^{(-)})^2}{2(N_d - N_a)\epsilon_o\epsilon_s}, \quad (23a)$$

$$X = X_o - e\Phi_s - e\Phi_d. \quad (24a)$$

Як видно з (24a), для випадку $N_s^{(-)} < N_s^{(+)}$ значення спорідненості виявляється нижчим, ніж для випадку $N_s^{(-)} = N_s^{(+)}$. З погляду завдання одержання поверхні з мінімальною роботою виходу для пристроїв сучасної емісійної електроніки такий ефект є вельми бажаним. Більше того, він підказує технологічний алгоритм для створення такої поверхні: в процесі коадсорбції атомів кисню та металу на поверхню напівпровідника забезпечити переважання концентрації металу.

Оцінимо величину такого ефекту. Підставляючи (22), (23a) до (24a), одержимо:

$$X = X_o - \frac{e^2 N_s^{(+)} d}{\epsilon_o \epsilon} \left(1 + \frac{(N_s^{(+)} - N_s^{(-)})^2 \epsilon}{2(N_d - N_a) N_s^{(+)} d \epsilon_s} \right). \quad (25)$$

Звідси видно, що для помірного рівня легування $N_d - N_a = 10^{22} \text{ м}^{-3}$, концентрації поверхневого моношару металу $N_s^{(+)} \sim 5 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$, і концентрації кисню в моношарі, всього на 0,1% нижчої від цього значення, $\epsilon_s = 10$, $\epsilon \sim 5$ і $d \sim 2 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, одержуємо значення другого доданка в круглих дужках (6) порядку 1. Таким чином, зниження спорідненості, зумовлене вигином зон униз в ОПЗ, робиться того ж порядку величин, що й зниження, зумовлене наявністю подвійно зарядженого шару адсорбатів за умови $N_s^{(-)} = N_s^{(+)}$, коли ОПЗ не утворюється. Однак при такому великому вигині зон використати нами наближення виснаження перестане бути застосовним (біля поверхні з'являється область інверсної провідності), і формулу (25) можна використовувати тільки для якісної оцінки описуваного ефекту.

Таким чином, у [14, 15] показано, що наявність на поверхні напівпровідника дипольного шару (наприклад, з негативно заряджених атомів кисню й

позитивно заряджених атомів різкісноземельного металу) за умови рівності концентрацій різнойменно заряджених адсорбованих атомів $N_s^{(-)} = N_s^{(+)}$ може призвести до зниження спорідненості на величину до 3 еВ. Асиметрія поверхневих концентрацій кисню і металу може призвести до двох протилежних наслідків: при переважанні негативно зарядженого кисню $N_s^{(-)} > N_s^{(+)}$ зниження спорідненості робиться меншим через вигин зон угору в ОПЗ напівпровідника, а при переважанні позитивно зарядженого металу $N_s^{(-)} < N_s^{(+)}$ зниження спорідненості стає більшим через вигин зон униз. Такий результат дозволяє запропонувати технологічні рішення для одержання поверхонь з мінімальною роботою виходу для приладів сучасної емісійної електроніки. Отримана формула (19) може використовуватися для чисельного опису ефекту для випадку помірного легування, коли рівень Фермі залишається глибоко в забороненій зоні, і навіть для найбільших вигинів зон залишається справедливим наближення виснаження.

4. Зниження роботи виходу в максенах з гідроксильною термінацією

На основі розвинутої в [14,15] теоретичної моделі в [16] було пояснено й оцінено значне зниження роботи виходу в максенах $Ti_{n+1}C_n$ з гідроксильною термінацією.

Як відомо, максени (MXenes) – клас двовимірних матеріалів, уперше описаних 2011 р. у роботі [34], одним із співавторів якої був вихідець з України Юрій Гогоці, який, попри тривалу роботу в США, досі зберігає й професорську позицію в Сумському державному університеті. Загальна формула максену $M_{n+1}X_nT_x$ включає $n + 1$ шарів атомів перехідного металу М (позначених як M_{n+1}), між якими перебувають n моноатомних шарів вуглецю чи азоту (X_n); згори та знизу така “сандвічева” структура може завершуватися різними термінаціями (F, O, Cl, OH), позначеними як T_x (див. рис. 5). Сьогодні під терміном “багатошаровий максен” прийнято розуміти структуру з п'ятьма й більше шарами перехідного металу.

Унікальні характеристики максенів привернули до них загальну увагу. За підрахунками, що містяться в [35], статті щодо максенів впродовж десятиліття після їх відкриття було надруковано в по-

над 400 журналах, їх авторами стали понад 8300 дослідників з 1450 інституцій у 62 країнах світу. Різноманітна стехіометрія і організація поверхні наділяють максени широким діапазоном фізичних та хімічних властивостей, якими можна керувати. Так, максени мають змінну ширину забороненої зони, яка залежить від способу термінації поверхні, високу електричну провідність, великий модуль пружності, наднизьке оптичне ослаблення тощо. На сьогодні максени знайшли застосування в сучасних пристроях накопичення та перетворення енергії, електроніці, сенсоріці, медицині тощо (див. огляд [36] та посилання в ньому).

Одним із полів потенційного використання максенів є створення катодів з низькою роботою виходу для емісійної електроніки. У роботі [12], виходячи з першопринципів, було розраховано роботу виходу максенів, функціоналізованих поверхневими O, F, OH. Було показано, що функціоналізація киснем чи фтором призводить до невеликого зниження або зростання роботи виходу, натомість максени, терміновані гідроксильними групами, можуть виявляти низьку роботу виходу в діапазоні від 1,6 до 2,8 еВ. При цьому головним чинником зниження роботи виходу стає власний дипольний момент гідроксильної групи OH.

Розрахунки в [12] проводилися з використанням громізких обчислювальних пакетів, а тому позбавлені необхідної наочності. Тому в [16] було створено наочну теоретичну модель для зниження роботи виходу максенів. Ця модель виходить із того, що в загальному випадку зміна роботи виходу під впливом нанесених на поверхню адсорбатів зумовлена трьома чинниками: а) перерозподілом електронного заряду між поверхнею та адсорбатами; б) релаксацією поверхні, зумовленою адсорбатами; в) полярністю адсорбатів [37]. В [16] розглянуто найбільш перспективні з погляду одержання низької роботи виходу максени на основі шарів титану й вуглецю, типу вперше досліджених у [34] (див. рис. 5).

У загальному випадку нетерміновані максени здебільшого є металами чи напівметалами (напівпровідниками з нульовою забороненою зоною); поблизу рівня Фермі високе значення густини електронних станів зумовлене зовнішніми шарами перехідних металів (див. [36]). Однак уже в роботі [34] було експериментально показано, що термінація поверхні Ti_3C_2 гідроксильною групою призво-

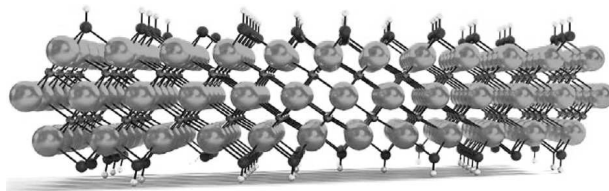


Рис. 5. Перша максенова структура $M_3X_2T_x$, описана в [34], що включала три шари атомів перехідного металу Ti (світлі великі кулі), два шари атомів вуглецю C поміж ними (темні маленькі кульки), і площини термінацій гідроксильними групами OH (атоми кисню розташовані ближче до атомів металу, атоми водню – далі) згори та низу

дить до появи забороненої зони близько 50 меВ, і такий максен робиться напівпровідником.

Таким чином, поверхнева концентрація гідроксильних груп перевищує в цьому матеріалі концентрацію носіїв провідності. Адже з рис. 5 видно, що ці гідроксильні групи формують на поверхні моношар з такою ж кількістю диполів, як і кількість атомів у шарі перехідного металу під ним. Оскільки ширина забороненої зони перевищує енергію 26 меВ, що відповідає кімнатній температурі, то за звичайних умов кожному з цих атомів металу відповідає менше, ніж один електрон провідності, натомість кожному з диполів відповідає негативний електронний заряд, локалізований біля атома кисню, і позитивний, локалізований біля атома водню. Терміналізація, зображена на рис. 5, не супроводжується також помітною реконструкцією поверхневих атомів Ti.

Це означає, що в першому наближенні для функціоналізованого максену на основі титану й вуглецю перерозподіл електронного заряду між поверхнею та адсорбатами та релаксацією поверхні, зумовленою адсорбатами, ми можемо знехтувати, і зниження роботи виходу буде зумовлене переважно дипольними моментами гідроксильних груп OH.

Структуру енергетичних рівнів, яка виникає на межі термінований гідроксильними групами максен – вакуум, фактично зображено на рис. 3. Оскільки відстань між атомами водню й кисню в гідроксильній групі $d = 0,97 \text{ \AA}$, цей зазор є тунельно прозорим для теплових електронів біля дна зони провідності в максені (довжина хвилі яких на порядок більша), і вони вільно тунелюють з максену у вакуум. Тому ефективна робота виходу з функціоналізованого гідроксильними групами максену

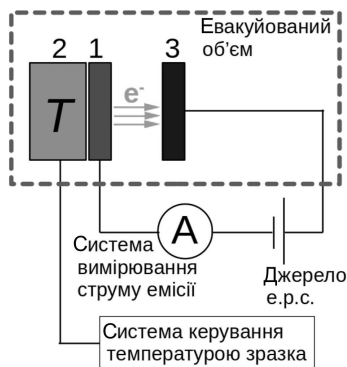


Рис. 6. Блок-схема експерименту з вимірювання роботи виходу методом термоелектронної емісії: 1 – досліджуваний зразок; 2 – нагрівач, що підтримує наперед задану температуру зразка; 3 – анод

описується виразами (20), (21), де N_s тепер – поверхнева густина диполів.

Вважаючи $N_s \sim 5 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$, покладаючи $\epsilon \sim 10$ (характерне для напівпровідників значення діелектричної проникності) і $d \sim 1 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, в [16] було одержано зниження значення роботи виходу $\sim 3 \text{ еВ}$. Водночас у [12] було показано: значення роботи виходу у нефункціоналізованому гідроксильними групами максені становить $\sim 4,5 \text{ еВ}$ і практично не залежить від кількості площин T_i та C (у діапазоні від 1 до 9, що дозволяли порахувати використані в [12] обчислювальні пакети); після функціоналізації воно знижується приблизно до $1,6 \text{ еВ}$ і так само практично не залежить від кількості площин у максені [12].

Водночас, як було показано розрахунками методом функціонала густини [38], інші термінації максенів $T_{i3}C_2T_x$ призводять до значень роботи виходу в діапазоні від $3,9 \text{ еВ}$ до $4,8 \text{ еВ}$. Проведене в цій роботі порівняння з експериментальними даними показало суттєву залежність роботи виходу від складу поверхні.

Таким чином, запропонована в [16] проста модель не тільки дала якісне пояснення значному зниженню роботи виходу у $T_{i3}C_2T_x$ з гідроксильною термінацією (що наочно ілюструється рис. 3), а й демонструє добрий чисельний збіг із результатами складного й громіздкого чисельного розрахунку [12] виходячи з першопринципів. Тому вона може бути використана для оцінок результатів функціоналізації гідроксильними групами різних типів максенів, виходячи з перспектив їх використання в сучасній емісійній електроніці.

5. Експериментальні методи визначення роботи виходу та електронної спорідненості

Розглянемо різні класи експериментальних методів вимірювання роботи виходу та електронної спорідненості [39]. Оскільки, як зазначалось вище, ці параметри мають вирішальний вплив на емісію електронів у вакуум із твердого тіла, численні методи їхнього експериментального вимірювання базуються саме на різних видах електронної емісії [40]. Для металічних зразків, які характеризуються наявністю електронів на рівні Фермі, ці електрони можуть бути збуджені та емітовані у вакуум. Варіюючи енергію збудження та вимірюючи параметри емісії електронів (густина струму емісії, розподіл за енергією емітованих електронів), можна знайти абсолютне значення роботи виходу. На практиці для збудження найчастіше використовують термічну активацію або поглинання фотонів.

У випадку термічної активації емісії електронів у вакуум маємо справу із **методом термоелектронної емісії** (в англійській літературі – thermionic emission, тобто емісія електронів внаслідок термічної іонізації). Основним робочим рівнянням вимірювальної методики є рівняння Річардсона–Дашмана:

$$J_S = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi}{k_B T}\right), \quad A = \frac{4\pi m e k_B^2}{h^3}. \quad (26)$$

Це рівняння дає густину струму термоелектронної емісії J_S як функцію температури T та роботи виходу ϕ . Для визначення останньої, досліджуваний зразок повинен перебувати в умовах високого вакууму, а також в контакт з певним термостатом, який може забезпечувати наперед задану температуру поверхні зразка (рис. 6). Процес вимірювання полягає в знаходженні густини струму J_S як функції температури T . Це вимагає вимірювання струму в колі, що складається з досліджуваного зразка (катода), вакуумного проміжку, анода та джерела напруги, за умови відсутності просторового заряду у вакуумі біля поверхні зразка. При цьому тангенс кута нахилу прямої на графіку $\ln(J_S/T^2)$ як функції оберненої температури буде дорівнювати $-\phi/k$, що й дає можливість експериментального вимірювання роботи виходу, наприклад: тугоплавких металів [41], вуглецевих нано-

матеріалів [42], боридів [43], оксинітридів металів [44], ванадатів [45].

Певні похибки можуть виникати внаслідок того, що формула Річардсона–Дашмана базується на моделі вільних електронів, в той час як справжній закон дисперсії $E(\mathbf{k})$ може мати суттєві відхилення від простої квадратичної залежності, відтак ця формула для струму емісії вже не буде абсолютно точною [46]. Нагадаємо, що цей закон дисперсії є нічим іншим, аніж набором власних значень розв'язків ε_{ik} рівнянь (4), одержаних для достатньої кількості значень хвильового вектора. Також, варто звернути увагу на незастосовність тривимірних моделей емісії електронів для двовимірних матеріалів [47] та нещодавню появу модифікованого рівняння Річардсона–Дашмана для двовимірних матеріалів, зокрема графену та вуглецевих нанотрубок [48, 49]. Відхилення від формули Річардсона–Дашмана можливі також і внаслідок ефектів нерівноважності [50].

Попри вдавану простоту вищеописаного методу, практична реалізація не є завжди можливою, адже температура, що є необхідною для появи помітного струму емісії, може виявитися зависокою, тобто вищою за температуру плавлення металу або за граничну температуру стабільності хімічної сполуки. У зв'язку із цим існує, так би мовити, “реверсивна” схема вимірювання роботи виходу за допомогою термоелектронної емісії, яка дістала назву метода Андерсона [51, 52].

Суть цього метода полягає в тому, що досліджувані зразок є не катодом, а навпаки – анодом. Емісія електронів відбувається зі стандартного металічного термоелектронного катода із відомою (реперною) роботою виходу, який разом з досліджуваним зразком (анодом) формує вакуумний діод, що включено в коло з регульованим джерелом сталої напруги та системою вимірювання струму, що протікає через діод (рис. 7).

Термоелектронний катод емітує електрони, переважна більшість яких мають значення енергії, сконцентровані безпосередньо над рівнем вакууму матеріалу катода. Важливою обставиною є те, що ці електрони можуть бути поглинуті анодом, лише якщо їхні енергії перевищують рівень вакууму матеріалу анода. Таким чином, струм через вакуумний діод протікатиме лише якщо рівень вакууму катода знаходиться на тому самому рівні або ви-

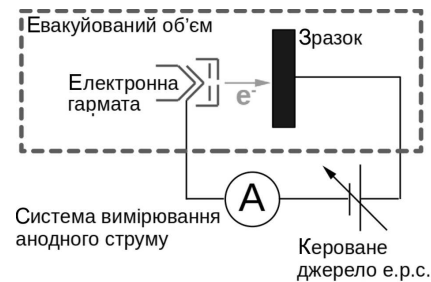


Рис. 7. Блок-схема експерименту з вимірювання роботи виходу методом Андерсона

ще за рівень вакууму анода. В загальному випадку, рівні вакууму катода і анода відрізняються на величину контактної різниці потенціалів та на різницю потенціалів, прикладену між ними від зовнішнього джерела. Змінюючи електрорушійну силу цього джерела та вимірюючи струм, що протікає через діод як функцію прикладеної зовнішньої напруги, можна знайти таке її значення, при якому відбувається перехід між пропусканням струму та замиканням діода. Знайдена величина (після домноження на елементарний заряд) якраз і дає відмінність шуканої роботи виходу від реперного значення роботи виходу катода. Якщо реперне значення добре відоме з великою точністю, то вся вищеописана процедура еквівалентна вимірюванню роботи виходу матеріалу катода.

Як приклад можна навести нещодавні роботи, в яких методом Андерсона було виміряно зміну роботи виходу $\text{Ag}(001)$ внаслідок адсорбції молекул фталоціаніну [53], або зміну роботи виходу $\text{Mo}(112)$ внаслідок коадсорбції Be та O [54–56], або адсорбції Ce на $\text{Mo}(112)$ [9], Be на $\text{Mo}(112)$ та $\text{Mo}(011)$ [57], Dy , Gd , Sr на $\text{Mo}(112)$ [58–59]. Ідеї цього методу були розвинені в поєднанні із методиками низькоенергетичної електронної мікроскопії. Внаслідок цього виникла методика визначення роботи виходу із латеральною роздільною здатністю в площині зразка. При цьому до блок-схеми експерименту на рис. 7 додається електронно-оптична система, що формує зображення досліджуваної поверхні за допомогою електронів, що рухаються від зразка.

Як зазначено вище, варіюючи величину е.р.с., прикладеної між катодом та зразком, можна досягати зникнення/виникнення енергетичного бар'єра для проникнення первинних електронів у зразок. У цих випадках зображення поверхні форму-

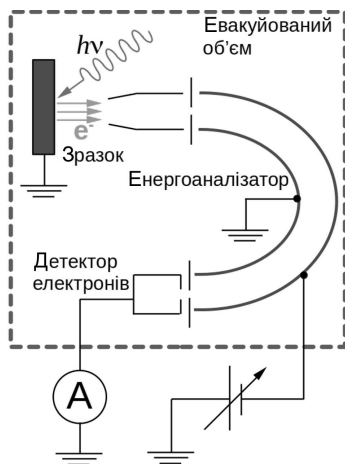


Рис. 8. Блок-схема експерименту з вимірювання роботи виходу методом фотоелектронної спектроскопії

ватиметься відповідно розсіяними/відбитими електронами, а перехід між ними супроводжуватиметься сильними відмінностями у яскравості зображення (це відповідає ситуації відкривання/замикання вакуумного діода в “традиційному” методі Андерсона).

Як приклад можна навести мікроскопічні дослідження роботи виходу евтектичної суміші LaV_6/VB_2 [43]. Цікаво, що в цій же роботі мікроскопічне дослідження роботи виходу зразка було проведено також і методом термоелектронної емісії, тобто як на рис. 6, але з додаванням електронно-оптичної системи формування зображення поверхні в електронах низької енергії, оскільки ця система вже і так була наявна в експериментальній схемі, а матеріал зразка дозволяв неруйнівне дослідження в режимі термоелектронної емісії.

Розглянемо збудження емісії електронів з твердого тіла у вакуум шляхом поглинання фотонів – в такому випадку маємо справу із фотоелектронною емісією та вимірюванням роботи виходу методом фотоелектронної спектроскопії (ФЕС) [60, 61]. В процесі вимірювань, які проводяться в умовах надвисокого вакууму, зразок опромінюється монохроматичним електромагнітним випромінюванням з енергією квантів, що вибирається в діапазоні від декількох одиниць до декількох десятків електронвольт. Це призводить до емісії фотоелектронів, які потрапляють до енергоаналізатора, що реєструє їхній розподіл за кінетичними енергі-

ями (рис. 8). Попередньо енергетична шкала енергоаналізатора калібрується із використанням гарантовано металічного зразка, що має різкий фермівський край. Це призводить до легко ідентифікованої максимальної кінетичної енергії з усього спектра, яка відповідає електронам, емітованим з рівня Фермі зразка, який в стані рівноваги збігається з рівнем Фермі колекторного електрода енергоаналізатора.

Таким чином, на шкалі кінетичних енергій енергоаналізатора фіксується рівень $E_{k, \text{Fermi}}$, що відповідає кінетичній енергії електронів, які емітуються з рівня Фермі. Тоді, вже при дослідженні невідомого зразка, робота виходу останнього визначається як енергія фотонів мінус різниця між $E_{k, \text{Fermi}}$ та мінімальною кінетичною енергією фотоелектронів, знайденою в досліджуваному спектрі, відображеному на каліброваній енергетичній шкалі спектрометра: $\Phi = E_{\text{photons}} - (E_{k, \text{Fermi}} - E_{\text{min}})$.

Більш загально, спектри, отримані за допомогою ФЕС, відображають густину заповнених електронних станів на рівні Фермі і нижче, тобто ті стани, з яких може відбуватися емісія фотоелектронів. У випадку напівпровідника, електронів на рівні Фермі здебільшого просто не існує, тому електрони з енергією $E_{k, \text{Fermi}}$ не емітуються. Це відображається в фотоелектронному спектрі у вигляді нульової інтенсивності на рівні Фермі. Натомість, в спектрі будуть спостерігатися електрони з кінетичними енергіями, починаючи з певного значення, нижчого за $E_{k, \text{Fermi}}$, що відповідатиме верхньому краю валентної зони.

Наведемо приклади застосування методики ФЕС для дослідження напівпровідників. В роботі [62] виміряно роботу виходу (значення від 4,04 еВ до 6,4 еВ) та положення краю валентної зони перспективного напівпровідника ZnSnN_2 , (значення від 1,2 еВ до 3,44 еВ) та систематично досліджено їхні залежності від методу обробки поверхні, рівня забруднень, тощо. ФЕС активно використовується для вимірювання роботи виходу практичних катодів, наприклад, було зафіксовано суттєве зниження роботи виходу LaV_6 внаслідок адсорбції моношару VN [63]. Систематичне ФЕС-дослідження роботи виходу плівок, що склалися з суміші боридів та нітридів лантану, церію, алюмінію та вуглецю, можна знайти в роботі [64] – найнижче значення роботи виходу становить 2,8 еВ. Цікавим нещодавнім результатом є доволі низька робота ви-

ходу ~ 2 еВ для срібно-калієвих наночастинок, що є наслідком утворення поверхневого сплаву цих двох металів [65].

Для максенів, здійснювалися вимірювання роботи виходу, а також спектра зайнятих електронних станів та їхньої залежності від типу термінації. Наприклад, в роботі [66] для максенів $Ti_3C_2T_x$ було встановлено металічний характер та досить високу роботу виходу, що дорівнює 4,6 еВ, а в роботі [67] детально вивчалася структура валентної зони цих максенів в залежності від елементного складу та атомної геометрії термінуючих груп. Нарешті, методом ФЕС було прямо підтверджено можливість тюнінга роботи виходу максену $Ti_3C_2T_x$ в дуже широких межах, а саме від 2,44 еВ до 5,69 еВ, шляхом функціоналізації поверхні такими молекулами як 1,3,4,5,7,8-гексафлюоро-11,11,12,12-тетраціанонафто-2,6-квінодиметан та (пентаетилциклопентадієніл)(1,3,5-триметилбензен)рутений димер [68].

Виходячи з того, що в процес фотоemisії залучено виключно зайняті електронні стани, виникає проблема вимірювання електронної спорідненості для напівпровідників. Її можна вирішити, застосувавши експериментальну методику, яка одержала назву інверсної фотоemisійної спектроскопії (ІФЕС, ІФС) – англ. “inverse photoelectron spectroscopy” (IPES, IPS) [69, 70]. Як можна здогадатися з назви, задіяно фізичний процес, що є оберненим до фотоелектронної emisії, а саме – захоплення вільного електрона на незайнятій електронній стан в зоні провідності та випромінювання фотона за рахунок вивільнення відповідної порції енергії (рис. 9).

Є можливими два режими вимірювань ІФС спектрів: 1 – вимірювання інтенсивності потоку фотонів фіксованої енергії як функції енергії електронів, якими бомбардується поверхня зразка; 2 – вимірювання спектра фотонів, що випромінюються зразком внаслідок його бомбардування електронами із фіксованою кінетичною енергією. При цьому характерні енергії як електронів, так і фотонів можуть лежати в діапазоні десятків або одиниць еВ, в останньому випадку виділяють ІФС низьких енергій (Low Energy Inverse Photoemission Spectroscopy – LEIPS) [71]. Низькі енергії електронів є важливим фактором, що дозволяє проведення неруйнівного аналізу, зокрема плівок органічних молекул – на-

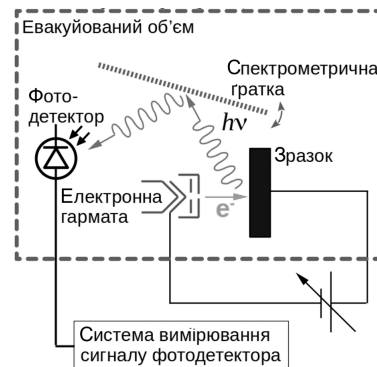


Рис. 9. Блок-схема експерименту з вимірювання роботи виходу методом інверсної фотоemisійної спектроскопії

приклад, фталоціанін міді, електронна спорідненість 2,92 еВ [72]. Можна зустріти роботи, де один і той самий напівпровідниковий зразок паралельно досліджується двома методиками: ФЕС та ІФС. Це дає можливість визначити як роботу виходу, так і край провідності та край валентної зони, тобто знайти електронну спорідненість та ширину забороненої зони, як, наприклад: $\chi = 2,2$ еВ та $E_g = 4,3$ еВ для тонких плівок Eu_2O_3 [73]; $\chi = 4,03$ еВ та $E_g = 2,16$ еВ для тонких плівок C_{60} [74], $E_g = 2,69$ еВ для 8-циклопарафенілену, $E_g = 3,29$ еВ для 9-циклопарафенілену та $E_g = 3,33$ еВ для 12-циклопарафенілену [75].

Емісія електронів з твердого тіла у вакуум може відбуватися не тільки надбар'єрним шляхом, а також і шляхом тунелювання через бар'єр на межі тверде тіло – вакуум. В залежності від того, наскільки далеко від поверхні розташовано протилежний електрод, розрізняють автоелектронну (польову) та тунельну емісію. Якщо протилежний електрод (анод) розташовано достатньо далеко – електрони тунелюють крізь бар'єр та рухаються у вакуумі як вільні частинки в бік анода. Такий випадок є автоелектронною емісією. Якщо ж протилежний електрод знаходиться на відстані десятків нанометра, то внаслідок тунелювання через бар'єр електрон переходить з певного зв'язаного стану в матеріалі катода в інший зв'язаний стан в матеріалі анода. Таку емісію називають тунельною і вона лежить в основі методу визначення електронної структури як валентної зони, так і зони провідності, який отримав назву – тунельна спектроскопія. Цей метод реалізується за допомогою скану-

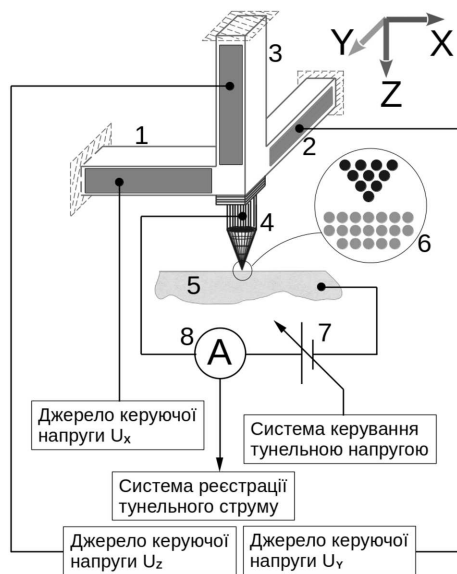


Рис. 10. Блок-схема реалізації сканувальної тунельної спектроскопії за допомогою сканувального тунельного мікроскопа: 1 – п'єзоелектричний актуатор уздовж осі X; 2 – п'єзоелектричний актуатор уздовж осі Y; 3 – п'єзоелектричний актуатор уздовж осі Z; 4 – вістря-зонд; 5 – зразок; 6 – зона найближчого контакту вістря зі зразком при великому збільшенні; 7 – кероване джерело тунельної напруги; 8 – система вимірювання тунельного струму

вального зондового мікроскопа, тому часто позначається і як сканувальна тунельна спектроскопія (СТС, англ. scanning tunneling spectroscopy, STS) [76, 77].

СТС можна реалізувати за допомогою сканувального тунельного мікроскопа (СТМ) або атомно-силового мікроскопа (АСМ) [76, 77]. В обох випадках ключовими складовими експерименту є поверхня досліджуваного зразка та зонд, який має пірамідальну форму з достатньо малим радіусом заокруглення вершини (типово від декількох десятків нанометрів до атомного радіуса). В робочому режимі основною функцією як СТМ, так і АСМ є підтримання сталої відстані між поверхнею та вершиною зонда (зазвичай за допомогою прецизійних п'єзоелектричних актуаторів). В СТМі відстань підтримується такою, що при незмінній напрузі, прикладеній між вістрям та поверхнею, через тунельний бар'єр буде протікати сталий тунельний струм (рис. 10). Такий режим роботи називають режимом сталого струму, сталість струму забезпечується при всіх інших рівних умовах ста-

лістю прозорості тунельного бар'єра, що в найпростішому наближенні досягається сталістю відстані поверхня – вершина зонда. Після стабілізації цієї відстані при певних значеннях тунельних струму та напруги, ця відстань фіксується та залишається незмінною упродовж процесу вимірювання вольт-амперної характеристики (ВАХ) сформованого тунельного контакту. Цей процес полягає в покроковій зміні тунельної напруги в певному діапазоні та вимірюванні величини тунельного струму при кожному дискретному значенні напруги.

Особливістю вимірювання ВАХ тунельного контакту в АСМі є те, що зонд здійснює високочастотні (десятки або сотні кГц) коливання уздовж напрямку, перпендикулярного до площини досліджуваної поверхні. Це необхідно для функціонування системи вимірювання сили, що діє між зондом та поверхнею. Мінімальна відстань за один період коливань може бути такого самого порядку як і стаціонарна відстань між зондом та поверхнею в СТМ. В інші моменти часу протягом періоду коливань ця відстань буде більшою (в залежності від амплітуди коливань). Такий режим роботи АСМ називається безконтактним, оскільки зонд ніколи не входить у механічний контакт із поверхнею. При цьому на сталому рівні підтримується середнє в часі значення відстані між поверхнею та вершиною зонда, що відповідає сталій середній силі взаємодії між ними. Внаслідок осцилюючої відстані, в часі осцилює також і прозорість тунельного бар'єра, отже при сталій тунельній напрузі буде осцилювати тунельний струм. Попри це, вимірювання ВАХ є можливим, якщо час вимірювання однієї точки цієї характеристики, тобто час, протягом якого тунельна напруга залишається сталою, перевищує період осциляцій зонда. За величину струму в кожній точці ВАХ буде прийматися його значення, усереднене за період коливань.

Таким чином, основним результатом вимірювання за допомогою СТС є ВАХ тунельного контакту, утвореного досліджуваною поверхнею, зондом та вакуумним проміжком між ними. На практиці, як правило, застосовують зонд із яскраво вираженими металічними властивостями, тобто із рівнем Фермі, розташованим у зоні провідності, та з різким фермівським краєм. Розгляньмо, яким чином в такому випадку можна визначити положення верхнього краю валентної зони та нижнього

краю зони провідності, якщо досліджуваним зразком є напівпровідник та його рівень Фермі знаходиться в забороненій зоні. Якщо тунельна напруга між зразком і зондом дорівнює нулю, їхні рівні Фермі однакові, система перебуває в рівновазі й тунельний струм дорівнює нулю.

При невеликій ненульовій позитивній нарузі на зразку відносно зонда, рівень Фермі зразка знижується відносно рівня Фермі зонда, проте, незважаючи на ненульову прозорість тунельного бар'єра, електрони не можуть тунелювати із зонда в зразок, оскільки в енергетичному діапазоні між двома рівнями Фермі електронних станів немає. Така ситуація буде спостерігатись і при достатньо малій негативній нарузі на зразку відносно зонда. Отже, при достатньо малих тунельних напругах обох полярностей на ВАХ буде спостерігатись ділянка із нульовим значенням струму. При збільшенні абсолютної величини тунельної напруги, ненульовий тунельний струм з'являтиметься при позитивній нарузі на зразку, коли дно зони провідності напівпровідника опиниться на рівні Фермі зонда, або при негативній нарузі на зразку, коли стеля його валентної зони опиниться на рівні Фермі зонда. Виходячи з вищенаведеного, можна зробити загальний висновок про форму ВАХ для розглянутої експериментальної ситуації – навколо початку координат існує область нульового струму, ширина якої по осі напруги чисельно дорівнює (в електронвольтах) ширині забороненої зони напівпровідника. Поза цією областю струм стає ненульовим, та зазвичай зростає зі зростанням абсолютної величини тунельної напруги. Значення позитивної напруги, при якій струм починає зростати від нуля, чисельно дорівнює енергії (в електронвольтах відносно рівня Фермі) нижнього краю зони провідності. Аналогічно, значення негативної напруги, при якій тунельний струм починає спадати від нуля, чисельно дорівнює енергії (в електронвольтах відносно рівня Фермі) верхнього краю валентної зони. Для більш точного визначення цих енергій, СТС експерименти часто проводять при криогенних температурах зразка та зонда [78] – очевидно, що внаслідок меншої ширини фермівської сходинок, це зменшує розміття переходу між областями нульового та ненульового тунельного струму на ВАХ.

Перевагами СТС над ФЕС та ОФЕС є те, що положення країв та структура валентної зони та зони

провідності можуть бути визначені в одному експерименті. Наприклад, в роботі [79] методом СТС виміряно положення країв зон для CsPbVg_3 при -1 еВ та $+1,5$ еВ та здійснено порівняння із результатами ФЕС, ОФЕС та розрахунками за теорією функціонала густини. Окрім цього СТС володіє надзвичайно високою (на атомному рівні) просторовою роздільною здатністю в площині поверхні зразка – це дозволяє локальне вимірювання положення країв зон на неоднорідних поверхнях та для нанооб'єктів. Наприклад, в роботі [80] одержано серію тунельних спектрів на поверхні нанопластинок селеніду кадмію різної товщини, зафіксовано краї зон ~ -1 В та $\sim +1$ В для товщини 7 моношарів та розширення забороненої зони зі зменшенням товщини. Для графенових нанострічок шириною в 17 атомів, було зафіксовано краї зон при $-0,09$ еВ та $+0,1$ еВ, а для 13-атомних стрічок при $-0,06$ еВ та $+1,28$ еВ [81].

В роботі [82] було досліджено нанорозмірні острівці моношарового телурену, всередині яких було зафіксовано краї зон на рівні $-0,41$ еВ та $+0,53$ еВ, а також відсутність забороненої зони на периферії острівця, в повній відповідності з теоретичним передбаченням стану топологічного ізолятора для цього двовимірного матеріалу. Також, СТС є зручним для дослідження еволюції електронної структури при переході між дво- та тривимірними алотропами. Так, для нітриду індію було показано, що заборонена зона двовимірного матеріалу становить 2 еВ, а для об'ємного зразка InN відповідно 0,7 еВ [83]. В роботі [84] методом СТС виміряно краї зон в положеннях $-1,77$ еВ та $+0,86$ еВ для одношарового MoS_2 та $-1,24$ еВ та $+0,63$ еВ для двошарового MoS_2 .

Окрім безспереднього використання методики СТС, еквівалентна інформація про енергетичне розташування країв зон може бути одержана методом вольт-залежної СТМ, яка полягає в отриманні серій зображень однієї й тієї самої ділянки поверхні при ряді різних тунельних напруг. Цим методом у роботах [85, 86] було встановлено напівпровідниковий характер двовимірних вісмутових адсорбатів, які не формували суцільної плівки на поверхні $\text{Ge}(111)$, та знайдено положення краю їхньої зони провідності, а саме на 0,5 еВ вище рівня Фермі германієвої підкладки.

Методика СТС дозволяє виміряти положення країв зон відносно рівня Фермі, проте цього не

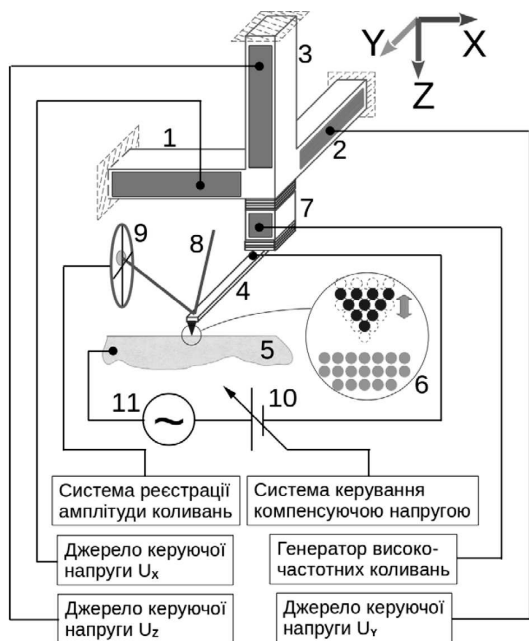


Рис. 11. Блок-схема реалізації сканувальної кельвінівської зондової мікроскопії: 1 – п'єзоелектричний актуатор уздовж осі X; 2 – п'єзоелектричний актуатор уздовж осі Y; 3 – п'єзоелектричний актуатор уздовж осі Z; 4 – пружний елемент (кантилевер) з інтегрованим вістря-зондом; 5 – зразок; 6 – зона найближчого контакту вістря зі зразком при великому збільшенні; 7 – високочастотний п'єзоелектричний актуатор уздовж осі Z; 8 – лазерний промінь; 9 – позиційно-чутливий фотодетектор; 10 – кероване джерело сталої компенсуючої напруги; 11 – джерело змінної напруги між вістрям та зразком

достатньо для визначення електронної спорідненості. Останнє вимагає незалежного вимірювання положення рівня Фермі відносно рівня вакууму, тобто роботи виходу. Для розв'язання цієї задачі за допомогою сканувальної зондової мікроскопії найбільш підходящим методом є сканувальна кельвінівська зондова мікроскопія (СКЗМ, англ. scanning kelvin probe microscopy – SKPM) [87]. СКЗМ реалізується за допомогою АСМ, що працює в безконтактному режимі. В СКЗМ-експерименті до стандартного обладнання АСМ додається кероване джерело сталої напруги та джерело гармонічної змінної напруги із частотою, що є далекою (як правило нижчою) від частоти осциляцій зонда відносно поверхні зразка, синхронний детектор змінної напруги та спеціальне коло зворотного зв'язку. Обидва джерела включаються послідовно між зразком та зондом (рис. 11).

Якщо об'єми зразка та зонда з'єднані електричним провідником, то їхні електронні підсистеми знаходяться в рівновазі, а рівні Фермі однакові. В той самий час, якщо роботи виходу зразка і зонда відрізняються одна від одної – між їхніми поверхнями, як відомо, виникає контактна різниця потенціалів (КРП). По суті, зразок та зонд являють собою обкладинки конденсатора, зарядженого до відповідної напруги, між якими діє електростатична сила притягання, що залежить від миттєвого значення напруги на конденсаторі. В такій ситуації між зразком та зондом починає діяти сила, що осцилює із частотою прикладеної змінної напруги та має амплітуду, пропорційну сумі КРП та сталої напруги керованого джерела.

Оскільки зонд АСМ механічно закріплено на кінці пружного елемента (кантилевера), то виникають коливання зонда на частоті змінної напруги. Ці коливання відбуваються одночасно із коливаннями кантилевера на основній частоті, які використовуються для стабілізації середньої відстані між зондом та зразком. Амплітуда коливань кантилевера, а отже і зонда, визначається за допомогою відбитого від нього лазерного променя, який потрапляє на позиційно-чутливий фотодетектор. Подаючи сигнал з фотодетектора на відповідний синхронний детектор, можна одержати виміряне значення амплітуди коливань на частоті джерела змінної напруги. Відповідний сигнал подається в спеціальне коло зворотного зв'язку, яке налаштовує кероване джерело постійної напруги аж до досягнення нульової амплітуди коливань кантилевера.

Оскільки ця амплітуда є пропорційною до суми КРП та миттєвого значення напруги керованого джерела, то занулення амплітуди коливань кантилевера на частоті джерела змінної напруги досягатиметься у випадку, коли напруга керованого джерела є точно протилежною до КРП. Таким чином, зчитуючи в СКЗМ-експерименті встановлене значення напруги керованого джерела та інвертуючи його знак, отримуємо значення КРП між зразком та зондом, характерне для точки поверхні зразка, над якою знаходиться вершина зонда. КРП є різницею між роботами виходу зразка та зонда, тому, знаючи роботу виходу зонда, можна визначити роботу виходу зразка. Альтернативно, якщо робота виходу матеріалу зонда точно не відома, можна провести додаткове вимірювання на репер-

ному зразку із точно відомою роботою виходу, після чого буде можливим вимірювання невідомої роботи виходу інших досліджених зразків, за умови використання того самого зонда в незмінному стані [88, 89].

Методику СКЗМ було використано для вимірювання роботи виходу багатьох однорідних та неоднорідних поверхонь та нанооб'єктів: для нанодротів з оксиду титану TiO з атомарно чистою поверхнею отримано $\Phi = 3,31$ eV, та зафіксовано зростання роботи виходу внаслідок контакту з атмосферою [90]; для максену $Ti_3C_2T_x$ було встановлено $\Phi = 4,28$ eV [91]; для двовимірних матеріалів на основі йодиду міді та лігандів, а саме: $2D-CuI(pm)_{0,5}$ 5,46 eV, $2D-CuI(pz)_{0,5}$, 5,26 eV [92]; для наночарів MoS_2 одержано значення роботи виходу 4,53 eV, а також карти розподілу в площині поверхні відхилень від середнього значення, а також зафіксовано зміни цього розподілу внаслідок бомбардування високоенергетичними іонами аргону [93]. Варто зауважити, що зонд Кельвіна може використовуватися для вимірювання роботи виходу також і в немікроскопічному виконанні, тобто без сканування та одержання зображення поверхні – як приклад можна навести вимірювання роботи виходу для тонких плівок $Os-Ru-W$ в залежності від концентрації W [94].

6. Експериментальні технології одержання поверхонь з низькими роботами виходу

Розглянемо сучасні експериментальні підходи до зниження роботи виходу та електронної спорідненості поверхонь металів та напівпровідників. Результатом обробки поверхні, здійсненої в рамках таких підходів, має бути встановлення в приповерхневій області зразка просторового розділення електричних зарядів в напрямку, перпендикулярному до площини поверхні. Такий стан може характеризуватися просторовим розподілом уздовж цього напрямку позитивних та негативних зарядів з локалізацією або в двох відмінних атомних площинах, або в одній атомній площині та протяжній області простору (останнє, зазвичай, характерне для випадку напівпровідникової підкладки). Технології одержання таких поверхонь можуть базуватися на різноманітних методах нанесення адсорбатів на поверхню метала або напівпровідни-

ка: фізично-парове осадження, хімічно-парове осадження, осадження з рідкої фази, дифузія з об'єму підкладки, тощо.

Концептуально найпростішою є адсорбція на поверхню шару молекул або молекулярних груп, які вже характеризуються власним (вбудованим) дипольним моментом за відсутності зовнішнього електричного поля. При цьому, для досягнення бажаного ефекту необхідно забезпечити ідентичну (а також вигідну з точки зору зменшення роботи виходу) орієнтацію усіх адсорбованих молекул. Така ситуація реалізується природним чином в мономолекулярних шарах, що самозбираються (англ. SAM, self-assembled monolayer). Наприклад, мономолекулярний шар молекул піридину адсорбується на поверхні $ZnO(1010)$ впорядкованим чином із усіма молекулами, орієнтованими ідентично, що спричиняє зниження роботи виходу на величину 2,9 eV [95]. В роботі [96] було синтезовано ряд молекул на основі біфенілу, які мали фосфінові групи, що забезпечували фіксовану точку приєднання до підкладки. Два типи молекул мали полярну піримідинову групу, з вектором дипольного моменту, спрямованим до/від фосфінової групи, тобто до/від підкладки в сформованому мономолекулярному шарі. Третій тип молекул належав до класу неполярних. В результаті самозбирання мономолекулярних шарів цих трьох типів на підкладці ІТО (оксид олова та індію) було зафіксовано значення роботи виходу 3,9 eV, 4,85 eV та 4,4 eV – внаслідок напрямленості молекулярних дипольних моментів до поверхні, від поверхні та в площині поверхні. В узагальнюючій роботі [97] було встановлено універсальний рецепт для зниження на більш ніж 1 eV роботи виходу металів, оптично прозорих та електрично провідних оксидів металів, електрично провідних полімерів та графену шляхом нанесення на їхні поверхні плівок поліетіленіміну етоксилату або розгалуженого поліетіленіміну.

Концепція адсорбованих дипольних молекул може включати також і двошарові структури, в яких кожний шар складається зі свого типу молекул та робить свій внесок в зниження роботи виходу. Зокрема, в роботі [98] для великої кількості оксидів було встановлено зниження роботи виходу (причому без жодного винятку) після контакту початково атомно чистої поверхні оксиду зі

звичайною атмосферою. Внаслідок цієї експозиції утворювався подвійний адсорбований “сендвіч”, що складався з шару ОН безпосередньо на поверхні оксиду та наступного шару H_2O . Між шарами ОН та H_2O утворювалися водневі зв'язки, а їхні дипольні моменти були зорієнтовані тандемно щодо зниження роботи виходу поверхні.

Наступний концептуальний підхід полягає в коадсорбції атомів металу (в т.ч. і суміші різних металів) та кисню, що є традиційним методом активації термоелектронних катодів [99]. Поверхневий дипольний шар утворюється негативно зарядженими іонами кисню, які розташовуються ближче до підкладинки, та позитивно зарядженими іонами металу, які розташовуються далі від підкладинки. До цієї концепції (просту теоретичну модель для якої побудовано в докладно розглянутих вище роботах [14, 15]) належать вже згадані експерименти з коадсорбції гадолінію та кисню на кремнієвій підкладинці – досягнуто значення роботи виходу нижче 1 еВ [8]. Вона виявилася застосовною і для новітніх двовимірних матеріалів. Так, в роботі [100] шляхом покриття сумішшю атомів цезію та кисню було одержано зниження роботи виходу графену до рекордного значення 1,01 еВ!

Серед нових вуглецевих матеріалів більш зручними, з точки зору катодних застосувань, є вуглецеві нанотрубки, для яких внаслідок покриття сумішшю барія, стронцію та кисню було досягнуто значення роботи виходу 1,6 еВ, а морфологія нанотрубок давала підсилення напруженості електричного поля на емітуючих поверхнях [101]. Покриття поверхонь (100) та (111) алмазу сумішшю атомів алюмінію та кисню призводила до одержання значень негативної електронної спорідненості (до $-1,0$ еВ) та роботи виходу від 4 еВ до 5 еВ [102]. Нанесення субмоношарових кількостей титану на окиснену поверхню алмазу (100) давало величину негативної електронної спорідненості $-0,7$ еВ [103]. Рекордне ж її значення ($-2,01$ еВ) було одержано на поверхні (100) алмазу внаслідок покриття сумішшю атомів магнія та кисню [5].

В цьому підході можливим є також і одночасне застосування двох сортів атомів металу, наприклад, покриття цієї ж поверхні алмазу шаром SnO з інтеркальованим літієм давало зниження роботи виходу на величину 2,3 еВ [104]. Рекордно низьке значення роботи виходу (0,7 еВ) було одержано для *n*-GaAs шляхом адсорбції на його поверхню

цезію та кисню, але за умови присутності зовнішнього освітлення на довжині хвилі 532 нм, що вело до генерації поверхневої фото-е.р.с. [105].

Зниження роботи виходу або електронної спорідненості може бути досягнуто також і адсорбцією лише одного типу атомів на поверхню підкладинки. При цьому позитивний заряд сконцентровано в площині, в якій розташовано ці адсорбовані атоми, а негативний може бути як сконцентрованим у зовнішньому атомному шарі підкладинки, так і неперервно розподіленим по глибині підкладинки. У вже згаданій роботі [9], адсорбція церію на монокристалічну підкладинку Mo(112) давала зниження роботи виходу на 2,2 еВ. В роботі [106] було зафіксовано зниження роботи виходу поверхні Pt(111) внаслідок присутності вуглецевого забруднення із лінійною залежністю від поверхневої концентрації атомів вуглецю. В роботі [107] досягнуто негативної електронної спорідненості $-1,38$ еВ на поверхні (111) *p*-легованого алмазу, термінованого шаром атомів водню. Значення негативної електронної спорідненості алмазу, одержані внаслідок адсорбції на його поверхні цілого ряду металів в кількості до одного моношару наведено в роботі [108].

Наступна концепція полягає в певній обробці поверхні, що створює дефекти поверхневої кристалічної ґратки – це можуть бути вакансії або включення чужорідних атомів, тощо. Такі центри можуть бути зарядженими, або відігравати роль пасток, які можуть захоплювати носії заряду з об'єму. Як приклад можна навести залежність роботи виходу для оксидів перехідних металів (Cu, Mo, Ni, V, Ti, W, Cr, Ta, Co) від концентрації поверхневих кисневих вакансій, побудовану на основі експериментальних вимірювань методом ФЕС – монотонне зменшення роботи виходу при збільшенні концентрації таких вакансій [109]. В роботі [110] поверхню графіту було послідовно оброблено водневою та азотною плазмою, що спричинило утворення поверхневих вуглецевих вакансій та включень окремих атомів азоту, та як наслідок відбувалося зниження роботи виходу до значення 2,9 еВ. У випадку двовимірного матеріалу, обробка поверхні є одночасно і обробкою об'єму матеріалу. Зокрема для графену було проведено систематичне дослідження його взаємодії із великою кількістю молекулярних реагентів, що призводило до легування

різного типу та рівня, а, отже, і до експериментально зафіксованих змін роботи виходу [111].

Огляд експериментальних робіт, в яких усі вищезгадані та деякі інші специфічні підходи було застосовано для одержання поверхні алмазу із негативною електронною спорідненістю, можна знайти в [6].

7. Висновки

Тривають інтенсивні зусилля зі створення поверхонь з низькою роботою виходу для металів та низькою/негативною електронною спорідненістю для напівпровідників і діелектриків. Водночас такі роботи потребують наочних теоретичних моделей, які дозволяли б здійснювати принаймні попередні оцінки для значень спорідненості достатньо просто, не вдаючись до громіздких розрахунків за схемою рівнянь Кона–Шема.

У [14] в рамках побудованої наочної моделі показано, що наявність на поверхні напівпровідника дипольного шару (наприклад, з негативно заряджених атомів кисню й позитивно заряджених атомів рідкісноземельного металу), за умови рівності концентрацій різнойменно заряджених адсорбованих атомів, може призвести до зниження спорідненості електрона на величину до 3 eV. У [15] показано, що асиметрія поверхневих концентрацій кисню і металу може призвести до двох протилежних наслідків: при переважанні негативно зарядженого кисню зниження спорідненості робиться меншим через вигин зон угору в ОПЗ напівпровідника, а при переважанні позитивно зарядженого металу зниження спорідненості стає більшим через вигин зон униз. Такий результат дозволяє запропонувати технологічні рішення для одержання поверхонь з мінімальною роботою виходу для приладів сучасної емісійної електроніки.

У рамках побудованої простої теоретичної моделі, в [16] оцінено значення роботи виходу у функціоналізованому гідроксильними групами максені. На той час коли в нефункціоналізованому матеріалі воно становить $\sim 4,5$ eV і практично не залежить від кількості площин T_1 та C (у діапазоні від 1 до 9); після функціоналізації воно знижується приблизно до 1,6 eV і так само практично не залежить від кількості площин у максені.

Тривають інтенсивні пошуки створення надійних експериментальних методів для одержання низьких значень роботи виходу для різних поверхонь, що можуть мати застосування в приладах емісійної електроніки. Результатом обробки поверхні, здійсненої в рамках застосованих підходів, має бути встановлення в приповерхневій області зразка просторового розділення електричних зарядів у напрямку, перпендикулярному до площини поверхні. Такий стан може характеризуватися просторовим розподілом уздовж цього напрямку позитивних та негативних зарядів з локалізацією або в двох відмінних атомних площинах, або в одній атомній площині та протяжній області простору (останнє характерне для випадку напівпровідникової підкладки). Технології одержання таких поверхонь можуть базуватися на різноманітних методах нанесення адсорбатів на поверхню металу або напівпровідника: фізично-парове осадження, хімічно-парове осадження, осадження з рідкої фази, дифузія з об'єму підкладки, тощо.

Різні способи отримання поверхні алмазу дозволяють отримувати великі негативні значення електронної спорідненості. Рекордне значення негативно електронної спорідненості ($-2,01$ eV) було одержано на поверхні (100) алмазу внаслідок покриття сумішшю атомів магнія та кисню [5–6]. Проте пошуки надійних і відтворюваних методів одержання низької роботи виходу чи електронної спорідненості для металевих чи напівпровідникових катодів, які (на відміну від алмазу) можуть забезпечити високу швидкість підведення емітованих носіїв через об'єм до поверхні, далі тривають.

Нині здійснюються пошуки шляхів створення сучасних катодів на основі, зокрема, адсорбції лужних та рідкісноземельних (Ce, Gd, Eu) металів та коадсорбції кисню на поверхнях Si, Ge, та Mo, в т.ч. в наноструктурованому стані, де можуть утворюватися подвійні заряджені шари, що суттєво знижують роботу виходу [8, 9].

Автори вдячні Київському національному університету імені Тараса Шевченка за підтримку цієї роботи.

1. W.E. Spicer, A. Herrera-Gomes. Modern theory and applications of photocathodes. *Proc. SPIE* **2022**, 18 (1993).
2. A. Evtukh, H. Hartnagel, O. Yilmazoglu, H. Mimura, D. Pavlidis. *Vacuum Nanoelectronic Devices: Novel*

- Electron Sources and Applications*. (John Wiley & Sons, Ltd., 2015) [ISBN: 978-1-119-03797-2].
3. Y. Zhou, P. Zhang. Theory of field emission from dielectric coated surfaces. *Phys. Rev. Research* **2**, 043439 (2020).
 4. N.D. Lang, W. Kohn. Theory of metal surfaces: Work function. *Phys. Rev. B* **3**, 1215 (1971).
 5. K.M. O'Donnell, M.T. Edmonds, A. Tadich, L. Thomsen, A. Stacey, A. Schenk, C.I. Pakes, L. Ley. Extremely high negative electron affinity of diamond via magnesium adsorption. *Phys. Rev. B* **92**, 035303 (2015).
 6. M.C. James, F. Fogarty, R. Zulkharnay, N.A. Fox, P.W. May. A review of surface functionalisation of diamond for thermionic emission applications. *Carbon* **171**, 532 (2021).
 7. R. Calish. Doping of diamond. *Carbon* **37**, 781 (1999).
 8. М.Г. Находкін, М.І. Федорченко. Взаємодія кисню та гадолінію з Si(100)-2 × 1. Утворення системи з роботою виходу 1 еВ. *УФЖ* **60**, 97 (2015).
 9. T.V. Afanasieva, A.G. Fedorus, A.M. Goriachko, A.G. Naumovets, I.M. Neporozhnyi, D.V. Rumiantseva. Mesoscopic self-ordering in oxygen doped Ce films adsorbed on Mo(112). *Surface Science* **705**, 121766 (2021).
 10. H.A. Tahini, X. Tan, S.C. Smith. The origin of low workfunctions in OH terminated MXenes. *Nanoscale* **9**, 7016 (2017).
 11. F. Maier, J. Ristein, L. Ley. Electron affinity of plasma-hydrogenated and chemically oxidized diamond (100) surfaces. *Phys. Rev. B* **64**, 165411 (2001).
 12. M. Khazaei, M. Arai, T. Sasaki, A. Ranjbar, Y. Liang, S. Yunoki. OH-terminated two-dimensional transition metal carbides and nitrides as ultralow work function materials. *Phys. Rev. B* **92**, 075411 (2015).
 13. E. Zojer, T.C. Taucher, O.T. Hofmann. The impact of dipolar layers on the electronic properties of organic/inorganic hybrid interfaces. *Adv. Mater. Interfac.* **6**, 1900581 (2019).
 14. М.В. Стріха, А.М. Горячко. Теоретична модель для опису зниження роботи виходу напівпровідника/діелектрика під впливом поверхневого подвійного зарядженого шару. *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології* **19** (3), 23 (2022).
 15. М.В. Стріха, Д.В. Антонюк. Вплив адсорбованих моношарів з довільним співвідношенням концентрації різнозначних зарядів на електронну спорідненість напівпровідника. *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології* **20** (1), 4 (2023).
 16. М.В. Стріха, Д.В. Антонюк. Теоретична модель для оцінки зниження роботи виходу максенів з гідроксильною термінацією. *Фізика і хімія твердого тіла* **23** (1), 102 (2023).
 17. S. Halas, T. Durakiewicz. Is work function a surface or a bulk property? *Vacuum* **85**, 486 (2010).
 18. A. Kahn. Fermi level, work function and vacuum level. *Materials Horizons* **3**, 7 (2016).
 19. M. Yoshitake. *Work Function and Band Alignment of Electrode Materials*. (Springer Japan KK, 2021) [ISBN: 978-4-431-56896-4].
 20. Є.С. Крячко, Є.Ю. Ремета. Теорія функціонала густини в атомній фізиці. *УФЖ* **9** (1), 38 (2014).
 21. W. Kohn, L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
 22. F. Giustino. *Materials Modelling using Density Functional Theory* (Oxford University Press, 2014) [ISBN 978-0-19-966243-2].
 23. R. Jacobs, D. Morgan, J. Booske. Work function and surface stability of tungsten-based thermionic electron emission cathodes. *APL Mater.* **5**, 116105 (2017).
 24. S. Kim, M.Y. Lee, S. Lee, S.-H. Jhi. Super low work function of alkali-metal-adsorbed transition metal dichalcogenides. *J. Phys.: Condens. Matter.* **29**, 315702 (2017).
 25. R. Tran, X.-G. Li, J.H. Montoya, D. Winston, K.A. Persson, S.P. Ong. Anisotropic work function of elemental crystals. *Surface Science* **687**, 48 (2019).
 26. R.I.G. Hughes. Theoretical Practice: the Bohm-Pines Quartet. *Perspect. Sci.* **14**, 457 (2006).
 27. N.D. Lang, W. Kohn. Theory of metal surfaces: Charge density and surface energy, *Phys. Rev. B* **1**, 4555 (1970).
 28. I. Brodie, S.H. Chou, H. Yuan. A general phenomenological model for work function. *Surf. Sci.* **625**, 112 (2014).
 29. S.H. Chou, J. Voss, I. Bargatin, A. Vojvodic, R.T. Howe, F. Abild-Pedersen. Orbital-overlap model for minimal work functions of cesiated metal surfaces. *J. Phys. Condens. Matter.* **24**, 445007 (2012).
 30. Г.П. Пека, В.І. Стріха. *Поверхневі та контактні явища в напівпровідниках* (Львів, 1992).
 31. В.А. Смигтина. *Фізико-хімічні явища на поверхні твердих тіл* (Астропринт, 2009).
 32. R.J. Nemanich, P.K. Baumann, M.C. Benjamin, O.-H. Nam, A.T. Sowers, B.L. Ward, H. Ade, R.F. Davis. Electron emission properties of crystalline diamond and III-nitride surfaces. *Appl. Surf. Sci.* **130–132**, 694 (1998).
 33. А.М. Гориачко, М.В. Стріха. Nanostructured SiC as a promising material for the cold electron emitters. *Semicond. Phys. Quant. Electron. Optoelectron.* **24**, 355 (2021).
 34. M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, M. W Barsoum. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂. *Adv. Mater.* **23**, 4248 (2011).
 35. M.D. Firouzjaei, M. Karimiziarani, H. Moradkhani, M. Elliott, B. Anasori. MXenes: The two-dimensional influencers. *Mater. Today Adv.* **13**, 100202 (2022).
 36. X. Jiang, A.V. Kuklin, A. Baev, Y. Ge, H. Ågren, H. Zhang, P. N. Prasad. Two-dimensional MXenes: From morphological to optical, electric, and magnetic properties and applications. *Phys. Rep.* **848**, 1 (2020).
 37. T.C. Leung, C.L. Kao, W.S. Su, Y.J. Feng, C.T. Chan. Relationship between surface dipole, work function and

- charge transfer: Some exceptions to an established rule. *Phys. Rev. B* **68**, 195408 (2003).
38. T. Schultz, N.C. Frey, K. Hantanasirisakul, S. Park, S.J. May, V.B. Shenoy, Y. Gogotsi, N. Koch. Surface termination dependent work function and electronic properties of $Ti_3C_2T_x$ MXene. *Chem. Mater.* **31**, 6590 (2019).
 39. O.C. Olawole, D.K. De, O.F. Olawole, R. Lamba, E.S. Joel, S.O. Oyedepo, A.A. Ajayi, O.A. Adegbite, F.I. Ezema, S. Naghdi, T.D. Olawole, O.O. Obembe, K.O. Oguniran. Progress in the experimental and computational methods of work function evaluation of materials: A review. *Helyon* **8**, e11030 (2022).
 40. K.L. Jensen. *Introduction to the Physics of Electron Emission* (John Wiley & Sons Ltd., 2018) [ISBN: 9781119051756].
 41. P.D. Swartzentruber, T.J. Balka, M.P. Effgenb. Correlation between microstructure and thermionic electron emission from Os–Ru thin films on dispenser cathodes. *J. Vac. Sci. Technol. A* **32**, 040601 (2014).
 42. A. Sherehiy, S. Dumpala, A. Safir, D. Mudd, I. Arnold, R.W. Cohn, M.K. Sunkara, G.U. Sumanasekera. Thermionic emission properties and the work function determination of arrays of conical carbon nanotubes. *Diamond Rel. Mater.* **34**, 1 (2013).
 43. T.C. Back, A.K. Schmid, S.B. Fairchild, J.J. Boeckl, M. Cahay, F. Derkink, G. Chen, A. Sayir. Work function characterization of directionally solidified LaB_6 – VB_2 eutectic. *Ultramicroscopy* **183**, 67 (2017).
 44. A. Bellucci, S. Orlando, M. Girolami, M. Mastellone, V. Serpente, B. Paci, A. Generosi, A. Mezzi, S. Kaciulis, R. Polini, D.M. Trucchi. Aluminum (Oxy)nitride thin films grown by fs-PLD as electron emitters for thermionic applications. *AIP Conf. Proc.* **2416**, 020004 (2021).
 45. L. Lin, R. Jacobs, D. Chen, V. Vlahos, O. Lu-Steffes, J.A. Alonso, D. Morgan, J. Booske. Demonstration of low work function perovskite $SrVO_3$ using thermionic electron emission. *Adv. Funct. Mater.* **32**, 2203703 (2022).
 46. Y.C. Gerstenmaier, G. Wachutka. Thermionic emission laws for general electron dispersion relations and band structure data. *J. Appl. Phys.* **125**, 215105 (2019).
 47. Y.S. Ang, L. Cao, L.K. Ang. Physics of electron emission and injection in two-dimensional materials: Theory and simulation. *InfoMat* **3**, 502 (2021).
 48. D.K. De, O.C. Olawole. A three-dimensional model for thermionic emission from graphene and carbon nanotube. *J. Phys. Commun.* **3**, 015004 (2019).
 49. O.C. Olawole, D.K. De, S.O. Oyedepo, F.I. Ezema. Mathematical models for thermionic emission current density of graphene emitter. *Sci. Rep.* **11**, 22503 (2021).
 50. J.L. Domenech-Garret, S.P. Tierno, L. Conde. Non-equilibrium thermionic electron emission for metals at high temperatures. *J. Appl. Phys.* **118**, 074904 (2015).
 51. P.A. Andreson. A new technique for preparing monocrystalline metal surfaces for work function study. The work function of $Ag(100)$. *Phys. Rev.* **59**, 1034 (1941).
 52. A. Sabik, F. Golek, G. Antczak. Note: Work function change measurement via improved Anderson method. *Rev. Sci. Instrum.* **86**, 056111 (2015).
 53. T. Wagner, G. Antczak, M. Györök, A. Sabik, A. Volokitina, F. Golek, P. Zeppenfeld. Attenuation of photoelectron emission by a single organic layer. *ACS Appl. Mater. Interf.* **14**, 23983 (2022).
 54. T. Afanasieva, A.G. Fedorus, A.G. Naumovets, D. Rumiantsev. Coadsorbed oligolayers of beryllium and oxygen on molybdenum (112) surface: Formation and chemical composition, atomic structure and evaporation. *Surf. Sci.* **682**, 14 (2019).
 55. T. Afanasieva, A.G. Fedorus, D. Rumiantsev, I.N. Yakovkin. Honeycomb BeO monolayer on the $Mo(112)$ surface: LEED and DFT study. *Appl. Surf. Sci.* **428**, 815 (2018).
 56. A.G. Fedorus, A.A. Mitryaev, A.G. Naumovets. Interaction of oxygen with submonolayer beryllium films on $Mo(112)$. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **68**, 21302 (2014).
 57. A.G. Fedorus, A.A. Mitryaev, A.G. Naumovets. Beryllium overlayers on $Mo(112)$ and $Mo(011)$ surfaces. *Surf. Sci.* **606**, 580 (2012).
 58. A.A. Mitryaev, A.G. Naumovets, A.G. Fedorus. Surface alloy formation and two-dimensional vitrification in adsorbed monolayers on molybdenum (112) surfaces. *Low Temp. Phys.* **36**, 677 (2010).
 59. A.G. Fedorus, A.A. Mitryaev, A.G. Naumovets. Irreversible structure transitions in Gd monolayers on $Mo(112)$. *Eur. Phys. J. B* **71**, 47 (2009).
 60. J.W. Kim, A. Kim. Absolute work function measurement by using photoelectron spectroscopy. *Curr. Appl. Phys.* **31**, 52 (2021).
 61. J.E. Whitten. Ultraviolet photoelectron spectroscopy: Practical aspects and best practices. *Appl. Surf. Sci. Adv.* **13**, 100384 (2023).
 62. A.M. Shing, Y. Tolstova, N.S. Lewis, H.A. Atwater. Effects of surface condition on the work function and valence-band position of $ZnSnN_2$. *Appl. Phys. A* **123**, 735 (2017).
 63. H. Yamaguchi, R. Yusa, G. Wang, M.T. Pettes, F. Liu, Y. Tsuda, A. Yoshigoe, T. Abukawa, N.A. Moody, S. Ogawa. Work function lowering of LaB_6 by monolayer hexagonal boron nitride coating for improved photo- and thermionic-cathodes. *Appl. Phys. Lett.* **122**, 141901 (2023).
 64. A. Mezzi, P. Soltani, S. Kaciulis, A. Bellucci, M. Girolami, M. Mastellone, D.M. Trucchi. Investigation of work function and chemical composition of thin films of borides and nitrides. *Surf. Interf. Anal.* **50**, 1138 (2018).
 65. M.-H. Mikkilä, K. Jänkälä, M. Huttula, O. Björneholm, M. Tchapyguine. Free silver nanoparticles doped by potassium: Work-function change in experiment and theory. *J. Chem. Phys.* **154**, 234708 (2021).
 66. E. Aydin, J.K. El-Demellawi, E. Yarali, F. Aljamaan, S. Sansoni, A. Rehman, G. Harrison, J. Kang, A. El Labban, M. De Bastiani, A. Razzaq, E. Van Kerschaver, T.G. Allen, O.F. Mohammed, T. Anthopoulos, H.N. Alshareef, S. De Wolf. Scaled deposition of $Ti_3C_2T_x$ MXene

- on complex surfaces: Application assessment as rear electrodes for silicon heterojunction solar cells. *ACS Nano* **16**, 2419 (2022).
67. L.-Å. Näslund, M.-H. Mikkilä, E. Kokkonen, M. Magnuson. Chemical bonding of termination species in 2D carbides investigated through valence band UPS/XPS of $Ti_3C_2T_x$ Mxene. *2D Materials* **8**, 045026 (2021).
 68. T. Schultz, P. Bärmann, E. Longhi, R. Meena, Y. Geerts, Y. Gogotsi, S. Barlow, S.R. Marder, T. Petit, N. Koch. Work function and energy level alignment tuning at $Ti_3C_2T_x$ MXene surfaces and interfaces using (metal)-organic donor/acceptor molecules. *Phys. Rev. Mater.* **7**, 045002 (2023).
 69. V. Dose. VUV isochromat spectroscopy. *Appl. Phys.* **14**, 117 (1977).
 70. H. Yoshida. Principle and application of low energy inverse photoemission spectroscopy: A new method for measuring unoccupied states of organic semiconductors. *J. Electr. Spectrosc. Rel. Phenom.* **204**, 116 (2015).
 71. H. Yoshida. Note: Low energy inverse photoemission spectroscopy apparatus. *Rev. Sci. Instrum.* **85**, 016101 (2014).
 72. H. Yoshida. Near-ultraviolet inverse photoemission spectroscopy using ultra-low energy electrons. *Chem. Phys. Lett.* **539–540**, 180 (2012).
 73. T. Hadamek, S. Rangan, J. Viereck, D. Shin, A.B. Posadas, R.A. Bartynski, A.A. Demkov. Stoichiometry, band alignment, and electronic structure of Eu_2O_3 thin films studied by direct and inverse photoemission: A reevaluation of the electronic band structure. *J. Appl. Phys.* **127**, 074101 (2020).
 74. M. Terashima, T. Miyayama, T. Shirao, H.W. Mo, Y. Hatae, H. Fujimoto, K. Watanabe. The electronic band structure analysis of OLED device by means of in situ LEIPS and UPS combined with GCIB. *Surf. Interf. Anal.* **1**, 5 (2020).
 75. K. Kanai, T. Inoue, T. Furuichi, K. Shinoda, T. Iwahashi, Y. Ouchi. Electronic structure of n-cycloparaphenylenes directly observed by photoemission spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 8361 (2021).
 76. B. Voigtländer. *Scanning Probe Microscopy – Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy* (Springer-Verlag, 2015) [ISBN: 978-3-662-45239-4].
 77. E. Meyer, R. Bennewitz, H.J. Hug. *Scanning Probe Microscopy – The Lab on a Tip* (Springer Nature Switzerland AG, 2021) [ISBN: 978-3-030-37088-6].
 78. J. Schwenk, S. Kim, J. Berwanger, F. Ghahari, D. Walkup, M.R. Slot, S.T. Le, W.G. Cullen, S.R. Blankenship, S. Vranjkovic, H.J. ug, Y. Kuk, F.J. Giessibl, J.A. Stroscio. Achieving μeV tunneling resolution in an *in-operando* scanning tunneling microscopy, atomic force microscopy, and magnetotransport system for quantum materials research. *Rev. Sci. Instrum.* **91**, 071101 (2020).
 79. J. Hieulle, S. Luo, D.-Y. Son, A. Jamshaid, C. Stecker, Z. Liu, G. Na, D. Yang, R. Ohmann, L.K. Ono, L. Zhang, Y. Qi. Imaging of the atomic structure of all-inorganic halide perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 818 (2020).
 80. B. Ji, E. Rabani, A.L. Efros, R. Vaxenburg, O. Ashkenazi, D. Azulay, U. Banin, O. Millo. Dielectric confinement and excitonic effects in two-dimensional nanoplatelets. *ACS Nano* **14**, 8257 (2020).
 81. J. Yamaguchi, H. Hayashi, H. Jippo, A. Shiotari, M. Ohmoto, M. Sakakura, N. Hieda, N. Aratani, M. Ohfuchi, Y. Sugimoto, H. Yamada, S. Sato. Small band-gap in atomically precise 17-atom-wide armchair-edged graphene nanoribbons. *Nature Commun. Mater.* **1**, 36 (2020).
 82. S. Khatun, A. Banerjee, A.J. Pal. Nonlayered tellurene as an elemental 2D topological insulator: Experimental evidence from scanning tunneling spectroscopy. *Nanoscale* **11**, 3591 (2019).
 83. B. Pécz, G. Nicotra, F. Giannazzo, R. Yakimova, A. Koos, A. Kakanakova-Georgieva. Indium nitride at the 2D limit. *Adv. Mater.* **33**, 2006660 (2021).
 84. C. Murray, W. Jolie, J.A. Fischer, J. Hall, C. van Efferen, N. Ehlen, A. Grüneis, C. Busse, T. Michely. Comprehensive tunneling spectroscopy of quasifreestanding MoS_2 on graphene on Ir(111). *Phys. Rev. B* **99**, 115434 (2019).
 85. A. Goriachko, P.V. Melnik, A. Schyrba, S.P. Kulyk, M.G. Nakhodkin. Initial stages of Bi/Ge(111) interface formation: A detailed STM study. *Surf. Sci.* **605**, 1771 (2011).
 86. A. Goriachko, A. Schyrba, P.V. Melnik, M.G. Nakhodkin. Bismuth growth on Ge(111): Evolution of morphological changes from nanocrystals to films. *Ukr. J. Phys.* **59**, 805 (2014).
 87. W. Melitz, J. Shena, A.C. Kummel, S. Lee. Kelvin probe force microscopy and its application. *Surf. Sci. Rep.* **66**, 1 (2011).
 88. K. Müller, A. Goryachko, Y. Burkov, C. Schwierz, M. Ratzke, J. Köble, J. Reif, D. Schmeißer. Scanning Kelvin probe and photoemission electron microscopy of organic source-drain structures. *Synth. Metal.* **146**, 377 (2004).
 89. K. Müller, Y. Burkov, D. Mandal, K. Henkel, I. Paloumpa, A. Goryachko, D. Schmeißer. Microscopic and spectroscopic characterization of interfaces and dielectric layers for OFET devices. *Phys. Status Solidi A* **205**, 600 (2008).
 90. D. Wrana, K. Cieřlik, W. Belza, C. Rodenbücher, K. Szot, F. Krok. Kelvin probe force microscopy work function characterization of transition metal oxide crystals under ongoing reduction and oxidation. *Beilstein J. Nanotechnol.* **10**, 1596 (2019).
 91. H.-C. Fu, V. Ramalingam, H. Kim, C.-H. Lin, X. Fang, H.N. Alshareef, J.-H. He. MXene-contacted silicon solar cells with 11.5% efficiency. *Adv. Energ. Mater.* **9**, 1900180 (2019).
 92. W. Ki, X. Hei, H.T. Yi, W. Liu, S.J. Teat, M. Li, Y. Fang, V. Podzorov, E. Garfunkel, J. Li. Two-dimensional copper iodide-based inorganic-organic hybrid semiconductors: Synthesis, structures, and optical and transport properties. *Chem. Mater.* **33**, 5317 (2021).

93. J. Shakya, S. Kumar, D. Kanjilal, T. Mohanty. Work function modulation of molybdenum disulfide nanosheets by introducing systematic lattice strain. *Nature Sci. Rep.* **7**, 9576 (2017).
94. P.D. Swartzentruber, M.J. Detisch, T.J. Balka. Composition and work function relationship in Os–Ru–W ternary alloys. *J. Vac. Sci. Technol. A* **33**, 021405 (2015).
95. O.T. Hofmann; J.-C. Deinert; Y. Xu; P. Rinke; J. Stähler; M. Wolf; M. Scheffler. Large work function reduction by adsorption of a molecule with a negative electron affinity: Pyridine on ZnO(1010). *J. Chem. Phys.* **139**, 174701 (2013).
96. A. Asyuda, M. Gartner, X. Wan, I. Burkhart, T. Saßmannshausen, A. Terfort, M. Zharnikov. Self-assembled monolayers with embedded dipole moments for work function engineering of oxide substrates. *J. Phys. Chem. C* **124**, 8775 (2020).
97. Y. Zhou, C. Fuentes-Hernandez, J. Shim, J. Meyer, A.J. Giordano, H. Li, P. Winget, T. Papadopoulos, H. Cheun, J. Kim, M. Fenoll, A. Dindar, W. Haske, E. Najafabadi, T.M. Khan, H. Sojoudi, S. Barlow, S. Graham, J.-L. Brédas, S.R. Marder, A. Kahn, B. Kippelen. A universal method to produce low-work function electrodes for organic electronics. *Science* **336**, 327 (2012).
98. K.J. Rietwyk, D.A. Keller, A. Ginsburg, H.-N. Barad, M. Priel, K. Majhi, Z. Yan, S. Tirosh, A.Y. Anderson, L. Ley, A. Zaban. Universal work function of metal oxides exposed to air. *Adv. Mater. Interf.* **6**, 1802058 (2019).
99. G. Gaertner, D. den Engelsen, Hundred years anniversary of the oxide cathode – A historical review. *Appl. Surf. Sci.* **251**, 24 (2005).
100. H. Yuan, S. Chang, I. Bargatin, N.C. Wang, D.C. Riley, H. Wang, J.W. Schwede, J. Provine, E. Pop, Z.-X. Shen, P.A. Pianetta, N.A. Melosh, R.T. Howe. Engineering ultra-low work function of graphene. *Nano Lett.* **15**, 6475 (2015).
101. F. Jin, A. Miruko, D. Litt, K. Zhou. Functionalized carbon nanotubes for thermionic emission and cooling applications. *J. Vac. Sci. Technol. A* **40**, 013415 (2022).
102. M.C. James, M. Cattelan, N.A. Fox, R.F. Silva, R.M. Silva, P.W. May. Experimental studies of electron affinity and work function from aluminium on oxidised diamond (100) and (111) surfaces. *Phys. Status Solidi B* **258**, 2100027 (2021).
103. F. Fogarty, N.A. Fox, P.W. May. Experimental studies of electron affinity and work function from titanium on oxidised diamond (100) surfaces. *Funct. Diamond* **2**, 103 (2022).
104. S. Ullah, G. Wan, C. Kouzios, C. Woodgate, M. Cattelan, N. Fox. Structure and electronic properties of tin monoxide (SnO) and lithiated SnO terminated diamond (100) and its comparison with lithium oxide terminated diamond. *Appl. Surf. Sci.* **559**, 149962 (2021).
105. P. Schindler, D.C. Riley, I. Bargatin, K. Sahasrabudhe, J.W. Schwede, S. Sun, P. Pianetta, Z.-X. Shen, R.T. Howe, N.A. Melosh. Surface photovoltage-induced ultralow work function material for thermionic energy converters. *ACS Energ. Lett.* **4**, 2436 (2019).
106. Y. Yu, D. Lee, B. Jeong. The dependence of the work function of Pt(111) on surface carbon investigated with near ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.* **607**, 155005 (2023).
107. T. Yamada, T. Masuzawa, H. Mimura, K. Okano. Electron emission from conduction band of heavily phosphorus doped diamond negative electron affinity surface. *J. Phys. D* **49**, 045102 (2016).
108. S. Ullah, N. Fox. Modification of the surface structure and electronic properties of diamond (100) with tin as a surface termination: A density functional theory study. *J. Phys. Chem. C* **125**, 25165 (2021).
109. M.T. Greiner, L. Chai, M.G. Helander, W.-M. Tang, Z.-H. Lu. Transition metal oxide work functions: The influence of cation oxidation state and oxygen vacancies. *Adv. Funct. Mater.* **22**, 4557 (2012).
110. K. Akada, S. Obata, K. Saiki. Work function lowering of graphite by sequential surface modifications: Nitrogen and hydrogen plasma treatment. *ACS Omega* **4**, 16531 (2019).
111. S. Naghdi, G. Sanchez-Arriaga, K.Y. Rhee. Tuning the work function of graphene toward application as anode and cathode. *Journal of Alloys and Compounds* **805**, 1117 (2019).

Одержано 14.08.23

M.V. Strikha, A.M. Goriachko

SURFACES WITH LOWERED ELECTRON WORK FUNCTION: PROBLEMS OF THEIR CREATION AND THEORETICAL DESCRIPTION. A REVIEW

Experimental studies devoted to the creation of the modern photocathodes or efficient field emission cathodes with lowered work function or low/negative electron affinity are reviewed. We present theoretical models, where the electron affinity lowering is associated with the influence of electrically charged layers at the semiconductor/insulator interface. Modern experimental techniques of measuring the work function or the electron affinity and technologies aimed at fabricating the surfaces with low work function/electron affinity are described.

In the framework of a simple theoretical model developed by the authors, it has been demonstrated that the presence of a dipole layer (e.g., composed of negatively charged oxygen ions and positively charged rare earth ions) at the semiconductor surface can lower the electron affinity by up to 3 eV provided equal concentrations of oppositely charged adsorbate ions. It is also shown that if the surface concentration of negatively charged oxygen ions is higher than the surface concentration of positively charged metal ions, the lowering of the electron affinity becomes smaller due to the upward band bending in the space charge region in the semiconductor; otherwise, the lowering of the electron affinity becomes larger due to the downward band bending. This effect allows technological proposals to be

formulated for obtaining surfaces with minimum work function values in modern field-emission-based electronic devices.

In the framework of the proposed model, the work function was evaluated for the OH-functionalized MXene. The corresponding value for the unfunctionalized MXene equals about 4.5 eV, being practically independent of the number of Ti and C layers (from 1 to 9 layers). The OH-functionalization lowers it down to about 1.6 eV, and this value is also practically independent of the number of atomic layers in MXene.

Experimental approaches to obtain cathodes with low work function/low electron affinity are described. They are aimed at creating a spatial separation of electric charges in the near-surface cathode region perpendicularly to the surface plane. The corresponding spatial distributions of positive and negative charges are characterized by their localization either

in two different atomic planes or in one plane and an extended space region (the latter variant is typical of semiconductor substrates). The technologies for producing such surfaces are based on various methods of adsorbate deposition onto the metal or semiconductor substrate: physical vapor deposition, chemical vapor deposition, liquid phase deposition, diffusion from the substrate bulk, and so forth. Particular attention is paid to the experimental works dealing with the adsorption of rare earth metals (Ce, Gd, Eu) and the coadsorption of oxygen onto the Si, Ge, and Mo surfaces (in a nano-structured state as well), which results in the dipole layer formation and the work function reduction.

Keywords: surface, work function, electron affinity, cathode, dipole layer.