

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

ФАКУЛЬТЕТ РАДІОФІЗИКИ, ЕЛЕКТРОНІКИ ТА КОМП'ЮТЕРНИХ СИСТЕМ

кафедра фізичної електроніки

До захисту допущено:

«На правах рукопису»

Завідувач кафедри \_\_\_\_\_ Анатолій ВЕКЛИЧ

«\_19\_» червня 2023 р.

**БАКАЛАВРСЬКА РОБОТА**

на тему:

**«ВПЛИВ ПОДВІЙНОГО ЗАРЯДЖЕНОГО ШАРУ НА РОБОТУ  
ВИХОДУ МЕТАЛІВ ТА ЕЛЕКТРОННУ СПОРІДНЕНІСТЬ У  
НАПІВПРОВІДНИКАХ»**

**Виконав:**

студент 4-го курсу

денної форми навчання

спеціальності 105 – Прикладна фізика та наноматеріали

ОП «Прикладна фізика, наноелектроніка та комп'ютерні технології»

Антонюк Дмитрій Васильович \_\_\_\_\_

**Науковий керівник:**

д.ф.-м.н., проф. Стріха Максим Віталійович \_\_\_\_\_

**Рецензент:**

д.ф.-м.н., доц. Горячко Андрій Миколайович \_\_\_\_\_

Засвідчую, що у цій бакалаврській роботі  
немає запозичень з праць інших авторів без  
відповідних посилань

Студент \_\_\_\_\_

Робота допущена до захисту в ЕК рішенням кафедри фізичної електроніки  
від «15» червня 2023 р., протокол № 32.

Завідувач кафедри фізичної електроніки,

доктор фіз.-мат. наук, професор

Веклич Анатолій Миколайович \_\_\_\_\_

## АНОТАЦІЯ

Польова (або холодна) емісія є основним джерелом електронів у сучасних польових емісійних приладах. Найголовнішим параметром польової емісії, який визначає умови, за яких вона починає відбуватися, є робота виходу. Зменшення роботи виходу дозволяє суттєво покращити прилади, що працюють на основі польової емісії. Зниження роботи виходу досягають, зокрема, нанесенням відповідних поверхневих шарів заряджених атомів поверх поверхні катоду.

У дипломній роботі побудовано просту теоретичну модель для опису зміни роботи виходу (спорідненості в напівпровіднику) за наявності на поверхні двох різнойменно заряджених шарів. 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, що є бажаним ефектом при конструюванні катодів. Показано також, що гідроксильна термінація поверхні максену групами ОН, які утворюють дипольний шар, може призвести до значного зниження роботи виходу максену до значень близько 1,5 еВ.

За результатами, одержаними в дипломній роботі, опубліковано дві статті у фахових виданнях [19, 20] та зроблено доповідь на конференції ІСАР' 2023.

## ЗМІСТ

1.	Вступ .....	4
2.	Польова емісія.....	6
2.1.	Польова емісія і напівпровідникові прилади .....	7
3.	Робота виходу .....	9
3.1.	Легування та ефект електричного поля (напівпровідники).....	10
3.2.	Поверхневий подвійно заряджений шар .....	11
3.3.	Теоретичні моделі для опису зменшення роботи виходу металу .....	12
4.	Зменшення роботи виходу в напівпровіднику: теоретичні моделі .....	14
5.	Адсорбовані моношари з довільним співвідношенням концентрації різнойменних зарядів .....	21
6.	Максени та їх використання як катодів з низькою роботою виходу .....	26
7.	Висновки.....	30
8.	Список використаної літератури.....	31

## 1. ВСТУП

Польова емісія заснована на впливові електричного поля на заряджені частини. Зміна електростатичного потенціалу в вакуумі призводить до появи для електрона в твердому тілі потенціального бар'єру, який цей електрон може подолати шляхом квантового тунелювання. Висоту такого бар'єру з боку твердого тіла прийнято називати «робота виходу», або англійською «work function». Вона (разом з величиною прикладеного поля) є параметром, що визначає інтенсивність тунелювання електронів у вакуум. Менше значення роботи виходу дозволяє забезпечити активну емісію за меншого значення прикладеного електричного поля.

На сьогодні польова емісія є основним засобом для емісії електронів з поверхні провідних матеріалів. Що в свою чергу означає її потрібність.

Так, наприклад, польова емісія широко застосовувалася в побутовій техніці минулого століття, а саме в моніторах та телевізорах на основі кінескопу. Сьогодні польова емісія активно використовується у польово-емісійному мікроскопі та польово-емісійному дисплеї, в рентгенівській трубці, в електронно-променевої літографії, в електронно-променевої плавці, в електронно-променевому зварюванні, та інших електронно променевих приладах. Холодна емісія також широко використовується у вакуумній наноелектроніці. Одним з прикладів її застосування є «матриця Спіндта», яка використовується в кремнієвих інтегральних схемах.

Якщо ми знайдемо спосіб, за допомогою якого зможемо «полегшити» холодну емісію електронів, це може призвести до значного покращення роботи приладів, які її використовують. Тому вже понад півстоліття тривають активні експериментальні спроби запропонувати надійні відтворювані методи зниження роботи виходу шляхом нанесення на поверхню моношарових покриттів різних атомів. Проте наочна теоретична модель такого ефекту, що давала б змогу робити чисельні оцінки його величини, донедавна була відсутня.

Таким чином ми підійшли до теми цієї дипломної роботи, а саме до створення теоретичної моделі, яка може передбачити умови, за яких відбувається зниження роботи виходу (в окремих випадках - більш ніж на 80%, від 4,8 еВ до значень, менших від 1 еВ). Проте, як буде показано, в деяких ситуаціях можна ще суттєвіше підвищити ефективність емісії, зменшивши роботу виходу металів та спорідненість напівпровідників аж до від'ємних значень. Тобто емісія електронів буде відбуватися без впливу зовнішнього електричного поля.

## 2. ПОЛЬОВА ЕМІСІЯ

Польова, або холодна емісія - це вихід електронів з поверхні металів, спричинений електростатичним полем. Найпоширенішим варіантом польової емісії є емісія з твердої поверхні у вакуум. Однак польова емісія може відбуватися з твердих або рідких поверхонь у вакуум, рідину, у напівпровідник або навіть у діелектрик. Індукований полем перехід електронів із валентної зони в зону провідності напівпровідників (ефект Зенера) також можна розглядати як форму польової емісії. Термінологія є історичною, оскільки споріднені явища поверхневого фотоефекту, термоелектронної емісії і «холодної електронної емісії», тобто емісії електронів у сильних статичних (або квазістатичних) електричних полях, були відкриті та досліджені незалежно у 1880-1930-ті роки. Коли польове випромінювання використовується без кваліфікаторів, це зазвичай означає «холодне випромінювання» [2].

Польова емісія в чистих металах відбувається в сильних електричних полях: градієнти зазвичай вищі за 1 гігавольт на метр і сильно кореспондують із роботою виходу (див. рис.1). Хоча джерела електронів, засновані на польовій емісії, мають ряд важливих застосувань, польова емісія найчастіше є небажаним первинним джерелом вакуумного пробою та явищ електричного розряду, яким інженери намагаються запобігти. Приклади застосування емісії поверхневого поля включають створення яскравих джерел електронів для електронних мікроскопів високої роздільної здатності або розряд індукованих зарядів з космічних шатлів. Пристрої, які усувають наведені заряди, називаються нейтралізаторами зарядів.

Польова емісія була пояснена квантовим тунелюванням електронів наприкінці 1920-х років (на Рис. 2 зображено бар'єр для такої емісії при тунелюванні з напівпровідника, [5]).

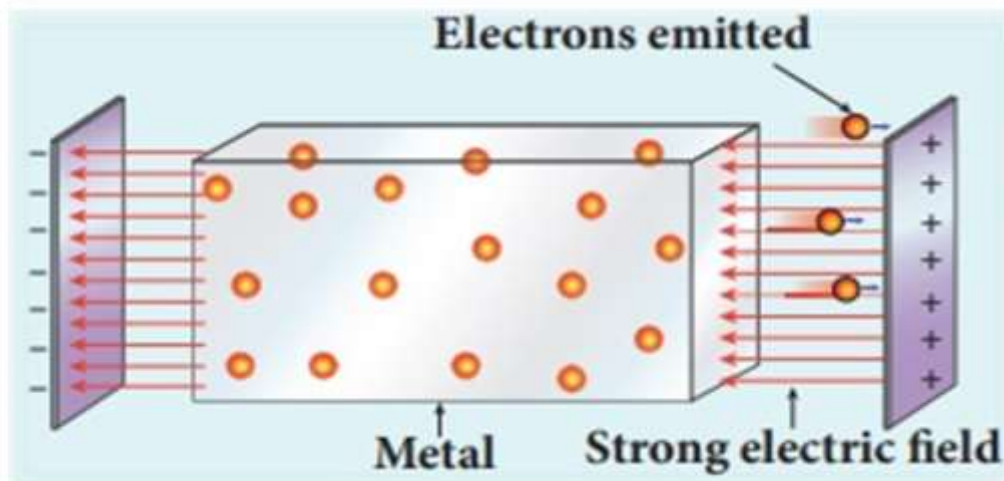


Рис. 1. Польова емісія з поверхні металу.

Це був один із триумфів нової квантової механіки. Теорію польової емісії з масивних металів запропонували Ральф Х. Фаулер і Лотар Вольфганг Нордгейм. На їх честь названо сімейство наближених рівнянь, рівняння Фаулера–Нордгейма для густини струму (1).

$$J = AF^2 \exp\left[-\frac{B}{F}\right] \quad (1)$$

Тут  $F$  – напруженість електростатичного поля біля поверхні,  $A$  та  $B$  – константи (див. [2]).

Строго кажучи, рівняння Фаулера–Нордгейма застосовуються лише до польової емісії від об’ємних металів і (з відповідною модифікацією) до інших об’ємних кристалічних твердих тіл, але вони часто використовуються – як грубе наближення – для опису польової емісії інших матеріалів.

## 2.1. Польова емісія і напівпровідникові прилади

Холодна емісія електронів має відношення до фізики напівпровідників і надпровідників [2]. Для електрони випадково «вистрибують» з поверхні металу, оскільки статистично вони отримують більше енергії завдяки зовнішньому електричному полю, ніж висота потенційного бар’єру для виходу електронів з поверхні провідника. Коли електричне поле дуже велике, бар’єр, зображений на рис.2, стає достатньо тонким, щоб електрони тунелювали з твердого тіла, що

призводить до струму, який змінюється приблизно експоненціально з електричним полем (рівняння Фаулера-Нордгейма). Ці випадки польової емісії важливі для флеш-пам'яті, вакуумних трубок, а також деяких електронних мікроскопів.

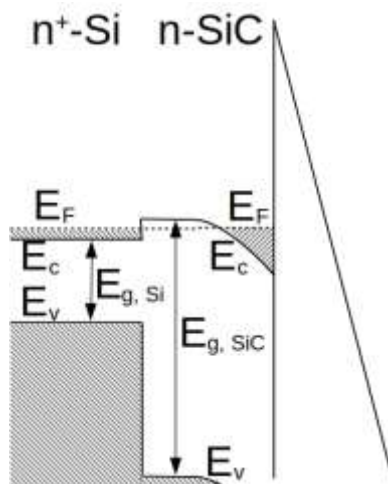


Рис. 2. Польова емісія з напівпровідника [5].

Водночас польова емісія електронів, для якої бажане якнайнижче значення роботи виходу катоду, 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. Зниження роботи виходу катоду (а в ідеалі – перехід до випадку негативної спорідненості для діелектричних та напівпровідникових катодів) дозволяє очікувати суттєвого покращення характеристик таких пристроїв (див. [4] і літературу до цієї роботи).

### 3. РОБОТА ВИХОДУ

Робота виходу  $W$  для заданої поверхні визначається різницею

$$W = -e\phi - E_F \quad (2)$$

де  $-e$  — заряд електрона,  $\phi$  — електростатичний потенціал у вакуумі поблизу поверхні, а  $E_F$  — рівень Фермі усередині матеріалу. Додаток « $e\phi$ » — це енергія спокою електрона у вакуумі поблизу поверхні (**Ошибка! Источник ссылки не найден.**).

На практиці  $E_F$  безпосередньо контролюється напругою, прикладеною до матеріалу через електроди, і робота виходу, як правило, є фіксованою характеристикою матеріалу поверхні. Отже, це означає, що коли до матеріалу прикладається напруга, електричний потенціал  $\phi$ , створений у вакуумі, буде дещо нижчим, ніж прикладена напруга, різниця залежить від роботи виходу поверхні матеріалу. Переставляючи наведене вище рівняння, ми маємо (3)

$$\phi = V - \frac{W}{e} \quad (3)$$

Де  $V = -\frac{E_F}{e}$  — це напруга матеріалу, якій відповідає нульовий рівень Фермі. Той факт, що  $\phi$  залежить від поверхні матеріалу, означає, що простір між двома різнорідними провідниками міститиме вбудоване електричне поле, коли ці провідники перебувають у повній рівновазі один з одним (електрично замкнуті один на одного та мають однакові температури).

Визначення роботи виходу передбачає переміщення електрона в положення, яке знаходиться на достатній відстані від поверхні (рис. 4), щоб можна було знехтувати силою притягання між електроном і його зарядом зображення на поверхні (див. [2]). Електрон також має бути близько до поверхні порівняно з найближчим краєм кристалічної грані або масштабом будь-якої іншої зміни в структурі поверхні, такої як зміна складу матеріалу, покриття поверхні або реконструкція. Вбудоване електричне поле, яке є результатом цих структур, і будь-яке інше навколишнє електричне поле, присутнє у вакуумі, виключаються при визначенні роботи виходу.

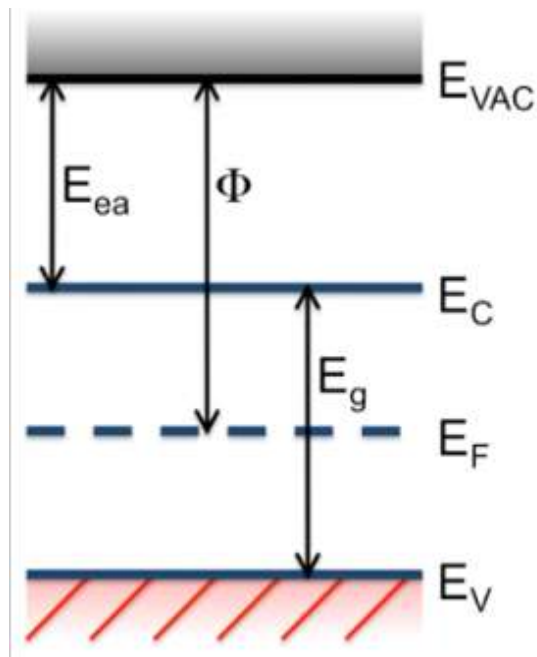


Рис. 3. Зонна діаграма напівпровідника [13].

Для експериментального знаходження значення роботи виходу в основному використовується емісія електронів із зразка, викликана поглинанням фотонів (фотоемісія), високою температурою (термоелектронна емісія), електричним полем (холодна емісія) або використанням електронного тунелювання.

### 3.1. Легування та ефект електричного поля (напівпровідники)

У напівпровіднику робота виходу чутлива до рівня легування (легування у напівпровіднику – це навмисне додавання домішок з метою модуляції його властивостей) на поверхні напівпровідника. Оскільки легування біля поверхні також може контролюватися електричними полями, функція роботи напівпровідника також чутлива до електричного поля у вакуумі.

Причина залежності полягає в тому, що, як правило, рівень вакууму і край зони провідності зберігають фіксований інтервал, незалежний від легування (рис.4). Цей інтервал називається спорідненістю електрона до вакууму (цей термін має інше значення, ніж електронна спорідненість у хімії); в кремнії, наприклад, спорідненість електронів дорівнює 4, 05 еВ. Якщо відома спорідненість електрона  $E_{ea}$  і енергія рівня Фермі щодо дна зони провідності  $E_F - E_C$ , то робота виходу визначається виразом

$$W = E_{EA} + E_C - E_F$$

де  $E_C$  береться на поверхні.

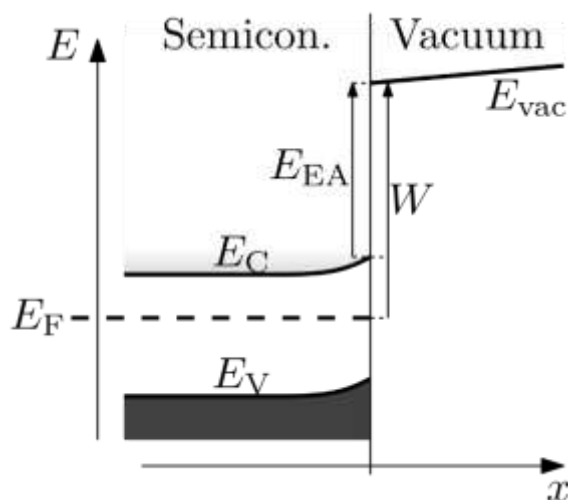


Рис. 4. Зонна діаграма напівпровідникового-вакуумного інтерфейсу, що показує електронну спорідненість

З цього можна було б очікувати, що, легуючи об'єм напівпровідника, можна змінювати роботу виходу. Насправді, однак, енергії зони провідності та валентних зони поблизу поверхні часто «прив'язані» до рівня Фермі через вплив поверхневих станів. Якщо є велика щільність поверхневих станів, то робота виходу напівпровідника виявлятиме дуже слабку залежність від легування або електричного поля.

### 3.2. Поверхневий подвійно заряджений шар

Поверхневий подвійно заряджений шар (Рис. 5 double layer або DL у випадку контакту поверхні з рідиною) може мати різну фізичну природу. У напівпровіднику у найпростішому випадку його утворюють заряд, локалізований безпосередньо на поверхневих станах, і область просторового заряду протилежного знаку під поверхнею (див. [6]). Часто такий заряд утворюється й двома шарами різнойменно заряджених адсорбованих атомів [7].

Аналогічна структура з'являється на поверхні об'єкта, коли він піддається впливу рідини. Об'єктом може бути тверда частинка, бульбашка газу, крапля рідини або пористе тіло. Термін DL відноситься до двох паралельних шарів заряду, що оточують об'єкт. Перший шар, поверхневий заряд (позитивний або негативний), складається з іонів, адсорбованих на об'єкті внаслідок хімічної взаємодії. Другий шар складається з іонів, які притягуються до поверхневого

заряду силою Кулона, електрично екрануючи перший шар. Цей другий шар слабо пов'язаний з об'єктом. Він складається з вільних іонів, які рухаються в рідині під впливом електричного притягання та теплового руху. Тому його називають «дифузним шаром».

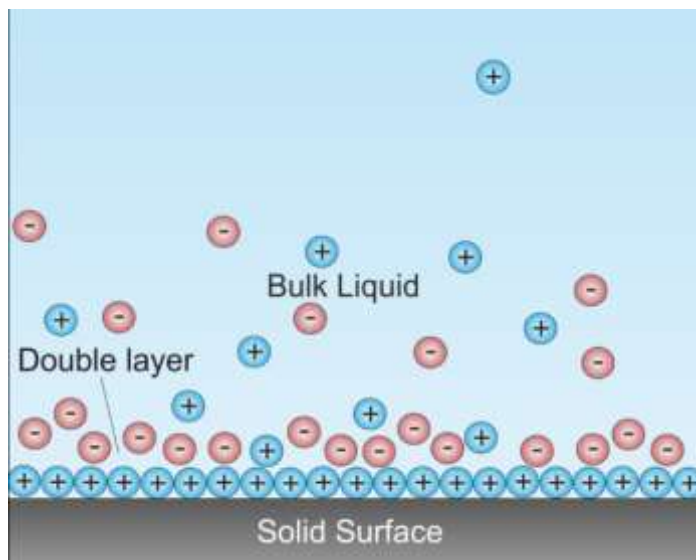


Рис. 5. Поверхнево подвійний заряджений шар (у випадку контакту поверхні з рідиною).

Міжфазні DL найбільш очевидні в системах з великим співвідношенням площі поверхні до об'єму, таких як колоїдні або пористі тіла з частинками або порами (відповідно) у масштабі від мікрометрів до нанометрів. Однак DL важливі для інших явищ, таких як електрохімічна поведінка електродів .

Поверхневий подвійно заряджений шар тісно пов'язаний з електрокінетичними явищами та електроакустичними явищами .

### 3.3. Теоретичні моделі для опису зменшення роботи виходу металу

Теоретичне моделювання роботи виходу є складним, оскільки точна модель вимагає ретельного розгляду як електронних ефектів багатьох тіл, так і хімії поверхні; обидві ці теми вже складні самі по собі.

Однією з найперших успішних моделей для визначення робочої виходу металу була модель «jellium» (див. [2]), яка враховувала коливання електронної густини поблизу різкої поверхні (вони подібні до коливань Фріделя), а також «хвіст» електронної густини, що виходить за межі поверхні. Ця модель показала,

чому густина електронів провідності (як представлена радіусом Вігнера–Зейтца  $r_s$ ) є важливим параметром у визначенні роботи виходу.

Модель «jellium» дає, однак, лише грубе наближення, оскільки її прогнози все ще показують значні відхилення від реальних значень роботи виходу. Більш пізні моделі зосереджені на включенні більш точних форм електронного обміну та кореляційних ефектів, а також на включення залежності грані кристала (це вимагає врахування фактичної атомної ґратки, чого не можна зробити в рамках спрощеної однорідної моделі «jellium»).

## 4. ЗМЕНШЕННЯ РОБОТИ ВИХОДУ В НАПІВПРОВІДНИКУ: ТЕОРЕТИЧНІ МОДЕЛІ

Одним з можливих варіантів для зменшення роботи виходу є зменшення електронної спорідненості. Різні матеріали мають різну електронну спорідненість, проте на відміну від роботи виходу, на яку може впливати легування напівпровідника, на електронну спорідненість в ідеалі не впливає легування, тому вона ближче до характеристики матеріалу. Проте, як і робота виходу, спорідненість електрона може залежати від властивостей поверхні матеріалу.

У фізиці напівпровідників основне використання поняття спорідненості електрона насправді пов'язане не з аналізом меж поділу напівпровідник-вакуум, а скоріше зі встановленням евристичних правил для спорідненості електрона з метою оцінки вигину зон, що реалізується на межі поділу двох середовищ, зокрема для переходів метал-напівпровідник та в напівпровідникових гетеропереходах.

За певних обставин спорідненість електрона може стати негативною (див. [4]). Така негативна спорідненість потрібна для отримання ефективних катодів, які можуть постачати електрони у вакуум з невеликими втратами енергії. Вихід електронів, що спостерігається, залежно від різних параметрів, таких як напруга зміщення або умови освітлення, можна використовувати для опису цих структур за допомогою зонних діаграм, в яких спорідненість електрона є одним з параметрів.

Від'ємне значення електронної спорідненості в кристалах GaAs з поверхнею, вкритою моношаром Cs, було вперше виявлено в 1965 році [8].

В цьому оглядовому розділі буде викладено основні принципи дії подвійно зарядженого шару на спорідненість у напівпровіднику у відповідності до результатів роботи М.В.Стріхи та А.М.Гарячка «Теоретична модель для опису зниження роботи виходу напівпровідника/діелектрика під впливом поверхневого подвійного зарядженого шару» [4]. Як було показано в цій роботі, він може

впливати на електронну спорідненість як позитивно з погляду прикладного застосування (зменшуючи її), так і негативно (підвищуючи).

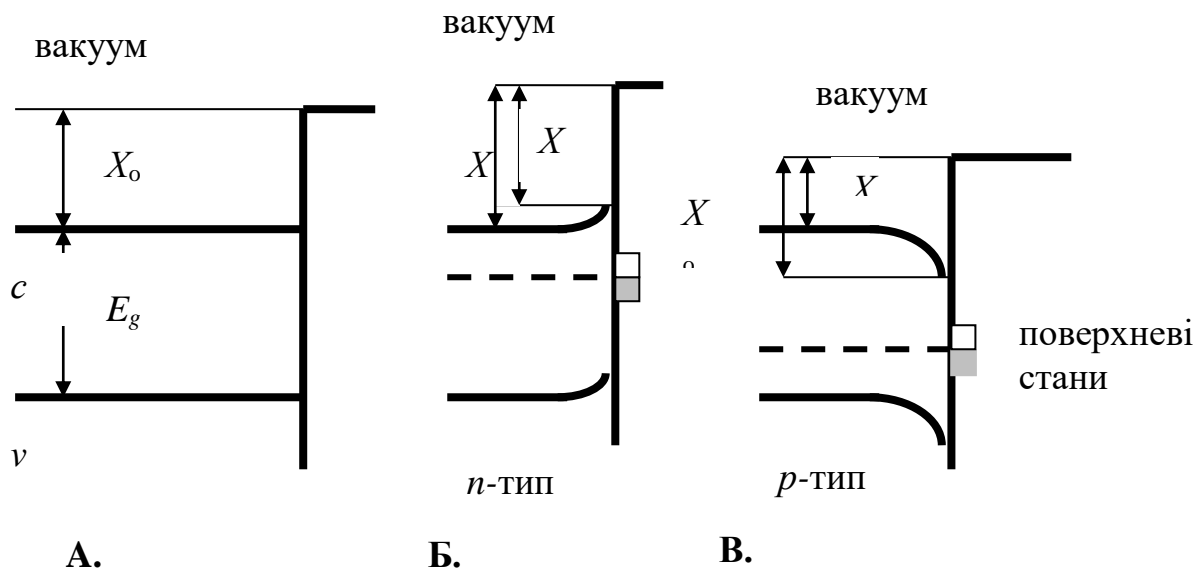


Рис. 6. Вплив поверхневих станів на значення спорідненості електрона до вакууму: в матеріалі n-типу (Б) вона збільшується порівняно з ідеалізованим випадком без поверхневих станів (А),  $X > X_0$ , а в матеріалі р-типу зменшується,  $X < X_0$  (адаптовано з [4]).

Як зображено рисунку 6, порівняно з матеріалом без поверхневого заряду, наявність подвійно зарядженого шару може призвести до вигина зон або вгору, або вниз. Нас цікавить саме останній варіант (тобто рис. 6 В), оскільки саме він супроводжується зниженням спорідненості.

Як було показано в статті [4], навіть за відсутності шарів адсорбатів у напівпровіднику р-типу може реалізуватися вигин зон униз, пов'язаний із наявністю позитивного заряду на поверхневих рівнях. Коли вигин зон униз є достатньо великим, можна отримати ситуацію негативної спорідненості (рис.7). 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.7 спрямовано вниз) очевидним співвідношенням:

$$e\Phi_s = E_F - E_{ts} \quad (4)$$

З іншого боку, для спорідненості  $X$  справедливий вираз:

$$X = X_o - e\Phi_s. \quad (5)$$

З (5) видно, що, коли поверхневий вигин зон  $e\Phi_s$  перевищує значення  $X_o$ , спорідненість робиться від'ємною (**Ошибка! Источник ссылки не найден.**).

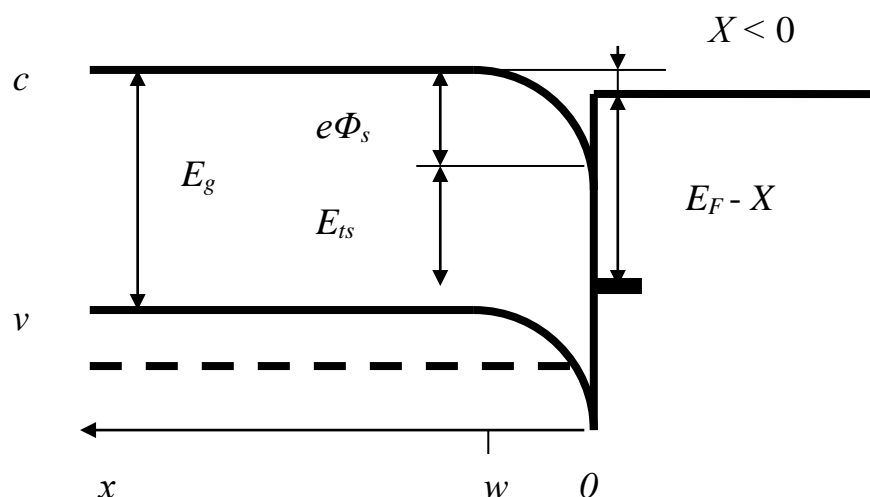


Рис. 6. Виникнення від'ємної спорідненості  $X < 0$  (адаптовано з [4]).

Спершу автори [4] розглядали ідеалізований випадок поверхневих станів, яким відповідає один рівень енергії  $E_{ts}$ . Зазвичай поверхневі стани на тлі спектру енергій забороненої зони напівпровідника є більш або менш «розмитими» і описуються певною енергетичною густиною станів  $D(E)$ . За таких умов  $E_{ts}$  у (4), як зазначено в [4], є розв'язком інтегрального рівняння, що випливає з вимоги напівзаповненості поверхневих станів:

$$\int_0^{E_{ts}} D(E) dE = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} D(E) dE \quad (6)$$

Рівняння (6) (записане так для однозарядних центрів) може бути розв'язане лише в рамках певних модельних наближень. Тому надалі без втрати загальності в [4] розглянуто однорівневий випадок  $D(E) = \delta(E - E_{ts})$ .

Вигин зон (4) через рівняння Пуассона можна зв'язати з концентрацією об'ємного заряду в напівпровіднику  $\rho$  (вимірюється в  $\text{К}/\text{м}^3$ ) та густиною поверхневого заряду  $eN_s$ , що має вимірність  $\text{К}/\text{м}^2$ :

$$\frac{d^2\Phi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_0\varepsilon_s} \quad (7)$$

де  $\varepsilon_0$  – діелектрична стала вакууму,  $\varepsilon_s$  – діелектрична проникність напівпровідника. До рівняння (7) в [4] було поставлено очевидні крайові умови рівності нулю потенціалу і першої похідної від нього на межі області просторового заряду  $w$ :

$$\Phi(w) = 0, \quad \left. \frac{d\Phi(x)}{dx} \right|_{x=w} = 0 \quad (8)$$

Як було показано в [4], рівняння (8) 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 обумовлено виключно різницею локалізованих зарядів іонізованих акцепторів та донорів:

$$\rho(x) = \begin{cases} e(N_a - N_d); 0 < x < w; \\ 0; x \geq w. \end{cases} \quad (9)$$

Після підстановки (9) до (7) це рівняння легко інтегрується і з урахуванням (7) приводить до відомого результату для  $\Phi_s \equiv \Phi(0)$ :

$$\Phi_s = \frac{e(N_a - N_d)w^2}{2\varepsilon_0\varepsilon_s} \quad (10)$$

Ширину області просторового заряду в [4] знайдено з умови рівності заряду, локалізованого в об'ємі, та заряду на поверхневих станах:

$$e(N_a - N_d)w = eN_s \quad (11)$$

Підставляючи (11) у (10), автори [4] остаточно одержали:

$$\Phi_s = \frac{eN_s^2}{2(N_a - N_d)\varepsilon_0\varepsilon_s} \quad (12)$$

З урахуванням межі Вейца, згідно з якою лише 1 на 100 чи 1000 атомів поверхневого моношару може перебувати в зарядженому стані [7], для стандартної для напівпровідника діелектричної проникності 10 і помірного рівня

легування  $N_a - N_d = 10^{23} \text{ м}^{-3}$  в [4] одержано згідно з (12) величину поверхневого вигину зон порядку  $2\text{eV}$ , яка, згідно з (5), може суттєво знизити значення спорідненості.

Автори [4] звертають увагу, однак, увагу на те, що застосовність формули (12) 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 (9) уже не застосовне. Однак якісно це не порушуватиме загальності висновків роботи [4].

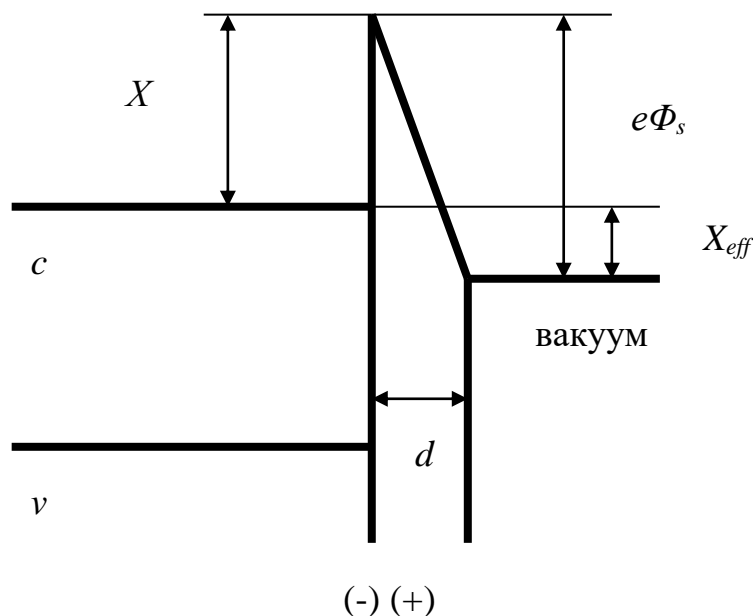


Рис. 7. Зниження електронної спорідненості подвійним зарядовим шаром, сформованим двома площинами різнойменно заряджених адсорбованих атомів (адаптовано з [4]).

У [4] розглянутий також інший можливий механізм формування подвійного зарядженого шару, що може реалізовуватися так само і в діелектриках та слабо легуваних напівпровідниках (**Ошибка! Источник ссылки не найден.**). Нехай безпосередньо на поверхні формується шар негативно зарядженого кисню, а вже на ньому – шар позитивно зарядженого лужного чи рідкісноземельного металу (напр., цезію, церію тощо). На Рис. 8 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 автори [4] в першому наближенні нехтували, і він стане основним предметом розгляду цієї роботи в подальших розділах).

Оскільки тонкий зазор між різнойменно зарядженими атомними шарами  $d$  є порядку міжатомної відстані, він, як показано в [4], 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:

$$X_{eff} = X_o - e\Phi_s \quad (13)$$

Останній доданок у правій частині (13) легко оцінити з формули плоского конденсатора:

$$\Phi_s = \frac{eN_s d}{\epsilon_o \epsilon} \quad (14)$$

де  $\epsilon$  – діелектрична проникність зазору між зарядженими площинами.

Вважаючи  $N_s \sim 5 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$ , та покладаючи  $\epsilon \sim 5$  і  $d \sim 2 \times 10^{-10}$  м, в [4] було одержано значення  $\Phi_s \sim 3\text{В}$ . Таким чином, зазначений механізм формування подвійного 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. 6,7).

З (4), (5) 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 фотокатоду є широкозонний діелектрик алмаз С ( $E_g = 5,5\text{eV}$ ,  $X_o = 0,5\text{eV}$ ). Як показано в багатьох роботах (див., зокрема, [8]), 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 eВ, а покриті атомарним киснем – порядку 1,5 eВ. Досягнення від'ємної спорідненості знижує для алмазного катоду поріг польової емісії приблизно втричі: від приблизно 80 В/мкм до 25 В/мкм.

З цього ж погляду автори [4] роблять висновок про можливість очікування появи ефективних пристроїв на карбіді кремнію  $\beta$ -SiC ( $E_g = 2,5eV, X_o = 2eV$ ), для якого вже повідомлено про створення перспективних катодів для польової емісії [9].

Проте, як відомо (див. [4]), від'ємну спорідненість може бути реалізовано не лише в діелектриках та широкозонних напівпровідниках, але й у GaAs, вкритому моношаром Cs, що дозволяє забезпечити високий локалізований поверхневий заряд і, відповідно, великий вигин зон (10), який компенсує високе значення  $X_o=4,5$  eВ (див. [1] і посилання там). З цього погляду перспективним є і створення сучасних катодів на основі адсорбції лужних та рідкісноземельних металів (Ce, Gd, Eu) 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.

Так, у [10] показано, що внаслідок ряду циклів адсорбції атомів Gd та атомарного кисню при кімнатній температурі на поверхню Si(100)-2 $\times$ 1 та відпалу отриманої структури при  $\approx 600^\circ\text{C}$  робота виходу поверхні зменшується від 4,8 eВ до значень, менших від 1 eВ.

## 5. АДСОРБОВАНІ МОНОШАРИ З ДОВІЛЬНИМ СПІВВІДНОШЕННЯМ КОНЦЕНТРАЦІЇ РІЗНОЙМЕННИХ ЗАРЯДІВ

У нашій роботі схему, розроблену в [4], застосовано для тих випадків, які частіше реалізуються на практиці. У нашій статті [19] (виклад змісту якої дано в цьому розділі) розглянуто, зокрема, випадок, коли на поверхню нанесено один по одному два шари двох сторонніх атомів, один з яких (безпосередньо на поверхні) виявляється внаслідок перерозподілу заряду негативно зарядженим, а другий (зовнішній) – позитивно зарядженим. Наявність електричного поля в міжшаровому проміжку призводить до зниження рівня вакууму поза твердим тілом (Рис 9а, б). Водночас подвійний шар має товщину порядку міжатомної відстані і тому створений ним бар'єр є тунельно прозорим для електронів, які виходять назовні. Це створює для електронів можливість виходити в вакуум за зниженої роботи виходу, або навіть за від'ємної спорідненості.

У реальних умовах, для варіанту, що зображений на Рис.9б, забезпечити з високою точністю рівність  $N_s^{(-)} = N_s^{(+)}$  можливо тільки з використанням складної витратної технології молекулярно-променевої епітаксії. 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 [13]. 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 (рис. 9 в, г).

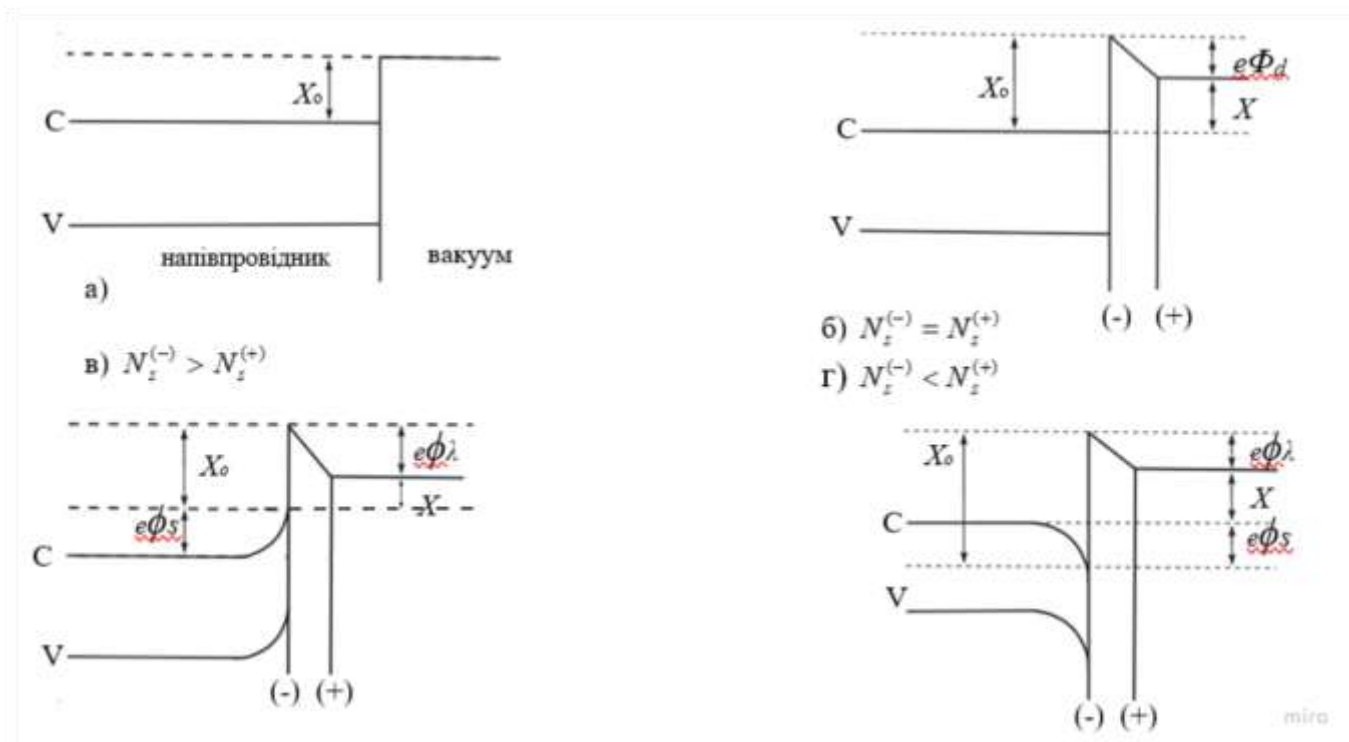


Рис. 8. а). Межа поділу між вакуумом і напівпровідником з атомарно чистою поверхнею та електронною спорідненістю  $X_0$ . б). Зниження спорідненості під впливом двох нанесених на поверхню напівпровідника різнойменно заряджених шарів адсорбату з концентраціями  $N_s^{(-)} = N_s^{(+)}$ . в). Поява ОПЗ з вигином зон угору за умови  $N_s^{(-)} > N_s^{(+)}$ . г). Поява ОПЗ з вигином зон униз за умови  $N_s^{(-)} < N_s^{(+)}$  [19].

У випадку, коли  $N_s^{(-)} = N_s^{(+)}$  (Рис.9б), в силу того, що бар'єр міжатомної товщини є тунельно прозорим для електронів, розташованих біля дна зони провідності напівпровідника, зниження спорідненості електрона описується формулою (15), отриманою раніше в [4]:

$$X - X_0 - e\Phi_d. \quad (15)$$

Тут  $X_0$  – спорідненість у матеріалі з атомарно чистою поверхнею без адсорбатів, а падіння потенціалу в проміжку між площинами адсорбатів описується в простій моделі (що була розглянута раніше в [4]) формулою плоского конденсатора

$$\Phi_d = \frac{eN_s d}{\epsilon_0 \epsilon}, \quad (16)$$

де  $N_s = N_s^{(-)} = N_s^{(+)}$ ,  $\epsilon_0$  – діелектрична стала вакууму,  $\epsilon$  – діелектрична проникність проміжку між площинами адсорбатів, ширина якого складає  $d$ .

Проведені оцінки для значень  $N_s \sim 5 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-2}$ ,  $\epsilon \sim 5$  і  $d \sim 2 \times 10^{-10} \text{ м}$  дали величину  $\Phi_d \sim 3 \text{ В}$ . Таким чином, зазначений механізм формування подвійного зарядженого шару може призвести до суттєвого зниження роботи виходу, або й до реалізації від'ємної електронної спорідненості, якщо спорідненість атомарно чистої поверхні є невисокою. Це означає, що електрони можуть залишати таку поверхню навіть без прикладеного зовнішнього електричного поля.

Розглянемо тепер випадок  $N_s^{(-)} > N_s^{(+)}$  (Рис. 7в). Для цього випадку ліва «ефективна обкладинка» конденсатора в формулі (16) вже має заряд, що дорівнює негативному заряду площини адсорбатів мінус позитивний заряд ОПЗ в напівпровіднику, який урівноважує позитивний заряд правої обкладинки. Тому тепер

$$\Phi_d = \frac{e N_s^{(+)} d}{\epsilon_0 \epsilon}, \quad (17)$$

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

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

$$\Phi_s = \frac{e \left( N_s^{(-)} - N_s^{(+)} \right)^2}{2 \left( N_d - N_a \right) \epsilon_0 \epsilon_s}. \quad (18)$$

Тут  $N_d, N_a$  – концентрації іонізованих донорів і акцепторів у напівпровіднику,  $\epsilon_s$  – діелектрична проникність напівпровідника. Формулу (18) 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 в напівпровіднику для стандартних не надто високих рівнів легування (мікрони) на порядки перевищує довжину хвилі де-

Бройля теплових електронів (нанометри) [14]. Тому тунелювання електронів з об'єму напівпровідника через бар'єр ОПЗ неможливе, і, як видно з рис.1 в, у такому випадку

$$X = X_0 + e\Phi_s - e\Phi_d. \quad (19)$$

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 (**Ошибка! Источник ссылки не найден.**г). Для такого випадку формула (17) далі чинна, а формули (18, 19) зазнають очевидної модифікації:

$$\Phi_s = \frac{e(N_s^{(+)} - N_s^{(-)})^2}{2(N_d - N_a)\epsilon_0\epsilon_s}, \quad (18a)$$

$$X = X_0 - e\Phi_s - e\Phi_d. \quad (19a)$$

Як видно з (17a), 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.

Оцінімо величину такого ефекту. Підставляючи (17, 18a) до (19a), одержимо:

$$X = X_0 - \frac{e^2 N_s^{(+)} d}{\epsilon_0 \epsilon} \left( 1 + \frac{(N_s^{(+)} - N_s^{(-)})^2 \epsilon}{2(N_d - N_a) N_s^{(+)} d \epsilon_s} \right). \quad (20)$$

Звідси видно, що для помірного рівня легування  $N_d - N_a = 10^{22} \text{ м}^{-3}$ , концентрації поверхневого моношару металу  $N_s^{(+)} \sim 5 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$ , і концентрації кисню в моношарі, всього на 0,1% нижчої від цього значення,  $\epsilon_s = 10$ ,  $\epsilon \sim 5$  і  $d \sim 2 \times 10^{-10} \text{ м}$ , одержуємо

значення другого доданку в круглих дужках 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 в напівпровіднику не утворюється. Однак при такому великому вигині зон використане нами наближення виснаження перестає бути застосовним (біля поверхні з'являється область інверсної провідності), і формулу (20) можна використовувати тільки для якісної оцінки описуваного ефекту.

Таким чином, нами у [19] нами показано, що наявність на поверхні напівпровідника дипольного шару (напр., з негативно заряджених атомів кисню й позитивно заряджених атомів рідкісноземельного 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 [19] дозволяє запропонувати технологічні рішення для одержання поверхонь з мінімальною роботою виходу для приладів сучасної емісійної електроніки. Отримана нами формула (20) 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.

## 6. МАКСЕНИ ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ ЯК КАТОДІВ З НИЗЬКОЮ РОБОТОЮ ВИХОДУ

Максени (MXenes) - це клас двовимірних неорганічних сполук, що складаються з атомарно тонких шарів карбідів, нітридів або карбонітридів перехідних металів (рис.10). MXenes приймають різноманітні гідрофільні термінації. MXenes були вперше описані в 2011 році [17] і їх дослідження проходять експоненційний ріст кількості опублікованих робіт. Це зумовлено тим, що MXenes мають унікальні фізичні та хімічні властивості, що робить їх корисними у різних областях. Деякі з їх властивостей включають високу провідність, високу поверхневу активність та добру електрохімічну стабільність.

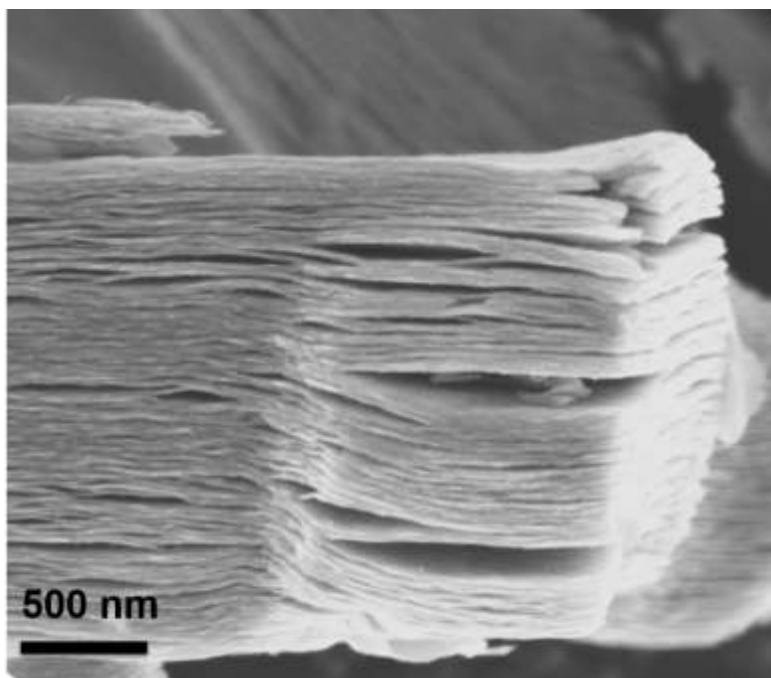


Рис. 9. Зображення MXenes [17], отриманих методом високочастотного травлення (HF-etching) зі сполуки  $Ti_3AlC_2$

Загальна формула максену  $M_{n+1}X_nT_x$  включає  $n+1$  шарів атомів перехідного металу  $M$  (позначених як  $M_{n+1}$ ), між якими перебувають  $n$  моноатомних шарів вуглецю чи азоту ( $X_n$ ); згори та знизу така «сендвічева» структура може завершуватися різними термінаціями (F, O, Cl, OH), позначеними як  $T_x$  (див. Рис.11). Сьогодні під терміном «багатошаровий максен» прийнято розуміти структуру з п'ятьма й більше шарами перехідного металу

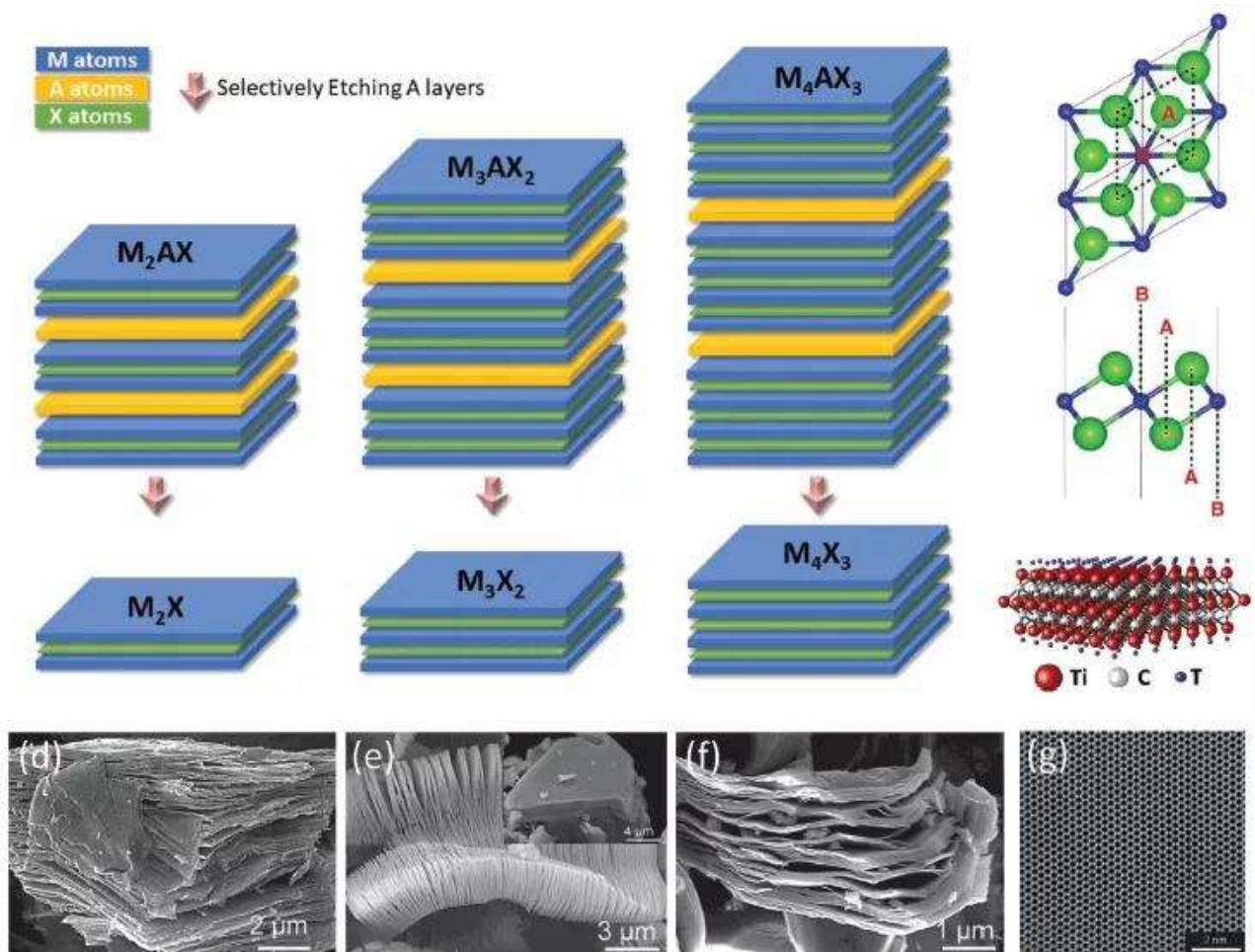


Рис. 10. Зображення MXenes різних видів графічно, та відповідні реальні зображення разом з їх молекулярною формулою [18].

MXenes широко використовуються в наукових дослідженнях і різних технологічних застосуваннях.

Одним із полів потенційного використання максенів є створення катодів з низькою роботою виходу для емісійної електроніки, в основі якої може бути використана теоретична модель що була описана вище.

У роботі [15], виходячи з першопринципів, було розраховано роботу виходу максенів, функціоналізованих поверхнями 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 eV. При цьому головним чинником зниження роботи виходу стає власний дипольний момент гідроксильної групи OH.

Розрахунки в [15] проводилися з використанням громіздких обчислювальних пакетів, а тому позбавлені необхідної наочності. Тому бажаним є створення простої теоретичної моделі, яка б дозволила легко передбачити можливий діапазон зміни роботи виходу під впливом функціоналізації поверхні максену гідроксильними групами.

У 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 [16]. Надалі в нашій роботі [20] ми розглядали найбільш перспективні з погляду одержання низької роботи виходу максени на основі шарів титану й вуглецю, типу вперше досліджених у [17].

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. [18]). Однак уже в роботі [17] було експериментально показано, термінація поверхні  $Ti_3C_2$  гідроксильною групою призводить до появи забороненої зони близько 50 MeV, і такий максен робиться напівпровідником.

Таким чином, поверхнева концентрація гідроксильних груп перевищує в цьому матеріалі концентрацію носіїв провідності. Адже з рис.1 роботи [20] 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 meV, 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 атому кисню, і позитивний, локалізований біля атому водню. Терміналізація групами ОН не супроводжується також помітною реконструкцією поверхні атомів  $Ti$ .

Це означає, що в першому наближенні для функціоналізованого максену на основі титану й вуглецю перерозподілом 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 ОН.

Структуру енергетичних рівнів, яка виникає на межі термінований гідроксильними групами максен - вакуум зображено на **Ошибка! Источник ссылки не найден.б**. При цьому вважаємо, що рівень Фермі збігається з краєм зони провідності в максені.

Оскільки відстань між атомами водню й кисню в гідроксильній групі  $d = 0,97$  А, 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 (див. **Ошибка! Источник ссылки не найден.8**) дорівнює:

$$e\Phi_x = e\Phi_o - e\Delta\Phi, \quad (20)$$

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

$$\Delta\Phi = \frac{eN_s d}{\epsilon_o \epsilon}, \quad (21)$$

де  $N_s$  – поверхнева густина диполів,  $\epsilon_o$  – діелектрична стала вакууму,  $\epsilon$  – діелектрична проникність зазору між зарядженими площинами.

Вважаючи  $N_s \sim 5 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$ , покладаючи  $\epsilon \sim 10$  (характерне для напівпровідників значення діелектричної проникності) і  $d \sim 1 \times 10^{-10}$  м, одержуємо  $\Delta\Phi \sim 3$ В. Значення роботи виходу у нефункціоналізованому гідроксильними групами графені становить  $\sim 4,5$  еВ і практично не залежить від кількості площин Ті та С (у діапазоні від 1 до 9, що дозволяли порахувати використані в [15] обчислювальні пакети); після функціоналізації воно знижується приблизно до 1,6 еВ і так само практично не залежить від кількості площин у максені [15].

## 7. ВИСНОВКИ

У бакалаврській роботі показано, що наявність на поверхні напівпровідника дипольного шару (напр., 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 еВ. 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. Отримана нами 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.

У рамках побудованої простої теоретичної моделі оцінено значення роботи виходу у функціоналізованому гідроксильними групами максені. На той час коли в нефункціоналізованому матеріалі воно складає  $\sim 4,5$  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 площин у максені.

За результатами, одержаними в дипломній роботі, опубліковано статті [19, 20] та зроблено доповідь на конференції ICAP' 2023.

## 8. СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. W.E.Spicer and A.Herrera-Gomes. Modern theory and applications of photocathodes. Proc. SPIE 2022, Photodetectors and Power Meters (15 October 1993); <https://doi.org/10.1117/12.158575>
2. Anatoliy Evtukh, Hans Hartnagel, Oktay Yilmazoglu, Hidenori Mimura and Dimitris Pavlidis. *Vacuum Nanoelectronic Devices: Novel Electron Sources and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd. (2015).
3. Yang Zhou and Peng Zhang. Theory of field emission from dielectric coated surfaces. Phys. Rev. Research **2**, 043439 (2020); DOI: 10.1103/PhysRevResearch.2.043439
4. 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. - 2022. – т. 19, № 3. – С.23-29.
5. А.М.Goriachko, М.V.Strikha. Nanostructured SiC as a promising material for the cold electron emitters // Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics. – 2021. – v.24, n.4. – P.355-361.
6. Г. П. Пека, В. І. Стріха. Поверхневі та контактні явища в напівпровідниках. К.: Либідь (1992).
7. В. А. Сминтина. Фізико-хімічні явища на поверхні твердих тіл. Одеса: Астропринт (2009).
8. 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. Applied Surface Science **130–132**, 694–703 (1998).
9. А.М.Goriachko, М.V.Strikha. Nanostructured SiC as a promising material for the cold electron emitters. Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics, **24**, 355-361 (2021).
10. М.Г.Находкін, М.І.Федорченко. Взаємодія кисню та гадолінію з Si(100)-2 × 1. Утворення системи з роботою виходу 1 еВ. УФЖ, **60**, 97-103 (2015).

11. OH-terminated two-dimensional transition metal carbides and nitrides as ultralow work function materials. Mohammad Khazaei,<sup>1</sup> Masao Arai, Taizo Sasaki, Ahmad Ranjbar, Yunye Liang, and Seiji Yunoki. *PHYSICAL REVIEW B* **92**, 075411 (2015)
12. Electron affinity of plasma-hydrogenated and chemically oxidized diamond (100) surfaces. F. Maier, J. Ristein, and L. Ley. *PHYSICAL REVIEW B*, VOLUME **64**, 165411 (2001)
13. В.А.Сминтина. Фізико-хімічні явища на поверхні твердих тіл. Одеса: Астропринт (2009).
14. Г.П.Пека, В.І.Стріха. Поверхневі та контактні явища в напівпровідниках. К.: Либідь (1992).
15. M. Khazaei, M. Arai, T. Sasaki, A. Ranjbar, Y. Liang, and S. Yunoki. OH-terminated two-dimensional transition metal carbides and nitrides as ultralow work function materials. *Phys. Rev. B* **92**: 075411 (2015).
16. T. C. Leung, C. L. Kao, W. S. Su, Y. J. Feng, and C. T. Chan. Relationship between surface dipole, work function and charge transfer: Some exceptions to an established rule. *Phys. Rev. B* **68**, 195408 (2003).
17. 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 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>. *Advanced Materials* **23** (37): 4248–4253 (2011).
18. 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. *Physics Reports* **848**: 1–58 (2020).
19. М.В.Стріха, Д.В.Антонюк. Вплив адсорбованих моношарів з довільним співвідношенням концентрації різнойменних зарядів на електронну спорідненість напівпровідника // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. 2023. - 20, № 1. – С.4 – 10.
20. М. В.Стріха, Д.В.Антонюк. Теоретична модель для оцінки зниження роботи виходу максенів з гідроксильною термінацією // Фізика і хімія твердого тіла. 2023. – т.23, №1. - С.102 – 105.