

УДК 539.21

ОБ АДсорбЦИИ ПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ НА ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ПОДЛОЖКЕ

© 2020 г. С. Ю. Давыдов^{a,*}, О. В. Посредник^b

^a Физико-технический ин-т им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург, Россия

^b С.-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ),
С.-Петербург, Россия

*e-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

Поступила в редакцию 25.08.2019 г.

После доработки 05.09.2019 г.

Принята к публикации 18.09.2019 г.

В рамках метода связывающих орбиталей Харрисона предложена простая схема оценки энергии адсорбции полярных молекул на твердотельных подложках. Получены аналитические выражения для ионной и металлической составляющих энергии адсорбции для двухатомных и четырехатомных молекул. В качестве примера рассмотрена адсорбция GaCl и AlCl₃ на полупроводниковой подложке.

Ключевые слова: молекула, адсорбция, подложка, полярность связи

DOI: 10.31857/S0572329920010092

1. Введение. Несмотря на кажущуюся простоту, вопрос об адсорбции полярных молекул на поверхности твердотельных подложках представляется вполне актуальной задачей. Существуют различные подходы к этой проблеме. Во-первых, это расчеты из первых принципов, или различные варианты DFT (density functional theory) [1–3]. Вторым по популярности является модельный подход [4–6]. Следует также отметить повышенный интерес к адсорбции полярных молекул на различных углеродных структурах [7–10]. В настоящей работе для оценок энергии связи полярных молекул с твердотельными подложками мы воспользуемся моделью связывающих орбиталей Харрисона [11–13], представляющего из себя комбинацию упрощенного метода ЛКАО и физически прозрачных правил вычисления матричных элементов. В качестве примера используемого подхода рассмотрим адсорбцию молекул GaCl и AlCl₃.

2. Адсорбция молекул GaCl. Рассмотрим связь атомов галлия и хлора, предположив sp-гибридизацию и воспользовавшись методом связывающих орбиталей Харрисона [11–13]. При этом энергия гибридной орбитали равна

$$\varepsilon_h = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_p}{2} \quad (2.1)$$

где ε_s и ε_p – энергии s- и p-орбиталей. Тогда, следуя таблицам атомных термов Манна [12, 13], получим следующие значения: $\varepsilon_h(\text{Ga}) = -8.61$ eV, $\varepsilon_h(\text{Cl}) = -21.49$ eV. Полярная энергия связи по Харрисону равна

$$V_3 = \frac{\varepsilon_a(\text{Ga}) - \varepsilon_a(\text{Cl})}{2} \quad (2.2)$$

что дает $V_3(\text{GaCl}) = 6.44$ eV. Ковалентная энергия σ -связи

$$V_2 = \eta_{sp\sigma} \left(\frac{\hbar^2}{md^2} \right) \quad (2.3)$$

где d — длина связи, m — масса свободного электрона, $\hbar$ — приведенная постоянная Планка, $\eta_{sp\sigma} = 3.19$ — численный множитель для σ -связи sp -орбиталей. Так как в соответствие с методом связывающих орбиталей длина молекулярной связи равна сумме атомных радиусов, получаем $d_{\text{GaCl}} = r_{\text{Ga}} + r_{\text{Cl}} = 1.39 + 1.04 = 2.43$ Å (для галлия атомный радиус брался из [14], для хлора (по Полингу) — из [15]), откуда $V_2(\text{GaCl}) = 4.12$ eV. Отметим, что здесь матричные элементы V_3 и V_2 мы определяем как положительные величины.

Ковалентность α_c и полярность α_p связи в [11–13] определяется как

$$\alpha_c = \frac{V_2}{\sqrt{V_2^2 + V_3^2}}, \quad \alpha_p = \sqrt{1 - \alpha_c^2} \quad (2.4)$$

Получаем $\alpha_c(\text{GaCl}) = 0.54$ и $\alpha_p(\text{GaCl}) = 0.84$. Для двухатомной молекулы заряды ионов численно равные полярности связи, так что $Z(\text{Ga}) = -Z(\text{Cl}) = Z = 0.84$. Таким образом, в молекуле GaCl доминирует ионная связь, энергия которой может быть оценена как

$$E_b^{\text{ion}} \sim \frac{(Ze)^2}{d} \quad (2.5)$$

что дает $E_b^{\text{ion}}(\text{GaCl}) \sim 4$ eV. Это значение хорошо коррелирует с энергией диссоциации молекулы GaCl 4.5 eV [16]. Отметим также, что полученное нами значение E_b^{ion} близко к энергиям связи молекул NaCl (4.23 eV) и NaBr (3.80 eV) [15].

Ионную составляющую энергии адсорбции $E_{\text{ads}}^{\text{ion}}$ [17, 18] для молекулы GaCl, расположенной параллельно поверхности подложки, в ионном приближении теории адсорбции на полупроводниковой подложке представим в виде

$$E_{\text{ads}}^{\text{ion}} \sim 2D \frac{(Ze)^2}{4d_{\text{ads}}} \left(1 - \frac{d_{\text{ads}}}{\sqrt{d_{\text{GaCl}}^2 + 4d_{\text{ads}}^2}} \right) \quad (2.6)$$

где $D = (\epsilon_0 - 1)/(\epsilon_0 + 1)$ — диэлектрический множитель (ϵ_0 — статическая диэлектрическая проницаемость), d_{ads} — длина адсорбционной связи, множитель 2 отвечает двум ионам (электростатическая модель). Принимая для оценки $d_{\text{ads}} \sim 2.5$ Å (т.е. полагаем $d_{\text{ads}} \sim d_{\text{GaCl}}$) и $D \sim 1$, получим $E_{\text{ads}} \sim 0.6$ eV. Подчеркнем, что диэлектрический множитель D может быть принят равным 1, так как для большинства полупроводников A_NB_{8-N} можно считать $\epsilon_0 \gg 1$ [14, 19].

Металлическую составляющую энергии адсорбции $E_{\text{ads}}^{\text{met}}$ можно оценить исходя из соотношения неопределенностей Гейзенберга $\Delta x \cdot \Delta p \sim \hbar$, где Δx и Δp — неопределенности координаты и импульса электрона соответственно. Полагая, что до адсорбции $\Delta x \sim r_a^c$ для катиона и $\Delta x \sim r_a^a$ для аниона, а после адсорбции $\Delta x \sim d_{\text{ads}}$, получим выигрыш в кинетической энергии, равный

$$\Delta E_{\text{kin}} = \frac{\hbar^2}{md_{\text{ads}}^2} \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{r_a^c}{d_{\text{ads}}} \right)^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{r_a^a}{d_{\text{ads}}} \right)^2 \right] \quad (2.7)$$

Именно эту величину мы и принимаем за E_{ads}^{met} . Тогда получаем $E_{ads}^{met} \sim 0.9$ eV. Таким образом, $E_{ads} = E_{ads}^{ion} + E_{ads}^{met} \sim 1.5$ eV. Согласно [20], величина энергии адсорбции GaCl на GaAs $|E_{ads}|$ лежит в интервале 1.39–1.65 eV, что отлично совпадает с полученным нами результатом.

3. Адсорбция молекул $AlCl_3$. Молекула $AlCl_3$ является плоской с центральным атомом Al и тремя связями Al–Cl, составляющими между собой углы в 120° . Такой геометрии отвечает sp^2 -гибридизация орбиталей. В соответствии с методом связывающих орбиталей длина связи $d_{AlCl} = r_{Al} + r_{Cl} = 2.47$ Å (для алюминия атомный радиус брался из [14], для хлора (по Полингу) – из [15]), тогда как по данным [21, 22] имеем 2.06–2.07 Å. Положим для простоты $d_{AlCl} = 2.06$ Å. Для σ -связи sp^2 -орбиталей множитель, входящий в выражение (2.3), равен $\eta_{sp^2\sigma} = 3.26$ [12, 13]. Тогда для ковалентной энергии связи Al–Cl получаем $V_2(Al-Cl) = 3.55$ eV. Энергия гибридной sp^2 -орбитали равна

$$\varepsilon_h = \frac{\varepsilon_s + 2\varepsilon_p}{3} \quad (3.1)$$

Тогда получаем $\varepsilon_h(Al) = -7.38$ eV, $\varepsilon_h(Cl) = -18.92$ eV, $V_3(Al-Cl) = 5.77$ eV, $\alpha_c(Al-Cl) = 0.52$, $\alpha_p(Al-Cl) = 0.85$, $Z(Al) = -Z(Cl) = Z = 0.85$. Ионная составляющая энергии адсорбции E_{ads}^{ion} молекулы $AlCl_3$ в электростатическом приближении равна

$$E_{ads} \sim \frac{(3Ze)^2 D}{4d_{ads}} \left(1 - \frac{3d_{ads}}{\sqrt{d^2 + 4d_{ads}^2}} \right) + 3 \frac{(Ze)^2 D}{4d_{ads}} \left(1 - \frac{d_{ads}}{\sqrt{d^2 + 4d_{ads}^2}} + 2 \frac{d_{ads}}{\sqrt{3d^2 + 4d_{ads}^2}} \right) \quad (3.2)$$

Здесь первое слагаемое относится к атому Al, а второе – к трем атомам Cl. Воспользовавшись формулой (3.1) и полагая $d_{ads} = 2$ Å (т.е. полагая $d_{ads} \sim d_{AlCl}$), получим $E_{ads}^{ion} \sim 1$ eV.

Для металлической составляющей энергии адсорбции E_{ads}^{met} получаем

$$\Delta E_{ads}^{met} = \frac{2\hbar^2}{md_{ads}^2} \left[1 - \frac{1}{4} \left(\frac{r_a^c}{d_{ads}} \right)^2 - \frac{3}{4} \left(\frac{r_a^a}{d_{ads}} \right)^2 \right] \quad (3.3)$$

Получаем $E_{ads}^{met}(Al-Cl) \sim 2.5$ eV, так что $E_{ads} = E_{ads}^{ion} + E_{ads}^{met} \sim 3.5$ eV.

Приведенные нами оценки E_{ads} основаны на классической электростатике, не учитывающей экранировки. Эти оценки достаточно грубы. Подчеркнем, что стандартный расчет энергии связи полярных молекул в рамках метода связывающих орбиталей для настоящей задачи не годится вследствие высокой полярности связей. Действительно, как показано в [23] для графеноподобных соединений, условие устойчивости двумерной структуры с тремя ближайшими соседями есть $\alpha_p < 1/\sqrt{2} \approx 0.71$. Попутно отметим также, что в методе связывающих орбиталей кулоновские (маделунговские) составляющие энергии связи не учитываются.

4. Заключительные замечания. Подводя итоги, отметим, во-первых, что полученные в работе формулы справедливы для любых двухатомных и четырехатомных молекул с сильной полярной связью. Во-вторых, предложенная в работе схема рассмотрения легко обобщается и на другие случаи (например, трехатомные молекулы). В рамках

этой схемы ионный вклад в адсорбцию определяется только силами изображения, а металлический — только делокализацией электронов при образовании адсорбционной связи. Такой достаточно грубый, но физически прозрачный подход позволяет получать соответствующие экспресс-оценки не одним лишь теоретикам, а технологам и экспериментаторам. Дело еще и в том, что в отличие от адсорбции на металлах [24, 25], адсорбция на полупроводниках изучена весьма слабо. Следует также пояснить, что конкретные адсорбаты были выбраны нами в связи с хлоридным способом получения полупроводниковых слоев [26, 27].

Авторы признательны С.А. Кукушкину за предложение темы и полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Y., Hwang G.S. Origin of nonlocal interactions in adsorption of polar molecules on Si(001)- 2×1 // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 164706.
2. Young H.X., Yu Y., Xu L.F., Gu C.Z. Ab initio study of molecular adsorption on hydrogenated diamond (001) surfaces // J. Phys.: Conf. Ser. 2006. V. 29. P. 145–149.
3. Campbell C., Gomes J.R.B., Fischer M., Jorge M. A new model for predicting adsorption of polar molecules in MOFs with unsaturated metal sites // Phys. Chem. Lett. 2018. V. 9. № 12. P. 3544–3553.
4. Hutchison G.R., Ratner M.A., Marks T.J. Adsorption of polar molecules on a molecular surface // J. Phys. Chem. 2001. V. 105. № 15. P. 2881–2884.
5. Deutsch D., Natan A., Shapira Y., Kronik L. Electrostatic properties of adsorbed polar molecules: Opposite behavior of a single molecule and a molecular monolayer // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 120. № 10. P. 2989–2997.
6. Kokalj A. Electrostatic model for treating long-range lateral interactions between polar molecules adsorbed on metal surfaces // Phys. Rev. B. 2011. № 84. P. 045418.
7. Alldredge E.S., Bădescu Ș.C., Bajwa N., Perkins F.K., Snow E.S., Reinecke T.L. Adsorption of linear chain molecules on carbon nanotubes // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 161403(R).
8. Zhao X., Johnson J.K. An effective potential for adsorption of polar molecules on graphite // Molecular Simulation. 2005. V. 31. № 1. P. 1–10.
9. Berashevich J., Chakraborty T. Doping graphene by adsorption of polar molecules at the oxidized zigzag edges // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 205431.
10. Echt O., Kaiser A., Zottl S., Mauracher A., Denifl S., Scheier P. Adsorption of polar and nonpolar molecules on isolated cationic C₆₀, C₇₀, and their aggregates // ChemPlusChem. 2013. V. 78. P. 910–920.
11. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. М.: Мир, 1983.
12. Harrison W.A. Theory of two-center bond // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. № 6. P. 3592–3604.
13. Давыдов С.Ю., Посредник О.В. Метод связывающих орбиталей в теории полупроводников. Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, 2007. 96 с. twirpx.com/file/1014608/.
14. Физические величины. Справочник / Под ред. Е.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
15. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. Л.: Изд-во “Химия”, 1974. 200 с.
16. Abdulah H.Y. Dissociation energy of ground state of GaCl molecule // Journal of Ovonic Research. 2013. V. 9. № 2. С. 55–60.
17. Давыдов С.Ю. Теория адсорбции: метод модельных гамильтонианов. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, 2013. 235 с. twirpx.com/file/1596114/.
18. Давыдов С.Ю., Лебедев А.А., Посредник О.В. Элементарное введение в теорию наносистем. СПб.: Изд-во “Лань”, 2014. 192 с.
19. Гавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В., Литовченко В.Г. Оптические свойства полупроводников. Справочник. Киев: Наукова думка, 1987. 608 с.
20. Sasaoka C., Kato Y., Usui A. Thermal Desorption of Galliumchloride Adsorbed on GaAs (100) // Jap. J. Appl. Phys. 991. V. 30. № 10A. P. L1756–L1759.

21. Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Sutton L.E., ed. London: The Chemical Society, 1958.
22. Aarset K., Shen Q., Thomassen H., Richardson A.D., Hedberg K. Molecular structure of the aluminum halides, Al_2Cl_6 , AlCl_3 , Al_2Br_6 , AlBr_3 , and AlI_3 , obtained by gas-phase electron-diffraction and *ab initio* molecular orbital calculations // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. №. 11. P. 1644–1652.
23. Давыдов С.Ю., Посредник О.В. К теории упругих свойств двумерных гексагональных структур // ФТТ. 2015. Т. 57. № 4. С. 819–824.
24. Большой Л.А., Напартович А.П., Наумовец А.Г., Федорус А.Г. Субмонослойные пленки на поверхности металлов // УФН. 1977. Т. 122. № 1. С. 125–158.
25. Браун О.М., Медведев В.К. Взаимодействие между частицами, адсорбированными на поверхности металлов // УФН. 1989. Т. 157. № 4. С. 631–666.
26. Кукушкин С.А., Николаев В.И., Осипов А.В., Осипова Е.В., Печников А.И., Феоктистов Н.А. Эпитаксиальный оксид галлия на подложках SiC/Si // ФТТ. 2016. Т. 58. № 9. С. 1812–1817.
27. Шарофидинов Ш.Ш., Кукушкин С.А., Редьков А.В., Гращенко А.С., Осипов А.В. Рост полупроводниковых структур III–V на подложках SiC/Si // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. № 14. С. 24–27.