

КЛАСТЕРЫ МОЛЕКУЛ, АДСОРБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ПРОВОДНИКА

Н.С.Лидоренко, Э.Л.Нагаев

Взаимодействие адмолекул с электронами проводимости кристалла при небольших степенях покрытия поверхности может привести к объединению адмолекул в кластеры.

Как известно, у молекул, адсорбирующихся на поверхности кристалла, появляется дипольный момент, перпендикулярный поверхности. Если степень покрытия поверхности невелика, считается самоочевидным, что адмолекулы из-за диполь-дипольного отталкивания между ними стремятся расположиться как можно дальше друг от друга. Ниже будет показано, что на самом деле при адсорбции на полупроводниках и металлах адмолекулы в некоторых случаях могут притягиваться друг к другу и образовывать кластеры. Такие кластеры, число адмолекул в которых может достигать нескольких десятков, должны существенно влиять на многие поверхностные явления, в том числе на каталитические и эмиссионные.

Детальное рассмотрение будет проведено для молекул, не обладающих "врожденным" дипольным моментом, когда они хемосорбируются на невырожденном полупроводнике, не диссоциируя на атомы. Кристалл считается ионным. Возможны два типа химической связи адмолекулы с кристаллом: "нейтральная" и "заряженная" [1]. В первом случае собственные электроны молекулы частично затягиваются из нее на несколько ближайших к ней катионов кристалла, в простейшем варианте на самый ближний к ней, играющий роль центра адсорбции. Из-за смещения собственных электронов молекулы относительно ее ионного остова у нее при адсорбции появляется дипольный момент.

Адмолекула может захватить электрон из кристалла или, наоборот, отдать, свой собственный электрон в кристалл, и тогда ее связь с кристаллом становится "заряженной". В этом случае адмолекула ведет

себя как поверхностный акцептор или донор, и ее зарядение происходит по тем же причинам, что и объемных доноров или акцепторов. Кроме того, оно может произойти из-за эффекта поля в результате притяжения на поверхность избыточных носителей тока.

В общем случае число адмолекул в заряженном состоянии мало по сравнению с их числом в нейтральном состоянии. Поэтому для доказательства возможности образования кластеров достаточно исследовать состояние системы адмолекул, из которых одна находится в заряженном состоянии, а остальные — в нейтральном. Взаимное расположение адмолекул определяется конкуренцией между диполь-дипольным отталкиванием и стремлением носителя тока, захваченного адмолекулой (допустим, что это электрон проводимости) притянуть адмолекулы друг к другу. Это притяжение обусловлено тем, что если рядом с заряженной адмолекулой расположатся нейтральные, то захваченный ей электрон кристалла (лишний по сравнению с остальными адмолекулами) сможет переходить с одной молекулы на другую. За счет расширения области локализации электрона его кинетическая энергия понизится на величину порядка интеграла перехода между молекулами. Подчеркнем, что речь идет о переходах именно лишнего электрона. Собственные электроны молекул остаются локализованными на них и соответствующих им центрах адсорбции. Никакой тенденции к объединению адмолекул в кластеры они не вызывают, а наоборот, создавая дипольные моменты адмолекул, стремятся растолкнуть их.

Если тенденция к объединению адмолекул доминирует, то должны образоваться их кластеры. В известном смысле они напоминают полимерные молекулы, поскольку построены из адмолекул с насыщенными химическими связями. Однако причина образования адкластеров совершенно иная. По существу, она та же, по которой происходит автолокализация носителей тока в областях измененной фазы в полупроводниках (ферронные состояния носителей [2]).

Число адмолекул n в кластере будет найдено ниже при следующих допущениях. 1) Полное число адмолекул на поверхности кристалла мало. Поэтому можно считать адмолекулы, не вошедшие в кластер, расположенными на столь больших расстояниях от кластера и друг от друга, что их диполь-дипольным взаимодействием с другими молекулами можно пренебречь. 2) Радиус кластера R велик по сравнению с постоянной решетки a . Внутри круга этого радиуса адмолекулы занимают все центры адсорбции (катионы), образующие простую квадратную решетку, так что $n = \pi/(R/a)^2$.

Энергия диполь-дипольного взаимодействия адмолекул в кластере растет с его размером по формуле $E_d \approx 2p^2/\epsilon_s a^3$, где $\epsilon_s = (\epsilon + 1)/2$ — поверхностная диэлектрическая проницаемость кристалла, — дипольный момент нейтральной адмолекулы. Энергия электростатического взаимодействия лишнего электрона с диполями не учитывается, поскольку она высшего порядка по $1/n$ по сравнению с E_d . Принимается во внимание, что момент p адмолекулы в кластере для уменьшения E_d понижен по сравнению с моментом p_0 изолированной нейтральной адмолекулы, хотя это и приводит к повышению энергии связи молекул из кластера с кристаллом на величину $E_c = R(p - p_0)^2 n/2$, где $R = aE_A/p_0^2$, $a \sim 1$, E_A — энергия связи изолированной адмолекулы с кристаллом. В простейшей

модели адсорбции, когда E_A мала по сравнению с энергией диссоциации молекулы, и химическая связь молекулы с кристаллом осуществляется за счет затяжения двух спаренных электронов молекулы на ближайший к ней катион кристалла, $\alpha \approx 0,25$.

Выигрыш в энергии электрона, захваченного кластером, по сравнению с его энергией в изолированной адмолекуле растет с размером кластера:

$$E_B = - |B| \left[4 - \left(\frac{2,3a}{R} \right)^2 \right]. \quad (1)$$

Зависимость от p интеграла перехода лишнего электрона с молекулы на молекулу B не учитывается. В выражение (1) не входит энергия захвата электрона кристалла адмолекулой, так как она одна и та же независимо от того, образуется кластер или нет.

Минимизируя полную энергию $E = E_d + E_l + E_B$ по R и p , получаем с учетом (1) оптимальные значения E и R :

$$E = 4,6\sqrt{\pi E_p |B|} - 4 |B|, \quad E_p = \frac{2p_0^2}{\epsilon_s a^3} \left(1 + \frac{4}{\epsilon_s a^3 R} \right)^{-1},$$

$$R = [(2,3)^2 |B| / \pi E_p]^{1/4}. \quad (2)$$

При значениях параметров в (2) $|B| = 1$ эВ, $a = 3A$, $p_0 = 0,25 ea$, $\epsilon_s = 5$, $E_A = 1$ эВ, $\alpha = 0,25$ в кластер входит 15 адмолекул, выигрыш в энергии из-за его образования равен 2 эВ.

Так как энергия лишнего электрона в кластере ниже, чем в отдельной адмолекуле, кластеры могут возникать даже в тех случаях, когда отдельная адмолекула не может захватить электрон из кристалла: если даже невозможна "заряженная" связь адмолекулы с кристаллом, возможна такая связь для кластеров адмолекул. Энергетическая выгодность кластеров может быть повышена, если в нем локализуется не один, а несколько электронов из кристалла, и соответственно возрастет его размер (аналог многоэлектронных ферронов в [2]).

По тем же причинам, по которым на поверхности кристалла возникает периодическая структура адмолекул, должны образовывать периодическую структуру и адкластеры. Картина в последнем случае усложняется тем, что на поверхности могут сосуществовать кластеры различных размеров и адмолекулы, не вошедшие в кластеры. Поскольку характеристики кластеров зависят от концентрации носителей на поверхности, то, меняя ее посредством эффекта поля, можно менять размеры и пространственную периодичность кластеров.

Кластеры адмолекул могут возникать и при адсорбции на металлах и вырожденных полупроводниках. В них адмолекулы создают резонансные уровни ниже поверхности Ферми. Объединение адмолекул в кластеры понижает эти уровни по той же причине, что и в невырожденных

полупроводниках. Соответственно, понижается энергия электронного газа, что проявляется в понижении его уровня Ферми. Это и вызывает тенденцию к образованию адкластеров.

Научно-производственное
объединение Квант

Поступила в редакцию
1 февраля 1980 г.
После переработки
17 марта 1980 г.

Литература

- [1] Ф.Ф.Волькенштейн. Физико-химия поверхности полупроводников, М., изд. Наука, 1973.
- [2] Э.Л.Нагаев. Физика магнитных полупроводников. М., изд. Наука, 1979.
-