

М.І. Терєбінська, В.В. Лобанов

Дисоціативна адсорбція молекули води на нерелаксованих гранях (111) та (100) кристалічного силіцію

*Інститут хімії поверхні НАН України, вул. Ген. Наумова, 17, 03164, Київ, Україна
тел. (044)422-96-60, terebinska_m.i@bigmir.net*

Методом функціонала густини виконані розрахунки рівноважних структур кластерів, що моделюють будову комплексів, утворення яких можливе при безпосередньому контакті молекули H_2O з атомарно чистими гранями (111) і (100) кристалічного силіцію. Показано, що молекула води адсорбується на поверхні силіцію виключно дисоціативно з вивільненням значної енергії.

Ключові слова: кластер, грані (111) і (100), дисоціація, поверхневі атоми.

Стаття постуила до редакції 16.07.2007; прийнята до друку 15.12.2007.

З'ясування умов окиснення поверхневого шару кристалічного силіцію має важливе значення як для теорії поверхневих явищ, так і для технології, зважаючи на широке застосування плівок SiO_2 ізоляційного покриття в мікроелектронних пристроях. В той час як властивості об'ємних фаз силіцію та його діоксиду вивчені досить детально і експериментально [1-7], і теоретично [8,9] залишається багато невирішених питань щодо структури межі Si/SiO_2 та умов її формування. Плівку SiO_2 можна отримати при окисненні кристалічного силіцію атомарним чи молекулярним киснем (типова окислювально-відновна реакція) або дією парів води при підвищених температурах на поверхню Si . Зрозуміло, в цьому випадку говорити про окиснення силіцію можна, якщо мати на увазі тільки процес насичення киснем поверхневого шару кристалічного силіцію, пам'ятаючи, що разом з переходом атомів силіцію з нульового ступеня окиснення у стан Si^{+4} в поверхневому шарі повинні з'явитись атоми силіцію з негативним ступенем окиснення.

Оскільки будова молекули води досить проста то передбачалось, що механізм її взаємодії з кристалічним силіцієм буде відносно нескладним [3].

Ранні дослідження фотоемісії з граней $Si(100)$ і $Si(111)$ свідчили про реалізацію молекулярної адсорбції, в той час як результати ІЧ-спектроскопії – про дисоціативну адсорбцію води. Дані фотоелектронної спектроскопії [2] та теоретичні розрахунки [8] показали, що молекула води адсорбується дисоціативно на обох поверхнях з утворенням $\equiv SiH$ і $\equiv Si-OH$ груп. Дослідження властивостей таких поверхневих груп можливе лише з використанням експериментального зонду високої

роздільної здатності з субмоношаровою чутливістю та теоретичного моделювання точними методами різних типів можливих адсорбційних комплексів та продуктів їхнього перетворення.

Результати скануючої тунельної мікроскопії [2] свідчать, що взаємодія молекул води відбувається не з усіма поверхневими атомами в рівній мірі. Кожна наступна молекула адсорбується в околі поверхневих груп, утворених із раніше продисоційованих молекул H_2O , тобто має місце острівкова адсорбція. На релаксованій грані $Si(100)$ спостерігалось попарне насичення сусідніх висячих зв'язків групами OH та H , однак не завжди на одному і тому самому поверхневому димері. Експериментальні дані дають підґрунтя вважати, що дисоціативна адсорбція відбувається через молекулярний прекурсор (короткоживучий молекулярний комплекс) на поверхневих центрах. Згідно з результатами адсорбції води на грані $Si(100)$, одержано методом електронно-стимульованої десорбції іонів з подальшим визначенням їх кутового розподілу, зафіксована лише десорбція H^+ з OH груп. Результати часово-прольотної спектроскопії розсіяння і віддачі ядер показали, що атом водню може бути розміщений або біля поверхні, або на деякій відстані від неї, що відповідає поверхневим групам $\equiv Si-H$ і $\equiv Si-OH$. Якщо поверхню $Si(100)$ витримувати в контакті з парами води при низькій температурі (< 200 K), то відбувається типова окислювально-відновна реакція з утворенням продуктів розпаду H_2 і SiO [3].

Для з'ясування деталей послідовності елементарних актів взаємодії молекули води з поверхнею кристалічного силіцію в рамках методу функціоналу густини з використанням програмного

модуля [10] (обмінно-кореляційний потенціал V3LYP, базисний набір 6-31G**) нами виконані розрахунки властивостей кластерів, що моделюють структуру комплексів, утворення яких можливе при безпосередньому контакті молекули H_2O з атомарно чистими гранями (111) і (100) кристалічного силіцію. Останні моделювались кластерами $Si_{26}H_{24}$ (кластер 111) і $Si_{45}H_{36}$ (кластер 100) відповідно (див. рис. 1). Їх розміри вибиралися таким чином, щоб розташована в центральній частині їхньої поверхні молекула води не зазнавала впливу краєвих ефектів кластеру. По периферії кластери насичувались атомами водню для усунення артефактів, які є результатом обриву кристалічної ґратки.

На поверхні потенціальної енергії, що характеризує взаємодію молекули води на різних відстанях від поверхні кристалічного силіцію, не виявлено екстремальних точок, які відповідають молекулярній адсорбції. При наближенні молекули H_2O на деяку критичну відстань до кристалічної поверхні відбувається її розпад на групи H і OH, які

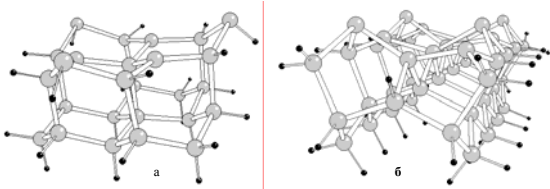


Рис. 1. Рівноважні структури кластерів, що моделюють грані (111) (а) та (100) (б) кристалічного силіцію.

зв'язуються сусідніми поверхневими атомами силіцію (див. рис. 2). Теплові ефекти цього процесу для кластерів 111 і 100 дорівнюють 245,8 і 108,6 кДж/моль відповідно. (За нульовий рівень прийняті суми повних енергій кластеру 111 та

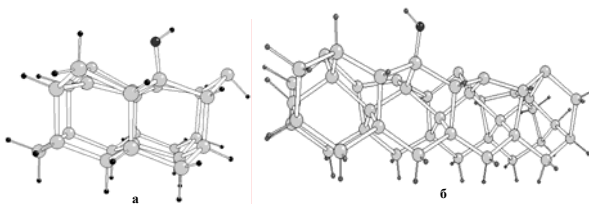


Рис. 2. Рівноважні структури адсорбційних комплексів молекули води на гранях (111) (а) та (100) (б) кристалічного силіцію.

молекули води, а також кластеру 100 та молекули води.) Рівноважні відстані Si–O (0,175 нм) в комплексі з дисоційованою молекулою води (кластери $111H_2O$ та $100H_2O$) дещо перевищують середні значення довжин кремній-кисневих зв'язків (~0,165 - 0,17 нм) у різних кристалічних модифікаціях SiO_2 , що слугує передумовою подальшого вбудовування атома кисню силанольної групи у зв'язок Si–Si. Це веде до утворення силосанового містка $\equiv Si-O-Si \equiv$ та є першим кроком до формування оксидного покриття на поверхні кристалічного силіцію, а атом водню групи $\equiv Si-OH$ зв'язується трьохкоординатним поверхневим

атомом силіцію з генерацією ще однієї поверхневої функціональної групи $\equiv Si-H$ (див. рис. 3). Наявність таких груп доведена експериментально за допомогою ІЧ-спектроскопії. Слід зазначити, що при цьому енергія утворення згаданих систем досягає 363,3 та 290,0 кДж/моль для кластерів $111H_2O$ і $100H_2O$ відповідно. При адсорбції двох молекул води на

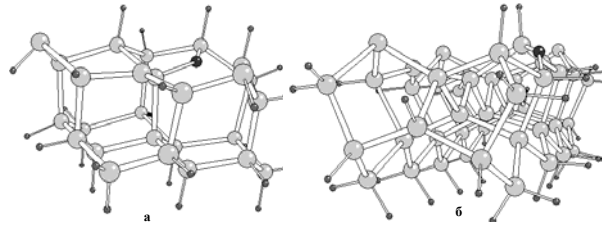


Рис. 3. Структура поверхневих комплексів, що утворюються при вбудовуванні атома кисню силанольних груп у Si–Si зв'язки граней (111) (а) та (100) (б).

атомарно чистих поверхнях силіцію також не спостерігається молекулярна хемосорбція, а відбувається їх розпад на фрагменти H і OH, які займають тор-позиції відносно поверхневих атомів силіцію з вивільненням досить значних енергій 489,5 кДж/моль (кластер $111H_2O$) та 465,1 кДж/моль (кластер $100H_2O$) (див. рис. 4).

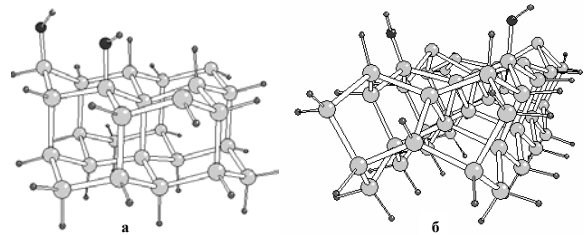


Рис. 4. Структура адсорбційних комплексів, що утворюються при дисоціативній адсорбції двох молекул води на гранях (111) (а) та (100) (б).

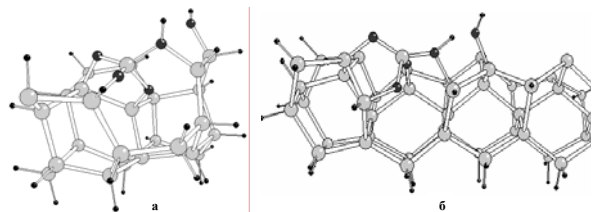


Рис. 5. Структура адсорбційних комплексів, що утворюються при адсорбції молекули води на частково окиснених гранях (111) (а) та (100) (б).

Розрахунки засвідчили, що друга молекула води, яка адсорбується на частково окиснену поверхню силіцію, переважно взаємодіє з поверхневим атомом силіцію, з яким зв'язаний атом кисню (з першої молекули води), вбудований у зв'язок Si–Si. При цьому також відбувається її розпад з утворенням ще однієї силанольної групи і бренстедівського містка $\equiv Si-O(H)-Si \equiv$ (див. рис. 5). Теплові ефекти при хемосорбції молекули води на частково окиснених гранях (111) та (100) становлять 456,5 та

169,6 кДж/моль для граней Si(111) та Si(100) відповідно.

Можна припустити, що молекула H₂O, попадаючи в приповерхнє електростатичне поле окисненої поверхні кристалічного силіцію, іонізується з подальшим розпадом молекулярного іона H₂O⁺ на протон і OH[•], які зв'язуються поверхневими атомами. Внаслідок альтернування заряду на окисненій поверхні силіцію слід очікувати,

що напруженість його приповерхнєвого поля буде вища, ніж для чистого силіцію і ймовірність розпаду молекули води біля такої поверхні зростає.

Теребінська М.І. – мол. науковий співробітник;
Лобанов В.В. – докт. хім. наук, провідний науковий співробітник.

- [1] А.А. Чуйко, Ю.И. Горлов, В.В. Лобанов. Строеие и химия поверхности кремнезема: Под редакцией П.П. Горбика. *Наук. думка*, Киев. 354 с. (2007).
- [2] H.N. Waltenburg, J.T. Yates. Surface chemistry of silicon // *Chem. Rev.*, **95**, pp 1589-1673 (1995).
- [3] M.K. Weldon, B.B. Stefanov, Y.J. Chabal. Initial H₂O-induced oxidation of Si(100)-(2×1) // *Phys. Rev. Lett.*, **79**, (15), pp. 2851-2854 (1997).
- [4] J. Lambers, P. Hess Infrared spectra of photochemically grown suboxides at the Si/SiO₂ interface // *J. Appl. Phys.* **94** (5), pp. 2937-2941 (2003).
- [5] F. Giustino, A. Pasquarello. Infrared properties of ultrathin oxides on Si(100) // *Microelectronic Engineering* **80** (1), pp. 420-423 (2005).
- [6] K.T. Queeney, M.K. Weidon, J.P. Chang, Y.J. Chabal, A.B. Gurevich, J. Sapjeta, R.L. Opila. Infrared spectroscopic analysis of the Si/SiO₂ interface structure of thermally oxidized silicon // *J. Appl. Phys.* **87** (3), pp. 1322-1330 (2000).
- [7] A.R. Chowdhuri, D.-U. Jin J. Rosado, C.G. Takoudis. Strain and substoichiometry at the Si(100)/SiO₂ interface // *Phys. Rev. Online* **B67** (24), pp. 245305-245312 (2003).
- [8] Three-pairs of doublet assigned to SiH₂ scissoring modes observed in H₂O-induced oxidation of Si(100) surfaces / Z.-H. Wang, T. Urisu, S. Nanbu, J. Maki, G.R. Rao, M. Aoyagi, H. Watanabe, K. Ooi// *Phys. Rev.* **B 69**, pp. 045309-1-045309-5 (2004).
- [9] M. Collin, J.P. Senosiain, C.B. Musgrave Initial oxidation and hydroxylation of the Ge(100)-2×1 surface by water and hydrogen peroxide // *Langmuir* **20**, pp. 7604-7609 (2004).
- [10] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Su S.J. Nguen, T.L Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. General atomic and molecular electronic-structure system. Review // *J. Comput. Chem.* **14**, (11) pp.1347-1363 (1993).

M.I. Terebinska, V.V. Lobanov

Dissociate Adsorption of Water Molecule on Unrelaxed (111) and (100) Faces of Crystalline Silicon

*A.A. Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
Gen. Naumov street 17, 03164, Kyiv, Ukraine terebinska_m.i@bigmir.net*

Calculations have been carried out of equilibrium structures by means of density functional theory method of clusters simulated for the complexes possibly formed due to direct contact of H₂O molecule with atomically clean (111) and (100) faces of crystalline silicon. Water molecule was shown to adsorb on silicon surface exceptionally in a dissociate way with liberation of a considerable energy.

Keywords: cluster, (111) and (100) faces, dissociation, superficial atoms.