

Квантово-химические исследования адсорбции молекул изопропилового спирта на поверхности GaAs (100)

© М.В. Лебедев[†]

Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 3 марта 2011 г. Принята к печати 31 мая 2011 г.)

Квантово-химические кластерные расчеты в рамках теории функционала плотности использованы для исследования механизма адсорбции молекул изопропилового спирта на галлиевой поверхности GaAs (100). Показано, что на поверхности GaAs (100) может происходить либо молекулярная, либо диссоциативная адсорбция изопропилового спирта. Диссоциация молекулы спирта на поверхности GaAs (100) может происходить как с разрывом связи O–H, так и с разрывом связи C–OH. Состояние с разрывом связи C–OH имеет наименьшую энергию из всех возможных состояний адсорбции, но для перехода в это состояние необходимо преодолеть очень высокий барьер, что возможно только на границе полупроводник/жидкость. Рассчитанная траектория реакции адсорбции соответствует имеющимся экспериментальным данным по взаимодействию изопропилового спирта с поверхностью GaAs (100).

1. Введение

Процессы, протекающие на границе полупроводник/электролит, играют важную роль в современной полупроводниковой технологии. При травлении или химической модификации поверхность полупроводника, как правило, приводится в контакт с каким-либо раствором. Кроме того, в некоторых случаях контакт полупроводника с раствором электролита может выступать в качестве активного элемента электрохимических ячеек для преобразования солнечной энергии [1].

Для более детального понимания процессов, протекающих при формировании границы полупроводник/электролит, необходимы знания о микроскопической структуре межфазной границы, в частности, о структуре поверхности полупроводника и приповерхностном составе электролита [2].

Растворитель обычно является основным компонентом раствора электролита и поэтому детальное исследование взаимодействия растворителя с поверхностью полупроводника является первоочередной задачей для понимания механизма химических реакций, протекающих на границе полупроводник/электролит. Вода очень часто используется в качестве растворителя в различных процессах химической обработки полупроводников A^{III}B^V. Взаимодействие воды с поверхностями различных полупроводников A^{III}B^V широко исследовалось как экспериментально [3–6], так и теоретически [7]. С другой стороны, в полупроводниковой технологии используются и многие другие растворители, позволяя существенно улучшить результаты. Например, растворы соляной кислоты в различных спиртах, и особенно в изопропиловом спирте, способны эффективно удалять слой естественного окисла с поверхности полупроводников A^{III}B^V [8–11], а также пассивировать поверхность этих полупроводников [12,13]. Обработка поверхности полупроводников A^{III}B^V растворами сульфида натрия (Na₂S)

или сульфида аммония ((NH₄)₂S) в различных спиртах с низким значением диэлектрической постоянной (например, в изопропиловом или третбутиловом) позволяет достичь более эффективной электронной пассивации поверхности, чем обработка в соответствующих водных растворах [14–16]. Кроме того, промывка поверхности полупроводника изопропиловым спиртом после химической обработки позволяет существенно понизить уровень остаточного углеводородного загрязнения [17].

Арсенид галлия (GaAs) — важнейший полупроводниковый материал группы A^{III}B^V. Высокая подвижность электронов и сравнительно широкая запретная зона делают его перспективным для создания микроэлектронных и оптоэлектронных приборов. Недавно методом фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения с использованием синхротронного излучения было исследовано взаимодействие изопропилового спирта с поверхностью GaAs (100) [18] для более глубокого понимания химических процессов на границе полупроводник/электролит. Изучалась адсорбция молекул спирта при температуре жидкого азота, а также взаимодействие полупроводника с жидким изопропиловым спиртом при комнатной температуре.

В данной работе механизм взаимодействия молекул изопропилового спирта с галлиевой поверхностью GaAs (100)–(4 × 2) изучается методами квантовой химии в рамках теории функционала плотности. Исследуется равновесная геометрия и энергия различных состояний адсорбции.

2. Теоретические методы

Галлиевая поверхность GaAs (100)–(4 × 2) моделировалась при помощи кластера As₁₄Ga₁₈H₂₀ (рис. 1). Данный кластер содержит два галлиевых димера, являющихся основными элементами поверхности GaAs (100) с реконструкциями (4 × 2)/(8 × 2). Атомы водорода добавляются для насыщения оборванных связей Ga–As.

[†] E-mail: mlebd@triati.ioffe.ru

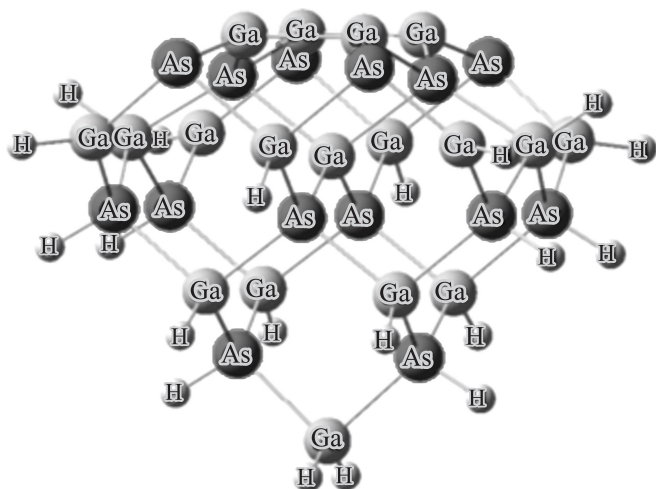


Рис. 1. Схематическое изображение кластера $\text{As}_{14}\text{Ga}_{18}\text{H}_{20}$, используемого для моделирования галлиевой поверхности GaAs (100).

Аналогичные кластеры использовались для изучения взаимодействия различных адсорбатов с поверхностями GaAs [16,19–22].

Квантово-химические расчеты выполнялись при помощи пакета программ *Gaussian 03* [23]. Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности с использованием комбинированного функционала MPW1PW91 и набора базисных функций LANL2DZ. Используемый функционал состоит из обменного и корреляционного функционалов Пердю и Вонга, модифицированных Адамо и Бароне [24,25].

Исследования производились путем оптимизации геометрии реагентов и возможных продуктов реакции, а также переходных состояний, после чего рассчитывались колебательные спектры для полученных состояний. Расчет колебательных спектров кластеров использовался, с одной стороны, для того чтобы убедиться в том, что полученная структура действительно соответствует основному или переходному состоянию (о чем свидетельствовало отсутствие или наличие в спектре колебательной моды с мнимой частотой), а с другой стороны, чтобы получить нулевую поправку для полной энергии системы, учитывающую нулевые колебания молекул. Данная поправка учитывалась при построении энергетических диаграмм химических реакций. Кроме того, для всех оптимизированных структур проводился расчет энергетического положения орбиталей (в том числе наивысшей заполненной молекулярной орбитали, НОМО, и наинизшей вакантной молекулярной орбитали, ЛУМО) и распределения зарядов по атомам кластеров.

3. Результаты

Было обнаружено три возможных состояния адсорбции молекулы изопропилового спирта на галлиевой

поверхности GaAs (100) (рис. 2), энергии которых были ниже, чем суммарная энергия исходных реагентов (изолированной молекулы изопропилового спирта ($2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$) и кластера $\text{As}_{14}\text{Ga}_{18}\text{H}_{20}$).

Состояние 0 (рис. 2, *a*) представляет собой состояние молекулярной адсорбции. В данном состоянии наблюдается сильное взаимодействие молекулы изопропилового спирта с поверхностью полупроводника. В частности, электронная плотность сдвигается от молекулы $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ к поверхности полупроводника так, что молекула имеет положительный заряд, равный $+0.2e$.

Состояния I и II (рис. 2, *b* и 2, *c*) — это состояния диссоциативной адсорбции. В этих состояниях происходит диссоциация молекулы $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ на поверхности GaAs (100) по связи O–H (состояние I, рис. 2, *b*), либо по связи C–O (состояние II, рис. 2, *c*). При этом соответствующие кислородсодержащие радикалы ($2\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}\cdot$ или $\text{OH}\cdot$) адсорбируются на поверхностные атомы галлия, а остальная часть молекулы спирта (атом водорода или изопропил-радикал) — на соседние поверхностные атомы мышьяка.

Энергии этих трех состояний, рассчитанные относительно суммарной энергии исходных реагентов (изолированной молекулы $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ и кластера $\text{As}_{14}\text{Ga}_{18}\text{H}_{20}$) с учетом поправок на нулевые колебания, приведены в таблице. Видно, что энергия состояний диссоциативной адсорбции несколько ниже, чем энергия состояния молекулярной адсорбции.

На рис. 3 показаны энергетические барьеры, которые необходимо преодолеть для перехода из состояния молекулярной адсорбции в состояния диссоциативной адсорбции молекулы $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ на галлиевой поверхно-

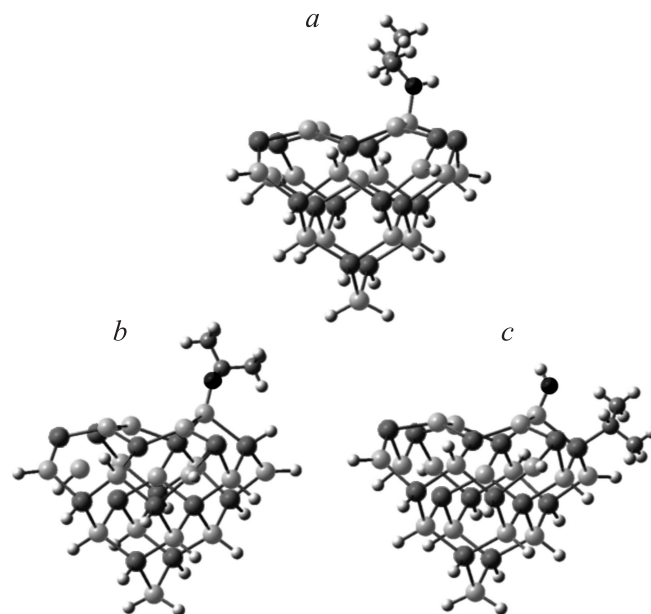


Рис. 2. Схематическое изображение состояний, соответствующих локальным минимумам поверхности потенциальной энергии при адсорбции молекулы $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ на галлиевую поверхность GaAs (100).

Энергии стационарных состояний адсорбции молекулы $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ на галлиевой поверхности $\text{GaAs}(100)$ с учетом поправки на энергию нулевых колебаний, отсчитываемые относительно суммарной энергии изолированной молекулы $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ и кластера $\text{As}_{14}\text{Ga}_{18}\text{H}_{20}$

Состояние	Энергия, эВ
Состояние 0 (рис. 2, <i>a</i>)	-1.16
Состояние I (рис. 2, <i>b</i>)	-1.33
Состояние II (рис. 2, <i>c</i>)	-1.80

сти $\text{GaAs}(100)$. Для определения этих барьеров оптимизировались конфигурации соответствующих переходных состояний и их энергии рассчитывались с учетом поправки на нулевые колебания.

Барьер для перехода из состояния 0 молекулярной адсорбции в состояние I диссоциативной адсорбции (рис. 2, *b*) сравнительно мал (0.8 эВ). Для перехода же в энергетически более выгодное состояние II диссоциативной адсорбции (рис. 2, *c*) необходимо преодолеть высокий барьер, равный ~ 1.75 эВ (рис. 3). Более того, энергия данного переходного состояния выше, чем суммарная энергия исходных реагентов.

Следует отметить, что адсорбция молекулы изопропилового спирта на галлиевую поверхность $\text{GaAs}(100)$ не приводит к заметному изменению величины энергетического зазора между орбиталями HOMO и LUMO (рис. 4). Поскольку величина зазора между орбиталями HOMO и LUMO характеризует химическую жесткость поверхности полупроводника [26], т.е. ее устойчивость к химическим превращениям, то можно заключить, что изопропиловый спирт не пассивирует поверхность

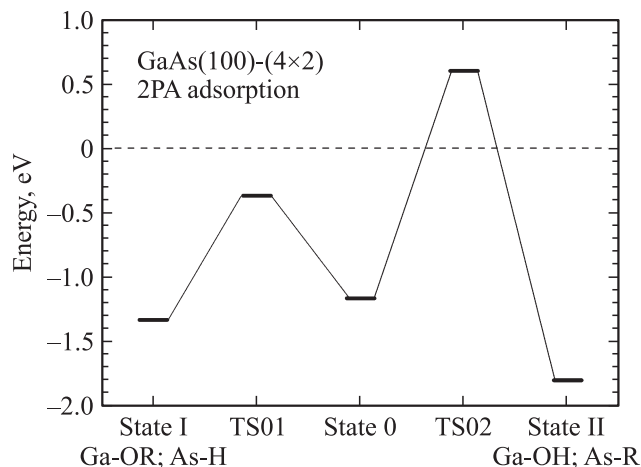


Рис. 3. Участок поверхности потенциальной энергии, показывающий энергетические барьеры для перехода молекулы $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ из состояния молекулярной адсорбции в различные состояния диссоциативной адсорбции на галлиевой поверхности $\text{GaAs}(100)$. Нулевой энергии соответствует суммарная энергия изолированной молекулы $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ и кластера $\text{As}_{14}\text{Ga}_{18}\text{H}_{20}$ с учетом поправок на нулевые колебания.

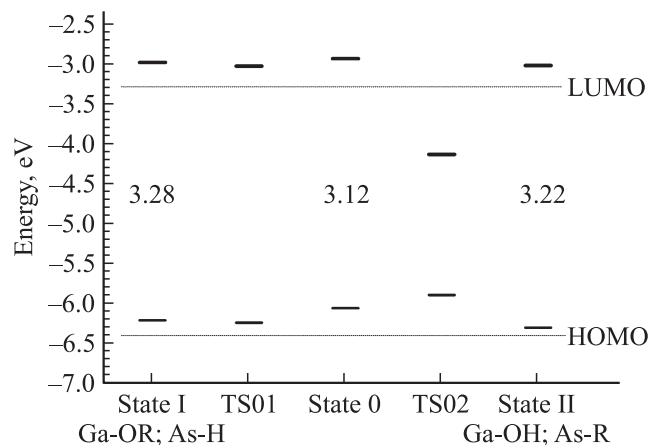


Рис. 4. Энергетические положения наивысших заполненных молекулярных орбиталей, HOMO, и наинизших вакантных молекулярных орбиталей, LUMO, рассчитанные для кластера для всех основных и переходных состояний адсорбции молекулы $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ на галлиевой поверхности $\text{GaAs}(100)$. Числа на рисунке показывают значение (в эВ) зазора HOMO–LUMO (химической жесткости) для основных состояний молекулярной и диссоциативной адсорбции. Пунктирные линии показывают положение орбиталей HOMO и LUMO кластера $\text{As}_{14}\text{Ga}_{18}\text{H}_{20}$, моделирующего исходную галлиевую поверхность $\text{GaAs}(100)$.

$\text{GaAs}(100)$, в отличие от молекул тиолов (тиоспиртов) [21,27].

Таким образом, можно заключить, что при взаимодействии молекул изопропилового спирта с галлиевой поверхностью $\text{GaAs}(100)$ может наблюдаться либо состояние молекулярной адсорбции, либо состояние диссоциативной адсорбции, при котором молекула изопропилового спирта диссоциирует на радикал $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$ – и атом водорода. Диссоциация же молекулы изопропилового спирта на радикал $2\text{-C}_3\text{H}_7$ – и группу OH, хоть и является энергетически более выгодной, но требует преодоления высокого потенциального барьера и полной десорбции молекулы спирта с поверхности $\text{GaAs}(100)$ (рис. 3).

4. Обсуждение результатов

Экспериментально адсорбция молекул изопропилового спирта на поверхность $\text{GaAs}(100)$, а также взаимодействие жидкого изопропилового спирта с поверхностью $\text{GaAs}(100)$ изучались методом фотоэмиссионной спектроскопии высокого разрешения с использованием синхротронного излучения [18]. Было показано, что в условиях адсорбции при температуре жидкого азота молекула изопропилового спирта на поверхности $\text{GaAs}(100)$ диссоциирует с образованием изопропоксирадикала $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$ –, адсорбирующегося на поверхностный атом галлия, и атома водорода, адсорбирующегося на находящийся рядом атом мышьяка. Этот механизм соответствует состоянию I диссоциативной адсорбции

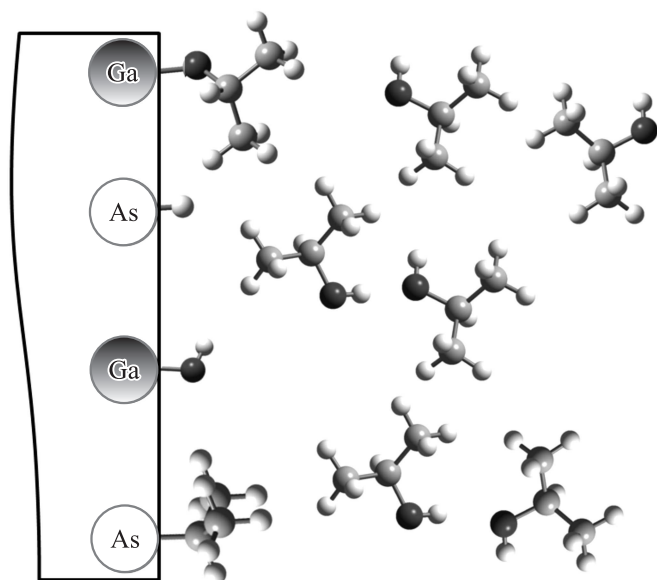


Рис. 5. Схематическое изображение границы GaAs (100)/спирт (изопропиловый).

(рис. 2, *b*). Данное состояние является более выгодным, чем состояние молекулярной адсорбции, и для перехода в него требуется сравнительно низкий барьер. Следует отметить, что диссоциация молекул изопропилового спирта на изопропокси-радикал и атом водорода наблюдалась ранее на поверхности Si (111)-(7 × 7) [28]. Кроме того, было показано, что разрыв связи O–H является основным механизмом фотодиссоциации молекул изопропилового спирта под воздействием ультрафиолетового излучения [29]. С другой стороны, фотоэмиссионные спектры молекул спирта и соответствующих алкокси-радикалов очень трудно различить [30]. Поэтому нельзя исключать того, что некоторые молекулы изопропилового спирта будут адсорбироваться молекулярно, так как, согласно расчетам (рис. 3), энергия состояния молекулярной адсорбции ниже, чем суммарная энергия исходных компонентов.

При взаимодействии поверхности GaAs (100) с жидким изопропиловым спиртом при комнатной температуре, наряду с состоянием I диссоциативной адсорбции (рис. 2, *b*), наблюдалось состояние II (рис. 2, *c*), при котором молекула спирта диссоциирует на изопропил-радикал и гидроксил-группу, адсорбирующиеся на соседние поверхностные атомы мышьяка и галлия [18]. Согласно расчетам (рис. 3), данное состояние имеет самую низкую энергию, но для перехода в него необходимо преодолеть существенный потенциальный барьер, причем энергия переходного состояния намного превышает суммарную энергию исходных компонентов. Поэтому при переходе в данное состояние велика вероятность десорбции молекулы спирта с поверхности и ее уход в газовую фазу. Этим, скорее всего, и объясняется отсутствие состояния II в условиях адсорбции молекул изопропилового спирта из газовой фазы [18]. С другой стороны, в жидкости молекулы расположены хаотично

и, кроме того, не могут уйти на значительное расстояние от поверхности. Соответственно полная энергия системы молекула/поверхность может изменяться в широких пределах, что может обеспечить переход молекулы изопропилового спирта в состояние II диссоциативной адсорбции. Следует отметить, что тот факт, что число молекул изопропилового спирта, диссоциировавших на поверхности GaAs(100) с разрывом связи O–H (состояние I), существенно превышает число молекул, диссоциировавших с разрывом связи C–OH (состояние II) [18], находится в соответствии с теоретически рассчитанными значениями высот барьеров, которые необходимо преодолеть для перехода в эти состояния.

Таким образом, представленные результаты квантово-химических расчетов, подкрепленные экспериментальными данными [18], показывают, что при контакте GaAs (100) с изопропиловым спиртом поверхность полупроводника покрыта в основном радикалами, образованными диссоциацией молекул изопропилового спирта (рис. 5). При этом на поверхностных атомах галлия будут адсорбированы кислородсодержащие гидроксил- и изопропокси-группы, а на атомах мышьяка — атомы водорода или изопропил-радикалы. Такую структуру границы полупроводник/спирт необходимо учитывать при рассмотрении реакций, протекающих на границе полупроводник/электролит, в случаях, когда в растворе в качестве растворителя выступает спирт.

5. Заключение

Квантово-химические кластерные расчеты методом функционала плотности использовались для оптимизации геометрии и вычисления энергий основных и переходных состояний, возникающих при адсорбции молекулы изопропилового спирта на галлиевую поверхность GaAs(100). Показано, что при взаимодействии с поверхностью GaAs(100) может происходить молекулярная адсорбция изопропилового спирта, либо молекула может диссоциировать. Возможны два состояния диссоциативной адсорбции. В первом состоянии молекула изопропилового спирта диссоциирует на радикал $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}\cdot$, адсорбирующийся на поверхностный атом галлия, и атом водорода, связывающийся с атомом мышьяка. Во втором состоянии молекула диссоциирует на гидроксил-группу и изопропил-радикал, адсорбирующиеся соответственно на поверхностные атомы мышьяка и галлия. Энергия этого второго состояния несколько ниже, чем энергия первого состояния диссоциативной адсорбции, но для перехода в это состояние необходимо преодолеть очень высокий барьер, что возможно только при взаимодействии на границе полупроводник/жидкость. Полученная траектория реакции адсорбции соответствует имеющимся экспериментальным данным по взаимодействию изопропилового спирта с поверхностью GaAs(100).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 11-02-12045).

Список литературы

- [1] S. Licht. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 6281 (2001).
- [2] W. Jaegermann. In: *Modern Aspects of Electrochemistry*, ed. by White. R.E. (Plenum Press, N.Y., 1996) Vol. 30.
- [3] O. Henrion, T. Löher, A. Klein, C. Pettenkofer, W. Jaegermann. *Surf. Sci.*, **366**, L685 (1996).
- [4] M. Beerbom, O. Henrion, A. Klein, T. Mayer, W. Jaegermann. *Electrochim. Acta*, **45**, 4663 (2000).
- [5] O. Henrion, A. Klein, W. Jaegermann. *Surf. Sci.*, **457**, L337 (2000).
- [6] C.-H. Chung, S.I. Yi, W.H. Weinberg. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **16**, 1785 (1998).
- [7] N. Gayathri, S. Izvekov, G.A. Voth. *J. Chem. Phys.*, **117**, 872 (2002).
- [8] R.P. Vasquez, B.F. Lewis, F.J. Grunthaner. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1**, 791 (1983).
- [9] O.E. Tereshchenko, S.I. Chikichev, A.S. Terekhov. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **17**, 2655 (1999).
- [10] Y. Jun, X.-Y. Zhu, J. W. P. Hsu. *Langmuir*, **22**, 3627 (2006).
- [11] O.E. Tereshchenko, D. Paget, P. Chiaradia, J.E. Bonnet, F. Wiame, A. Taleb-Ibrahimi, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 4280 (2003).
- [12] K. Akita, M. Taneya, Y. Sugimoto, H. Hidaka. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2081 (1990).
- [13] V.L. Alperovich, O.E. Tereshchenko, N.S. Rudaya, D.V. Sheglov, A.V. Latyshev, A.S. Terekhov. *Appl. Surf. Sci.*, **235**, 249 (2004).
- [14] V.N. Bessolov, E.V. Konenkova, M.V. Lebedev. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **14**, 2761 (1996).
- [15] M. Kemerink, J.W. Gerritsen, P.M. Koenraad, H. van Kempen, J.H. Wolter. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 3656 (1999).
- [16] M.V. Lebedev. *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 8016 (2008).
- [17] M.V. Lebedev, E. Mankel, T. Mayer, W. Jaegermann. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 21 385 (2010).
- [18] M.V. Lebedev, E. Mankel, T. Mayer, W. Jaegermann. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 20421 (2009).
- [19] J.G. McLean, P. Kruse, G.-P. Jiang, H.E. Ruda, A.C. Kummel. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 10 364 (1999).
- [20] Q. Fu, L. Li, R.F. Hicks. *Phys. Rev. B*, **61**, 11 034 (2000).
- [21] S. Tang, Z. Cao. *J. Phys. Chem. A*, **113**, 5685 (2009).
- [22] J.Z. Sexton, A.C. Kummel. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **21**, 1908 (2003).
- [23] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople. *GAUSSIAN 03: Revision C.01* (Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004).
- [24] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang. *Phys. Rev. B*, **54**, 16 533 (1996).
- [25] C. Adamo, V. Barone. *J. Chem. Phys.*, **108**, 664 (1998).
- [26] R.G. Parr, W. Yang. *Density functional theory of atoms and molecules* (Oxford University Press and Clarendon Press, N.Y.—Oxford, 1989).
- [27] M.B. Лебедев. *ФТП*, **42**, 1065 (2008).
- [28] K.-I. Tanaka, Y. Nomoto, Z.-X. Xie. *J. Chem. Phys.*, **120**, 4486 (2004).
- [29] W. Zhou, Y. Yuan, J. Zhang. *J. Chem. Phys.*, **119**, 7179 (2003).
- [30] M. Bowker, R.J. Madix. *Surf. Sci.*, **116**, 549 (1982).

Редактор Л.В. Беляков

Quantum-chemical study of the adsorption of 2-propanol molecules at GaAs(100) surface

M. V. Lebedev

loffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Quantum-chemical cluster calculations within the framework of the density-functional theory are used to study the mechanism of the adsorption of 2-propanol molecules at the Ga-rich GaAs(100) surface. It is shown that the 2-propanol molecules can be adsorbed either molecularly, or dissociatively. Dissociation of the 2-propanol molecule at the GaAs(100) surface can proceed with the rupture of the O–H or C–OH bond. The state with the rupture of the C–OH bond has the lowest energy among all possible adsorption states. However, in order to transfer into this state, the very large barrier should be overcome, which is possible only at the semiconductor/liquid interface. The calculated adsorption path agrees well with the available experimental data on the interaction of 2-propanol with the GaAs(100) surface.