

КОЛИВАЛЬНІ СТАНИ КИСНЮ НА ГРАНІ (111) СИЛІЦІЮ

М.І. Теремінська, В.В. Лобанов, А.Г. Гребенюк

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, 03164 Київ-164, terebinska_m.i@birmir.net*

*Наведені результати розрахунків коливальних спектрів адсорбційного комплексу молекули кисню і продуктів його подальшого перетворення на грані (111) поверхні кристалічного силіцію. Показана їх відмінність від коливальних спектрів комплексів об'ємної фази за участю міжвузлових атомів кисню. Розрахунки виконані методом функціоналу густини з базисним набором 6-31G** у кластерному наближенні.*

Вступ

Не дивлячись на появу нових типів напівпровідникових матеріалів [1] роль кристалічного силіцію при виробництві мікроелектронних пристроїв неперервно зростає [2]. При одержанні силіцію як методом Чохрольського [3], так безтигельною зонною плавкою [4] його монокристали насичуються киснем та іншими домішками. Кисень в силіції є основною домішкою і визначає поведінку термодонорів, термостабільність і час життя носіїв заряду, механізм утворення мікродофектів, а також ефективність утворення та функціонування гетеропереходів. Він також сприяє перебігу ряду явищ, що обумовлюють робочий режим мікроелектронних пристроїв на основі силіцію [5]. Відповідно суперчистий силіцій може мати властивості, не найоптимальнішими для його експлуатаційних характеристик. Тому технологія отримання кристалічного силіцію для потреб електроніки розвивалась таким чином, щоб забезпечити контрольований вміст кисню в ньому в межах оптимальних концентрацій [6, 7].

Другий шлях попадання кисню в силіцій – це адсорбція молекул O_2 на поверхні його кристалів з наступною дисоціацією на атоми і подальшим їх вбудуванням в зв'язки Si-Si [8 – 10]. Самодовільність окиснення поверхневого шару кристалічного силіцію можна обґрунтувати термодинамічними міркуваннями. Так, енергія дисоціації молекули кисню складає ~ 118 ккал/моль [11]. Кожен з двох генерованих при цьому атомів кисню, вбудовуючись в зв'язок $\equiv Si-Si \equiv$, утворює кутовий місток типу $\equiv Si-O-Si \equiv$. Енергія зв'язку Si-O рівна 186 ккал/моль, а зв'язку Si-Si – 78 ккал/моль [11]. Таким чином, виграш в енергії при вбудуванні двох атомів кисню в зв'язки $\equiv Si-Si \equiv$ при врахуванні енергії дисоціації двох $\equiv Si-Si \equiv$ зв'язків і одного зв'язку O-O складає ~ 470 ккал/моль. До того ж слід врахувати, що типова довжина зв'язку $\equiv Si-Si \equiv$ в кристалі силіцію рівна 2,35 Å, в той час як середня довжина зв'язку Si-O в кристалічних і аморфних формах кремнезему складає 1,65 Å [12]. Приймаючи до уваги, що валентний кут $\equiv Si-O-Si \equiv$ різних модифікацій SiO_2 лежить в межах від 120 до 180°, можна вважати, що вбудування атомів кисню в зв'язки $\equiv Si-Si \equiv$ не приводить до суттєвої деформації ґратки кристалічного силіцію. Треба зауважити, що реальний виграш в енергії при окисненні поверхні силіцію однією молекулою O_2 буде дещо меншим, ніж 470 ккал/моль, що обумовлено її витратами на перебудову ґратки.

Тому важливими є дослідження як експериментальними, так і методами квантової хімії електронної і просторової будови адсорбційних комплексів молекулярного кисню на поверхні кристалічного силіцію та кластерів різної конфігурації за участю атомарного кисню в його об'ємній фазі.

В роботах [13, 14] методом функціоналу густини (обмінно – кореляційний функціонал B3LYP, [15] базис 6-31G**) розглянута на рівноважна просторова структура адсорбційних комплексів молекули O_2 на гранях (111) і (100) поверхні кристалічного силіцію і з'ясована послідовність стадій утворення тетраедра SiO_4 – структурного елемента всіх модифікацій кремнезему. Поверхня граней Si(111) і Si(100) моделювалась кластерами $Si_{26}H_{24}$ і $Si_{45}H_{36}$ відповідно з оптимізацією їх просторової будови. Отримані результати якісно і кількісно співпадають з експериментальними даними, що дало підґрунтя вважати про придатність запропонованих моделей і використаного варіанту метода функціоналу густини для розрахунку ІЧ – спектрів адсорбційних комплексів молекулярного кисню і структур, утворених при участі атомів кисню в поверхневому шарі кристалічного силіцію.

Експериментально показано [16], що домішки кисню в об'ємній фазі силіцію в близькій ІЧ – області дають три смуги поглинання, які не властиві коливанням атомів Si кристалічної ґратки. При кімнатній температурі спостерігається смуга поглинання великої інтенсивності з максимумом при 1106 см^{-1} , а також друга смуга в області 515 см^{-1} набагато меншої інтенсивності. При температурах нижче температури рідкого азоту спостерігається ще одна смуга з досить різким максимумом при 1225 см^{-1} . Автори роботи [17] навели дещо інші значення максимумів поглинання, а саме 1205 , 1106 та 515 см^{-1} . Відповідні коливання були ними віднесені до симетрично деформаційного, антисиметрично деформаційного та згинаючого коливання кутового триатомного фрагмента Si–O–Si відповідно (рис. 1). Смуга поглинання 1106 см^{-1} є найбільш інтенсивною і тому зазвичай її використовують для визначення вмісту міжвузлового кисню в кристалічному силіції. При кімнатній температурі ця смуга є достатньо широкою, але зі зниженням температури вона звужується і максимум її зсувається в область більш високих частот. Крім цього, при низькій температурі відбувається розщеплення смуги 1106 см^{-1} на дві смуги 1135 та 1128 см^{-1} .

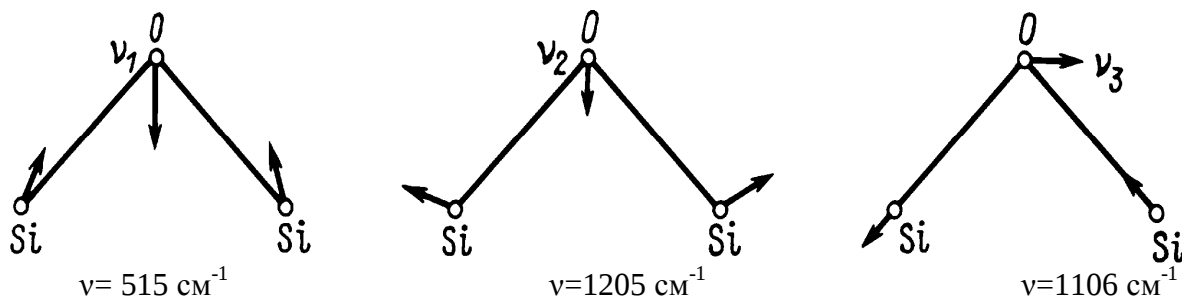


Рис. 1. Схематичне зображення нормальних коливань фрагмента Si_2O .

Можна вважати однозначно встановленим, що смуга 1106 см^{-1} відноситься до антисиметричних коливань Si–O–Si. Що ж стосується ідентифікації смуг 1205 і 515 см^{-1} , обумовлених наявністю кисню в кристалічній ґратці силіцію, то відповідно них немає однозначних висновків. Так, в [18], виходячи із аналогії структури і спектра ІЧ-поглинання кисню в кристалі силіцію та в молекулі дисилоксану, прийшли до висновку, що більш ймовірним є те, що смуга 1205 см^{-1} – суперпозиція: смуги 1106 см^{-1} та смуги, яка існує в далекій ІЧ-області при $\nu \approx 100\text{ см}^{-1}$. В [19] було виявлено декілька смуг поглинання в низькочастотній області. Багато питань виникає при ідентифікації смуги 515 см^{-1} . В [20] запропоновано, що ця смуга можливо обумовлена не міжвузловим киснем, а окремими атомами кисню, що знаходяться в вузлах кристалічної ґратки.

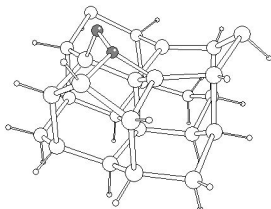
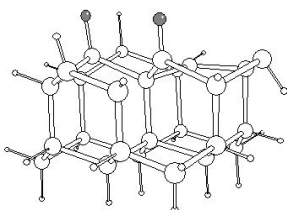
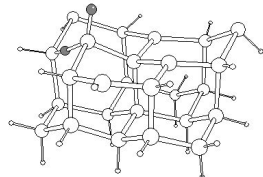
Слід звернути увагу на те, що зменшення чи практично зникнення піка поглинання 1106 см^{-1} в деяких випадках супроводжується появою нових смуг з максимумами 1220 , 1080 , 1036 та 810 см^{-1} , що може свідчити про утворення оксидної плівки на поверхні кристала. Підсумовуючи короткий огляд експериментальних даних відносно

ІЧ-спектрів кисню, захопленого об'ємною фазою кристалічного силіцію при його одержанні, слід зазначити, що вони відповідають деякому рівноважному стану, що встановлюється між газовою фазою та твердим тілом, і не дають жодної інформації про частоти нормальних коливань атомів в первинних адсорбційних комплексах на його поверхні. Саме вони можуть дати важливу інформацію про механізм початкових стадій взаємодії молекулярного кисню з поверхнею кристалічного силіцію.

Результати та їх обговорення

У статті наведені результати розрахунків коливальних спектрів адсорбційних комплексів молекули кисню і продуктів їх подальшого перетворення на грані (111) поверхні кристалічного силіцію. Квадрати частот нормальних коливань розраховували як власні значення мас-зваженого гесіану кластерів, що моделюють адсорбційні комплекси рівноважних конфігурацій. Відсутність від'ємних власних значень гесіану свідчила про те, що знайдені рівноважні конфігурації адсорбційних комплексів дійсно відповідали локальним мінімумам на багатовимірній поверхні потенціальної енергії, а не перехідним станам. Точність розрахунку потенціальної енергії складала 10^{-6} ат.од., а точність визначення декартових координат – 10^{-4} ат.од. Проаналізовані та описані лише ті частоти та форми нормальних коливань, в яких задіяні молекула та атоми кисню. В [13] було показано, що при утворенні адсорбційного комплексу грані (111) поверхні силіцію молекули кисню її міжядерна вісь розміщується паралельно грані, а відстань O–O зростає з 1,24 Å (в ізолюваній молекулі O₂) до 1,54 Å в адсорбційному комплексі. При цьому заряд двохатомного фрагмента –O–O– в адсорбційному комплексі сягає -0,8 ат.од., що дозволяє його розглядати, як аналог аніона O₂⁻. Частота валентного коливання зв'язку O–O молекулярно адсорбованого кисню складає 756 см⁻¹, в той час як згідно експериментальним даним в ізолюваній молекулі O₂ вона дорівнює 1580 см⁻¹, а в ізолюваному аніоні O₂⁻ - 1089 см⁻¹. Слід очікувати, що в аніоні O₂⁻² ця частота буде ще нижчою. Досить низька частота O–O коливання в адсорбційному комплексі може бути пояснена тридентатною координацією молекули кисню поверхневими атомами силіцію грані (111). Це корелює з видовженням розглядуваного зв'язку в поверхневому комплексі. Наступною стадією перетворення молекулярно адсорбованої молекули O₂ на поверхні силіцію є її дисоціація [13] з утворенням top-top структури, в якій обидва атоми кисню насичують некомпенсовані валентності трикоординованих атомів силіцію, утворені при цьому зв'язки Si–O орієнтовані перпендикулярно грані (111), а частота валентних коливань атомів складає 936 см⁻¹, що значно нижче, ніж у двоатомній ізолюваній Si–O молекулі (1241 см⁻¹). Це свідчить про значну взаємодію атома кисню з ґраткою кристалу силіцію, що є передумовою вбудовування атома кисню в зв'язок Si–Si з утворенням оксидного шару на поверхні. Досить характерною є різниця між симетричними (916 см⁻¹) та антисиметричними (1044 см⁻¹) валентним O–Si–O коливаннями для структури (ins-top), в якій один атом O вбудований у зв'язок Si–Si, а другий займає top-положення відносно поверхневого атома силіцію. Вона сягає 128 см⁻¹, що істотно перевищує типову аналогічну різницю для ізолюваних силіцій-вмісних молекул. Для структури, що утворюється на наступній стадії, коли обидва атоми кисню вбудовуються в зв'язки Si–Si, відрізняються не лише частоти деформаційних O–Si–O коливань, але і їх інтенсивності. Так, наприклад інтенсивність симетричного деформаційного коливання становить 1,8 відн. од. в той час як інтенсивність антисиметричного деформаційного коливання дорівнює майже 5 відн. од. Для утвореного на поверхні силіцію SiO₄ тетраедра різниця між симетричними та антисиметричними деформаційними коливаннями є несуттєвою. Для достовірності виконаних розрахунків в таблиці наведені експериментальні значення частот нормальних коливань.

Таблиця. Частоти нормальних коливань адсорбційних комплексів на поверхні кристалічного силіцію

Адсорбційний комплекс	Частота нормального коливання (см ⁻¹),		Інтенсивність, відн. од.	Тип нормального коливання
Молекулярний комплекс 	розрахунок	експеримент [17, 19]		
	Зв'язок O–O			
	755	780	0,295	валентне
Top-top структура 	Зв'язок Si–O			
	934	990	0,334	валентне
	939	965	1,076	валентне
Ins-top структура 	Кут O–Si–O			
	916	990	0,929	симетричне деформаційне
	1044	1046	1,880	антисиметричне деформаційне
Ins-ins структура 	Кут O–Si–O			
	1050	1075	1,888	симетричне деформаційне
	1125	1131	4,971	антисиметричне деформаційне
SiO ₄ -тетраедр 	Кут O–Si–O			
	958	963	1,297	симетричне деформаційне
	996	993	0,490	антисиметричне деформаційне

Висновки

Таким чином, виконані розрахунки коливальних станів адсорбційного комплексу O₂ на поверхні кристалічного силіцію та продуктів його подальшого перетворення засвідчили, що вони суттєво відрізняються від коливальних станів кисню, який у вигляді атомів знаходиться між вузлами кристалічної ґратки. Ця відмінність, перш за все, проявляється для top-top та top-ins структур, в яких зв'язок ≡Si–O розміщується перпендикулярно площині грані (111). Частоти симетричного і антисиметричного деформаційних коливань кута для ins-ins структури наближаються до частот коливань за участю міжвузлового атома кисню.

Література

1. Sze S.M. Physics of Semiconductor Devices. N.-Y., J.Wiley: 1981. – 380 p.
2. Баби́ч В.М., Блещан М.И., Венгер Е.Ф. Кислород в монокристаллах кремния – Киев: Интерпрес ЛТД, 1997. – 240 с.
3. Czochralski J Ein neues verfahren zur messung der kritallizationsgeschwindigkeit der metalle // Z. Physik. Chemie. – 1917. – V. 92, № 2. – P. 219 - 221.
4. Пфанн В.Д. Зонная плавка. – Москва: Металлургия, 1960. – 336 с.
5. Протасов Ю.С., Чувашев С.Н. Твердотельная электроника. – М.: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. – 477 с.
6. Goss A.J., Adlington R.E. Seed rotation influence on silicon crystal growth // Marcani Rev. – 1959. V. 22, № 132. – P. 18 – 36.
7. Никитин В.М., Туровский Б.И., Мельвидский М.Г. некоторые вопросы металлургии полупроводникового кремния // В кн.: Научные труды Гиредмета. – Москва: Гиредмет, 1969. – Т. 25. – С. 82 – 94.
8. Adsorption of triplet O₂ on Si(100): the crucial step in the initial oxidation of a silicon surface / X.L. Fan, Y.F. Zhang, W.M. Lau, Z.F. Liu // Phys. Rev. Lett. – 2005. – V. 94, № 1. – P.016101-1 – 016101-4.
9. Batra I.P., Bagus P.S., Herman K. Chemisorption of atomic oxygen on Si (100): self-consistent cluster and slab model investigations // Phys. Rev. Lett. – 1984. – V. 52, № 5. – P. 384 – 387.
10. Vasiliev I., Chelikowsky J.R., Martin R.M. Surface oxidation effects on the optical properties of silicon nanocrystals // Phys. Rev. B – 2002. – V. 65, № 12. – P. 121302-1–121302-4.
11. Л.В. Гурвич, Г.В. Карачевцев, В.Н. Кондратьев, Ю.А. Лебедев, В.А. Медведев, В.К. Потопов, Ю.С. Ходеев / Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону // Москва: Наука, 1974. – 351 с.
12. Чуйко А. А., Горлов Ю. И. Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. – Киев: Наук. думка, 1992. – 248 с.
13. Terebinskaya M.I., Lobanov V.V. Oxidation of the (100) face of crystalline silicon // Theor. and Exper. Chem. – 2007. – V. 43, № 4. – P. 278 – 283.
14. Теребинская М.И., Лобанов В.В. Механизм образования супрамолекулярных кислородных структур на грани (111) поверхности кристаллического кремния // Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур: Под редакцией А.П.Шпака и П.П.Горбика в 2х томах. – 2007. – Т. 2. – Киев: Наук. думка. – С. 82 – 87.
15. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. 1993. – V. 14, № 11. – P.1347 – 1363.
16. Ильин М.А., Коварский В.Я., Орлов А.Ф. Определение содержания кислорода и углерода в кремнии оптическим методом // Заводская лаборатория. – 1984. – Т. 50, № 4. – С. 24 – 32.
17. Hrostowski H.J., Kaiser R.H. Infrared adsorption of oxygen in silicon // Phys. Rev. – 1957. – Т. 107, № 4, P. 966 – 976.
18. 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, № 6A. – P. A1775 – A1784.
19. Absorption of oxygen in silicon in the near and the far infrared / D.R. Bosomworth, W. Hayes, A.R.L. Spray, G.D. Watkins // Proc. Roy. Soc. London A. – 1970. – V. 317, № 1528. – P. 133 – 152.
20. O'Mara W.C., Herring R.B., Hunt L.P. Handbook of semiconductor silicon technology. – Bracknell Berkshire (UK): Noyes Publications, 1990. – 795 p.

VIBRATION STATES OF OXYGEN ON SILICON (111)FACE

M.I. Terebinska, V.V. Lobanov, A.G. Grebenyuk

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164, terebinska_m.i@birmir.net*

*Results of calculations on vibration of spectra of the adsorption complexes of dioxygen molecule and the products of their transformations on crystalline silicon surface face(111) are described in the article. Their difference has been shown from those of bulk phase complexes including interstitial oxygen atoms. Calculations were carried out using density functional theory method with the 6-31G** basis set within the cluster approximation.*