

УДК 544.77.023.5:544.18

**ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЧАСТОТ ТА ФОРМ НОРМАЛЬНИХ КОЛИВАНЬ  
КИСЕНЬВМІСНИХ АДСОРБЦІЙНИХ КОМПЛЕКСІВ НА ГРАНІ (100)  
КРИСТАЛІЧНОГО СИЛІЦІЮ**

© 2009 М. І. Теремінська, В. В. Лобанов\*<sup>◇</sup>

Наведені коливальні спектри деяких кисеньвмісних адсорбційних комплексів на поверхні кристалічного силіцію грані (100). Проаналізовані частоти та інтенсивності нормальних коливань. Розрахунки виконані методом функціоналу густини з базисним набором 6-31G\*\* у кластерному наближенні.

Вивченню властивостей поверхні силіцію та механізму реакції її окиснення присвячена велика кількість робіт [1–4], оскільки саме діоксид силіцію, що при цьому утворюється, є важливим функціональним елементом більшості мікроелектронних пристроїв. Дані щодо енергетики реакції окиснення поверхні кристалічного силіцію отримані як експериментально, так і розраховані теоретично, дозволяють оптимізувати технологічні схеми вирощування плівок SiO<sub>2</sub>. Також ця реакція відіграє центральну роль при вивченні механізмів і швидкостей взаємодії індивідуальних молекул газової фази з твердотілою поверхнею напівпровідників та металів. Тільки результати детального дослідження окремих стадій такої взаємодії в атомній шкалі (фізична адсорбція, хемосорбція, дисоціація, дифузія і десорбція) можуть скласти наукове підґрунтя практичного використання реакцій за участю атомів твердого тіла. За останній час накопчено особливо великий масив експериментальних даних відносно просторової структури адсорбційних комплексів молекулярного та атомарного кисню на поверхні силіцію [1–5]. Серед них чільне місце займають дані ІЧ - спектроскопії. Однак, її використання стикається з певними труднощами, які пов'язані з неоднозначною інтерпретацією одержаних результатів, що обумовлено низкою факторів. Перш за все, це зумовлено із одночасною наявністю на поверхні та в об'ємній фазі силіцію кисеньвмісних комплексів різної структури, а також незначною їх концентрацією. Також слід врахувати, велику інтенсивність ліній, обумовлених коливаннями атомів твердотільної підкладки, частоти яких іноді перекриваються з частотами коливань атомів адсорбційних комплексів. Значну допомогу в трактуванні ІЧ-спектрів, що дозволяє зробити більш-менш однозначні висновки щодо симетрії розміщення адсорбованих молекул (адмолекул) відносно поверхні, наявності поверхневих структурних груп та утворених зв'язків між периферійними атомами адмолекули та поверхні, характеру міжатомних сил можуть надати квантово-хімічні розрахунки. Сучасні спектроскопічні дослідження повинні включати, поряд з повним і детальним аналізом експериментальних даних, теоретичний аналіз форм нормальних коливань досліджуваних систем і хоча б наближений розрахунок їх частот [6]. Квантова хімія відкриває нові можливості вивчення хімічних реакцій на поверхні твердого тіла, оскільки за допомогою теоретичних розрахунків можна визначити переважну більшість параметрів їх механізму. Особливої уваги заслуговують пояснення щодо причин і величин зсувів характерних частот в залежності від оточення, для чого не достатньо лише якісних суджень, а потрібен теоретичний розгляд форми нормальних коливань і їх частот.

Аналіз робіт по дослідженню властивостей поверхні силіцію засвідчив про відсутність однозначних висновків щодо початкових стадій її окиснення як атомарним, так і молекулярним киснем. Так, в [7] повідомляється про молекулярну адсорбцію кисню з подальшою дисоціацією молекули O<sub>2</sub>, яка вимагає досить великої енергії активації. А в роботі [8] показано, що дисоціація молекули не потребує затрат енергії, і цей процес йде самочинно. Для вирішення даної проблеми потрібен детальний аналіз експериментальних даних і результатів квантово-хімічних розрахунків електронної і просторової будови адсорбційних комплексів атомарного і

\* Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України, вул. Генерала Наумова 17, 03164, Київ-164, Україна

<sup>◇</sup> Работа докладывалась на Международной конференции «Динамика и структура в физике и химии». Харьков – 2009

молекулярного кисню на поверхні кристалічного силіцію та продуктів їх подальшого перетворення за участю атомів кисню, які проникають в його об'ємну фазу.

В наших попередніх роботах наведені результати розрахунків відносно початкових стадій окиснення молекулярним киснем поверхні кристалічного силіцію з орієнтацією грані (100) [9]. Методом функціоналу густини [10] (обмінно - кореляційний функціонал B3LYP, [11] базис 6-31G\*\*, програмний модуль PC GAMESS [12]) розглянута рівноважна просторова структура адсорбційних комплексів молекули  $O_2$  на грані (100) поверхні кристалічного силіцію, з'ясована послідовність і енергетика стадій утворення тетраедра  $SiO_4$  – будівельного блоку всіх модифікацій кремнезему. Поверхня силіцію представлялись кластером  $Si_{45}H_{36}$  з подальшою оптимізацією його просторової структури. Як показали розрахунки, на першій стадії відбувається адсорбція молекули кисню з її наступною дисоціацією. Цей процес є екзотермічним з тепловим ефектом 29 кДж/моль, що добре узгоджується з експериментальними даними [13]. Це дало підґрунтя вважати, що запропоновані кластерні моделі і використаний варіант методу функціоналу густини можуть бути придатними для розрахунку ІЧ - спектрів адсорбційних комплексів молекулярного кисню і структур, утворених за участю атомів кисню в поверхневому шарі кристалічного силіцію. Квадрати частот нормальних коливань розраховувались як власні значення мас-зваженого гесіана кластерів, що моделюють рівноважні конфігурації адсорбційних комплексів. Відсутність від'ємних власних значень гесіана свідчила про те, що знайдені рівноважні конфігурації адсорбційних комплексів дійсно відповідали локальним мінімумам на багатовимірній поверхні потенціальної енергії, а не перехідним станам. Перші шість значень розрахованих частот дуже близькі нулю і характеризують поступальні і коливальні рухи комплексів як цілого. Власні вектори матриці Гесса дають амплітуди нормальних коливань атомів, що дозволяє відносити коливання до того чи іншого типу. Точність розрахунку потенціальної енергії коливань атомів складала  $10^{-6}$  ат.од., а – визначення декартових координат –  $10^{-4}$  ат.од. Певна похибка при розрахунках частот коливань обумовлена гармонічним наближенням і не пов'язана з недоліками квантовохімічних методів. Для верифікації достовірності обраних методів та визначення ступеня узгодження теоретичного спектру з експериментальним був розрахований коливальний спектр неокисненої поверхні кристалічного силіцію, який поданий на рис. 1, на якому присутні три піки високої інтенсивності. Піки в області  $650\text{ см}^{-1}$  і  $895\text{ см}^{-1}$  відповідають частоті деформаційних коливань атомів в групах  $SiH_2$  і добре узгоджується з експериментальними даними  $630\text{ см}^{-1}$  та  $875\text{ см}^{-1}$  відповідно [14, 15], які були отримані для зрощених пластин силіцію. Смуга найбільшої інтенсивності з частотою  $2122\text{ см}^{-1}$  обумовлена валентними коливаннями груп  $Si-H$  на поверхні силіцію. Вона відповідає частоті  $2105\text{ см}^{-1}$ , яка також зафіксована експериментально [16]. Слід відмітити, що на поверхні чистого силіцію групи  $Si-H$  відсутні, але вони наявні в реальних зразках, що використовуються в мікроелектроніці. В нашій моделі атоми водню вводяться для компенсації обірваних зв'язків по периферії кластера.

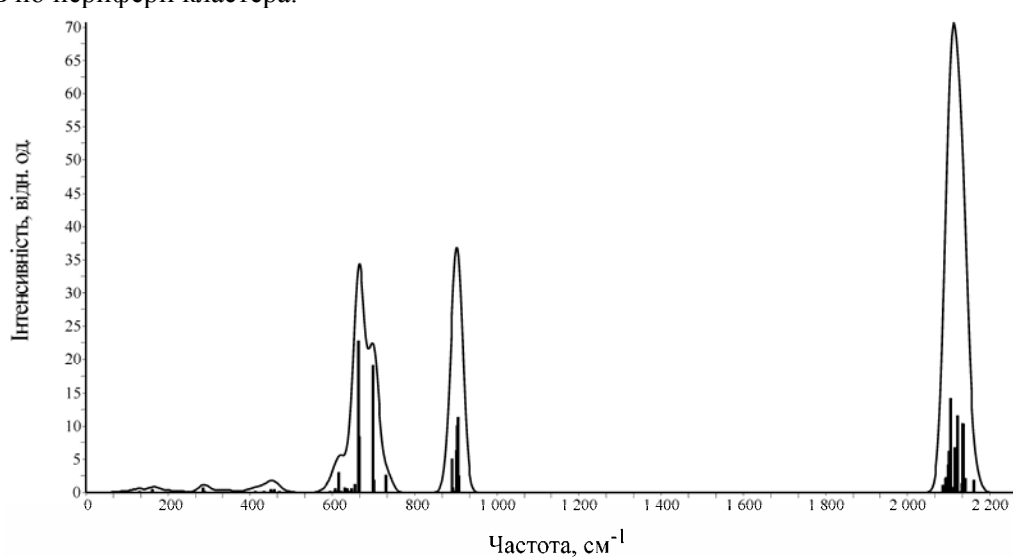


Рис. 1. Коливальний спектр поверхні кристалічного силіцію з орієнтацією грані (100)

В [9] було показано, що при утворенні адсорбційного комплексу молекули кисню на грані (100) поверхні силіцію її між'ядерна вісь розміщується паралельно площині поверхні (100), а довжина зв'язку O–O сягає 0,154 нм (в ізолюваній молекулі O<sub>2</sub> для триплетного стану відстань O–O складає 0,124 нм). Така видовженість зв'язку O–O корелює з частотою валентного коливання 770 см<sup>-1</sup> в адсорбційному комплексі, оскільки частота коливання такого зв'язку в ізолюваному аніоні O<sub>2</sub><sup>-</sup> – 1089 см<sup>-1</sup>. Заряд двоатомного фрагмента –O–O– в адсорбційному комплексі сягає -0,72 ат.од., що дозволяє його розглядати, як аналог аніона O<sub>2</sub><sup>-</sup>.

Після розриву зв'язку O–O адсорбованої молекули кисню формується top-top структура (два атоми кисню розміщуються над сусідніми поверхневими трикоординованими атомами силіцію, насичуючи їх обірвані зв'язки). Утворені таким чином Si–O зв'язки орієнтовні перпендикулярно поверхні грані силіцію, а частоти їх валентних коливанні складають 941 і 946 см<sup>-1</sup>, які досить відрізняються від аналогічних коливань в ізолюваній двоатомній Si–O молекулі (1241 см<sup>-1</sup>). Це можна пояснити значною взаємодією атомів кисню з поверхнею силіцію, довжина зв'язку Si–O в top-top структурі становить 0,163 нм (в ізолюваній молекулі Si–O – 0,165–0,170 нм), що є передумовою вбудовання атомів кисню в Si–Si зв'язок з утворенням оксидного шару на поверхні кристалу. Слід зазначити, що валентним коливанням Si–O в top-top структурі притаманні різні інтенсивності 0,2 та 1,88 відн. од. Наступною стадією процесу окиснення є зв'язування одного з атомів кисню з двома атомами силіцію, один з яких насичує свою вільну валентність другим атомом кисню, що залишається в top-положенні з утворенням кута O–Si–O. Для ins-ins структури, в якій обидва атоми кисню вбудовані в зв'язки Si–Si одного атома силіцію, спостерігаються антисиметричне деформаційне коливання з частотою 955 см<sup>-1</sup> фрагмента O–Si–O. Адсорбція другої молекули кисню на поверхні силіцію, яка вже має два вбудовані атоми кисню в зв'язки Si–Si, з наступною її дисоціацією завершує формування тетраедра SiO<sub>4</sub>, що є елементарною одиницею діоксиду силіцію на поверхні кристалу. Даному адсорбційному комплексу відповідають коливання з частотами 945 та 951 см<sup>-1</sup>. На рис. 2 наведений коливальний спектр даної структури, з якого видно, що спектр окисненої поверхні на відміну від спектру грані кристалічного силіцію має три піки в області від 500 до 1200 см<sup>-1</sup>. Атоми кисню адсорбційного комплексу можуть розглядатися як поверхневі домішки. Присутність піку 1150 см<sup>-1</sup> свідчить про наявність на поверхні кисню, оскільки експериментально отриманий спектр [17] окисненої поверхні силіцію містить аналогічний пік, причому він зсувається в область вищих частот з пониженням температури поверхні.

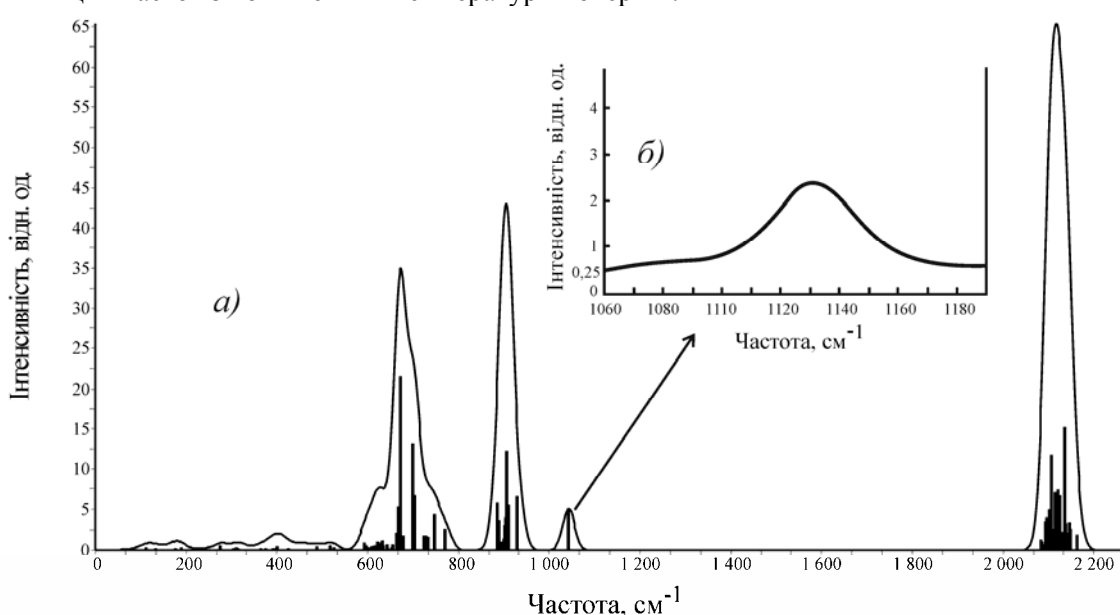


Рис. 2. Коливальний спектр поверхні Si (100) з двома молекулам кисню, що формують тетраєдр SiO<sub>4</sub>: а) теоретично розрахований; б) отриманий експериментально

Для більш детального дослідження коливальних станів на поверхні силіцію були розраховані також частоти коливань адсорбційних комплексів молекули води.

Як відомо молекула води в ізольованому стані має три нормальні частоти коливань рис. 3.

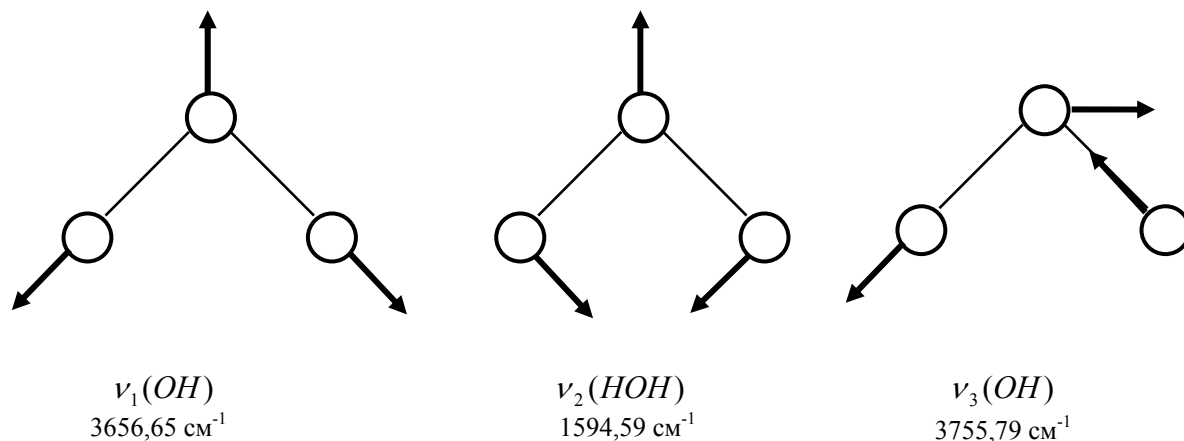


Рис. 3. Основні частоти коливань молекули води [18].

Рухи ядер при валентних коливаннях  $\nu_1(OH)$  і  $\nu_3(OH)$  відбуваються майже вздовж напрямку зв'язку O–H. Під час деформаційного H–O–H коливання  $\nu_2(OH)$  ядра водню рухаються майже перпендикулярно напрямку зв'язків O–H. Перехід молекули із її основного коливального стану в збуджений описується коливанням  $\nu_2$  і відповідає смузі  $1595 \text{ cm}^{-1}$  [18].

На рис. 4 наведений спектр коливання комплексу, в якому молекула води ще не дисоціювала, але вже знаходиться в фізично адсорбованому стані біля поверхні. Як бачимо з'являється ще один пік в області  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , що свідчить про присутність молекули води. Пік в області  $3637 \text{ cm}^{-1}$  підтверджує наявність зв'язку Si–O–H, оскільки це добре узгоджується з експериментальними даними відносно частоти валентного O–H коливання [19]. Два піки в області низьких частот  $667$  і  $897 \text{ cm}^{-1}$  відповідають коливанню груп  $=SiH_2$ , про що свідчать і експериментальні дані, згідно яких частоти відповідних коливань складають  $630$  та  $875 \text{ cm}^{-1}$  [20]. Як показано в [21] молекула води адсорбується дисоціативно з утворенням на поверхні силіцію Si–H та Si–O–H фрагментів. В спектрі коливань комплексу з хемосорбованою молекулою води вже відсутній пік в області  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Як і на чистій поверхні даний спектр містить смугу в області  $2100$  і  $2400 \text{ cm}^{-1}$ , що обумовлена валентними коливаннями групи Si–H.

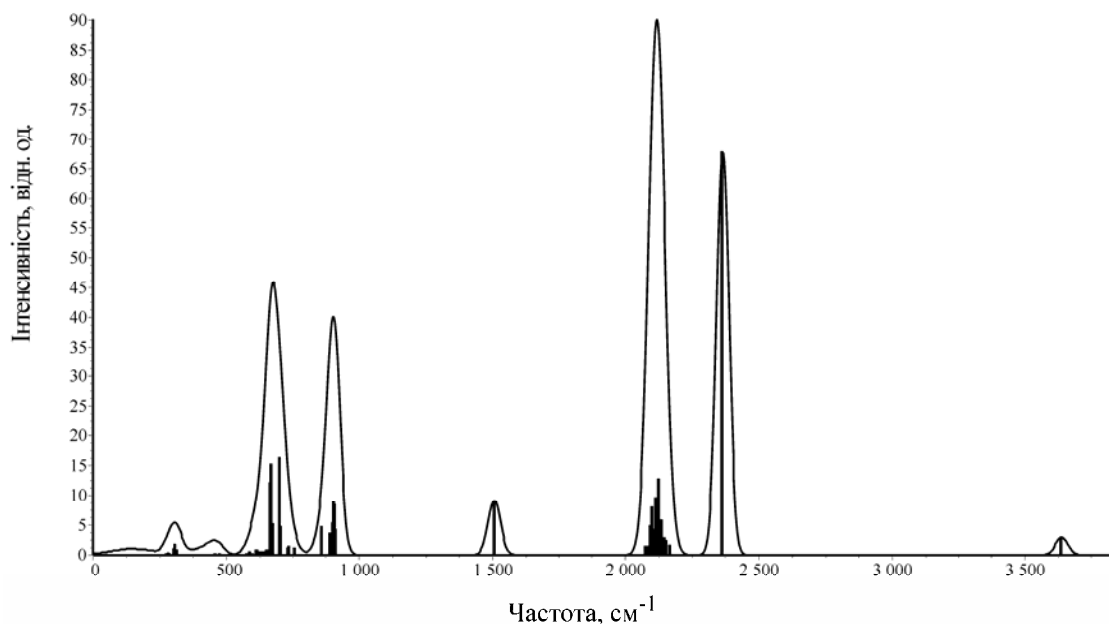


Рис. 4. Коливальний спектр поверхні Si (100) з однією молекулою води

Для зручності порівняння одержаних результатів в таблиці наведені теоретично розраховані та експериментальні значення частот нормальних коливань адсорбційних комплексів молекули кисню та продуктів їх подальшого перетворення.

**Таблиця.** Частоти нормальних коливань адсорбційних комплексів на поверхні (100) кристалічного силіцію

Адсорбційний комплекс	Частота нормального коливання (см <sup>-1</sup> )		Інтенсивність, відн. од.	Тип нормального коливання
	розрахунок	експеримент [18, 20]		
Молекулярний комплекс	Зв'язок O–O			
	770	780	0,066	валентне
	Зв'язок Si–O			
Top-top структура	941	990	0,204	валентне
	945	965	1,888	валентне
	Кут O–Si–O			
Ins-ins структура	955	1075	1,888	симетричне деформаційне
	Кут O–Si–O			
SiO <sub>4</sub> -тетраedr	958	963	6,615	симетричне деформаційне
	1043	993	5,018	антисиметричне деформаційне
	Si–O–H			
H–OH (вода)		825		
	Si–H			
	2100	2105	8,15	валентне
	=Si–H <sub>2</sub>			
	667 897	630 875	12,16 8,9	валентне
	O–H			
	3637	3460 3680	2,97	валентне

### Література

1. Fan X.L., Zhang Y.F., Lau W.M, Liu Z.F. // Phys. Rev. Lett. – 2005. – V. 94, N 1. – P. 016101-1–016101-4.
2. Bongiorno A., Pasquarello A. // Phys. Rev. Lett. – 2004. – V. 93, N 8. – P. 086102-1–086102-4.
3. Giustino F., Bongiorno A., Pasquarello A. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2005. – V. 17, N 21. – P. S2064–S2074.
4. Widjija Y., Musgrave C.B. // J. Chem. Phys. – 2002. – V. 116, N 13. – P. 5774–5780.
5. Smith A.L., Collins S.D. // J. Appl. Phys. – 1992. – V. 71, N 8. – P. R1 R22.
6. Kryukov Y. A., Podraza N. J., Collins R. W., and Amar J. G. // Phys. Rev. B – 2009. – V. 80. – P. 085403–085410.
7. Hoshino T., Nishioka Y. // Phys. Rev. B – 2000. – V. 61, N 7. – P. 4705–4713.
8. Kato K., Uda T., Terakura K. // Phys. Rev. Lett. – 1998. – V. 80, N 2000. – P. 5402–5405.
9. Теребинская М.И., Лобанов В.В. // Теор. и эксперим. химия. – 2007. – Т. 43, № 4. – С. 257 – 261.
10. Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. – 1964. – V. 136, N 21. – P. 864–871.
11. Becke A.D. // J. Chem. Phys. – 1993. – V. 98. – P. 5648–5652.
12. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. – 1993. – V.14, N 11. – P.1347–1363.
13. Waltenburg H.N., Yates J.T. // Chem. Rev. – 1995. – V. 95. – P. 1589-1673.
14. Shanks H., Fang C. J., Ley J., Cardona M., Demond F. Z., Kalbitzer S. // Phys. Stat. Sol. B. – 1980. – Vol. 100, N 1. – P. 43–55.
15. Rudder R. A., Cook J. W., Lucovsky G. // Appl. Phys. Lett. – 1984. – Vol. 45, N 8. – P. 887–889.
16. Chabal Y.J. // Surf. Sci. – 1986. – V. 168, N 594. – P. 1–3.
17. Hrostowski H.J., Kaiser H. // Phys. Rev. – 1957. – V. 107, N 4. – P. 966–972.
18. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М. 1973. – 207с.
19. Raghavachari K., Chabal Y.J., Struck L.M. // Chem. Phys. Lett. – 1996. V. 252, N 3-4. – P. 230–235.
20. Наджафов Б.А., Исаков Г. И. // Int. Sci. J. for Altern. Energy and Ecology – 2005. – V. 24, N 4. – P. 74 - 78.
21. Теребинская М.И., Лобанов В.В. // Фіз. і хім. тв. тіла. – 2008. – Т. 9, № 1. – С. 135 – 137.

*Поступила в редакцию 15 мая 2009 г.*

М. И. Теребинская, В. В. Лобанов. Теоретическое исследование частот и форм нормальных колебаний кислородсодержащих адсорбционных комплексов на грани (100) кристаллического силиция

Приведены колебательные спектры некоторых кислородсодержащих адсорбционных комплексов на поверхности кристаллического силиция грани (100). Проанализированы частоты и интенсивности нормальных колебаний. Расчеты выполнены методом функционала плотности в базисе 6-31G\*\* в кластерном приближении.

M. I. Terebinska, V. V. Lobanov. A theoretical study on the frequencies and forms of normal vibrations of oxygen-containing adsorption complexes on the (100) face of crystalline silicon.

Vibrational spectra are presented of some oxygen-containing adsorption complexes on the (100) face of crystalline silicon surface. The frequencies and intensities of normal vibrations are analyzed. The calculations were carried using density functional theory method with 6-31\* basis set within cluster approximation.