

## КОЛИВАЛЬНІ СТАНИ КЛАСТЕРІВ, ЯКІ МОДЕЛЮЮТЬ АДСОРБЦІЙНІ КОМПЛЕКСИ КИСНЮ НА ГРАНІ Si(100)

М.І. Терєбінська, О.В. Філоненко, В.В. Лобанов

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, terebinska\_m.i@bigmir.net*

*Методом теорії функціоналу густини (B3LYP, 6-31G\*\*) розраховані коливальні стани (частоти та форми коливань) адсорбційних комплексів молекули O<sub>2</sub>, які відтворюють перетворення молекулярно адсорбованого кисню в комплекси, що містять силосанові зв'язки. Ідентифіковано відомі з літератури експериментально визначені частоти та співставлено їх із частотами коливань атомів відповідних кисеньвмісних структур.*

### Вступ

Використання ІЧ-спектроскопії для встановлення структури адсорбційних комплексів (АК) кисню на поверхні кристалічного кремнію стикається з певними труднощами, які пов'язані з неоднозначною інтерпретацією одержуваних результатів, що обумовлено низкою факторів. Перш за все, це наявність на поверхні та в об'ємній фазі силіцію кисеньвмісних комплексів різної структури, а також незначна їх поверхнева концентрація. Також слід врахувати можливу велику інтенсивність ліній, обумовлених коливаннями атомів твердотільної підкладки, частоти яких іноді можуть перекриватися з частотами коливань атомів АК. Квантовохімічні розрахунки дозволяють трактувати ІЧ-спектри з метою одержання висновків щодо розміщення адсорбованих молекул (адмолекул) на поверхні, існування певних поверхневих структурних груп та утворених зв'язків між периферійними атомами адмолекули та поверхні, характеру міжатомних сил. Особливої уваги заслуговують пояснення причин і величин зсувів характерних частот коливань певних атомів та груп атомів в залежності від їх хімічного оточення, для чого не достатньо лише якісних суджень, а потрібен теоретичний розгляд форми нормальних коливань і їх частот.

### Метод розрахунку

При теоретичних розрахунках коливального спектра кластера, що представляє неокиснену грань Si(100), використовували кластер брутто-складу Si<sub>45</sub>H<sub>36</sub> (кластер 100). Для врахування крайових ефектів по периферії кластера, яка межує з об'ємною фазою кристалічного кремнію, вводились атоми водню. Розмір кластера 100 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 (рис. 1 б).

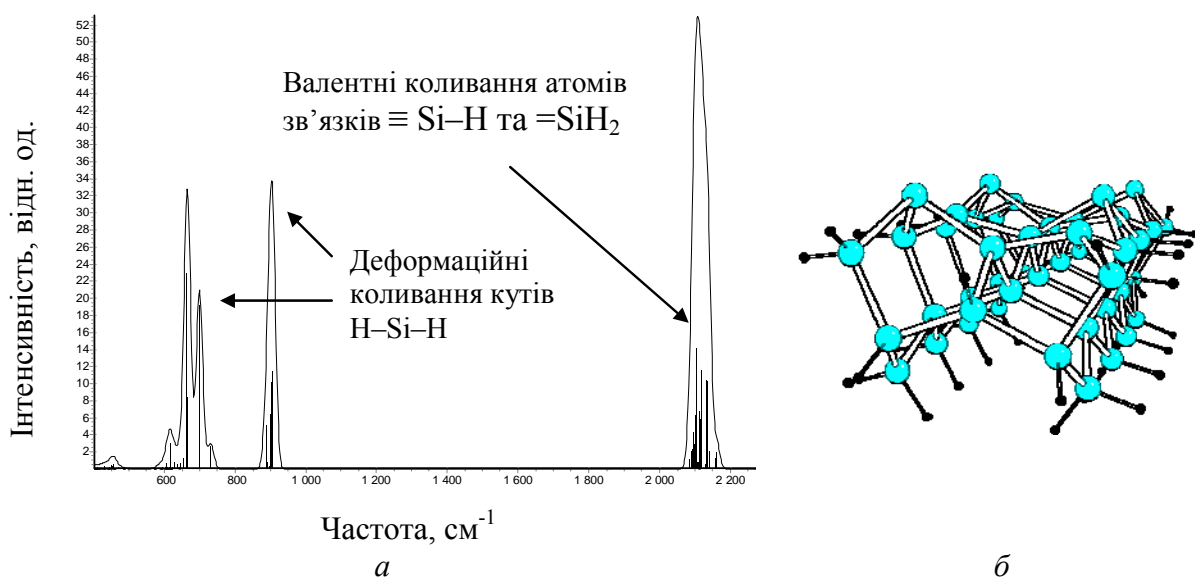
Розрахунки рівноважної структури кластера 100 та його коливального спектра проводились методом теорії функціоналу густини [1] (обмінно-кореляційний функціонал B3LYP [2], базис 6-31G\*\*, програмний модуль PC GAMESS [3]). Квадрати частот нормальних коливань розраховувались як власні значення мас-зваженого гессіана кластерів, що моделюють рівноважні конфігурації АК.

Відсутність від'ємних власних значень гессіана свідчила, що знайдені рівноважні конфігурації адсорбційних комплексів дійсно відповідали локальним мінімумам на багатовимірній поверхні потенціальної енергії, а не їх перехідним станам. Перші шість значень розрахованих частот близькі до нуля і характеризують поступальні та коливальні рухи комплексу 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. Похибка розрахунків частот коливань обумовлена гармонічним наближенням і не пов'язана з недоліками квантовохімічних методів.

### Результати та їх обговорення

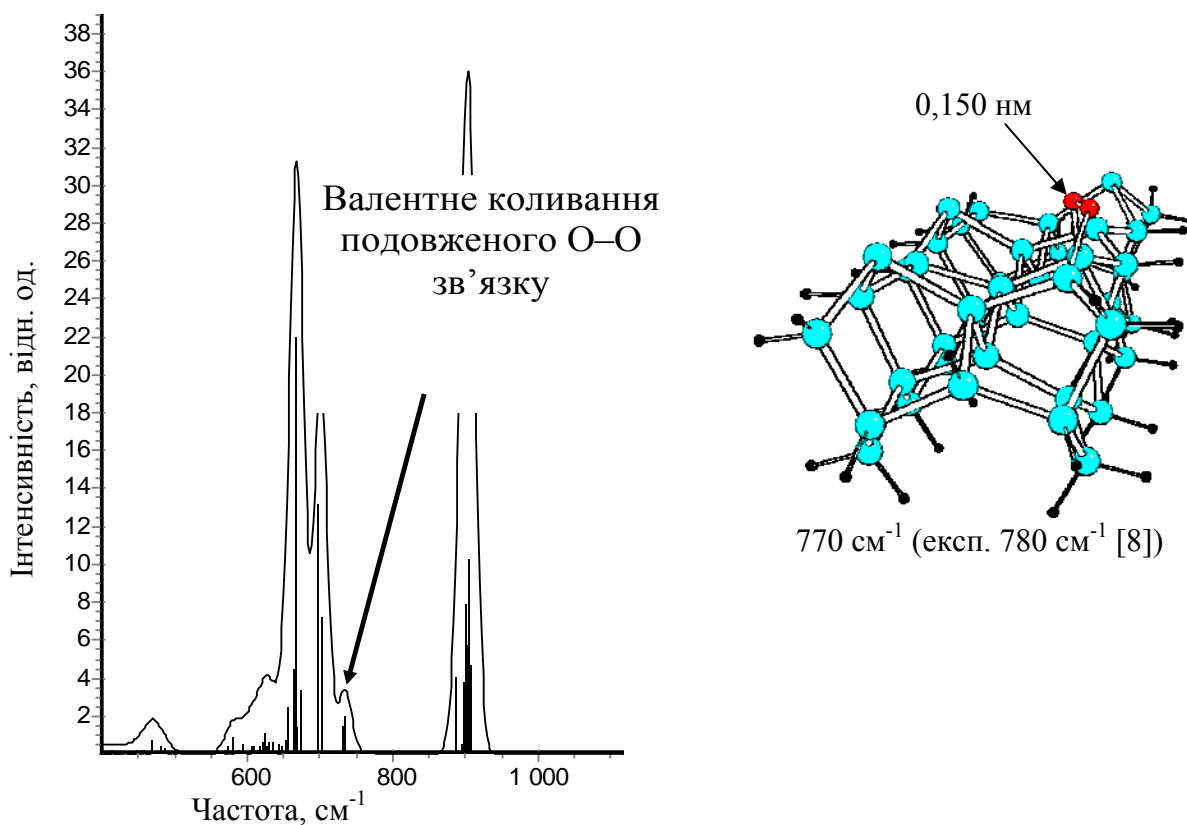
Для верифікації придатності обраного методу та визначення ступеня узгодження теоретичного спектра з експериментальним був розрахований коливальний спектр неокисненої поверхні кристалічного силіцію (рис. 1 *a*), який містить три піки високої інтенсивності. Піки  $650$  і  $895$   $\text{см}^{-1}$  відповідають частотам деформаційних коливань атомів в групах  $\text{SiH}_2$  і добре узгоджується з експериментальними значеннями  $630$  та  $875$   $\text{см}^{-1}$  відповідно [4, 5]. Смуга найбільшої інтенсивності з частотою  $2122$   $\text{см}^{-1}$  обумовлена валентними коливаннями груп  $\equiv\text{Si-H}$  та  $=\text{Si-H}_2$  на поверхні силіцію. Вона відповідає частоті  $2105$   $\text{см}^{-1}$ , яка зафіксована експериментально [6]. Слід відмітити, що на поверхні чистого силіцію групи  $\equiv\text{Si-H}$  відсутні, але вони наявні в реальних зразках, що використовуються в мікроелектроніці. В моделі, що розглядається, атоми водню, як зазначалось вище, вводяться для компенсації обірваних зв'язків по периферії кластера.

Теоретично розрахована частота валентного коливання подовженого зв'язку  $\text{O-O}$  ( $R(\text{O-O})=0,150$  нм) в молекулярному комплексі  $100\cdot\text{O}_2$  складає  $770$   $\text{см}^{-1}$  (рис. 2), що вище, ніж в аналогічному комплексі  $111\cdot\text{O}_2$ , який був розглянутий в роботі [7] для розрахунків коливальних станів АК кисню на грані  $\text{Si}(111)$ . Це можливо пов'язано з дводентатною координацією молекули  $\text{O}_2$  поверхневими атомами силіцію на грані  $\text{Si}(100)$ .



**Рис. 1.** Коливальний спектр кластера  $\text{Si}_{45}\text{H}_{36}$  (*a*), який моделює грань  $\text{Si}(100)$  (*б*).

Частоти валентних коливань зв'язків  $\equiv \text{Si}-\text{O}$  в top-top комплексі, який утворюється після дисоціативної адсорбції  $\text{O}_2$  кластером 100 (рис. 3), вищі відповідних частот для top-top структури в кластері 111 [7]. Це може бути обумовлено меншою довжиною зв'язків  $\equiv \text{Si}-\text{O}$  (0,163 нм) в top-top комплексі в кластері 100, ніж в кластері 111 (0,164 нм) [7]. Як і у випадку кластера 111, у нормальні коливання атомів зв'язків кластера  $100 \cdot \text{O}_2$ , як асинхронного ( $941 \text{ см}^{-1}$ ), так і синхронного ( $946 \text{ см}^{-1}$ ) помітний внесок (до 10 %) дають деформації валентних кутів  $\text{O}-\text{Si}-\text{Si}$ . Частоти цих коливань майже співпадають, що є наслідком однакового хімічного оточення  $\equiv \text{Si}-\text{O}$  в top-top кластері. Теоретично розраховані частоти коливань  $941$  та  $946 \text{ см}^{-1}$  добре узгоджуються з експериментально отриманими частотами в ІЧ-спектрі [8–10].

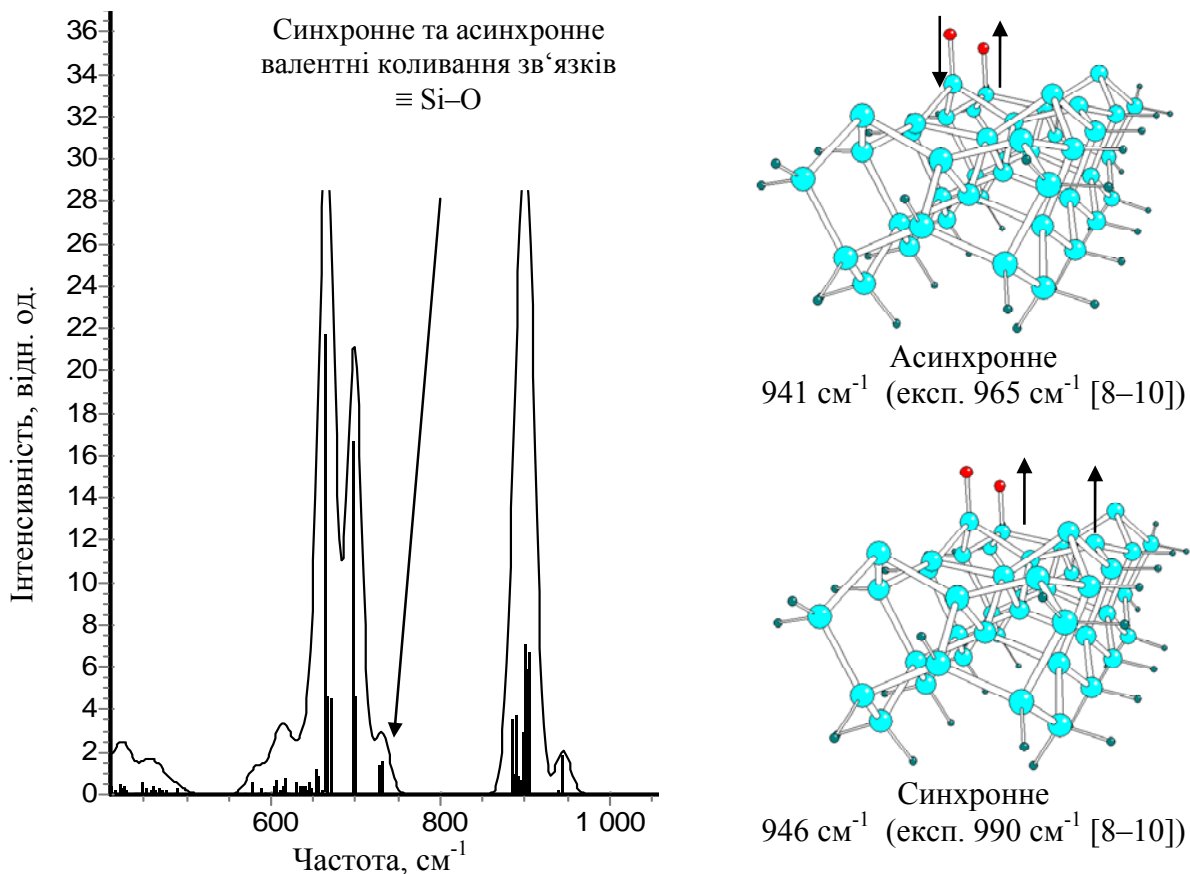


**Рис. 2.** Коливальний спектр кластера  $100 \cdot \text{O}_2$  в області  $400 - 1100 \text{ см}^{-1}$ , який відтворює молекулярну адсорбцію  $\text{O}_2$  на грані  $\text{Si}(100)$ .

Для ins-top комплексу, утворення якого з top-top комплексу відбувається при проникненні одного з атомів кисню у зв'язок  $\text{Si}-\text{Si}$ , в теоретично розрахованому ІЧ-спектрі присутні смуги симетричного та антисиметричного коливань, що розміщені в околі частот  $945$  та  $961 \text{ см}^{-1}$  відповідно (рис. 4). Помітна різниця цих частот є відображенням того, що обидва атоми кисню знаходяться в різному хімічному оточенні, один з них вбудований в зв'язок  $\text{Si}-\text{Si}$ , а другий розміщується над поверхневим атомом силіцію. Як для ins-top комплексу на грані  $\text{Si}(111)$  [7], так і на грані  $\text{Si}(100)$  цим коливанням можна по формі співставити експериментально зафіксовані частоти  $990$  та  $1131 \text{ см}^{-1}$  [9] відповідно.

В ins-ins комплексі, що є результатом вбудовування двох атомів кисню у зв'язки  $\text{Si}-\text{Si}$ , суміжні з одним атомом силіцію, співвідношення інтенсивностей симетричного та антисиметричного валентних коливань зв'язків  $\text{Si}-\text{O}$  в

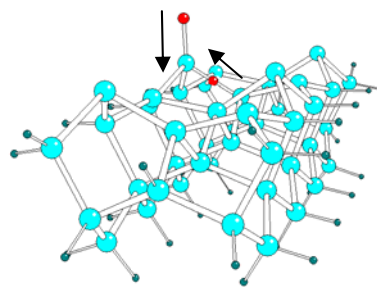
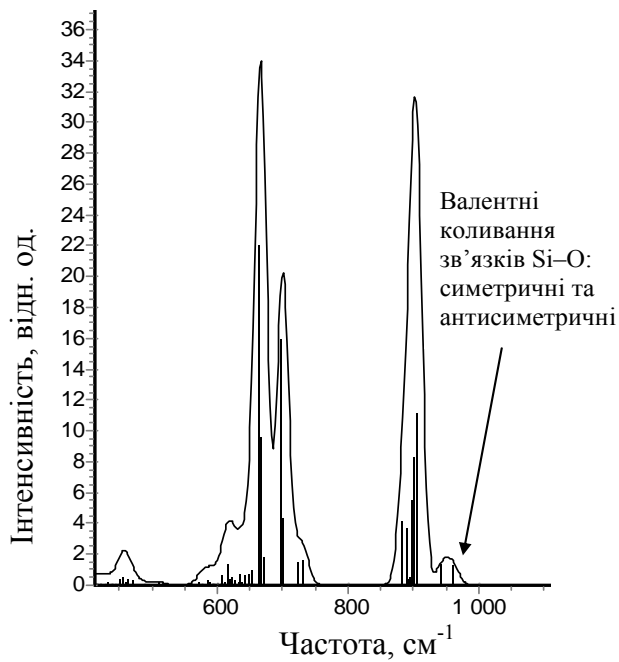
триатомному фрагменті  $\text{SiO}_2$  таке ж, як і в аналогічному комплексі кластера 111 [7] (рис. 5). Їх частоти дорівнюють  $1020$  та  $1110 \text{ cm}^{-1}$  відповідно. Як і у випадку кластера 111, симетричне коливання в експериментальному ІЧ-спектрі не зафіксовано, а антисиметричному коливанню можна співставити коливання з частотою  $1106 \text{ cm}^{-1}$  [8, 9].



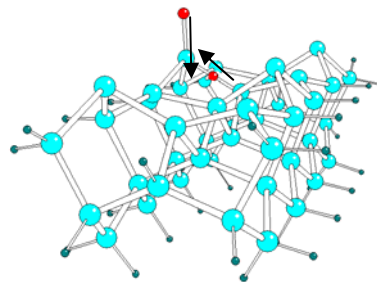
**Рис. 3.** Коливальний спектр top-top кластера, який моделює комплекс, що утворюється на грані  $\text{Si}(100)$  при дисоціативній адсорбції молекули кисню.

Комплекс, який моделює угруповання  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (кластер  $100 \cdot \text{SiO}_4$ ) в поверхневому шарі кластера 100, дещо відрізняється від аналогічного комплексу  $111 \cdot \text{SiO}_4$  [7], а саме, він сформований двома силоксановими зв'язками, які направлені в об'ємну фазу, і двома силоксановими зв'язками, розміщеними в поверхневому шарі, що і знаходить своє відображення в теоретично розрахованому ІЧ-спектрі. В ньому є дві смуги (рис. 6), які відповідають нормальним коливанням  $\text{Si-O-Si}$  за участю атомів кисню.

Смуга антисиметричного валентного коливання ( $931 \text{ cm}^{-1}$ ) в значній мірі перекривається смугами деформаційних коливань кутів  $\text{H-Si-H}$  (див. рис. 1 а), в той час як смуга симетричного валентного коливання ( $1042 \text{ cm}^{-1}$ ) силоксанових зв'язків, які орієнтовані в об'єм кластера, в спектрі розміщена ізольовано. Експериментальні дані стосовно кластера  $100 \cdot \text{SiO}_4$  в літературі відсутні.

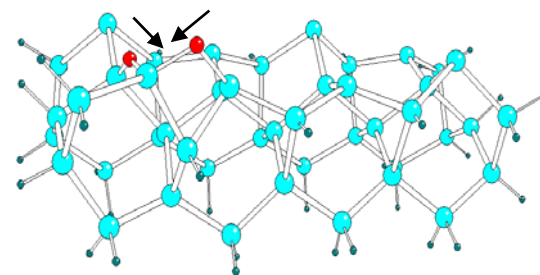
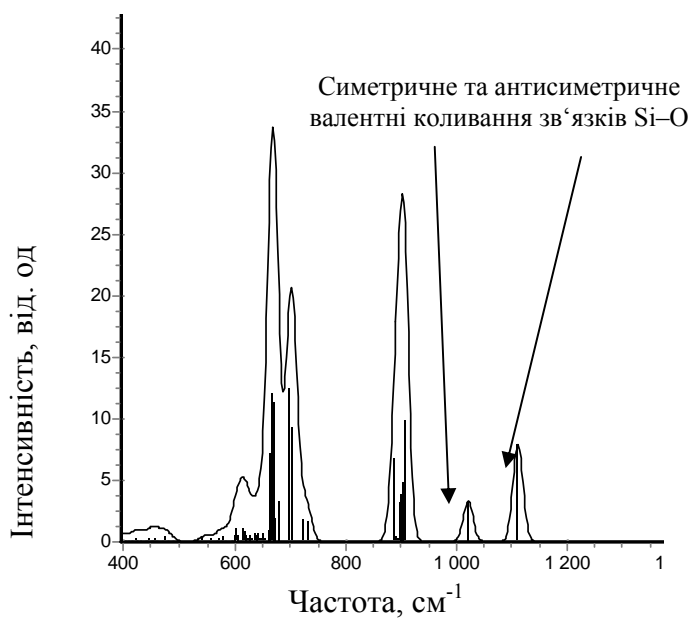


симетричне  $945\text{ см}^{-1}$   
(експ.  $990\text{ см}^{-1}$ ) [9]

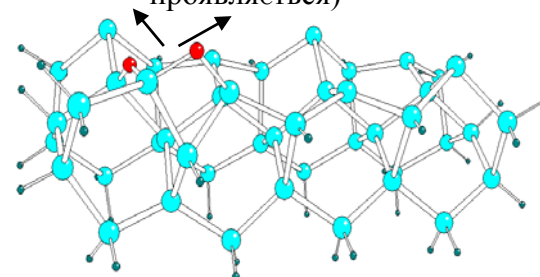


антисиметричне  $961\text{ см}^{-1}$   
(експ.  $1131\text{ см}^{-1}$ ) [9]

Рис. 4. Коливальний спектр top-ins кластера.



Симетричне  $1020\text{ см}^{-1}$   
(слабке і в експерименті не проявляється)



Антисиметричне  $1100\text{ см}^{-1}$   
(експ.  $1106\text{ см}^{-1}$  [8, 9, 11])

Рис. 5. Коливальний спектр ins-ins кластера.

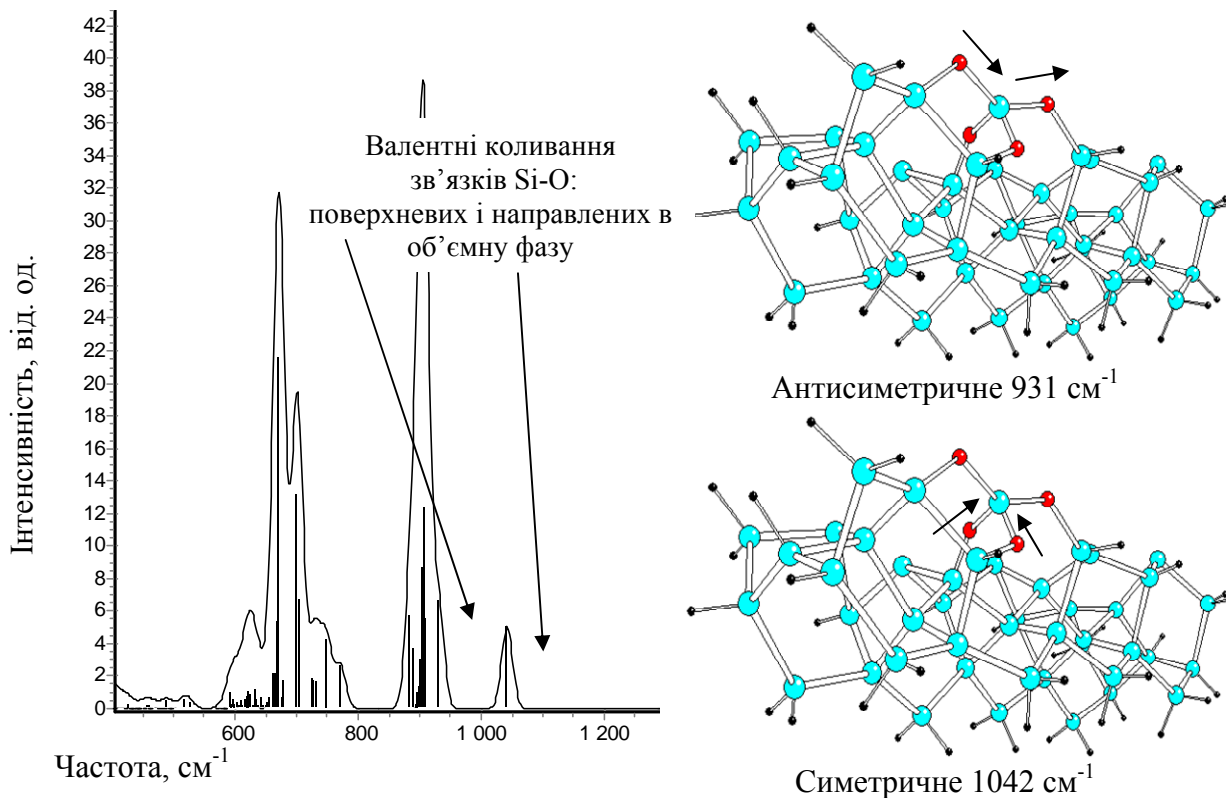


Рис. 6. Коливальний спектр кластера  $100 \cdot \text{SiO}_4$ .

### Висновки

Аналіз теоретично розрахованих в гармонічному наближенні коливальних спектрів кластерів, що моделюють різні комплекси з адсорбованою молекулою  $\text{O}_2$  свідчить, що здебільшого частоти коливань не перекриваються з частотами коливань атомів Si ґратки і залежать від структури грані, що відтворюється. Форма теоретично розрахованих частот нормальних коливань співставлена з експериментальними даними. Порівняння теоретично розрахованих ІЧ-спектрів аналогічних адсорбційних структур на кластерах 111 [7] та 100 показує, що положення смуг відповідних коливань в цих спектрах, перш за все, залежить від хімічного оточення атомів оксигену, а в другу чергу детермінується структурою грані. Відсутність експериментальних даних ІЧ-спектрів деяких адсорбційних комплексів кисню на поверхні кристалічного кремнію в певній мірі ускладнює їх порівняння з теоретично отриманими даними. Але загальна тенденція полягає в тому, що, маючи розраховані форми коливань, можна зробити обґрунтований висновок щодо можливої структури відповідного адсорбційного комплексу.

### Література

1. Parr R.G., Yang W. Density-functional theory of atoms and molecules. – Oxford: Oxford Univ. Press, 1989. – 333 p.
2. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // Phys. Rev. A. – 1988. – V. 38, N 6. – P. 3098–3100.
3. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. General atomic and molecular electronic-structure system. Review. // J. Comput. Chem. – 1993. – V. 14, N 11. – P. 1347–1363.
4. Shanks H., Fang C. J., Ley J. et. al. Infrared spectrum and structure of hydrogenated amorphous silicon // Phys. Stat. Sol. B. – 1980. – V. 100, N 1. – P. 43–55.

5. Rudder R. A., Cook J. W., Lucovsky G. High photoconductivity in dual magnetron sputtered amorphous hydrogenated silicon and germanium alloy films // Appl. Phys. Lett. – 1984. – V. 45, N 8. – P. 887–889.
6. Chabal Y.J. High-resolution infrared spectroscopy of adsorbates on semiconductor surfaces: Hydrogen on Si(100) and Ge(100) // Surf. Sci. – 1986. – V. 168, N 594. – P. 1–3.
7. Terebinska M.I., Lobanov V.V., Grebenyuk A.G. Frequencies of normal vibrations of oxygen complexes on silicon (111) face // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2014. – Т. 5, № 1. – С. 10–15.
8. Bosomworth D.R., Hayes W., Spray A.R.L. Absorption of oxygen in silicon in the near and the far infrared // Proc. Roy. Soc. London A. – 1970. – V. 317, N 1528. – P. 133–152.
9. Hrostowski H.J., Kaiser R.H. Infrared adsorption of oxygen in silicon. // Phys. Rev. – 1957. – V. 107, N 4. – P. 966–976.
10. Наджафов Б.А., Исаков Г.И. Получение и легирование аморфных пленок на основе Si и Ge // Int. Sci. J. for Altern. Energy and Ecology – 2005. – V. 24, N 4. – P. 74 - 78.
11. Chenco R.M., McDonald R.S., Pell E.M. Vibrational spectra of lithium-oxygen and lithium-boron complexes in silicon // Phys. Rev. – 1965. – V. 138, N 6A. – P. A1775–A1784.

## **КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ КЛАСТЕРОВ, МОДЕЛИРУЮЩИХ АДСОРБЦИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ КИСЛОРОДА НА ГРАНИ Si(100)**

**М.И. Теребинская, О.В. Филоненко, В.В. Лобанов**

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, terebinska\_m.i@bigmir.net*

*Методом теории функционала плотности (B3LYP, 6-31G \*\*) рассчитаны колебательные состояния (частоты и формы колебаний) адсорбционных комплексов молекулы O<sub>2</sub>, воспроизводящие преобразования молекулярно адсорбированного кислорода в комплексы, содержащие силоксановые связи. Идентифицированы известные из литературы экспериментально определенные частоты и сопоставлены с частотами колебаний атомов соответствующих кислородсодержащих структур.*

## **VIBRATIONAL STATE OF THE CLUSTER SIMULATING ADSORPTION COMPLEXES OF OXYGEN ON Si (100) BORDER**

**M.I. Terebinska, O.V. Filonenko, V.V. Lobanov**

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

*Vibrational states (frequencies and forms of vibrations) of O<sub>2</sub> molecules adsorption complexes were calculated due to density functional theory method (B3LYP, 6-31G \*\*). These complexes recreate the conversion of molecular oxygen adsorbed complexes containing siloxane bonds. Frequencies which were experimentally found are corresponding with the oxygen-containing structures.*