

М.В. Стріха^{1,2}, Д.В. Антонюк¹

Теоретична модель для оцінки зниження роботи виходу максенів з гідроксильною термінацією

¹Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, факультет радіофізики, електроніки і комп'ютерних систем, пр. Глушкова, 42, Київ, Україна;

²Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, Київ, Україна,
maksym_strikha@hotmail.com

Запропонована проста теоретична модель для пояснення значного зниження роботи виходу в максенах $Ti_{n+1}C_n$ з гідроксильною термінацією. Модель демонструє добрий чисельний збіг із наявними в літературі результатами складного комп'ютерного розрахунку виходячи з першопринципів. Вона може бути використана для оцінки наслідків функціоналізації гідроксильними групами різних типів максенів, з огляду на перспективу створення новітніх приладів емісійної електроніки.

Ключові слова: максени, робота виходу, термінація поверхні, гідроксильна група.

Подано до редакції 17.01.2023; прийнято до друку 10.03.2023.

Вступ

Максени (MXenes) – клас двовимірних матеріалів, уперше описаних 2011 р. у роботі [1], чільним співавтором якої був вихідець з України Юрій Гогоці, який досі зберігає статус професора Сумського держуніверситету. 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.1). 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 [2], статті щодо максенів впродовж десятиліття після їх відкриття було надруковано в понад 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, яким 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 [3] та посилання в ньому).

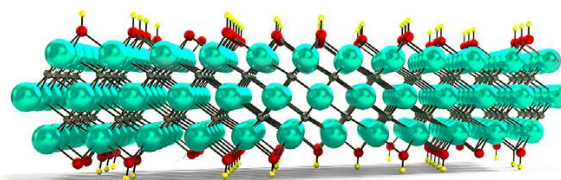


Рис.1. Перша максенова структура $M_3X_2T_x$, описана в [1], що включала три шари атомів перехідного металу Ti (світлі великі кулі), два шари атомів вуглецю C поміж ними (темні маленькі кульки), і площини термінації гідроксильними групами OH (атоми кисню розташовані ближче до атомів металу, атоми водню – далі) згори та знизу.

Одним із полів потенційного використання максенів є створення катодів з низькою роботою виходу для емісійної електроніки. На сьогодні традиційним матеріалом з низькою роботою виходу 2.1 eV є цезій [4], однак його застосування сильно обмежене його високою токсичністю. Тому розглядають альтернативні шляхи 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 можуть утворюватися подвійні заряджені шари, що суттєво знижують роботу виходу [5, 6].

У роботі [7], 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 [7] проводилися з використанням громіzkих 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.

Теоретична модель

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 [8]. Надалі ми розглядатимемо

найбільш перспективні з погляду одержання низької роботи виходу максени на основі шарів титану й вуглецю, типу вперше досліджених у [1] (див. рис. 1).

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. [3]). Однак уже в роботі [1] було експериментально показано, що термінація поверхні Ti_3C_2 гідроксильною групою призводить до появи забороненої зони шириною 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 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. Термінація, зображена на рис. 1, 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 OH.

Структуру енергетичних рівнів, яка виникає на межі термінований гідроксильними групами максен - вакуум зображено на рис.2. (Аналогічну модель було розглянуто нами в [9] для зниження електронної спорідненості, зумовленої наявністю на поверхні

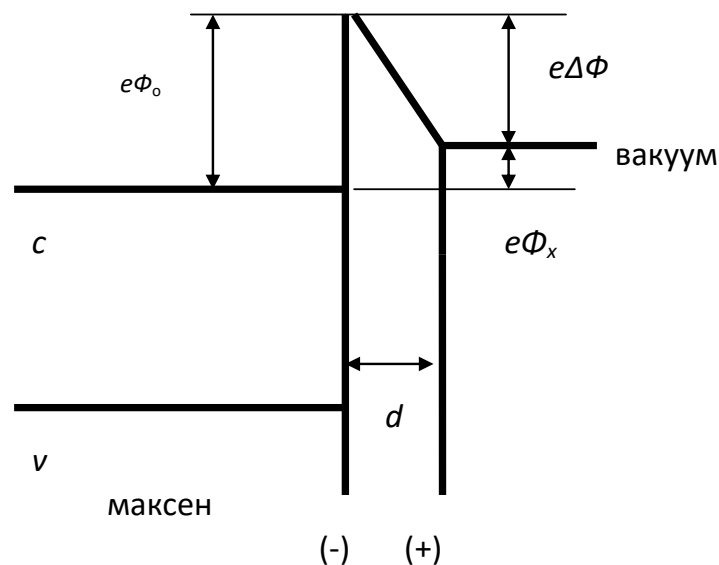


Рис.2. Зниження роботи виходу максену під впливом дипольного моменту гідроксильної групи на поверхні.

напівпровідника двох шарів адсорбатів, негативно й позитивно заряджених, що відповідає експериментальній ситуації, дослідженій у [5, 6]). При цьому вважаємо, що рівень Фермі збігається з краєм зони провідності в максені.

Оскільки відстань між атомами водню й кисню в гідроксильній групі $d = 0,97 \text{ \AA}$, 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 (див. рис.2) дорівнює:

$$e\Phi_k = e\Phi_0 - e\Delta\Phi. \quad (1)$$

Останній доданок у правій частині (1) легко оцінити з формули плоского конденсатора:

$$\Delta\Phi = \frac{eN_s d}{\epsilon_0 \epsilon}, \quad (2)$$

де N_s – поверхнева густина диполів, ϵ_0 – діелектрична стала вакууму, ϵ – діелектрична проникність зазору між зарядженими площинами.

Висновки

Вважаючи $N_s \sim 5 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$, покладаючи $\epsilon \sim 10$

(характерне для напівпровідників значення діелектричної проникності) і $d \sim 1 \times 10^{-10} \text{ м}$, одержуємо $\Delta\Phi \sim 3 \text{ В}$. Значення роботи виходу у нефункціоналізованому гідроксильними групами максені становить $\sim 4,5 \text{ еВ}$ і практично не залежить від кількості площин Ti та C (у діапазоні від 1 до 9, що дозволяли порахувати використані в [7] обчислювальні пакети); після функціоналізації воно знижується приблизно до $1,6 \text{ еВ}$ і так само практично не залежить від кількості площин у максені [7].

Таким чином, запропонована проста модель не тільки дає якісне пояснення значному зниженню роботи виходу у $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n$ з гідроксильною термінацією (що наочно ілюструється рис. 2), а й демонструє добрий чисельний збіг із результатами складного й громіздкого чисельного розрахунку [7] 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.

Стріха М.В. – доктор фізико-математичних наук, професор, професор кафедри фізичної електроніки факультету радіофізики, електроніки і комп'ютерних систем КНУ імені Тараса Шевченка, головний науковий співробітник Інституту фізики напівпровідників ім.В.Є.Лашкарьова НАН України.
Антонюк Д.В. – студент факультету радіофізики, електроніки і комп'ютерних систем КНУ імені Тараса Шевченка.

- [1] 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_3AlC_2* , *Advanced Materials*, 23 (37): 4248 (2011); <https://doi.org/10.1002/adma.201102306>.
- [2] M. D. Firouzjaei, M. Karimiziarani, H. Moradkhani, M. Elliott, B. Anasori. *MXenes: The two-dimensional influencers*, *Materials Today Advances*, 13, 100202 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.mtaadv.2021.100202>.
- [3] 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 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2019.12.006>.
- [4] N. D. Lang and W. Kohn, *Theory of metal surfaces: Work function*, *Phys. Rev. B*, 3, 1215 (1971); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.3.1215>.
- [5] M.G. Nakhodkin, M.I. Fedorchenko, *Interaction of oxygen and gadolinium with Si (100)-2 × 1. Formation of a system with an output function of 1 eV*, *Ukrainian journal of physics*, 60, 97 (2015); <https://doi.org/10.15407/ujpe60.02.0097>.
- [6] T.V. Afanasieva, A.G. Fedorus, A.M. Goriachko et al. *Mesoscopic self-ordering in oxygen doped Ce films adsorbed on Mo (112)*, *Surface Science*, 705, 121766 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.susc.2020.121766>.
- [7] 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); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.075411>.
- [8] 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); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.195408>.
- [9] M.V. Strikha, A.M. Goryachko, *A theoretical model to describe the reduction of work function of a semiconductor/dielectric under the influence of a surface double charged layer*, *Sensor electronics and microsystem technologies*, 19, 3 (2022); <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2022.3.265293>.

M. V. Strikha^{1,2}, D. V. Antoniuk¹

A theoretical model for estimation of work function reduction for MXenes with hydroxyl termination

¹*Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of radiophysics, electronics and computer systems, Akademika Hlushkova Ave 4g, Kyiv, Ukraine*

²*V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Nauky Ave, 41 Kyiv, Ukraine, maksym_strikha@hotmail.com*

This article presents a simple model that explains significant reduction of work function in MXenes $Ti_{n+1}C_n$ with hydroxyl termination and demonstrates matching results to ones in the existing literature, obtained via complex computing based on the first principles. This model can be applied for results evaluation of the hydroxyl functionalization of various MXene types, due to prospects of the creation of novice emission electronics devices

Keywords: MXenes, work function, surface termination, hydroxy group.