

М.І. Терєбінська, В.В. Лобанов

## Структура і властивості поверхні кристалічного кремнію та адсорбційних комплексів кисню і води (огляд)

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

Наведено аналіз експериментальних і теоретичних літературних даних та виконано розрахунок в кластерному наближенні методом функціонала густини структури та властивостей ідеальних та релаксованих граней (111) та (100) поверхні кремнію, а також адсорбційних комплексів молекули  $O_2$  і  $H_2O$ . З'ясовано послідовність елементарних актів утворення  $SiO_2$  на субстраті кристалічного кремнію. Визначені просторова будова відповідних адсорбційних та хемосорбційних комплексів та теплові ефекти окремих стадій окиснення молекулярним киснем та водою найбільш стабільних граней з низькими індексами Міллера кристалічного кремнію. Встановлено, що кожна наступна молекула кисню або води взаємодіє з центрами, утвореними впровадженням у зв'язки Si-Si атомів оксигену, які одержані внаслідок попередньої дисоціативної хемосорбції молекул  $O_2$  та  $H_2O$  відповідно. Усі розглянуті стадії утворення оксиду на кристалічному кремнії є екзотермічні, що пояснює спонтанне окиснення його поверхні у природних умовах.

**Ключові слова:** кристалічний кремній, грані (111) та (100), ідеальна поверхня, реконструйована поверхня, адсорбційні та хемосорбційні комплекси, кластерне наближення, метод функціонала густини.

*Стаття постуила до редакції 07.02.2008; прийнята до друку 15.06.2008.*

### Зміст

#### Вступ

1. Будова і властивості ідеальних поверхонь кристалічного силіцію
    - 1.1. Грань (111)
    - 1.2. Грань (100)
  2. Релаксація і реконструкція поверхонь кристалічного кремнію
    - 2.1. Структура поверхні Si(111)  $7 \times 7$
    - 2.2. Структура поверхні Si(100)  $2 \times 1$
  3. Адсорбція кисню на гранях кристалічного кремнію
    - 3.1. Місткова модель
    - 3.2. Trival
    - 3.3. Grif
    - 3.4. Para
    - 3.5. Paul
  4. Адсорбція води на гранях кристалічного кремнію
  5. Кисневі структури на поверхні кристалічного кремнію і послідовність елементарних стадій її окислення
    - 5.1. Грань Si (111)
    - 5.2. Грань Si (100)
  6. Адсорбція води на гранях (111) та (100) кристалічного кремнію
- Висновки  
Література

### Вступ

У зв'язку з мініатюризацією елементної бази твердотілої мікроелектроніки на основі силіцію в її функціонуванні зростає роль явищ на поверхні кристалу Si. Це актуалізує вивчення як експериментальне, так і теоретичне властивостей

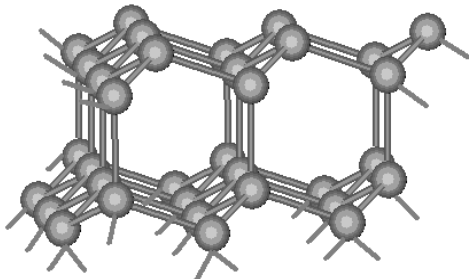
поверхні кремнію, який на даний час є найважливіший серед напівпровідників. Важливим є розуміння суті процесів, що змінюють розміщення атомів на поверхні Si, і контроль її стану, оскільки майже уся елементна база мікроелектроніки побудована на субстраті кристалічного кремнію. Проблема розшифровки атомної структури, яку

можна вважати повністю розв'язаною для об'ємної фази нескінченного кристала, виявилась надзвичайно складною для поверхні. Наприклад, неможливо встановити положення атомів на поверхні за допомогою простих геометричних суджень, виходячи із їх розташування в об'ємній фазі кристала [1].

Найпростішими серед граней монокристалу кремнію є грані (111) та (100), утворення яких з нескінченного кристалу супроводжується розривом одного чи двох Si-Si зв'язків відповідно, в перерахунку на один атом силіцію. Якщо припустити, що зміщення відсутні і атоми на поверхні займають ті самі позиції, як і в нескінченному кристалі, то таку поверхню називають ідеальною.

## I. Будова і властивості ідеальних поверхонь кристалічного силіцію

**1.1. Грань (111).** Оскільки кремній має кристалічну ґратку типу алмаза (просторова група  $Fd\bar{3}m$ ), то можуть існувати дві топологічно різні грані (111). Для однієї з них (111)А навколо кожного атома силіцію поверхневого шару є три ближні вакансії над поверхнею і один атом в найближчому приповерхневому шарі. Для іншого типу грані (111)В кожен атом поверхневого шару має одну ближню вакансію над поверхнею і три атоми під нею. Тобто



**Рис. 1.** Будова ідеальної поверхні (111) кристалічного кремнію.

всі найближчі сусіди (атоми та вакансії) розміщені в вершинах тетраедра, в центрі якого знаходиться атом, що розглядається. У такій структурі всі  $sp^3$ -орбіталі беруть участь в утворенні зв'язуючих і розпушуючих орбіталей  $\sigma$ -типу. Слід зазначити, що у поверхневого атома, якому не вистачає одного або двох ближніх сусідів, з'являються обірвані зв'язки, і гібридизовані  $sp^3$ -орбіталі його вже не замкнуті на аналогічні  $sp^3$ -орбіталі сусідніх атомів. Один із шляхів стабілізації поверхні при відсутності адсорбції полягає в утворенні нових зв'язків між поверхневими атомами або у підсиленні існуючих зв'язків між собою чи з атомами найближчого шару. Можна очікувати, що половина атомів поверхневого шару буде зміщуватись вниз, в другий приповерхневий шар, а половина атомів другого шару буде підніматися у перший шар. Такі зміни структури поверхні супроводяться частковим послабленням ступеня  $sp^3$ -гібридизації орбіталей

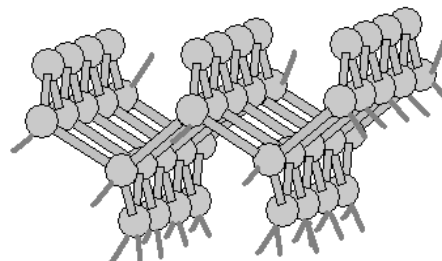
поверхневих атомів з утворенням однієї орбіталі  $p$ -типу та двох  $sp$ -гібридних орбіталей, або навіть можлива повна регібридизація з виникненням однієї  $s$ - і трьох  $p$ -орбіталей. Отже, при цьому з'являється можливість появи зв'язку між парами поверхневих сусідніх атомів за рахунок локалізації на них обірваних регібридизованих орбіталей, що розміщуються в площині поверхні. Така будова властива грані (111) напівпровідників зі структурою алмаза [2]. Поверхневі атоми розміщуються у вигляді прилягаючих один до одного ланцюжків (рис. 1).

**1.2. Грань (100).** Для високосиметричної ідеальної поверхні Si(100) характерним є розміщення поверхневих атомів на відносно невеликих відстанях один від одного. Її стабілізація можлива за рахунок взаємного притягання двох поверхневих сусідніх атомів доти, доки між ними утвориться зв'язок. Саме такі зміни відбуваються на поверхні (100) напівпровідника типу алмаза. Дві обірвані гібридизовані  $sp^3$ -орбіталі поверхневого атома дегібридизуються таким чином, що утворюється одна гібридизована  $sp$ -орбіталь, нормальна до поверхні і одна  $p$ -орбіталь в площині поверхні. Два поверхневі атоми зв'язуються один з одним, утворюючи пару у вигляді димера [3, 4].

Довжина Si-Si зв'язків на ідеальній поверхні (100) кристалічного кремнію складає 0,235 нм, а відстань між ближніми поверхневими сусідами – 0,383 нм. Відстань між шарами дорівнює 0,138 нм (рис. 2).

## II. Релаксація і реконструкція поверхонь кристалічного кремнію

В результаті зміни структури кристала, яка викликана утворенням поверхні, помітно змінюється його електронна структура, що дозволяє кристалу перейти в стан з більш низькою енергією. Електронна енергія ідеальної поверхні знижується від декількох десятків до 1 еВ в перерахунку на 1 г-моль. Це означає, що властивості електронної структури та кристалічної поверхні не можна адекватно описати без врахування змін атомарної



**Рис. 2.** Будова ідеальної поверхні (100) кристалічного кремнію.

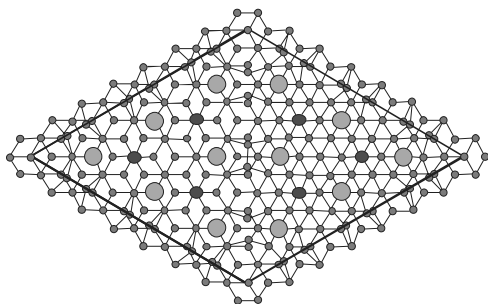
структури, зумовлених утворенням поверхні [1]. Відхилення останніх від значень притаманних об'ємній фазі може сягати до 0,05 нм, що помітно впливає на електронну структуру, наприклад на положення енергетичних зон [6-8].

Зміщення атомів можна поділити на два види в залежності від їх впливу на симетрію. Якщо еквівалентні атоми в різних елементарних комірках зміщуються однаково, а симетрія залишається незмінною, то відповідна перестройка поверхні називається релаксацією. У випадку, коли не всі еквівалентні атоми зміщуються однаково, в результаті чого змінюється тип симетрії, має місце реконструкція поверхні.

**2.1. Структура поверхні Si(111) 7×7.** Поверхню силіцію, реконструйовану 2×1, можна отримати під час сколу монокристалу кремнію при температурі рідкого азоту в вакуумі. А відпал її дає реконструйовану поверхню 7×7, яка є найбільш стабільною для кремнію [9-13]. Структура 7×7 утворюється також на чистих поверхнях (111), які приготівлені шляхом нагрівання або за допомогою іонного бомбардування та відпалу [14].

Структура поверхні Si (111) 7×7, відповідно до хронології, була представлена моделлю вакансій, згину, гофрованого графітоподібного поверхневого шару, плоских ланцюгових структур та щільно упакованого поверхневого шару, а також моделлю адатомів, адатомів з релаксацією або дефектами упаковки, пірамідально-призмове, пірамідальних кластерів, трикутно-димерна та релаксуючих тримерів. Методом скануючої тунельної мікроскопії (СТМ) вдалося встановити атомну структуру поверхні Si(111), реконструйованої до 7×7 [15-18], що стала основою моделі “димер – адатом – упаковка дефектів” (ДАД модель або модель Такаянагі) [19-23]. ДАД модель об’єднала переваги моделі 12 адатомів та моделі з дефектами упаковки [24-26]. Вона передбачає великі зміщення атомів в рамках одного подвійного шару.

Внаслідок реконструкції поверхні більшість поверхневих атомів Si зміщуються з їх ідеальних



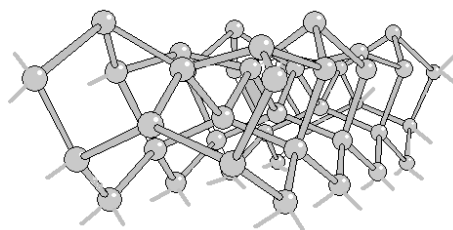
**Рис. 3.** Структура поверхні Si(111) 7×7. Великі кружки позначають адатоми, середні – реластоми.

позицій (відстані Si–Si на нереконструйованій поверхні складають 0,235 нм). Ці зміщення особливо помітні для адатомів. У роботах [27, 28] показано, що адатоми і реластоми не можуть релаксувати латерально, оскільки вони займають центри симетрії третього порядку, і, що ці атоми релаксують в однаковій мірі в напрямку до адатомів. Проекції довжин зв’язків на поверхню (111) змінюються в межах від 0,207 до 0,213 нм (рис. 3).

Порівняння ідеальної і реконструйованої поверхні 7×7 свідчить, що остання має на 4 атома

більше (48 в димерному шарі, 42 в шарі реластомів і 12 адатомів), тобто всього 102 атоми, проти 98 атомів для комірки 7×7 нереконструйованого подвійного шару.

**2.2. Структура поверхні Si(100) 2×1.** Поверхню кремнію (100) не можна отримати так просто, як поверхню (111), оскільки вона не відповідає жодній площині сколу. Для приготування чистої поверхні (100) використовують послідовні цикли бомбардування іонами з наступним лазерним відпалом у надвисокому вакуумі [29]. На статистичній дифрактограмі повільних електронів для чистої поверхні спостерігаються плями, які вказують на її реконструкцію до типу 2×1 [30]. Загальноприйнятою моделлю для реконструйованої поверхні Si(100) є модель димерів. Вперше модель цього типу була запропонована Шілером на підставі даних дифракції електронів низької енергії (ДЕНЕ). Оскільки атоми ідеальної поверхні (100) мають по два ненасичені зв’язки, було зроблено припущення, що атоми зближуються утворюючи пари (див. рис. 4). На користь такої моделі реконструкції 2×1



**Рис. 4.** Структура поверхні Si (100) 2×1.

свідчать теоретичні дані відносно приповерхневих деформацій при реконструкції поверхні і мінімізації енергії в методі сильного зв’язку [31]. Виявилось, що модель поверхневих димерів відповідає нижчій енергії, ніж моделі, запропоновані раніше [3, 4]. Типові СТМ зображення також свідчать про присутність на поверхні паралельних рядів симетричних димерів [32].

Порівняння результатів експериментальних і теоретичних досліджень структури поверхні Si(100) 2×1 засвідчили, що самий верхній реконструйований шар складається із зігнутих димерів, а релаксація має місце аж до четвертого шару.

### III. Адсорбція кисню на гранях кристалічного кремнію

Окиснення силіцію одна з найважливіших реакцій матеріалів, які використовуються в мікроелектроніці. Саме плівка діоксиду силіцію є ізолюючим шаром на напівпровідниках, що широко застосовується в електронних та оптоелектронних приладах [26]. У зв’язку з цим важливим є питання щодо конфігурацій зв’язків між атомами кисню та атомами кремнію на поверхні кристала [33, 34]. Тому не дивно, що вивченню механізмів і енергетики всіх стадій багатоступеневого процесу окиснення різних кристалографічних граней поверхні кремнію

присвячена велика кількість теоретичних [24, 25, 35-48] і експериментальних [49-62] робіт.

У роботі [63] за допомогою електронної мікроскопії високого розділення був зроблений висновок про наявність різкого переходу кристалічного кремнію в аморфну плівку SiO<sub>2</sub>. Товщина перехідного шару складає ~ 0,4 нм. Автори робіт [64, 65] на основі дослідження меж поділу фаз Si(111)/SiO<sub>2</sub> і Si(100)/SiO<sub>2</sub> зробили висновок про їх хвилясту структуру із шорсткістю порядку 0,2-0,4 нм. У роботі [66] за допомогою трикристалічної рентгенівської дифрактометрії були обміряні кутові залежності інтенсивності чисто дифракційного розсіювання рентгенівських променів у монокристалі Si з природною оксидною плівкою на поверхні. Одержано структуру перехідного шару: ідеальний кристал – перехідний шар – невидима в рентгенівських променях аморфна оксидна плівка. Встановлено, що перехідний шар на межі поділу кристал силіцію – оксидна плівка не більш трьох моношарів (кожен моношар силіцієвої підкладки вздовж напрямку [111] містить дві атомні площини, відстань між якими в ідеальному кристалі кремнію дорівнює 0,025 d = 0,078 нм, де d = 0,313 нм – стала ґратки кристалічного кремнію; відстань між моношарами складає 0,075 d = 0,235 нм).

Встановлено, що структура моношарів, які входять у перехідний шар, дещо порушена. Середньоквадратичне відхилення положень атомів силіцію в моношарах відносно їхнього ідеального положення в об'ємній фазі діоксиду силіцію досягає 0,05 нм [1], тобто амплітуда порушень поверхневих моношарів кремнію порівнянна з їхньою товщиною.

Крім того, процеси окиснення вивчали різними методами спектроскопії: рентгенофотоелектронна спектроскопія (РФС), ультрафіолетова спектроскопія (УФС) і Оже-електронна спектроскопія високого розділення (ОЕС), рентгенівська спектроскопія (РС) [67].

Ці методи були доповнені також методами скануючої тунельної мікроскопії (СТМ) і скануючої тунельної мікроскопії з атомним розділенням (СТМАР) [68]. Як вже відзначалось, поверхня кристалічного кремнію є надзвичайно складною, тому механізм окиснення таких структур не може бути простим. Так, у піонерських роботах [69, 70] з квантово-хімічних розрахунків взаємодії молекулярного кисню з поверхнею кремнію одержано правильну якісну картину утворення різних типів адсорбційних комплексів молекулярного кисню на грані (111) кремнію. При цьому використовувались напівемпіричні або неемпіричні

Таблиця 1

Схематичне зображення структур хемосорбційних комплексів кисню на поверхні силіцію

Тип адсорбційного комплексу	Конфігурація зв'язків	Тип адсорбційного комплексу	Конфігурація зв'язків
пероксидний місток (а)		пероксид-цвітер-іон (б)	
перокси-радикал (в)		місток з одного атома кисню (г)	
хемосорбований атом кисню (top-структура) (д)		хемосорбований атом кисню з розривом Si-Si зв'язку (е)	
trival (є)		grif (ж)	
para (з)		paul (и)	
ins-ad (і)		ins-rest (к)	

методи (метод молекулярних орбіталей разом з методом конфігураційної взаємодії, теорія збурень та функції Гріна [72, 73]), але в наш час найбільш поширеним при розрахунках структури атомів, молекул, кристалів, поверхонь і їх взаємодій є метод функціонала густини (МФГ) [67]. Так у роботі [24] розширеним методом Хюкеля в наближенні сильного зв'язку були обчислені густини станів, зумовлених молекулярними орбіталами молекули кисню і некомпенсованими  $3p_z$ -орбіталами поверхневих атомів силіцію, що дозволило авторам описати послідовності елементарних актів взаємодії молекулярного кисню з реконструйованою поверхнею ( $7 \times 7$ ) силіцію, починаючи від можливих структур адсорбційних комплексів до утворення  $\text{SiO}_4^{2-}$ -тетраедра – структурного елемента об'ємної фази кремнезему.

У роботах [53, 74-77] на основі узагальнення великої кількості експериментальних даних були запропоновані структури, які базуються на очевидному припущенні про наявність на поверхні кристала троекратно координованих атомів силіцію з однією вільною валентністю, а також про те, що вища розпушуюча молекулярна орбіталь молекули кисню заселена двома електронами.

Для недисоціативної молекулярної хемосорбції кисню пропонувались різні моделі (табл. 1): модель молекулярних пероксидних містків [46]; модель молекулярних пероксид-радикалів [74, 78]; проміжна модель пероксид-цітер-іонів [75].

В моделі пероксидного містка передбачалось зв'язування двох сусідніх поверхневих атомів силіцію недисоційованою молекулою кисню з утворенням двох ковалентних  $\equiv \text{Si}-\text{O}$  зв'язків. Довжина  $\text{O}-\text{O}$  зв'язку згідно моделі дещо вища за рівноважну в молекулі  $\text{O}_2$ . У близькій за структурою моделі пероксид-цітер-іона один із силіцій-оксигенових зв'язків носить іонний характер. Можлива також структура з локалізацією на термінальному атомі кисню в двохатомному  $\text{O}-\text{O}$  фрагменті і на поверхневому атомі силіцію неспарених електронів з однаковими значеннями магнітного спінового числа. В моделях дисоціативної хемосорбції розглядалися одноатомна місткова структура, тор-структура і структура з подвійним зв'язком  $>\text{Si}=\text{O}$ . Утворення останньої можливе при розриві зв'язку  $\text{Si}-\text{Si}$  (табл. 1, схеми г, д і е відповідно). Мінімізація повної енергії в рамках відповідних самоузгоджених розрахунків кластерів показує, що при описі хемосорбції молекулярного кисню на поверхні  $\text{Si}(111)$  перевагу слід віддати моделі пероксид-радикалів, тоді як на поверхні  $\text{Si}(100)$  найбільш ймовірна дисоціативна хемосорбція [76]. Більш того, структура з вбудованим в зв'язок  $\text{Si}-\text{Si}$  атомом кисню виявилась більш стабільною, ніж тор-структура. В цій роботі обговорювались також екзотичні структури з більш ніж четверною координацією атома  $\text{Si}$  атомами кисню [79, 80].

Існує небагато експериментальних даних про коефіцієнти прилипання і насичення граней киснем поверхні  $\text{Si}(111)$ . В роботах [81, 82] повідомлялось,

що коефіцієнт вихідного прилипання кисню до грані  $\text{Si}(111)$  зі структурою  $7 \times 7$  дорівнює 0,1 при 300 K і зпадає зі зменшенням температури поверхні. Більш того, насичення грані киснем зростає з температурою від 0,4 при 110 K [81] до 1,5 мЛ при 500 K [82].

У роботах [83, 84] були представлені експериментальні дані, отримані методами УФС і РФС відносно початкових стадій окиснення поверхні кремнію. В цих роботах дійшли висновку, що дисоціативній адсорбції молекули  $\text{O}_2$  на поверхні  $\text{Si}(111)$  передують утворення метастабільного прекурсора, який представляє молекулу кисню, стабільну при низькій температурі, а при кімнатній температурі вона існує в адсорбованому стані від 14 хв [83] до декількох годин [84]. Це дає унікальну можливість для вивчення молекулярного прекурсора і стійких дисоціативних комплексів. Використовуючи ці методи досліджень поверхні в [83] констатували, що таким прекурсором є місток  $\text{O}_2$  між ад- і рестатомами з ненасиченими зв'язками. Ідея щодо молекулярного прекурсора була підтверджена СТМ експериментом [85, 86].

В останні роки широкого використання набули кластерні підходи в моделюванні об'ємної фази твердого тіла, його поверхні і поверхневих комплексів. У цих моделях тверде тіло моделюється порівняно невеликим фрагментом з тим чи іншим способом врахування крайових ефектів, що виникають при «вирізання» кластера з кристалічної ґратки [87]. У роботах [24, 25], використовуючи кластерний підхід, виконали розрахунки початкових стадій окиснення поверхні  $\text{Si}(111)$   $7 \times 7$  розширеним методом Хюкеля в наближенні сильного зв'язку для пластини з обчисленням резонансного інтегралу через інтеграл перекриття. Порівняння зменшеної моделі  $2 \times 2$  з реальною елементарною коміркою  $7 \times 7$  свідчить, що нехтування впливом димерів кутових впадин і упаковкою дефектів, які насправді відіграють важливу роль в процесі окиснення [23, 88, 89], призводить до неправильних результатів.

Результати дослідження УФ спектрів свідчать про те, що при низьких і високих температурах молекула кисню взаємодіє спочатку з адатомами, рестатоми є менш реакційноздатними. Це можна пояснити тим, що на початкових стадіях взаємодії молекули  $\text{O}_2$  з поверхнею має місце «гарпунний» процес, в якому електрон з ненасиченого зв'язку атома  $\text{Si}$  тунелює на  $2\pi$  рівень молекули  $\text{O}_2$ . Те, що адатом розміщений на 0,1 нм вище, рестатома, і енергія зв'язку електрона його ненасиченої валентності нижче енергії зв'язку відповідного електрона рестатома, робить гарпунний процес більш ефективним для адатомів.

При вбудованні атома кисню у зв'язок  $\text{Si}-\text{Si}$ , один із атомів силіцію якого – поверхневий, всі поверхневі атоми повинні зміщуватися у горизонтальній площині, при цьому найоптимальніше значення кута  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  складає  $140^\circ$ , що добре узгоджується з результатами робіт [90, 91].

У різних моделях прекурсору, а саме молекулярно сорбованої молекули  $O_2$ , враховувався різний ступінь подовження зв'язку  $O-O$ . В основному стані молекули  $O_2$   $^3\Sigma_g^-$  два електрони знаходяться на розпушуючій  $\pi_g^*$ -орбіталі, яка є двократно вироджена. В супероксиді  $O_2^-$  зв'язок довший порівняно з молекулою, що можна пояснити відповідним подальшим заповненням  $\pi_g^*$ -орбіталі. Для комплексів  $O_2$  на поверхні заселеність  $\pi_g^*$ -орбіталі неоднакова і відповідає різним відстаням  $O-O$  від 0,121 нм ( $O_2$ ) до 0,146 нм ( $O_2^-$ ). Тому при моделюванні прекурсору найбільш складним питанням є вибір довжини зв'язку  $O-O$ ,  $[R(O-O)]$ . Дослідження методом рентгенівської спектроскопії ближчого краю поглинання показали, що  $R(O-O)$  досягає значень 0,128 або 0,139 нм залежно від способу аналізу експериментальних результатів. Сприйняттю оцінку відстані  $O-O$  можна отримати, якщо відома залежність заряду молекули  $O_2$  від відстані  $R(O-O)$  і навпаки. Спираючись на цей принцип в більшості моделей хемосорбції був отриманий заряд фрагмента (від  $-1,2$  до  $-1,6$  ат. од.), що краще узгоджується з довжиною зв'язку 0,139 нм [26].

Найбільш імовірними конфігураціями молекулярно адсорбованого кисню на поверхні кристалічного кремнію можуть бути такі (див. табл. 1).

**3.1. Місткова модель.** Використанні цієї моделі передбачає припущення, згідно з яким місток повинен швидко дисоціювати, що призводить до вбудування одного з атомів кисню молекули  $O_2$  в зв'язок  $Si-Si$ . Автори [92, 93] вважають, що молекула  $O_2$  повинна зв'язуватись з двома атомами силіцію з утворенням місткової конфігурації, яка має майже симетричну структуру з віссю молекули  $O_2$  паралельно поверхні. Така конфігурація згідно з виконаними розрахунками допустима. Довгий  $O-O$  зв'язок (0,15 нм) в містку дуже слабкий і молекула повинна дисоціювати відразу з утворенням *ins-ad* структури (табл. 1, і) (стійка і домінуюча конфігурація після дисоціації [70]).

Встановлено, що адсорбційний комплекс *ins-ad* є приблизно на 5 еВ більш стабільним в порівнянні з іншими молекулярними прекурсорами. Це свідчить про термодинамічну тенденцію розпаду молекули  $O_2$  на атоми. Відносно великий час існування молекули кисню (10 хв при кімнатній температурі), обумовлений кінетичними бар'єрами дисоціації, дає можливість спектроскопічної фіксації прекурсорів. Таким чином, місткова модель – малоймовірний кандидат для головного прекурсору, який стабільний протягом 10 хв при кімнатній температурі [94-97]. Тільки при достатньо низькій температурі можна вважати, що місткова конфігурація буде стійкою. Однак навіть при низьких температурах місткова конфігурація не може існувати, оскільки довга  $O-O$  відстань приводить до розщеплення вкладу на 1,2 еВ від атомів кисню в повну густину станів (ГС), яке є відносно малим в порівнянні з експериментально

виміряним розщепленням 3 еВ. Слід відзначити, що теоретично розраховані вклади від атомів кисню в ГС добре узгоджуються з експериментальними. Вони були отримані для нереконструйованої поверхні  $Si(100)$ , на якій можливе існування симетричного пероксидного містка з відстанню  $O-O$  0,128 нм.

**3.2. Trival** (вбудування одного атома молекули кисню в зв'язок  $Si-Si$ ). Така конфігурація прекурсору не спостерігається при низькотемпературних експериментах. Досліди при 100 і 120 К показали, що вісь  $O-O$  є скоріше паралельна, ніж перпендикулярна до площини грані. Так, трикутна структура з кутом  $60^\circ$  до поверхні (табл. 1, є) не може вносити значний вклад в заселеність спектроскопічно детектованого прекурсору при низькій температурі.

**3.3. Grif** (конфігурація рівнобедреного трикутника, в якій два атоми молекули кисню

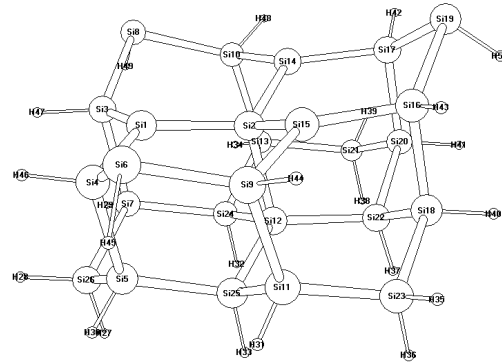


Рис. 5. Нумерація атомів рівноважної структури кластера, що моделює фрагмент грані (111) поверхні кристалічного кремнію.

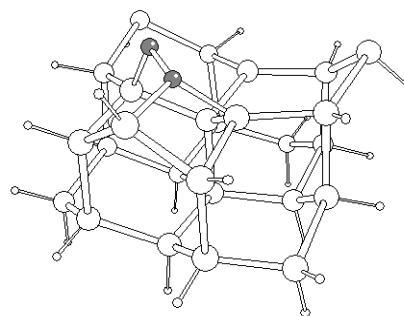


Рис. 6. Рівноважна структура кластера, що моделює адсорбційний комплекс молекули кисню на грані (111) поверхні кристалічного кремнію.

взаємодіють з одним поверхневим атомом кисню, табл. 1, ж). В даній конфігурації відстань  $R(O-O)$  0,128 нм дуже коротка для такого тричленного циклу. Відстань 0,139 нм має привести до розщеплення вкладів від кисню в ГС, яке є дуже малим в порівнянні з даними УФС.

**3.4. Para** (конфігурація, в якій кут між зв'язком  $O-O$  молекули кисню і зв'язком  $O-Si$  дорівнює  $90^\circ$  табл. 1, з). Ця конфігурація, мабуть, найкраще узгоджується з експериментальними результатами і повинна розглядатися як головний прекурсор.

**3.5. Paul** (див. para, однак кут більший  $90^\circ$ , табл.

1, и). Єдиним аргументом на користь цієї структури, яка не може бути головним прекурсором при 100 К, це те, що вісь O–O утворює з поверхнею кут  $36^\circ$ , тоді як дані рентгенівської спектроскопії ближчого краю поглинання (при 100 К) свідчать, що ця вісь орієнтована паралельно поверхні. При вищих температурах раul конфігурація можливо є найпершим кандидатом як молекулярний прекурсор. Енергія зв'язку становить для раul конфігурації 1,37 еВ. Це вказує на те, що молекула кисню, зіткнувшись з поверхнею кремнію і знаходячись в одному із положень на ній, буде прикріплена до неї, а далі зазнає дисоціації.

Підсумовуючи, зазначимо, що тільки раul, рага, grif конфігурації залишаються імовірними кандидатами для основних метастабільних прекурсорів. Paul і рага структури – подібні.

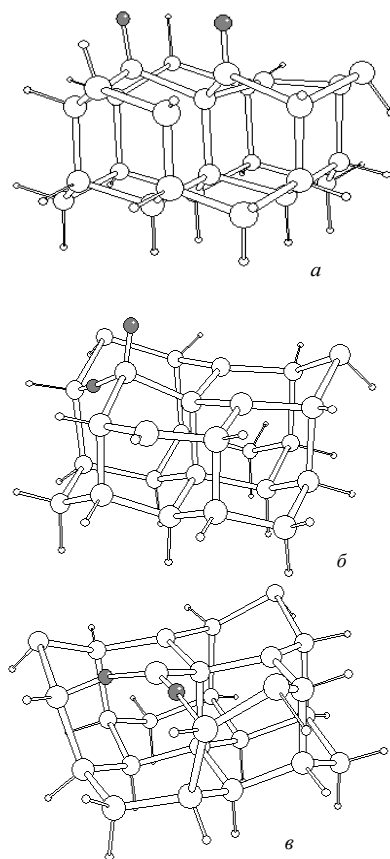
Відносно початкових стадій окиснення поверхні Si(100) також існує багато суперечливих результатів. В експерименті з пучками атомів кисню [98] не виявлено повного покриття поверхні атомами кисню, а лише встановлено, що ступінь покриття значно менший двох моношарів. Було знайдено, що початкова адсорбція молекулярного і атомарного кисню призводить до вбудування атома кисню в димерний зв'язок [37, 93, 99]. Тому реконструйована структура (2×1) залишається сталою, оскільки атоми, які сформували димер, наближаються один до одного в містку Si–O–Si. Вбудування атома кисню в місткові центри між першим і другим шарами відбувається при високих температурах [99].

#### IV. Адсорбція води на гранях кристалічного кремнію

Окиснення поверхні кремнію можна досягти дією на нього молекул води. Оскільки будова молекули H<sub>2</sub>O досить проста, то передбачалось, що механізм її взаємодії з кристалічним кремнієм відносно нескладний [100]. Одним з фундаментальних і дискусійних є питання відносно того чи відбувається молекулярна адсорбція води, чи дисоціація її молекули.

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, рентгенівської і Оже-спектроскопії [26, 102, 103] та теоретичні розрахунки [104–107] показали, що молекула води адсорбується дисоціативно на обох поверхнях з утворенням ≡SiH і ≡Si–OH-груп, про подальший розпад яких під час анелювання при високих температурах відомо мало.

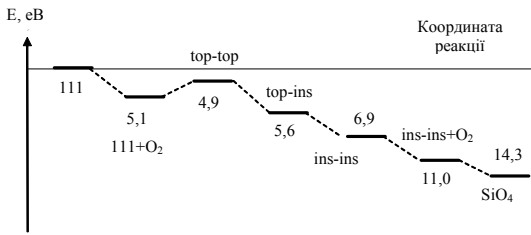
Імовірність адсорбції молекули води залежить від структури грані, що відображається в різних коефіцієнтах адсорбції на Si(100) і Si(111). Найвищий коефіцієнт адсорбції води на Si(100) досягається при кімнатній температурі (близько одиниці) і залишається сталим до повного насичення [108]. Коефіцієнт адсорбції на грані Si(111) приблизно



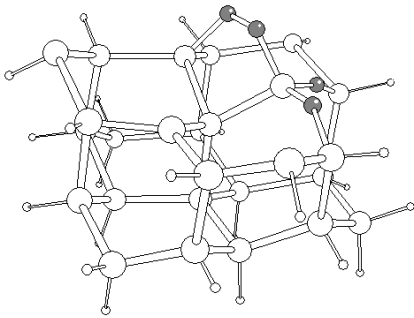
**Рис. 7.** Рівноважні структури кластерів, які моделюють: а) top-top-адсорбційний комплекс утворений при дисоціації молекулярно хемосорбованої молекули кисню, б) top-ins-комплекс, в) ins-ins-комплекс.

дорівнює 0,01 і залежить від парціального тиску води при адсорбції [109]. За результатами індукованої лазерним випромінюванням термічної десорбції можна вважати, що на Si(111) фізично адсорбований шар передує утворенню дисоціативного шару. Для Si(100) насичення покриття в дисоціативному шарі становить 0,5 мЛ, або одна гідроксильна група OH чи H на один поверхневий атом силіцію.

Результати СТМ [26, 110, 111] свідчать, про неоднакову взаємодію молекул води з усіма поверхневими атомами. Кожна наступна молекула адсорбується в околі поверхневих груп, утворених із раніше продисоційованих молекул H<sub>2</sub>O, 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. На Si(111) центральні атоми в два рази більш реакційноздатні, ніж кутові [112]. Згідно з результатами адсорбції води на грані Si(100), одержаними методом електронно-стимульованої десорбції іонів з подальшим визначенням їх кутового розподілу, зафіксована лише десорбція H<sup>+</sup> з OH груп.



**Рис. 8.** Енергетичний профіль послідовності стадій утворення шару кремнезему на грані (111) поверхні кристалічного кремнію. За нульовий рівень енергії вибрана сума повних енергій кластера (111) і молекули кисню в триплетному стані.



**Рис. 9.** Рівноважна будова кластера, який моделює адсорбційний комплекс молекули кисню на частково окисненій грані (111) поверхні кристалічного кремнію.

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  $\equiv\text{Si-H}$  і  $\equiv\text{Si-OH}$ . 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  $\text{H}_2$  і SiO [100].

## V. Кисневі структури на поверхні кристалічного кремнію і послідовність елементарних стадій її окиснення

Наведений вище огляд експериментальних і теоретичних даних відносно структури і властивостей граней (111) і (100) кристалічного кремнію, а також адсорбційних комплексів кисню і води на них показав, що, якщо в розв'язанні першого питання досягнутий певний і безперечний прогрес, то з приводу другого – є численні і вкрай суперечливі і неоднозначні відомості. Причому це відноситься як до чисто експериментальних, так і результатів, отриманих теоретичними методами. Не коментуючи причини неоднозначного трактування дослідних даних проаналізуємо, що ж не дозволяє дати однозначну інтерпретацію результатів модельних розрахунків.

По-перше, переважна більшість розрахунків просторової будови і енергетики утворення

адсорбційних комплексів  $\text{O}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  на гранях кристалічного кремнію виконана на кластерах надзвичайно малих розмірів, що не дозволяє усунути краєві ефекти і оцінити їх вплив. В деяких з них навіть не проводилася оптимізація просторової будови і величина критичного параметра, а саме довжини зв'язку O–O вибиралася на підставі непрямого розгляду. По-друге, точність і обґрунтованість більшість використаних методів (розширений метод Хюккеля в наближенні сильного зв'язку, метод Хартрі - Фока в обмеженому базисі) не адекватна даним об'єктам. І, нарешті, по-третє, в літературі відсутні систематичні відомості, отримані достатньо точним квантово-хімічним методом, які дозволяють отримати узагальнену картину від утворення первинних адсорбційних комплексів кисню і води до формування силіцій-окисненого тетраедра на поверхні кристалічного кремнію.

Далі розглянемо просторову будову кисневих адсорбційних комплексів на гранях (111) і (100) кристалічного кремнію з використанням кластерів достатньо великих, в порівнянні з молекулою  $\text{O}_2$ , розмірів і визначимо параметри просторової будови і електронної структури, енергії утворення молекулярних комплексів на гранях Si(111) та Si(100), продуктів їх розпаду на поверхні, а також деяких поверхневих структур, реалізація яких з необхідністю веде до утворення шару діоксиду силіцію на поверхні кристалічного кремнію.

Всі розрахунки виконані методом теорії функціонала густини [113, 114] з використанням гібридного функціонала B3LYP [115], що включає градієнтні поправки до обмінного потенціалу, а також функціонал LYP [116] з нелокальними кореляціями в розширеному базисі 6-31G\*\* та програмного модуля [117]. Врахування локальної поправки добре відтворює просторову будову ізолюваних молекул і кластерів, що моделюють об'ємну фазу і поверхню твердих тіл. Градієнтна поправка необхідна для правильної передачі енергії зв'язування в комплексах або енергії адсорбції.

**5.1. Грань Si (111)** моделювалася кластером  $\text{Si}_{26}\text{H}_{24}$  (кластер 111), який містить 6 поверхневих трьохкоординуваних атомів силіцію (рис. 5). Розмір кластера 111 достатній для розміщення на його поверхні трьох молекул кисню незалежно від можливої орієнтації їх між'ядерних осей. З табл. 2 можна розрахувати, що енергія зв'язування гранню (111) кристалічного кремнію молекули кисню складає 5,1 eV, що добре узгоджується з відомими з літератури розрахунками [24] і експериментальними даними [36,37,118-122]. Для структури молекулярного комплексу (див.рис. 6) характерна паралельність осі O–O площині поверхневих атомів силіцію, нееквівалентність атомів кисню і велика довжина зв'язку O–O, що досягає 0,154 нм. Це свідчить про схильність адсорбованої молекули кисню до подальшого розпаду. Після такого розпаду можливе утворення різних структур: 1) top-top-структура відповідає розташуванню двох атомів кисню над поверхневими атомами силіцію

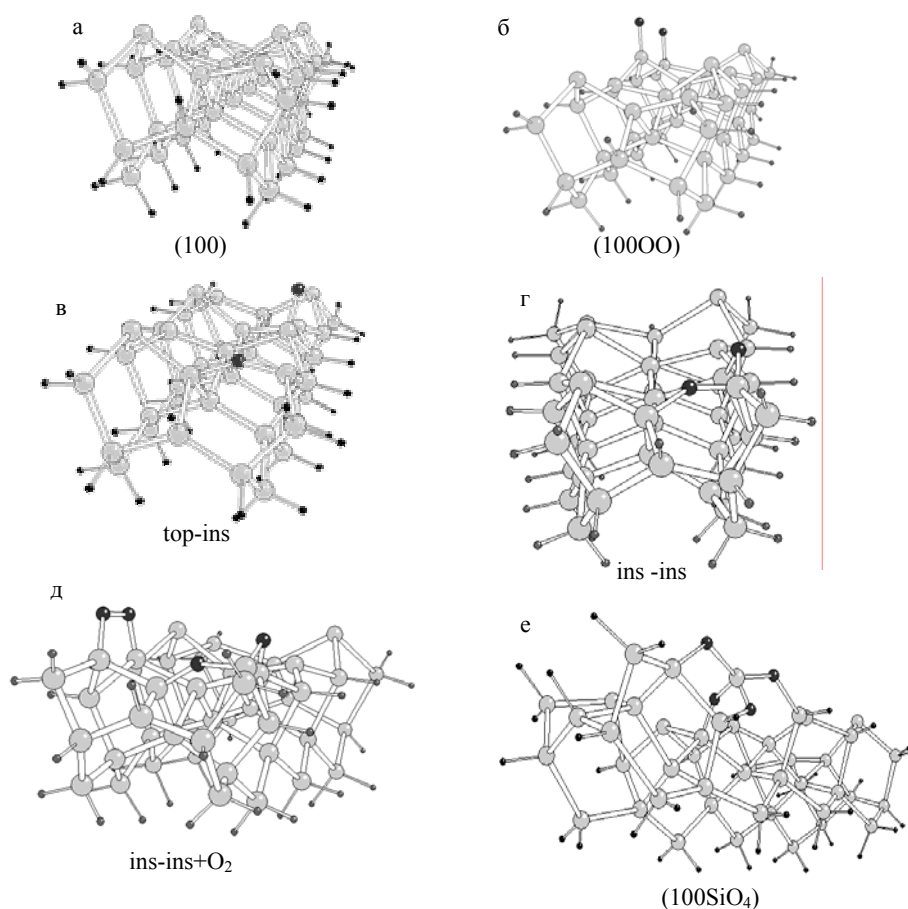


Таблиця 2

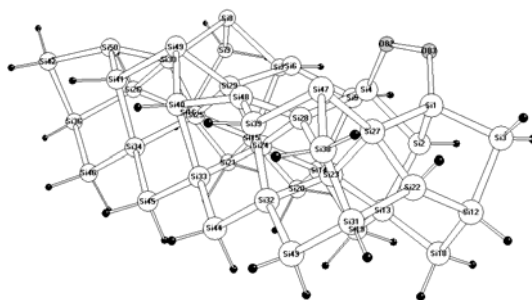
(див. рис. 7 а); 2) top-ins-структура утворюється з top-top-структури, коли один атом кисню вбудовується в зв'язок Si-Si, а другий залишається в top-положенні, насичуючи вільну валентність

Повні енергії кластерів, що моделюють фрагмент поверхні грані (111) кремнію, а також поверхневих структур, що утворюються при її окисненні молекулярним киснем

Кластер	Енергія, ат. ед.
111	-114,65596
111 O <sub>2</sub>	-146,59827
top-top	-146,58825
top-ins	-146,61415
ins-ins	-146,66353
ins-ins+O <sub>2</sub>	-178,52368
SiO <sub>4</sub>	-178,61731



**Рис. 10.** Рівноважні структури кластерів, що моделюють: а) фрагмент грані (100) поверхні кристалічного силіцію; б) top-top структуру, утворену при дисоціації хемосорбованої молекули кисню; в) top-ins структуру; г) ins-ins структуру, д) молекула кисню на частково окисненій грані; е) SiO<sub>4</sub>-тетрадр.



**Рис. 11.** Рівноважна структура і нумерація атомів кластера 100O<sub>2</sub>, моделюючого адсорбційний комплекс молекули кисню на грані (100) кристалічного кремнію.

Таблиця 3

Деякі структурні параметри \* адсорбційних комплексів кисню на грані (100) кристалічного кремнію

Структурний параметр	Номера атомів	Кластер					
		100	100O <sub>2</sub>	100OO	top-ins	ins-ins	100SiO <sub>4</sub>
R(Si-Si)	1-27	0,238	0,244	0,275	-	-	-
	1-3	0,242	0,241	0,245	0,242	0,242	-
	1-2	0,240	0,239	0,245	0,238	0,241	-
R(Si-O)	1-83	-	0,185	0,163	0,166	0,169	-
	4-82	-	0,182	0,163	0,163	0,181	0,172
	4-83	-	-	-	-	-	0,171
	4-84	-	-	-	-	-	0,168
	4-85	-	-	-	-	-	0,166
∠ Si-Si-Si	27-1-3	111,4	108,1	98,8	-	-	105,0
	27-1-2	111,8	104,7	93,5	-	-	105,2
	2-1-3	115,6	101,2	107,1	-	104,4	96,0
	28-4-5	91,9	101,6	95,2	97,9	102,4	-
	5-4-2	94,4	105,7	106,6	97,3	102,8	-
	2-4-28	91,3	103,3	96,0	98,1	101,3	-
	82-4-28	-	110,0	116,5	123,4	120,0	-
	82-4-5	-	132,0	113,1	119,0	133,8	-
	82-4-2	-	101,9	124,5	116,1	86,9	-
	83-1-2	-	93,9	124,2	107,7	112,3	-
	83-1-3	-	122,0	-	105,7	99,5	-
	83-1-27	-	121,0	109,1	147,0	-	-

\*Довжини зв'язків дані в нанометрах, кути в градусах.

Таблиця 4

Теплові ефекти стадій утворення тетраедра SiO<sub>4</sub> на грані (100) поверхні кристалічного силіцію\*

Адсорбційний комплекс	Q, кДж/моль	Адсорбційний комплекс	Q, кДж/моль
100	0	ins-ins	627
100O <sub>2</sub>	357	ins-insO <sub>2</sub>	1032
100OO	386	SiO <sub>4</sub>	1379
top-ins	550		

\* За нуль відліку вибрані сума повних енергій кластера 100 і молекули O<sub>2</sub> в триплетном стані  $Q = -\Delta E_t$ .

поверхневого атома Si (див. рис. 7 б); 3) на рис. 7в наведена структура ins-ins, яка відрізняється від top-ins-структури тим, що обидва атоми кисню впроваджені в Si-Si зв'язки, що примикають до одного атома силіцію.

Для первинного адсорбційного комплексу, хемосорбованої молекули кисню, утвореного на грані (111) поверхні кремнію, характерний значний перенос електронної густини з поверхні на молекулу O<sub>2</sub>, який складає 0,8 ат. од. Як показує орбітальний аналіз, при цьому зростає заселеність π\* розпушуючої орбіталі двоатомного O-O фрагмента кластера, який набуває властивостей іона O<sub>2</sub><sup>-</sup>. У результаті відбувається його розпад з утворенням двох атомів кисню, що хемосорбуються в top-положеннях на сусідніх поверхневих атомах силіцію. Енергія кластера, що моделює структуру top-top дещо вища енергії кластера, який представляє хемосорбційний комплекс молекули кисню на грані (111) кристалічного силіцію (~0,3 еВ). Це означає, що наступна стадія послідовності процесів, які протікають після утворення поверхневої супрамолекулярної хемосорбційної структури, потребує невеликої енергії активації (рис. 8). Надалі один з атомів кисню упродовжується у зв'язок Si-Si між атомами силіцію поверхневого і приповерхневого шару з утворенням top-ins-структури. Ця стадія екзотермічна і її тепловий ефект складає 5,6 еВ по відношенню до умовно вибраного нульового рівня енергії, за який прийнята сума енергій кластера (111) і молекули кисню в триплетному стані. Потім утворюється ins-ins-структура, для якої характерна наявність двох вбудованих атомів кисню в зв'язки Si-Si. Ці атоми примикають до одного атома силіцію. Енергія утворення цієї структури складає 6,9 еВ.

Подальше формування шару SiO<sub>2</sub> на поверхні кристалічного кремнію передбачає утворення супрамолекулярної хемосорбційної структури з другою молекулою O<sub>2</sub> на поверхні, яка вже містить два упродовжені в зв'язки Si-Si атоми кисню. Кластер, що моделює таку структуру, представлений на рис. 9, з якого видно, що як і в випадку хемосорбції однієї молекули кисню, між'ядерна вісь другої молекули кисню також розташовується паралельно площині грані (111). Це створює передумови для подальшого розриву і цієї молекули на атоми. Енергія її зв'язку з частково окисненою поверхнею кремнію складає 11,0 еВ, що дещо нижче суми енергій молекулярної адсорбції двох молекул кисню на грані (111) чистої поверхні кремнію. Подальше перетворення супрамолекулярної структури з участю другої молекули кисню аналогічно процесу початкового окиснення кристалічного силіцію, а саме спочатку відбувається дисоціація її на атоми, один з яких розміщується в top-положенні біля атома Si(1), а другий також в top-положенні біля атома Si(15) (див. рис. 9). Надалі один з атомів кисню упродовжується в зв'язок Si(1)-Si(2), чим завершується формування SiO<sub>4</sub>-тетраедра, що є будівельним блоком діоксиду силіцію.

**5.2. Грань Si (100)** моделювали кластером Si<sub>45</sub>H<sub>36</sub> (кластер (100), див. рис. 10). Розмір кластера (100) був вибраний так, щоб на його поверхні можна було розташувати чотири молекули кисню незалежно від орієнтації їх між'ядерних осей, що дозволяє частково врахувати роль латеральних взаємодій.

Для рівноважної структури кластера (100) розташування поверхневих трикоординованих атомів силіцію відповідає двовимірним ґраткам 2×1, що узгоджується з експериментальними даними [1]. З табл. 3, в якій приведені деякі розраховані значення довжин зв'язків і валентних кутів, видно, що кути Si-Si-Si поверхневого атома 1 (див. рис. 11) дещо перевищують тетраедричні, тобто цей атом, як і атоми 6, 48 і 50, втягнуті в об'ємну фазу.

В той же час для поверхневого атома 4 вони помітно нижчі 109,5°. Останнє відноситься і до валентних кутів атомів 8, 47 і 49. Як наслідок, поверхневий шар грані (100) кристалічного кремнію формується атомами, які розташовуються в двох паралельних площинах, віддалених один від одного на 0,2 нм. Рівноважна структура адсорбційного комплексу молекули кисню (кластера 100 O<sub>2</sub>) характеризується паралельністю між'ядерної осі молекули O<sub>2</sub> площині (100), великою довжиною зв'язку O-O, що сягає 0,154 нм. Оскільки відстань між сусідніми поверхневими атомами силіцію складає в середньому 0,4 нм, що значно перевищує довжину зв'язку в ізолюваній молекулі O<sub>2</sub>, то разом з великим перенесенням електронної густини (0,72 ат. од.) з кристала на розпушуючу молекулярну орбіталь молекули O<sub>2</sub> це сприяє її розпаду на атоми з подальшою їх адсорбцією на поверхні кристала. Рівноважні відстані Si(1)-O(83) і Si(4)-O(82) в кластері SiO<sub>2</sub> дещо перевищують середні значення довжин зв'язків (~0,165-0,170 нм) в різних кристалічних модифікаціях SiO<sub>2</sub>, що свідчить про нестійкість адсорбційного комплексу молекулярного кисню. Молекулярна адсорбція кисню істотно не впливає на Si-Si відстані в кристалі, тоді як вона приводить до вирівнювання валентних кутів атомів 1 і 4 (див. табл. 2.2).

Після розриву зв'язку O-O в адсорбованій молекулі кисню можливо утворення декількох структур, а саме: 1) top-top структура (кластер 100 O<sub>2</sub>) відповідає розташуванню двох атомів кисню над поверхневими атомами силіцію (див. рис. 10 б); 2) top-ins структура 10 в утворюється при упродовженні одного атома кисню в зв'язок Si-Si, тоді як другий атом кисню, насичує вільну валентність поверхневого атома силіцію, залишаючись в top-положенні; 3) подальше впровадження другого атома кисню в зв'язок Si-Si приводить до утворення ins-ins структури (див. рис. 10 г).

З табл. 4 видно, що перехід від комплексу з молекулярно адсорбованим киснем до top-top структури екзотермічний (тепловий ефект складає  $Q = -\Delta E_i = 29$  кДж/моль), тобто дисоціативна хемосорбція вигідніша. Впровадження атомів кисню в зв'язок Si-Si не приводить до помітного

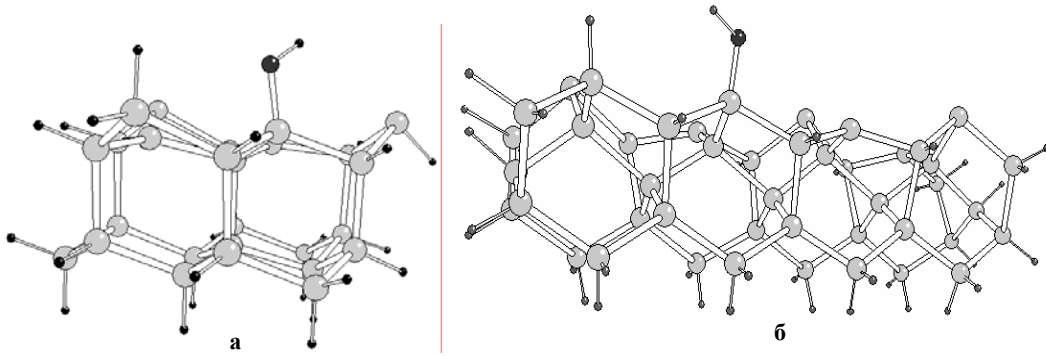


Рис. 12. Рівноважні структури адсорбційних комплексів молекули води на гранях (111) (а) та (100) (б) кристалічного кремнію.

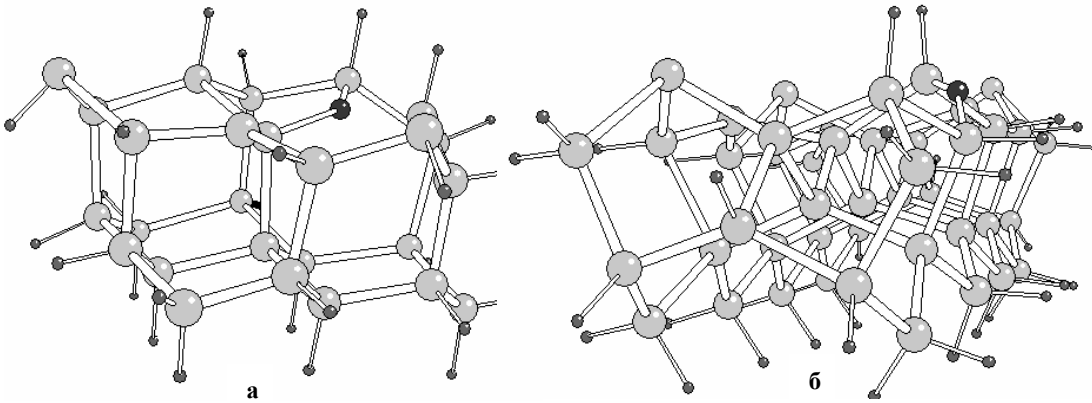


Рис. 13. Структура поверхневих комплексів, що утворюються при вбудовуванні атома кисню силанольних груп у Si-Si зв'язки граней (111) (а) та (100) (б) кристалів кремнію.

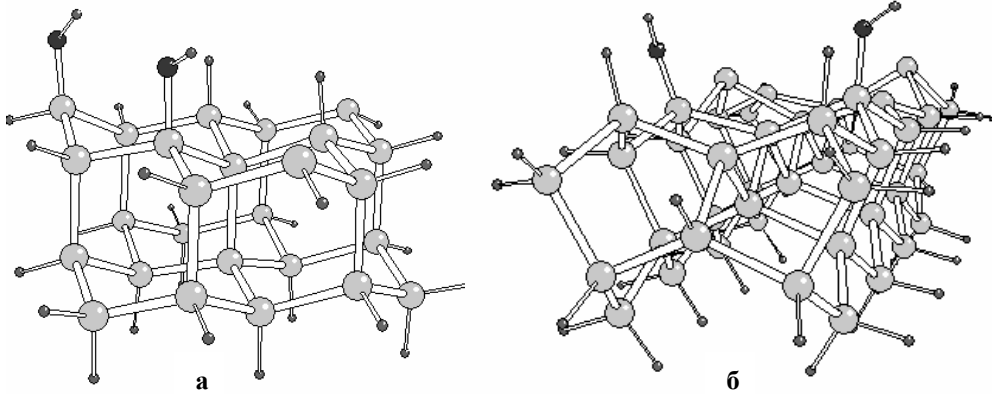


Рис. 14. Структура адсорбційних комплексів, що утворюються при дисоціативній адсорбції двох молекул води на гранях (111) (а) та (100) (б) кристалів кремнію.

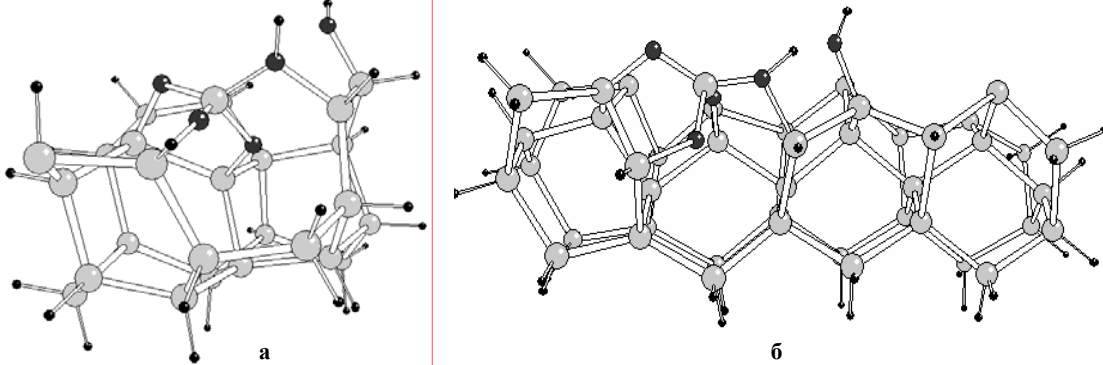


Рис. 15. Структура адсорбційних комплексів, що утворюються при адсорбції молекули води на частково окиснених гранях (111) (а) та (100) (б) кристалів кремнію.

зміщення атомів силіцію з рівноважних положень, займаних ними в кластері (100), що пояснюється гнучкістю трьохатомної ланки  $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ , властивої для багатьох силіцій-окисенових структур.

Для подальшого формування шару  $\text{SiO}_2$  на поверхні кристалічного кремнію необхідна адсорбція на поверхні *ins-ins* кластера другої молекули кисню з утворенням супрамолекулярно хемосорбованої структури. Як показали розрахунки, аналогічно випадку адсорбції однієї молекули кисню, друга також розміщується своєю між'ядерною віссю паралельно площині грані (100), що полегшує подальший розрив її на атоми (див. рис. 10 *д*). Перенесення заряду з поверхні кристалу на молекулу  $\text{O}_2$  складає також 0,72 ат. од. Надалі відбувається її розпад на атоми з подальшим їх упродовженням в зв'язок Si-Si, чим закінчується формування  $\text{SiO}_4$ -тетраедра – будівельного блоку діоксиду силіцію на поверхні кристалічного кремнію (див. рис. 10 *е*).

Як впливає з аналізу енергетичних ефектів послідовності стадій утворення тетраедра  $\text{SiO}_4$  на грані Si (100) (див. табл. 4), розглянуті елементарні стадії окислення грані (100) протікають без енергії активації, що вказує на можливість лавиноподібного утворення плівки  $\text{SiO}_2$ . Її формування на поверхні кремнію відбувається в результаті двовимірного розширення початково сформованого центру окислення.

## VI. Адсорбція води на гранях (111) та (100) кристалічного кремнію

Для з'ясування деталей послідовності елементарних актів взаємодії молекули води з поверхнею кристалічного силіцію в рамках методу функціоналу густини виконані розрахунки властивостей кластерів, що моделюють структуру комплексів, утворення яких можливе при безпосередньому контакті молекули  $\text{H}_2\text{O}$  з атомарно чистими гранями (111) і (100) кристалічного силіцію. Останні, як і при розгляді адсорбції  $\text{O}_2$ , моделювались кластерами  $\text{Si}_{26}\text{H}_{24}$  і  $\text{Si}_{45}\text{H}_{36}$  відповідно. Їх розміри вибиралися таким чином, щоб розташована в центральній частині їхньої поверхні молекула води не зазнавала впливу крайових ефектів кластеру.

На поверхні потенціальної енергії, що характеризує взаємодію молекули води на різних відстанях від поверхні кристалічного кремнію, не виявлено екстремальних точок, які відповідають молекулярній адсорбції. При наближенні молекули  $\text{H}_2\text{O}$  на деяку критичну відстань до кристалічної поверхні відбувається її розпад на радикали  $\text{H}^\bullet$  і  $\text{OH}^\bullet$ , які зв'язуються сусідніми поверхневими атомами силіцію (див. рис. 12). 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 молекули води, а також кластеру 100 та молекули води). Рівноважні відстані Si-O (0,175 нм) в комплексі з дисоційованою молекулою води

(кластери  $111\text{H}_2\text{O}$  та  $100\text{H}_2\text{O}$ ) дещо перевищують середні значення довжин силіцій-окисенових зв'язків ( $\sim 0,165\text{-}0,17$  нм) у різних кристалічних модифікаціях  $\text{SiO}_2$ , що слугує передумовою подальшого вбудовування атома кисню силанольної групи у зв'язок Si-Si. Це веде до утворення силоксанового містка  $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  та є першим кроком до формування оксидного покриття на поверхні кристалічного кремнію, а атом водню групи OH зв'язується трьохкоординуваним поверхневим атомом силіцію з генерацією ще однієї поверхневої функціональної групи  $\equiv \text{Si}-\text{H}$  (див. рис. 13). 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  $111\text{H}_2\text{O}$  і  $100\text{H}_2\text{O}$  відповідно. При адсорбції двох молекул води на атомарно чистих поверхнях кремнію також не спостерігається молекулярна хемосорбція, а відбувається їх розпад на фрагменти  $\text{H}^\bullet$  і  $\text{OH}^\bullet$ , які займають *top*-позиції відносно поверхневих атомів силіцію з вивільненням досить значних енергій 489,5 кДж/моль (кластер  $111\text{H}_2\text{O}$ ) та 465,1 кДж/моль (кластер  $100\text{H}_2\text{O}$ ) (див. рис. 14).

Розрахунки засвідчили, що друга молекула води, яка адсорбується на частково окиснену поверхню кремнію, 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  $\equiv \text{Si}-\text{O}(\text{H})-\text{Si}\equiv$  (див. рис. 15). 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  $\text{H}_2\text{O}$ , попадаючи в приповерхнєве електростатичне поле окисненої поверхні кристалічного кремнію, іонізується з подальшим розпадом молекулярного іона  $\text{H}_2\text{O}^{++}$  на протон і  $\text{OH}^\bullet$ , які зв'язуються поверхневими атомами. Внаслідок альтернування заряду на окисненій поверхні кремнію слід очікувати, що напруженість його приповерхневого поля буде вища, ніж для чистого кремнію і ймовірність розпаду молекули води біля такої поверхні зростає.

## Висновки

Таким чином, аналіз літературних даних та виконані розрахунки дозволили з'ясувати механізм перебігу первинних стадій окиснення граней (111) та (100) поверхні кристалічного кремнію молекулярним киснем та водою, визначити теплові ефекти окремих його стадій та встановити структуру відповідних адсорбційних та хемосорбційних комплексів. Показано, що кожна наступна молекула кисню взаємодіє з центрами, які сформовані впродовженням атомів кисню попередніх молекул  $\text{O}_2$  у зв'язки Si-Si, внаслідок чого для отримання однорідної

плівки кремнезему поверхні кремнію її окиснення потрібно проводити при невеликому парціальному тиску газової фази. Згідно виконаних розрахунків усі розглянуті елементарні стадії є екзотермічними, що пояснює спонтанне окиснення поверхні кремнію у природних умовах.

**Терєбінська М.І.** – м.н.с. Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України;  
**Лобанов В.В.** – доктор хімічних наук, провідний науковий співробітник.

- [1] Ф. Бехштед, Р. Эндерлайн. *Поверхности и границы раздела полупроводников*: Пер. с англ. Мир, М. 488 с. (1990).
- [2] K.C. Pandey. New  $\pi$ -bonded chain model for Si(111)-(2 $\times$ 1) surface // *Phys. Rev. Lett.*, **47**(26), pp. 1913-1917 (1981).
- [3] J.A. Appelbaum, D.R. Hamann. Theory of reconstruction induced subsurface strain – application to Si(100) // *Surf. Sci.*, **74**(1), pp. 21-33 (1978).
- [4] D.J. Chadi Si(100) surfaces: Atomic and electronic structures // *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**(5), pp. 1290-1296 (1979).
- [5] А.А. Чуйко, Ю.И. Горлов, В.В. Лобанов. *Строение и химия поверхности кремнезема*. Наук. думка, К. 354 с. (2007).
- [6] D.P. Woodruff In: *The chemical physics of solid surface and heterogeneous catalysis* / D.A. King, D.P. Woodruff Eds. – Amsterdam – Oxford – New York: Elsevier, **1**, 81 p. (1981).
- [7] A. T. Paxton. Structural stability of silicon in tight-binding models // *J. Phys. C; Solid State Phys.*, **20**(14), pp. 263-269 (1987).
- [8] W.A. Harrison, J.E. Klepeis. Dielectric screening in semiconductors // *Phys. Rev. B*, **37**(2), pp. 864-873 (1988).
- [9] J.J. Lander, G.W. Gobeli, J. Morrison. Structural properties of cleaved silicon and germanium surfaces // *J. Appl. Phys.*, **34**(8), pp. 2298-2306 (1963).
- [10] R.-W.Li, H.Liu, J.H.G. Owen, Y.Wakayama, K. Miki, H.W. Yeom. Al nanocluster arrays on Si(111)-7 $\times$ 7 surfaces: Formation process and interactions among clusters // *Phys. Rev. B*, **76**(7), pp. 075418-1-075418-5 (2007).
- [11] L. Zang, S.B. Zang, Q.-K. Xue, J.-F. Jia, E.G. Wang. Electronic structure of identical metal cluster arrays on Si(111)-7 $\times$ 7 surfaces // *Phys. Rev. B*, **72**(3), pp. 033315-1–033315-4 (2005).
- [12] J.-L. Li, J.-F. Jia, X.-J. Liang, X. Liu, J.-Z. Wang, Q.-K. Xue, Z.-Q. Li, J.S. Tse, Z. Zhang, S. B. Zhang. Spontaneous assembly of perfectly ordered identical-size nanocluster arrays // *Phys. Rev. Lett.*, **88**(6), pp. 066101-1–066101-4 (2002).
- [13] M.Y. Lai, Y.L. Wang. Self-organized two-dimensional lattice of magic clusters // *Phys. Rev. B*, **64**(24), pp. 241404-1–241404-4 (2001).
- [14] D. Fick, C. Bromberger, H.J. Jänsch, O. Köhlert, R. Schillinger, C. Weindel. The Si(1 1 1)-(7  $\times$  7) reconstruction: A surface close to a Mott–Hubbard metal–insulator transition // *Surf. Sci.*, **600**(18), pp. 3835-3838 (2006).
- [15] R. Franck, I. Takanori, K. Shigeki, H. Kawakatsu. Non-contact atomic force microscopy and scanning tunneling microscopy of coexisting reconstructions on Si(111) // *J. Surf. Sci. Nanotechnol.*, **3**, pp. 258-262 (2005).
- [16] P. Sutter, P. Zahl, E. Sutter, J. E. Bernard. Energy-filtered scanning tunneling microscopy using a semiconductor tip // *Phys. Rev. Lett.*, **90**(16), pp. 166101-1-166101-4 (2003).
- [17] M.A. Lantz, H.J. Hug, P.J.A. Schendel, R. Hoffmann, S. Martin, A. Baratoff, A. Abdurixit, H.-J. Güntherodt, Ch. Gerber. Low temperature scanning force microscopy of the Si(111)-(7 $\times$ 7) Surface // *Phys. Rev. Lett.*, **84**(12), pp. 2642-2645 (2000).
- [18] Y.L. Wang, H.-J. Gao, H.M. Guo, H.W. Liu. Tip size effect on the appearance of a STM image for complex surfaces: Theory versus experiment for Si(111)-(7 $\times$ 7) // *Phys. Rev. B*, **70**(7), pp. 073312-1-073312-4 (2004).
- [19] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, S. Takahashi Structural analysis of Si(111) 7 $\times$ 7 by UHV transmission electron diffraction and microscopy // *J. Vac. Sci. Technol. A*, **3**(3), pp. 1502-1506 (1985).
- [20] O. Masakuni, Y. Takashi, U. Tsuyoshi, K. Takayanagi Strain effects of missing dimer defects on dimer buckling of the Si(100) surface // *Phys. Rev. B*, **62**(19), pp. 12927-12931 (2000).
- [21] Y. Naitoh, K. Takayanagi, Y. Ohshima, H. Hirayama. Simultaneous STM and UHV electron microscope observation of silicon nanowires extracted from Si(111) surface // *J. Electron Microscope*, **49**(2), pp. 211-216 (2000).
- [22] H. Yoshikazu, A. Noriyuki. Electric-current-induced step bunching on Si(111) // *Phys. Rev. B*, **62**(12), pp. 8323-8329 (2000).
- [23] K. Kadas, S. Kugler, G. Naray-Szabo. Molecular electrostatic field as reactivity map for the Si (111) surface // *J. Phys. Chem.*, **100**(20), pp. 8462-8467 (1996).
- [24] B. Shubert, Ph. Avouris, R. Hoffmann. A theoretical study of the initial stages of Si (111)-7 $\times$ 7 oxidation. I The molecular precursor // *J. Chem. Phys.*, **98**(9), pp. 7593-7605 (1993).

- [25] B. Shubert, Ph. Avouris, R. Hoffmann. A theoretical study of the initial stages of Si (111)- $7\times 7$  oxidation. II The dissociates state and formation of SiO<sub>4</sub> // *J. Chem. Phys.*, **98**(9) pp.7606-7612 (1993).
- [26] H.N. Waltenburg, Jr.J.T. Yates. Surface chemistry of silicon // *Chem. Rev.*, **95**(5), pp. 1589-1673 (1995).
- [27] R.D. Meade, D. Vanderbilt. Adatom on Si (111) and Ge (111) surfaces // *Phys. Rev. B*, **40**(6), pp. 3905-3913 (1989).
- [28] A. Kirakosian, R. Bennewitz, J. Crain, Th. Fauster. Atomically accurate Si grating with 5.73 nm period // *Appl. Phys. Lett.*, **79**(11), pp. 1608-1610 (2001).
- [29] R.G. Musket, W. McLean, C.A. Colemanares, W.J. Siekhaus. Atomically clean surfaces of elemental solids // *Methods of surface characterization 4. Specimen handling preparation, and treatments in surface characterization* / W.C. Alvin, J.P. Cedric, E.M. Theodore, M.H. David, Jr. J.T. Yates, Eds.; Publisher: Springer US, pp. 63-143 (2001).
- [30] D.Haneman. Surfaces of silicon // *Rep. Prog. Phys.*, **50**(8), pp. 1045-1086 (1987).
- [31] J. Shoemaker, L. W. Burggraf, M.S. Gordon An ab initio cluster study of the structure of the Si (001) surface // *J. Chem. Phys.*, **112**(6), pp. 2994-3005 (2000).
- [32] K. Sagissaka, M. Kitahara, D. Fujita. Precise scanning tunneling microscopy images of Si(100) surface dimers at 4.2 K // *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 A*, **42**(2), pp. 126-128 (2003).
- [33] T. Uchino, M. Takahashi, T. Yoko. Structure and generation mechanism of the peroxy-radical defect in amorphous silica // *Phys. Rev. Lett.*, **86**(20), pp. 4560-4563 (2001).
- [34] X.L. Fan, Y.F. Zhang, W.M. Lau, Z.F. Liu. Adsorption of triplet O<sub>2</sub> on Si(100): the crucial step in the initial oxidation of a silicon surface // *Phys. Rev. Lett.*, **94**(1), pp. 016101-1-016101-4 (2005).
- [35] Г.Е. Грошев, Л.П. Суханов. Квантовохимические кластерные модели границы раздела Si(111)/SiO<sub>2</sub>. ЦНИИатоминформ, М. 21 с. (1989).
- [36] I.P. Batra, P.S. Bagus, K. Herman. Chemisorption of atomic oxygen on Si (100): self-consistent cluster and slab model investigations // *Phys. Rev. Lett.*, **52**(5), pp. 384-387 (1984).
- [37] Y. Miyamoto, A. Oshiyama. Atomic and electronic structures of oxygen on Si (100) surfaces: metastable adsorption sites // *Phys. Rev. B*, **41**(18), pp. 12680-12686 (1990).
- [38] I. Vasiliev, J.R. Chelikowsky, R.M. Martin. Surface oxidation effects on the optical properties of silicon nanocrystals // *Phys. Rev. B*, **65**(12), pp. 121302-1-121302-4 (2002).
- [39] R.Q. Zang, T.S. Chu, H.F. Cheung, N. Wang, S.T. Lee. High reactivity of silicon suboxide clusters // *Phys. Rev. B*, **64**(11), pp. 113304-1-113304-4 (2001).
- [40] T. Uchino, M. Takahashi, T. Yoko. Structure and generation mechanism of the peroxy-radical defect in amorphous silica // *Phys. Rev. Lett.*, **86**(20), pp. 4560-4563 (2001).
- [41] H. Sano, G. Mizutani, W. Wolf, R. Podlousky. Ab initio study of linear and nonlinear optical responses of Si (111) surfaces // *Phys. Rev. B*, **66**(19), pp. 195338-1-195338-6 (2002).
- [42] T. Jeansen, L.-B. Taekker, C. Gundlach, F.K. Dam, P. Morgen, S.V. Hoffman, Z. Li, K. Pedersen. Reply to "molecular oxygen on the Si (111)-( $7\times 7$ ) surface" // *Phys. Rev. B*, **66**(15), pp. 157302-1-157302-2 (2002).
- [43] A. Bongiorno, A. Pasquarello, M.S. Hybertsen, L.C. Feldman. Transition structure at the Si (100)-SiO<sub>2</sub> interface // *Phys. Rev. Lett.*, **90**(18), pp. 186101-1-186101-4 (2003).
- [44] F. Guestino, P. Umari, A. Pasquarello. Dielectric discontinuity at interfaces in the atomic-scale limit: permittivity of ultrathin oxide films on silicon // *Phys. Rev. Lett.*, **91**(26), pp. 267601-1-267601-4. 2003.
- [45] A.H. Edwards, P.A. Schultz, H.P. Hjalmarsen. Spontaneous ionization of hydrogen atoms at the Si-SiO<sub>2</sub> interface // *Phys. Rev. B*, **69**(7), pp. 125318-1-125318-7 (2004).
- [46] A. Bongiorno, A. Pasquarello. Reaction of oxygen molecule at the Si (100)-SiO<sub>2</sub> interface during silicon oxidation // *Phys. Rev. Lett.*, **93**(8), pp. 086102-1-086102-4 (2004).
- [47] A. Bongiorno, A. Pasquarello, M.S. Hybertsen, L.C. Feldman Ion scattering simulations of the Si (100)-SiO<sub>2</sub> interface // *Phys. Rev. B*, **74**(7), pp 075316-1-075316-9 (2006).
- [48] A.R. Chowdhuri, D.-U. Jin, J. Rosado, C.G. Takoudis. Strain and substoichiometry at the Si (100)/SiO<sub>2</sub> interface // *Phys. Rev. B*, **67**(24), pp. 245305-1-245304-7 (2003).
- [49] C.Y. Su, P.R. Skeath, I. Lindau, W.E. Spicer. Possible oxygen chemisorption configurations on the Si (111)  $2\times 1$  surface // *J. Vac. Sci. Technol.*, **19**(3), pp. 481-486 (1981).
- [50] B.B. Stefanov, A.B. Gurevich, M.K. Weldon, K. Raghavacharu, Y.J. Chabal Silicon epoxide: unexpected intermediate during silicon oxide formation // *Phys. Rev. Lett.*, **81**(18), pp. 3908-3911 (1998).
- [51] F. Giustino, A. Bongiorno, A. Pasquarello. Atomistic models of the Si (100)-SiO<sub>2</sub> interface: structural, electronic and dielectric properties // *J. Phys.: Condens. Matter.*, **17**(21), pp. S2064-S2074 (2005).
- [52] F. Giustino, A. Pasquarello. Infrared spectra at surfaces and interface from first principles: evolution of the spectra across the Si (100)SiO<sub>2</sub> interface // *Phys. Rev. Lett.*, **95**(18), pp. 187402-1-187402-4 (2005).
- [53] W. Orellana, A. J. R. Silva, A. Fazzio. Oxidation at the Si/SiO<sub>2</sub> interface: influence of the spin degree of freedom // *Phys. Rev. Lett.*, **90**(1), pp. 016103-1-016103-4 (2003).



- [54] K. Sakamoto, H.M. Zhang, R.I.G. Uhrberg. Initial oxidation process of a Si(111)-(7x7) surface studied by photoelectron spectroscopy // *Thin Solid Films*, **464-465**, pp. 1013 (2004).
- [55] K. Sakamoto, H.M. Zhang, R.I.G. Uhrberg. Observation of two metastable oxygen species adsorbed on a Si(111)-(7x7) surface: reinterpretation of the initial oxidation process // *Phys. Rev. B*, **68**(7), pp. 075302-1-075302-5 (2003).
- [56] K. Sakamoto, F. Matsui, M. Hirano, H.W. Yeom, H.M. Zhang, R.I.G. Uhrberg. Determination of the bonding configuration of the metastable molecular oxygen adsorbed on a Si(111)-(7x7) surface // *Phys. Rev. B*, **65**(20), pp. 201309-1-202309-4. (2002).
- [57] K. Sakamoto, S.T. Jemander, G.V. Hansson, R.I.G. Uhrberg Bias-dependent scanning tunneling microscopy study of the oxygen adsorbed Si(111)-(7x7) surface: Observation of the metastable molecular oxygen // *Phys. Rev. B*, **65**(15), pp. 155305-1-155305-5 (2002).
- [58] K. Sakamoto, M. Hirano, H. Takeda, S.T. Jemander, I. Matsuda, K. Amemiya, T. Ohta, W. Uchida, G.V. Hansson, R.I.G. Uhrberg. Interaction of the metastable molecular oxygen with the dangling bonds of a Si(111)-(7x7) surface // *J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.*, **114-116**, pp. 489-494 (2001).
- [59] K. Sakamoto, H.M. Zhang, R.I.G. Uhrberg Photoemission study of metastable oxygen adsorbed on a Si(111)-(7x7) surface // *Phys. Rev. B*, **70**(3), pp. 035301-1-035301-5 (2004).
- [60] P.M. Albrecht, J. W. Lyding. Ultrahigh-vacuum scanning tunneling microscopy and spectroscopy of single-walled carbon nanotubes on hydrogen-passivated Si(100) surfaces // *Appl. Phys. Lett.*, **83**(24), pp. 5029-5031 (2003).
- [61] Y. Widjija, C.B. Musgrave. Atomistic mechanism of the initial oxidation of the clean Si(100)-(2x1) surface by O<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> decomposition // *J. Chem. Phys.*, **116**(13), pp. 5774-5780 (2002).
- [62] K. Koichi, U. Tsuvoshi. Chemisorption of a single oxygen molecule on the Si(100) surface: initial oxidation mechanisms // *Phys. Rev. B*, **62**(23), pp. 15978-15988 (2000).
- [63] S.M. Goodnick, D.K. Ferry, C.W. Wilmsen, Z. Liliental, D. Fathy, O.L. Krivanek. Surface roughness at the Si(100)-SiO<sub>2</sub> interface // *Phys. Rev. B*, **32**(12), pp. 8171-8186 (1985).
- [64] N. Nakanishi, Y. Kikuchi, T. Yamazaki, E. Okunishi, K. Watanabe, I. Hashimoto. Quantitative evaluation of SiO<sub>2</sub>/Si interfaces using high-resolution high-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy // *Phys. Rev. B*, **70**(16), pp. 165324-1-165324-5 (2004).
- [65] A. Hiroyuki, S. Yasuyuki, I. Ohdomari. Evaluation of SiO<sub>2</sub>/(001)Si interface roughness using high-resolution transmission electron microscopy and simulation // *Phys. Rev. B*, **44**(6), pp. 1616-1621 (1991).
- [66] А.М. Афенасьев, П.А. Александров, С.С. Фенченко, В.А. Чапанов, С.С. Якимов. *Послойный анализ структурного совершенства приповерхностных слоев монокристаллов методом асимптотической брэгговской дифракции*. Препринт ИАЭ 4073/9 М. 6 с. (1985).
- [67] T. Otsuka, D.P. Chang, J. Maki, H. Kawabe, K. Endo Theoretical Auger electron and X-ray emission spectra of CO and H<sub>2</sub>O by density functional theory calculations // *Chem. Phys. Lett.*, **352**(5-6), pp. 511-520 (2002).
- [68] T. Otsuka, S. Koizumi, K. Endo, H. Kawabe, D.P. Chang. Theoretical X-ray photoelectron and Auger electron spectra of polymers by density functional theory calculations using model molecules // *J. Comput. Chem.*, **23**(3), pp. 394-401 (2001).
- [69] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel. Surface studies by scanning tunneling microscopy // *Phys. Rev. Lett.*, **40**(1), pp. 178-181 (1982).
- [70] A. Redondo, W.A. Goddard III, C.A. Swarts, T.C. McGill. Oxidation of silicon surfaces // *J. Vac. Sci. Technol.*, **19**(3), pp. 498-501 (1981).
- [71] B.B. Stefanov, A.B. Gurevich, M.K. Weldon, K. Raghavachari, Y.J. Chabal Silicon epoxide: unexpected intermediate during silicon oxide formation // *Phys. Rev. Lett.*, **81**(18), pp. 3908-3911 (1998).
- [72] Y. Tomoyuki, S. Chikai, M. Masato, T. Isao, H. Adachi. Fine structure analysis of Si KL<sub>2,3</sub>V Auger spectra of Si, SiC and SiO<sub>2</sub> // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **135**(1), pp. 21-25 (2002).
- [73] H. Agren, A. Cesar, C.-M. Liegener. Theory of molecular Auger spectra // *Adv. Quantum. Chem.*, **23**, pp. 1-82 (1992).
- [74] T. Akiyama, H. Kageshima. Microscopic mechanism of interfacial reaction during Si oxidation // *Appl. Surf. Sci.*, **216**(1), pp. 270-274 (2003).
- [75] A. Bongiorno, A. Pasquarello. Atomistic structure of the Si(100)-SiO<sub>2</sub> interface: a synthesis of experimental data // *Appl. Phys. Lett.*, **83**(7), pp. 1417-1419 (2003).
- [76] A.M. Stoneham, A.M. Szymanski, A.L. Shluger. Atomic and ionic processes of silicon oxidation // *Phys. Rev. B*, **63**(24), pp. 241304-1-241304-4 (2001).
- [77] Y. Jin, K. Chang. Mechanism for the enhanced diffusion of charged oxygen ions in SiO<sub>2</sub> // *Phys. Rev. Lett.*, **86**(9), pp. 1793-1796 (2001).
- [78] W. Orellana, A.J. Silva, A. Fazio. Oxidation at the Si/SiO<sub>2</sub> interface: influence of the spin degree of freedom // *Phys. Rev. Lett.*, **90**(1), pp. 016103-1-016103-4 (2003).
- [79] T. Hoshino, Y. Nishioka. Molecular adsorption and dissociative reaction of oxygen on the Si(111)7x7 surface // *Phys. Rev. B*, **61**(7), pp. 4705-4713 (2000).



- [80] D. Sander, H. Ibach. Experimental determination of adsorbate-induced surface stress: Oxygen on Si(111) and Si(100) // *Phys. Rev. B.*, **43**(1), pp. 4263-4267 (1991).
- [81] T. Suzuki, A.A. Shklyaev Initial reactive sticking coefficient of O<sub>2</sub> on Si(111)-7×7 at elevated temperatures // *Surf. Sci.*, **351**(1), pp. 64-74 (1996).
- [82] S.P. Andre, F.C.A. Lima, B.F.S. Alberico. Rate coefficient for the reaction SiO + Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at T = 10-1000 K // *J. Phys. Chem. A*, **110**(49), pp. 13221-13226 (2006).
- [83] V. Höfer, P. Morgan, W. Wurth, E. Umbach Initial stages of oxygen adsorption on Si(111). II. The molecular precursor // *Phys. Rev. B*, **40**(2), pp. 1130-1145 (1989).
- [84] K. Sakamoto, S.T. Jemander, G.V. Hansson, R.I.G. Uhrberg. Bias-dependent scanning tunneling microscopy study of the oxygen-adsorbed Si(111)-(7×7) surface: Observation of metastable molecular oxygen // *Phys. Rev. B*, **65**(15), pp. 155305-1-155305-5 (2002).
- [85] K. Yasuaki, Y. Shoji, S. Yasuyuki, T. Osamu, H. Shigekawa. Temperature effect as an essential factor in scanning tunneling microscopy studies demonstrated by the analysis of an oxygen-adsorbed Si(111)-7×7 surface // *Phys. Rev. B*, **70**(16), pp. 165302-1-165302-4 (2004).
- [86] I.W. Lyo, Ph. Avouris, B. Schubert, R. Hoffmann Elucidation of the initial stages of the oxidation of silicon (111) using scanning tunneling microscopy and spectroscopy // *J. Phys. Chem.*, **94**(11), pp. 4400-4403 (1990).
- [87] Жидомиров Г.М., Михейкин И.Д. Кластерное приближение в квантовохимических исследованиях хемосорбции и поверхностных структур // *Итоги науки и техники. Сер. Структура молекул и химическая связь*. ВИНТИ М. **9**, 161 с. (1984).
- [88] B.C. Pan. Electronic structures of an extra Si atom diffusing in the Si (111) (7×7) surface // *Surf. Sci.*, **599**(1-3), pp. 85-92 (2005).
- [89] R.-L. Lo, M.-S. Ho, I.-S. Hwang, T.T. Tsong. Diffusion by bond hopping of hydrogen atoms on the Si (111)-(7×7) surface // *Phys. Rev. B*, **58**(15), pp. 9867-9875 (1998).
- [90] S.A. Salman, S. Katircioglu, S. Erkoç. Electronic band structure of stepped Si(100) surfaces // *Surf. Rev. Lett.*, **8**(61), pp. 61-66 (2001).
- [91] S.Erkoç, S. Katircioglu. Atomic and electronic properties of spherical silicon clusters // *Physica E*, **4**(3), pp. 185-191 (1999).
- [92] X.M. Zheng, P.V. Smith. The chemisorption behaviour of oxygen on the Si (100) surface // *Surf. Sci.*, **232**(1), pp. 6-16 (1990).
- [93] K. Sakamoto, H.M. Zhang, R.I.G. Uhrberg. Adsorption and reaction processes of physisorbed molecular oxygen on Si(111)-(7×7) // *Phys. Rev. B*, **72**(7), pp. 075346-1-075346-6 (2005).
- [94] U. Petermann, I.D. Baikie, B. Lägél. Kelvin probe study of metastable states during initial oxygen adsorption dynamics on Si(111) 7×7 // *Thin Solid Films*, **343-344**, pp. 492-494 (1999).
- [95] K. Sakamoto, F. Matsui, M. Hirano, H.W. Yeom, H.M. Zhang, R.I.G. Uhrberg Determination of the bonding configuration of the metastable molecular oxygen adsorbed on a Si(111)-(7×7) surface // *Phys. Rev. B*, **65**(20), pp. 201309-1-201309-4 (2002).
- [96] K. Sakamoto, H.M. Zhang, R.I.G. Uhrberg. Observation of two metastable oxygen species adsorbed on a Si(111)-(7×7) surface: Reinterpretation of the initial oxidation process // *Phys. Rev. B*, **68**(7), pp. 075302-1-075302-5 (2003).
- [97] K. Koichi, U. Tsuyoshi Chemisorption of a single oxygen molecule on the Si(100) surface: Initial oxidation mechanisms // *Phys. Rev. B*, **62**(23), pp. 15978-15988 (2000).
- [98] J.R. Engstrom, D.J. Bonser, T. Engel. The reaction of atomic oxygen with Si(100) and Si(111) - II. Adsorption, passive oxidation and the effect of coincident // *Surf. Sci.*, **268**(1), pp. 238-264 (1992).
- [99] P.V. Smith, A. Wander. Adsorption of atomic oxygen on the Si(100) surface // *Surf. Sci.*, **219**(1), pp. 77-87 (1989).
- [100] M.K. Weldon, B.B. Stefanov, Y.J. Chabal. Initial H<sub>2</sub>O-induced oxidation of Si (100)-(2×1) // *Phys. Rev. Lett.*, **79**(15), pp. 2851-2854 (1997).
- [101] Z.-H. Wang, T. Urisu, S. Nanbu, J. Maki, G.R. Rao, M. Aoyagi, H. Watanabe, K. Ooi. Three-pairs of doublet assigned to SiH<sub>2</sub> scissoring modes observed in H<sub>2</sub>O-induced oxidation of Si (100) surfaces // *Phys. Rev. B*, **69**(4), pp. 045309-1-045309-5 (2004).
- [102] M.A. Zaibi, J.P. Lacharme, C.A. Sebenne. Water vapour adsorption on the Si(111)-(7 × 7) surface // *Surf. Sci.*, **377-379**, pp. 639-643 (1997).
- [103] K.S. Roland, J.F. Evans. Room-temperature water adsorption on the Si(100) surface examined by UPS, XPS, and static SIMS // *App. Surf. Sci.*, **81**(4), pp. 449-463 (1994).
- [104] S.A. Salman, S.K. Lu Adsorption of water on stepped Si(100) surface // *Surf. Sci.*, **416**(1-2), pp. 9-16 (1998).
- [105] H. Ezzehar, L. Stauffer, J. Leconte, C. Minot. The water adsorption on the Si(111) 7 × 7 surface: a theoretical study // *Surf. Sci.*, (388)(1), pp. 220-230 (1997).
- [106] H. Watanabe, S. Nanbu, Z.-H. Wang, M. Aoyagi. Theoretical study of water-induced oxidation reaction on a bare Si surface: H<sub>2</sub>O + Si(100)-(2×1) // *Chem. Phys. Lett.*, **424**(1-3), pp. 133-138 (2006).

- [107] C. Mui, J.P. Senosiain, C.B. Musgrave. Initial oxidation and hydroxylation of the Ge (100)-2×1 surface by water and hydrogen peroxide // *Langmuir*, **20**(18), pp. 7604-7609 (2004).
- [108] W. Ranke Precursor kinetics of dissociative water adsorption on the Si(001) surface // *Surf. Sci.*, **369**(1), pp. 137-145 (1996).
- [109] B.S. Podolsky, V.A. Ukraintsev, A.A. Chernov. Slow adsorption kinetics of H<sub>2</sub>O on Si(111)7 × 7 // *Surf. Sci.*, **251-252**(1), pp. 1033-1037 (1991).
- [110] A.J. Mayne, F. Rose, G. Comtet, L. Hellner, G. Dujardin. Variable temperature STM studies of the adsorption of oxygen on the Si(111)-7×7 surface // *Surf. Sci.*, **528**(1-3), pp. 132-137 (2003)
- [111] R.-L. Lo, I.-S. Hwang, T.T. Tsong. Surface science letters complete dissociation of water on hot silicon (111)-7×7 surface—direct observation of hopping oxygen atom // *Surf. Sci.*, **530**(1-2), pp. 302-306 (2003).
- [112] Ph. Avouris, I.-W. Lyo. Probing and inducing surface chemistry with the STM: the reactions of Si (111)-7 × 7 with H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> // *Surf. Sci.*, **242**(1-3), pp. 1-11 (1991).
- [113] W. Kohn, L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Phys. Rev. A.*, **140**(4), pp. 1133-1138 (1965).
- [114] P. Hohenberg, W. Kohn. Inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev. B.*, **136**(3), pp. 864-871 (1964).
- [115] A.D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.*, **98**(7), pp. 5648-5652 (1993).
- [116] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B.*, **37**(2), pp. 785-789 (1988).
- [117] 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).
- [118] B. Schubert, Ph. Avouris, R. Hoffman. A theoretical study of the initial stages of Si(111)-7×7 oxidation. II. The dissociated state and formation of SiO<sub>4</sub> // *J. Chem. Phys.*, **98**(9), pp. 7606-7612 (1993).
- [119] C.M. Garner, I. Lindau, C.Y. Su, P. Pianetta, W.E. Spicer. Electron-spectroscopic studies of the oxidation of Si // *Phys. Rev. B*, **19**(8), pp. 3944-3955 (1979).
- [120] H. Ibach, J.E. Rowe. Electronic transitions of oxygen adsorbed on clean silicon (111) and (100) surfaces // *Phys. Rev. B*, **9**(4), pp. 1951-1956 (1974).
- [121] C.M. Garner, I. Lindau, C.Y. Su, P. Pianetta, J.N. Miller, W.E. Spicer New phenomenon in the absorption of oxygen on silicon // *Phys. Rev. Lett.*, **40**(6), pp. 403-406 (1978).
- [122] P. Gupta, C.H. Mak, P.A. Coon, S.M. George. Oxidation kinetics of Si(111) 7×7 in the submonolayer regime // *Phys. Rev. B*, **40**(11), pp. 7739- 7748 (1989).

M.I. Terebinska, V.V. Lobanov

## Structure and Properties of Surface Crystalline Silicon, and Adsorption Complexes of Oxygen and Water (Review)

*A.A. Chyiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
General Naumov Str. 17, Kiev 03164, Ukraine  
tel. (044)422-96-60 [terebinska\\_m.i@bigmir.net](mailto:terebinska_m.i@bigmir.net)*

Analysis of the experimental and theoretical literary data as well as of computation results obtained by authors within cluster approach by means of density functional theory method related to the structure and properties of both ideal and relaxed faces (111) and (100) of silicon surface, and also adsorption complexes of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O molecules on them allowed us to find out the sequence of elementary acts of formation of SiO<sub>2</sub> on crystalline silicon substrate. A spatial structure has been found of the proper adsorption and hemisorption complexes and heat effects of separate stages of oxidizing by molecular oxygen and water of the most stable verges with the low Miller indices of crystalline silicon. Every next molecule of oxygen or water co-operates with the sites formed by oxygen insertion into Si-Si bonds early appeared as a result of previous dissociative hemisorption of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O molecules respectively. All the stages considered of formation of oxide on crystalline silicon are exothermic what explains a spontaneous purification of its surface under environmental conditions.

**Key words:** crystalline silicon, faces (111) and (100), ideal surface, reconstructed surface, adsorption and hemisorption complexes, purification, heat effects of reactions, cluster approach, density functional theory method.