

М.І. Теремінська

## Частоти нормальних коливань адсорбційних комплексів молекулярного кисню на грані Si(111), розраховані в кластерному наближенні

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, вул. Ген. Наумова, 17, 03164, Київ, Україна  
тел. (044)422-96-32, [terebinska\\_m.i@bigmir.net](mailto:terebinska_m.i@bigmir.net)*

Методом теорії функціоналу густини (B3LYP, 6-31G\*\*) в кластерному наближенні розглянуто будову молекулярного адсорбційного комплексу молекули O<sub>2</sub> на грані Si(111) та продуктів його подальшого перетворення аж до утворення SiO<sub>4</sub> – тетраедра. Проведено порівняння теоретично розрахованих ІЧ-спектрів адсорбційних структур з відомими з літератури експериментальними даними.

**Ключові слова:** поверхня кремнію, адсорбція кисню, інфрачервоні спектри, метод теорії функціоналу густини, кластерний підхід.

*Стаття поступила до редакції 23.12.2013; прийнята до друку 15.03.2014.*

### Вступ

Вивченню властивостей поверхні силіцію та особливостям перебігу реакції її окиснення молекулярним киснем присвячена велика кількість робіт [1-4], оскільки саме аморфний 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>x</sub> (0,5 < x ≤ 2). Також ця реакція відіграє вирішальну роль при вивченні механізмів і швидкостей взаємодії індивідуальних молекул газової фази з твердотілою поверхнею напівпровідників та металів, оскільки її можна вважати модельною. Тільки результати детального дослідження окремих стадій такої взаємодії на атомному рівні (фізична адсорбція, хемосорбція, дисоціація, дифузія і десорбція) можуть скласти наукове підґрунтя практичного використання реакцій за участю атомів твердотільної підкладки. За останній час накопчено особливо великий масив експериментальних даних відносно просторової структури адсорбційних комплексів (АК) молекулярного та атомарного кисню на поверхні силіцію [1-4]. Серед них чільне місце займають дані ІЧ-спектроскопії, за допомогою яких можна отримати тільки частоти нормальних коливань та їх інтенсивності. Трактуювання одержаних результатів із залученням відомостей відносно форми нормальних

коливань передбачає використання певних моделей АК. Значну допомогу в інтерпретації ІЧ-спектрів, яка дозволяє зробити більш-менш однозначні висновки щодо структури АК можуть надати квантово-хімічні розрахунки високого рівня. Квантова хімія відкриває нові можливості вивчення хімічних реакцій на поверхні твердого тіла, оскільки за допомогою відповідних розрахунків можна визначити переважну більшість параметрів їх механізму, серед яких чільне місце мають дані відносно хімічного оточення адсорбованих молекул та продуктів їх перетворення на поверхні твердого тіла та в його об'ємній фазі. Особливої уваги заслуговують пояснення щодо причин і величин зсувів характерних частот коливань атомів в залежності від хімічного оточення, для чого не достатньо лише якісних суджень, а потрібен теоретичний розрахунок форми нормальних коливань і їх частот.

### I. Методи

Частоти нормальних коливань АК молекули O<sub>2</sub> на грані Si(111) були розраховані методом теорії функціоналу густини [5] в розширеному базисі 6-31G\*\* із залученням обмінно-кореляційного функціоналу B3LYP [6] з використанням програмного модуля PC GAMESS [7].

Грань Si(111) моделювалась кластером Si<sub>26</sub>H<sub>24</sub> (кластер 111, рис. 1 б), який містив 6 поверхневих трикоординатних атомів кремнію. Атоми водню вводились по периферії кластера, яка межує з

об'ємною фазою кристалічного кремнію, для врахування крайових ефектів. Розмір кластера 111 вибраний таким чином, щоб на його поверхні можна було розташувати чотири молекули кисню незалежно від взаємної орієнтації їх між'ядерних осей, що дозволяє частково врахувати можливі латеральні взаємодії.

Квадрати частот нормальних коливань розраховувались як власні значення мас-зваженого гесіана кластерів, що моделюють рівноважні конфігурації АК. 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 коефіцієнти розкладу амплітуд нормальних коливань атомів по їх декартових зміщеннях з рівноважних положень, що дозволяє відносити коливання до того чи іншого типу. Точність розрахунку потенціальної енергії кластера складала  $10^{-6}$  ат.од., а – декартових координат –  $10^{-4}$  ат.од. Певна похибка при розрахунках частот коливань обумовлена гармонічним наближенням і не пов'язана з недоліками квантовохімічних методів.

Проаналізовані та описані лише ті частоти та форми нормальних коливань, в яких приймали участь молекула або атоми кисню. Був задіяний коефіцієнт масштабування теоретично обчислених частот, який зазвичай використовується при розрахунках в гармонічному наближенні частот нормальних коливань методом ТФГ з обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP, величина якого дорівнює 0,94. Точність визначення частот при цьому складає, згідно літературних даних, 10 % [8].

## II. Результати та їх обговорення

На рис. 1, *a* представлено коливальний спектр кластера  $\text{Si}_{26}\text{H}_{24}$  (модель грані  $\text{Si}(111)$ ) (рис. 1, *б*). На ньому присутні декілька інтенсивних смуг в області від 1900 до 2200  $\text{cm}^{-1}$ , що відносяться до валентних коливань зв'язків  $\equiv\text{Si}-\text{H}$  та  $=\text{Si}-\text{H}$ , поява яких зумовлена наявністю псевдоатомів водню по периферії кластера. Слід відмітити, що на поверхні чистого силіцію групи  $\equiv\text{Si}-\text{H}$  відсутні, але вони наявні в реальних зразках, що використовуються в мікроелектроніці, і проявляються через смугу при частоті 2105  $\text{cm}^{-1}$  в експериментальних ІЧ-спектрах [9].

Деформаційні коливання атомів в триатомному фрагменті  $\text{H}-\text{Si}-\text{H}$  породжують смугу при 900  $\text{cm}^{-1}$ , а також декілька смуг в інтервалі від 600 до 750  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 1 *a*). Смугам цих теоретично розрахованих частот можна співставляти смуги при частотах 630 і 875  $\text{cm}^{-1}$  зафіксовані в експериментально отриманих ІЧ-спектрах [10–12] для зрощення пластин силіцію. Така відповідність між теоретично отриманими як по формі, так і по частотам коливань і наявними в літературі дослідними даними свідчить про придатність застосованого в роботі наближення розрахунку ІЧ-спектрів.

В подальшому, при аналізі коливальних спектрів адсорбційних комплексів кисню на поверхні кристалічного силіцію обговорення природи смуг в області від 1850 до 2200  $\text{cm}^{-1}$  проводитись не буде.

В експериментальному ІЧ-спектрі [13], отриманому при невеликому парціальному тиску  $\text{O}_2$  для системи «поверхня силіцію + молекулярний кисень», зафіксована смуга в області 780  $\text{cm}^{-1}$  і яка відсутня у відповідному спектрі чистої грані  $\text{Si}(111)$ , тобто її можна віднести до валентного коливання молекулярно адсорбованого кисню.

В теоретично розрахованому коливальному спектрі кластера  $111\cdot\text{O}_2$  (рис. 2, *a*) присутня смуга з частотою 756  $\text{cm}^{-1}$ , яка відповідає валентному коливанню атомів подовженого  $\text{O}-\text{O}$  зв'язку

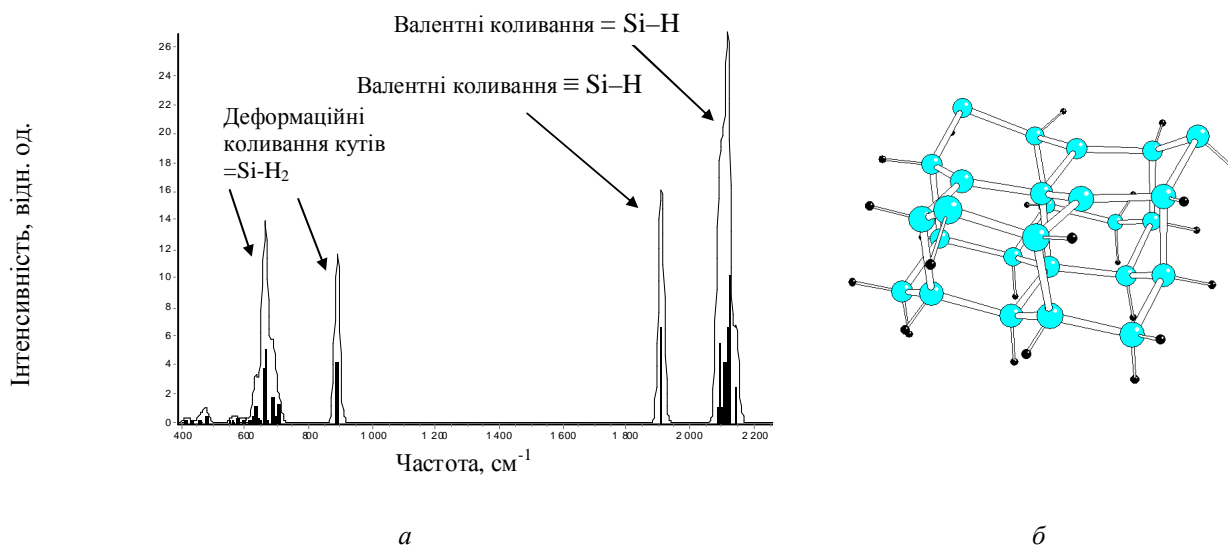


Рис. 1. Теоретично розрахований коливальний спектр кластера  $\text{Si}_{26}\text{H}_{24}$ , який моделює грань  $\text{Si}(111)$ .

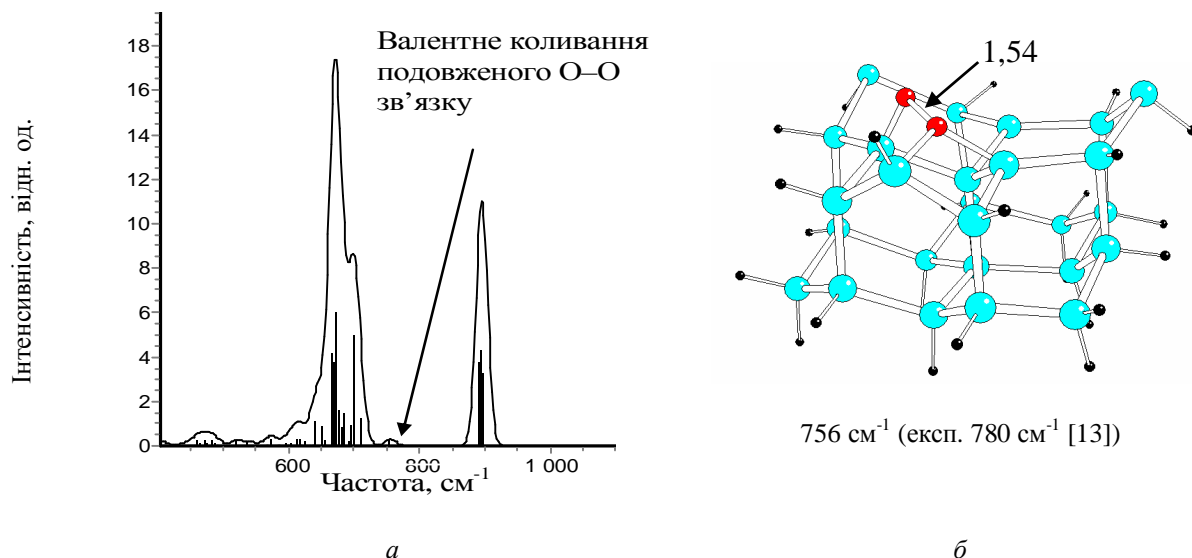


Рис. 2. Коливальний спектр в області від 400 до 1100  $\text{cm}^{-1}$  кластера  $111\cdot\text{O}_2$ , який моделює молекулярну адсорбцію  $\text{O}_2$  на грані  $\text{Si}(111)$ .

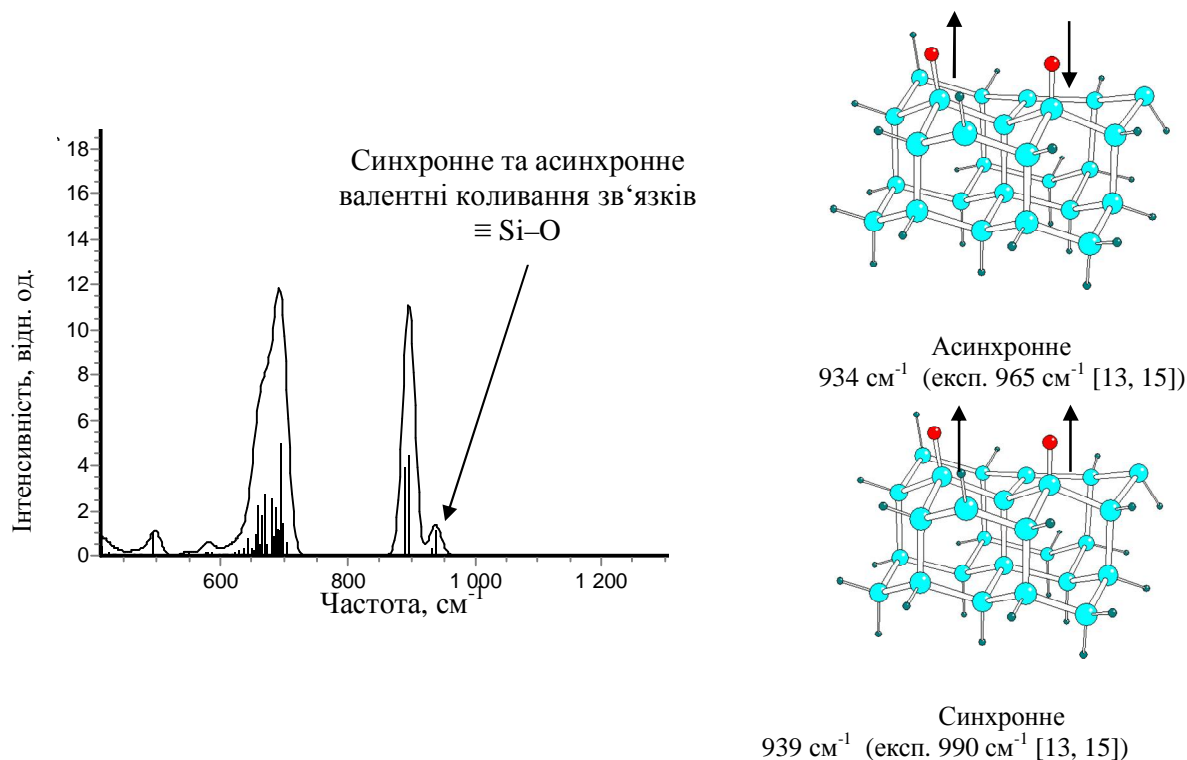


Рис. 3. Коливальний спектр top-top кластера, який моделює комплекс, що утворюється на грані  $\text{Si}(111)$  при дисоціативній адсорбції молекули кисню.

( $R = 0,154 \text{ nm}$ ) в той час, як згідно експериментальним даним, в ізолюваній молекулі  $\text{O}_2$  ( $R = 0,121 \text{ nm}$ ) вона дорівнює  $1580 \text{ cm}^{-1}$ , а в ізолюваному аніоні  $\text{O}_2^-$  ( $R = 0,134$ ) –  $1089 \text{ cm}^{-1}$  [15].

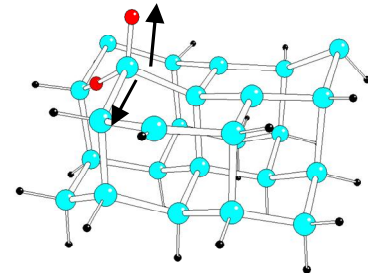
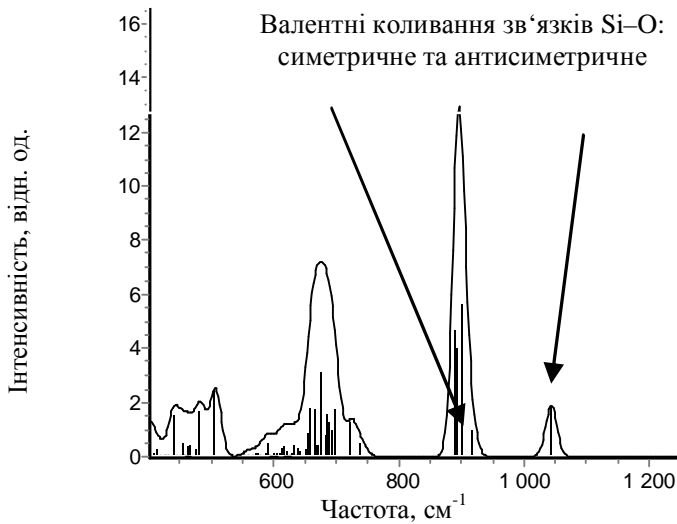
Досить низька частота валентного  $\text{O-O}$  коливання в АК  $111\cdot\text{O}_2$  може бути пояснена тридентатною координацією молекули кисню поверхневими атомами силіцію грані  $\text{Si}(111)$  (див. рис. 2, б). Це корелює з видовженням зв'язку, що

розглядається в поверхневому комплексі.

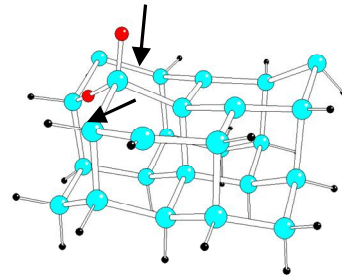
В теоретично розрахованому ІЧ-спектрі top-top комплексу (рис. 3), для якого характерна наявність двох атомів кисню, приєднаних до різних поверхневих атомів силіцію, з'являється смуга, яка відповідає асинхронному ( $934 \text{ cm}^{-1}$ ) та синхронному ( $939 \text{ cm}^{-1}$ ) валентним коливанням атомів, зв'язків  $\text{Si-O}$  орієнтованих перпендикулярно грані  $\text{Si}(111)$ .

Як видно з рис. 3 ці частоти узгоджуються з експериментальними даними. Вони значно нижчі частоти валентного коливання у двоатомній ізольованій Si-O молекулі ( $1241\text{ cm}^{-1}$  [14]), що пояснюється тридентатною координацією поверхневих атомів силіцію атомами Si об'ємної

фази кристалічної ґратки. Аналіз форм коливань показав, що основний внесок в кожне з цих коливань (95 %) вносить зміна довжини  $\equiv\text{Si-O}$  зв'язку з невеликою поправкою (5 %) на деформацію валентних кутів O-Si-Si. В top-top комплексі обидва

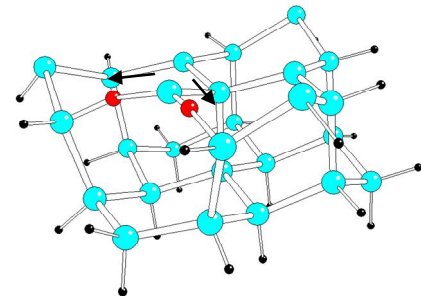
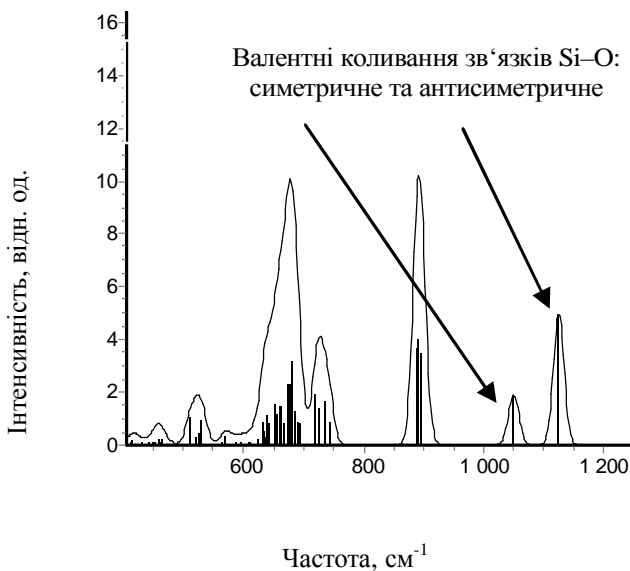


Симетричне  
 $916\text{ cm}^{-1}$  (експ.  $990\text{ cm}^{-1}$  [15])

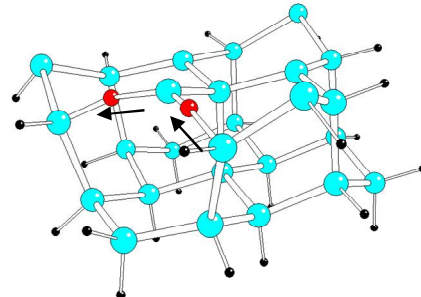


Антисиметричне  
 $1044\text{ cm}^{-1}$  (експ.  $1131\text{ cm}^{-1}$  [15])

**Рис. 4.** Коливальний спектр top-ins кластера, який утворюється при впровадженні одного атома кисню у зв'язок Si-Si.



Симетричне  
 $1050\text{ cm}^{-1}$  (слабе і в експерименті не проявляється)



Антисиметричне  
 $1125\text{ cm}^{-1}$  (експ.  $1106\text{ cm}^{-1}$  [13, 15, 16])

**Рис. 5.** Коливальний спектр ins-ins кластера, який утворюється при впровадженні двох атомів кисню у зв'язки Si-Si.

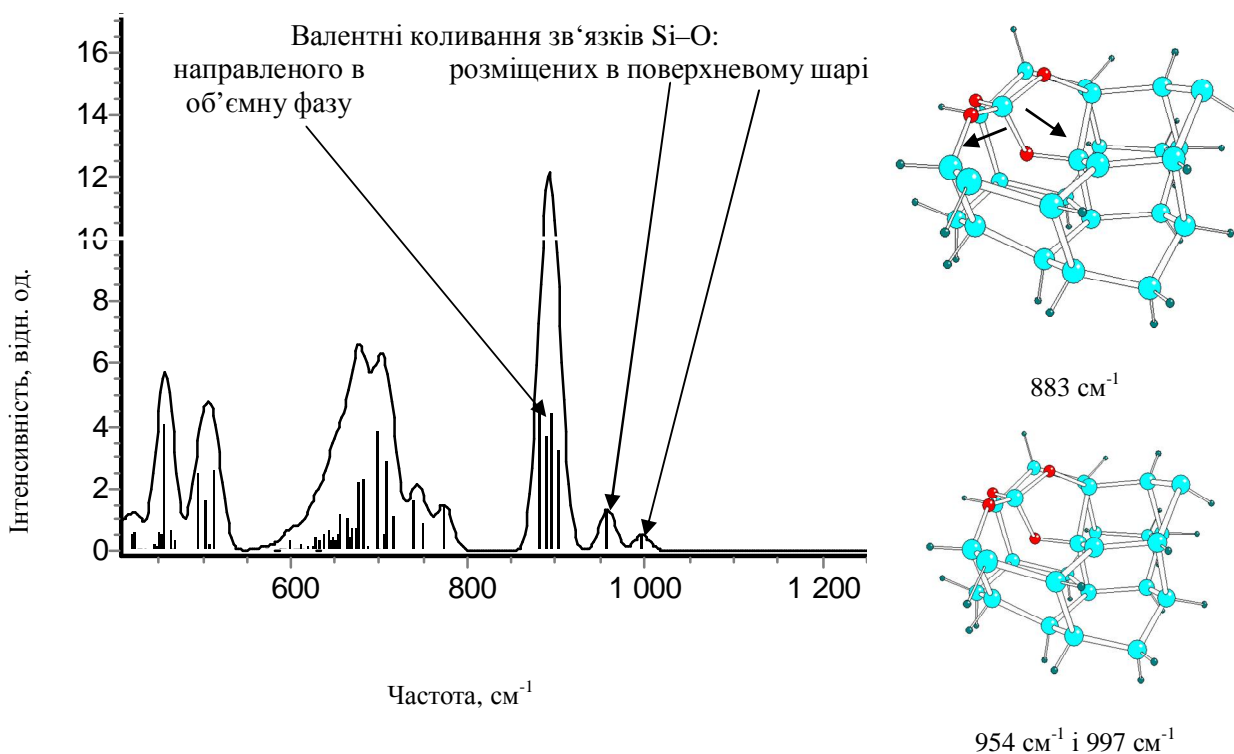


Рис. 6. Коливальний спектр кластера 111•SiO<sub>4</sub>.

атоми кисню знаходяться в однаковому хімічному оточенні. В *ins-top* комплексі один із атомів кисню – вбудований в Si–Si зв’язок, а другий знаходиться тор-положенні, що і приводить до досить характерної різниці між симетричним (916 см<sup>-1</sup>) та антисиметричним (1044 см<sup>-1</sup>) валентними коливаннями в триатомному фрагменті O–Si–O (рис. 4), який наявний в останній структурі. Ця різниця сягає 128 см<sup>-1</sup>, що істотно перевищує типову аналогічну різницю для ізолюваних силіційвмісних молекул. Антисиметричне валентне коливання на 98 % обумовлено зміною довжини ≡ Si–O зв’язку.

Пік, який відповідає симетричному коливанню в триатомному фрагменті O–Si–O майже повністю перекривається смугою деформаційних коливань кутів H–Si–H, які, як зазначалось вище, обумовлені наявністю в *ins-top* кластері введених по його периферії атомів водню.

Для структури, що утворюється на наступній стадії, коли обидва атоми кисню вбудовуються в зв’язки Si–Si і формується відносно локалізована структурна SiO<sub>2</sub> одиниця, відрізняються не лише частоти деформаційних O–Si–O коливань в цьому фрагменті, але і їх інтенсивності (рис. 5).

Так, наприклад, інтенсивність симетричного деформаційного коливання становить 1,8 відн. од. в той час як інтенсивність антисиметричного деформаційного коливання дорівнює майже 5 відн. од. Смуги цих коливань не перекриваються смугами деформаційних коливань кутів H–Si–H, але як зазначено в [13], симетричне коливання в експерименті не проявляється, тобто не є ІЧ-активним. В [13], згідно даних, отриманих з

використанням ізотопу <sup>18</sup>O, коливання з частотою 1106 см<sup>-1</sup> класифіковано як антисиметричне.

Для кластера, який відтворює наявність [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> угруповування в поверхневому шарі грані Si(111), розрахований ІЧ-спектр містить три частоти 883, 954 і 997 см<sup>-1</sup> (рис. 6), які пов’язані з коливаннями атомів кисню. Перше нормальне коливання (883 см<sup>-1</sup>) відноситься до валентного коливання атомів одного із Si–O зв’язків, атом кисню якого направлений в об’ємну фазу кластера, з досить суттєвим внесням (до 40 %) деформаційних змін кутів O–Si–O спотвореного SiO<sub>4</sub>-тетраедра. Відповідний пік в теоретично розрахованому коливальному спектрі повністю перекривається смугою деформаційних коливань кутів = SiH<sub>2</sub>. Смуга 954 см<sup>-1</sup> є наслідком валентного коливання другого Si–O зв’язку також з суттєвим внеском (до 25 %) деформаційних коливань кутів O–Si–O. І нарешті частота 997 см<sup>-1</sup> відповідає антисиметричним валентним коливанням в SiO<sub>2</sub> фрагменті. Встановлено, що в останніх двох нормальних коливаннях приймають участь лише поверхневі атоми кисню.

Експериментальні дані відносно ІЧ-спектру поверхневих комплексів, типу 111•SiO<sub>4</sub>, в літературі відсутні. Але є дані розрахунків [9] для деяких модельних кластерів, виконаних в наближенні ТФГ (B3LYP), які свідчать про наявність коливань в інтервалі від 800 до 1000 см<sup>-1</sup>, що можуть бути інтерпретовані як коливання атомів тетраедра, який складається із атома силіцію, координованого чотирма атомами кисню.

## Висновки

Аналіз теоретично розрахованих в гармонічному наближенні коливальних спектрів кластерів, які моделюють адсорбційні комплекси молекулярного кисню різної будови, засвідчив, що здебільшого частоти коливань не перекриваються частотами коливань атомів Si ґратки. Співставлення форми теоретично розрахованих нормальних коливань та їх частот з експериментальними даними засвідчена, що положення смуг відповідних коливань в цих спектрах, перш за все, залежить від хімічного оточення атомів кисню, а в другу чергу

детермінується структурою грані. Відсутність дослідних даних відносно ІЧ-спектрів точно визначених адсорбційних комплексів до деякої міри ускладнює порівняння теоретичних та експериментальних даних. Але загальна тенденція полягає в тому, що, володіючи теоретично розрахованими формами коливань, можна зробити обґрунтований висновок відносно можливої структури відповідного адсорбційного комплексу.

**Теребінська М.І.** – н.с. Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

- [1] X.L. Fan, Y.F. Zhang, W.M. Lau, Z.F. Liu, *Phys. Rev. Lett.* 94(1), 016101 (2005).
- [2] A. Bongiorno, A. Pasquarello, *Phys. Rev. Lett.* 93(8), 086102 (2004).
- [3] F. Giustino, A. Bongiorno, A. Pasquarello *J. Phys.: Condens. Matter.* 17(21), S2064 (2005).
- [4] Y. Widjija, C.B. Musgrave, *J. Chem. Phys.* 116(13), 5774 (2002).
- [5] R.G. Parr, W. Yang *Density-functional theory of atoms and molecules* (Oxford: Oxford Univ. Press, 1989).
- [6] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98, 5648 (1993).
- [7] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* 14(11), 1347 (1993).
- [8] P. Sinha, *J. Phys. Chem. A.* 108, 9213 (2004).
- [9] L. Zhi, G. Zhao, L. Guo, *Phys. Rev. B.* 77, 235435 (2008).
- [10] H. Shanks, C.J. Fang, J. Ley, *Phys. Stat. Sol. B.* 100(1), 43 (1980).
- [11] R.A. Rudder, J.W. Cook, G. Lucovsky, *Appl. Phys. Lett.* 45(8), 887 (1984).
- [12] А.Г. Михелин, С. Німцінши, М. Фрідріх, *Фізика и техника полупроводников.* 40(11), 1338 (2006).
- [13] D.R. Bosomworth, W. Hayes, A.R.L. Spray, *Proc. Roy. Soc. London A.* 317(1528), 133 (1970).
- [14] А.А. Радциг, Б.М.Смирнов *Справочник по атомной и молекулярной физике* (Атомиздат, Москва, 1980).
- [15] H.J. Hrostowski, R.H. Kaiser, *Phys. Rev.* 107(4), 966 (1957).
- [16] R.M. Chenco, R.S. McDonald, E.M. Pell, *Phys. Rev.* 138(6A), A1775 (1965).

M.I. Terebinska

## Frequencies of Normal Vibrations Adsorptions Complexes of Oxygen on Silicon (111) Face, Calculation within a Cluster Approach

*Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, E-mail: terebinska\_m.i@bigmir.net*

The structure of molecular adsorption complex of O<sub>2</sub> molecule on Si(111) face as well as those of the products of its further transformations up to formation of SiO<sub>4</sub> - tetrahedron has been examined by means of density functional theory method (B3LYP, 6-31G\*\*) within a cluster approach. Theoretically found IR-spectra of the adsorption structures have been compared with available literature data.

**Keywords:** silicon surface, oxygen adsorption, infrared spectra, density functional theory method, cluster approach.