

## КВАНТОВОХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВЗАЄМОДІЇ АТОМАРНОГО ХЛОРУ З ПОВЕРХНЕЮ КВАРЦУ

Є.М. Дем'яненко<sup>1</sup>, В. І. Григоруk<sup>2</sup>, А.Г. Гребенюк<sup>1</sup>, В.І. Канєвський<sup>1,2</sup>,  
М.І. Терець<sup>1</sup>, В.С. Сидоренко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, demianenko\_en@ukr.net

<sup>2</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
просп. Глушкова 2, Київ, 03022, Україна

Методом теорії функціоналу електронної густини (B3LYP/6-31G(d,p)) досліджено температурну залежність вільної енергії Гіббса взаємодії кварцу з молекулами хлору в основному та збудженому станах, а також з атомами хлору в основному стані. Встановлено, що реакція атомів хлору з поверхнею кварцу до температури 700 К є більше ймовірною в порівнянні реакціями за участі хлору в молекулярному стані. Проведено дослідження елементарних актів взаємодії атома хлору з поверхнею кварцу. Встановлено, що найбільш термодинамічно ймовірним є заміщення силанольної групи поверхні на атом хлору.

### Вступ

Газоподібний хлор широко використовується у промисловості для травлення поверхні напівпровідників [1]. Технологічний процес травлення хлором поверхні кварцу, як правило, забезпечується застосуванням лазерної плазми [2, 3], внаслідок дії якої на молекулярний хлор відбувається перехід його в збуджені стани, а також утворюються атоми хлору [4]; тому для оптимізації і керування процесом травлення хлором поверхні кварцу необхідно з'ясувати закономірності взаємодії поверхні кремнезему з продуктами дії електромагнітного поля на молекулярний хлор. Подібні процеси успішно досліджуються методами квантової хімії [5].

Метою даної роботи є моделювання елементарних актів взаємодії силіцій-кисневих тетраєдрів поверхні кварцу з атомом хлору, а також з його активованими формами.

### Методи та об'єкти дослідження

Розрахунки виконано методом теорії функціоналу густини [6, 7] з обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP [8, 9], базисним набором 6-31G(d,p) та дисперсійною поправкою Грімме [10]. Стаціонарність відповідних оптимізованих комплексів перевірялась згідно теореми Маррела-Лейдлера [11], розрахунками матриці Гессе в гармонічному наближенні. Всі розрахунки виконано за допомогою програми GAMESS (US) [12].

Енергетичний ефект реакції ( $\Delta E_{реакц}$ ), енергія Гіббса реакції ( $\Delta G_{реакц}$ ) та ентальпія реакції ( $\Delta H_{реакц}$ ) визначались за формулами (1-3):

$$\Delta E_{реакц} = E_{tot}(\text{продукти реакції}) - E_{tot}(\text{реактанти}), \quad (1)$$

$$\Delta G_{реакц} = G_{298}^0(\text{продукти реакції}) - G_{298}^0(\text{реактанти}), \quad (2)$$

$$\Delta H_{реакц} = H_{298}^0(\text{продукти реакції}) - H_{298}^0(\text{реактанти}). \quad (3)$$

де  $G_{298}^0 = E_{tot} + ZPE + G_{0 \rightarrow 298 K}$ ,  $H_{298}^0 = E_{tot} + ZPE + H_{0 \rightarrow 298 K}$ , в якій  $E_{tot}$  – повна енергія відповідної оптимізованої структури для 0 К. Енергія нульових коливань (ZPE) і значення поправки  $G_{0 \rightarrow 298 K}$ ,  $H_{0 \rightarrow 298 K}$  і  $S_{0 \rightarrow 298 K}$  знаходились діагоналізацією матриці

Гессе відповідних станів. Зокрема, в наближенні жорсткого ротатора та гармонічного осцилятора, нехтуючи ангармонізмом коливань та взаємодією коливальних і обертальних рухів, ці величини визначаються як сума внесків окремих ступенів вільності поступального, обертального та коливального рухів при заданій температурі [13]:  $G=G_{\text{пост}}+G_{\text{оберт}}+G_{\text{колив}}$ ,  $H=H_{\text{пост}}+H_{\text{оберт}}+H_{\text{колив}}$  та  $S=S_{\text{пост}}+S_{\text{оберт}}+S_{\text{колив}}$ . Для атома хлору вимагались лише внески від енергії поступального руху.

Як модель поверхні кварцу використано кластер з восьми силіцій-кисневих тетраедрів, бруто-складу ( $\text{Si}_8\text{H}_8\text{O}_{20}$ ).

## Результати та обговорення

### *Перевірка достовірності вибраного методу розрахунку для дослідження термодинамічних параметрів взаємодії хлору з поверхнею кварцу*

Для підтвердження достовірності і адекватності вибраного методу розрахунку (B3LYP/6-31G(d,p)) для визначення термодинамічних параметрів реакцій за участі поверхні кварцу була вибрана оцінка стандартної ентальпії утворення ( $\Delta H_{\text{утв}}$ ) твердого  $\text{SiO}_2$  (4) з твердого силіцію і газоподібного кисню за реакцією (5):



$$\Delta H_{\text{утв}}(\text{SiO}_2_{\text{ТВ}}) = H^0_{298}(\text{SiO}_2_{\text{ТВ}}) - [H^0_{298}(\text{Si}_{\text{ТВ}}) + H^0_{298}(\text{O}_{2\text{Г}})]. \quad (5)$$

Використовуючи положення закону Гесса і принцип адитивності енергії ковалентних зв'язків, в [14] була запропонована методика відтворення експериментального значення  $\Delta H_{\text{утв}}$  органічних речовин, яку було успішно використано для розрахунку  $\Delta H_{\text{утв}}$  твердих тіл [15]. Результат розрахунку порівнювався з експериментальною величиною  $\Delta H_{\text{утв}}$  твердого  $\text{SiO}_2$ .

Згідно цієї методики, з початку необхідно знайти  $H^0_{298}$ , яка припадає на одну формульну одиницю кристалу силіцію. Для цього були знайдені рівноважні геометрії і енергетичні параметри молекул силану ( $\text{SiH}_4$ ), дисилану ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) а також молекули кисню в триплетному стані.

У парі молекул  $\text{SiH}_4$  і  $\text{Si}_2\text{H}_6$  граничні атоми знаходяться приблизно на однаковій відстані, що дозволяє, виходячи із принципу адитивності енергії ковалентних зв'язків [16], розрахувати  $H^0_{298}$  твердого силіцію, знаючи  $H^0_{298}$  молекул, що входять в цю пару, за формулою (6)

$$H^0_{298}(\text{Si}_{\text{ТВ}}) = 2[H^0_{298}(\text{Si}_2\text{H}_6)] - 3[H^0_{298}(\text{SiH}_4)]. \quad (6)$$

Далі, було пораховано  $H^0_{298}(\text{SiO}_{2\text{ТВ}})$ , аналогічно до наведеного вище, з  $H^0_{298}$  пари силкатної ( $\text{SiO}_4\text{H}_4$ ) і дисилкатної ( $\text{Si}_2\text{O}_7\text{H}_6$ ) кислот, за формулою (7)

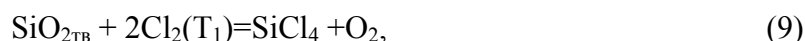
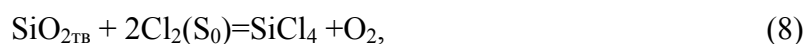
$$H^0_{298}(\text{SiO}_{2\text{ТВ}}) = 2[H^0_{298}(\text{Si}_2\text{O}_7\text{H}_6)] - 3[H^0_{298}(\text{SiO}_4\text{H}_4)]. \quad (7)$$

Розраховані значення  $H^0_{298}(\text{Si}_{\text{ТВ}})$ ,  $H^0_{298}(\text{SiO}_{2\text{ТВ}})$  та  $H^0_{298}(\text{O}_{2\text{Г}})$  підставлено в рівняння (5).

В результаті розрахунків одержано, що при 298 К ентальпія утворення кристалічного  $\text{SiO}_2$  дорівнює -773 кДж/моль. Експериментальне значення цієї величини згідно [17] становить -859,4 кДж/моль, що свідчить про досить прийнятну точність даного методу для використання в нашому подальшому дослідженні.

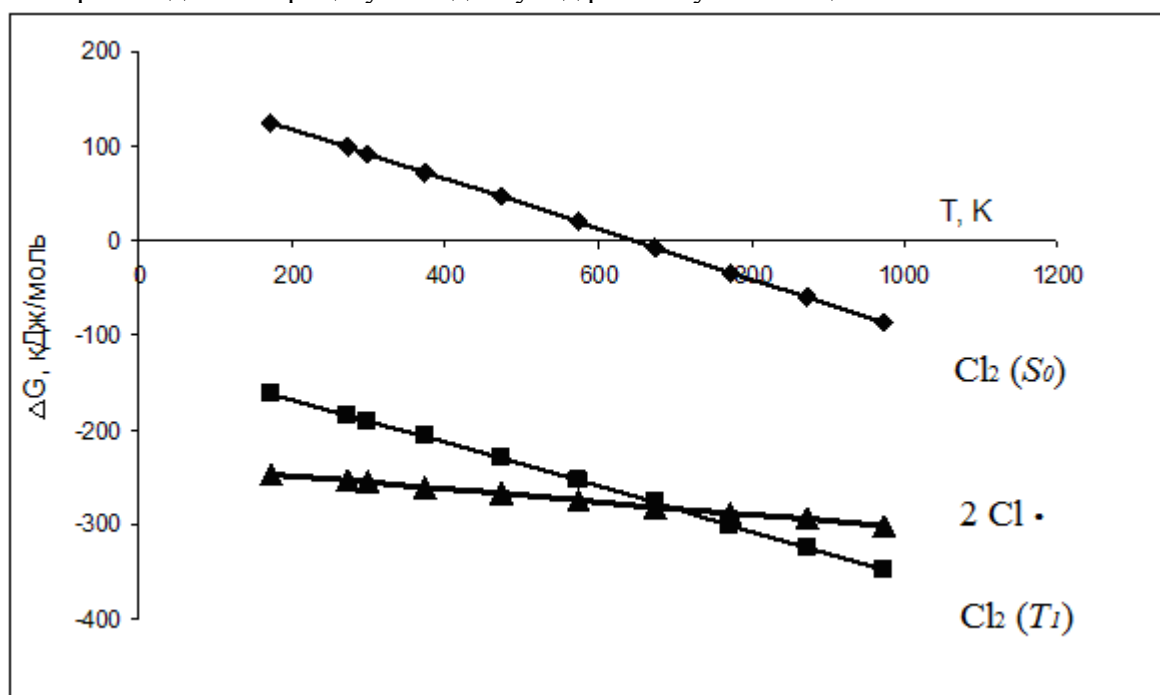
### **Термодинамічні характеристики взаємодії молекулярного та атомарного хлору з кремнеземом**

Для з'ясування впливу температури на термодинамічні характеристики взаємодії молекулярного хлору в основному (синглетному  $S_0$ ) і збудженому (першому триплетному  $T_1$ ), а також атомів хлору з поверхнею кварцу, розраховано зміну ізобарно-ізотермічного потенціалу цих реакцій ( $\Delta G_{реакци}$ ) з утворенням тетрахлорсилану та молекулярного кисню згідно рівнянь (8-10) в широкому інтервалі температур від 173 до 973 К:



Для цього було знайдено  $G^0$  утворення для певного значення температури молекулярного кисню (в триплетному стані), тетрахлорсилану та хлору. Значення  $G^0$  утворення при певному значенні температури для твердого  $\text{SiO}_{2\text{ТВ}}$  було розраховано за подібною схемою, що описана вище (див. рівняння (7)). Одержано рівноважні структури, розраховавши термодинамічні поправки  $G^0$  для молекул ортосилікатної та дисилікатної кислот.

Як видно з рис. 1, за звичайних умов, при температурі 298 К, взаємодія молекулярного хлору (див. рівняння 8) в основному стані енергетично не вигідна, для якого величина  $\Delta G^{298}_{реакци}$  становить +92 кДж/моль, однак збуджена молекула хлору в триплетному стані є більш реакційно здатна і величина  $\Delta G^{298}_{реакци}$  (див. рівняння (9)) має від'ємне значення та становить -190 кДж/моль, що свідчить про термодинамічну ймовірність даного процесу на відміну від розглянутого вище.



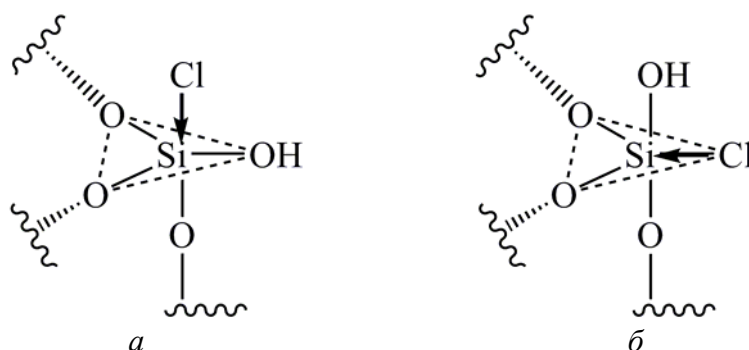
**Рис. 1.** Температурна залежність вільної енергії Гіббса реакції кварцу з молекулами і атомами хлору.

Однак більш реакційно здатними, як і слід було очікувати, виявляються атоми хлору. Значення  $\Delta G_{реакц}^{298}$  (див. рівняння 10) має найнижче значення, яке становить - 255 кДж/моль. Слід зазначити, що для всіх трьох випадків, збільшення температури призводить до зростання абсолютних значень енергії Гіббса реакції. Тобто для всіх трьох процесів при підвищенні температури, рівновага між вихідними речовинами і продуктами реакції ще більше зміщується в сторону утворення продуктів реакції, а реакція (8) при 665 К буде перебігати самочинно. З рис. 1 також випливає, що зростання абсолютного значення  $\Delta G_{реакц}$  для реакцій з молекулами та атомами хлору при збільшенні температури є різною. Для реакції (10), в якій реагують атоми хлору, зростання  $|\Delta G_{реакц}|$  дещо повільніше в порівнянні зі зміною вільної енергії Гіббса для реакцій за участі молекул хлору в основному та збуджених станах. Це можна пояснити відсутністю внесків у  $\Delta G_{реакц}$  від коливального руху для атомів Хлору, в той час для молекул  $Cl_2 (S_0) Cl_2 (T_1)$  цей внесок є суттєвим. Внаслідок цього, при температурі 700 К і вище реакція (9), за участі збудженої молекули хлору є більше термодинамічно ймовірнішою порівняно з реакцією (10), в якій беруть участь атоми хлору.

### **Взаємодія атому хлору з поверхнею кварцу**

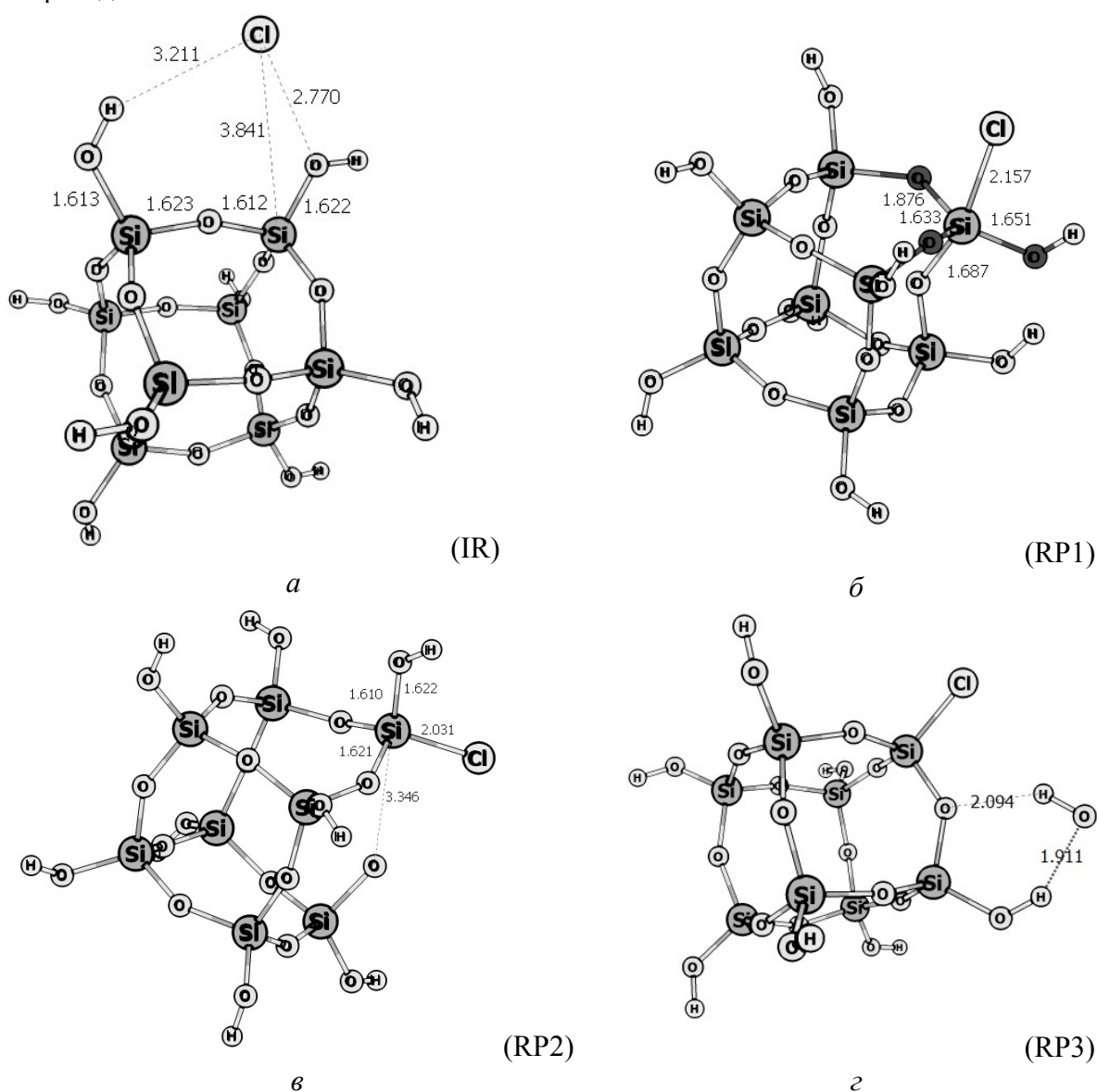
Як встановлено вище, взаємодія атомів хлору з поверхнею кварцу до температури 700 К є більше ймовірною в порівнянні реакціями за участі хлору в молекулярному стані. Таким чином, наступним завданням було встановлення термодинамічних залежностей елементарних актів і послідовності взаємодії атомів хлору з поверхневими силіцій-кисневими тетраедрами кварцу. Які призводять на кінцевому етапі до руйнування поверхневого шару кварцу.

Для початку було розглянуто взаємодію одного атома хлору з силіцій кисневим тетраедром поверхні кварцу на прикладі кластеру кубічної форми, що складається з восьми силіцій-кисневих тетраедрів ( $Si_8H_8O_{20}$ ), див. рис. 2, *а*. Як свідчать літературні дані [18, 19], при взаємодії з атомом Силіцію атом хлору може займати дві атакуючі позиції по відношенню до атома Силіцію в моделі поверхні кварцу: аксіальну (рис. 2, *а*) і екваторіальну (рис. 2, *б*). Подібну будову можуть мати або перехідні стани, або проміжні стійкі комплекси (інтермедіати). Особливістю конфігурації даних комплексів є те, що в них взаємний розподіл атомів навколо атома Силіцію повинен являти собою тригональну біпіраміду, в основі якої при аксіальній атаці атомом хлору, у вершинах трикутника розміщені атоми Оксигену (рис. 2, *а*), а при екваторіальній – два атоми Оксигену і атакуючий атом хлору (рис. 2, *б*).



**Рис. 2.** Можливі атакуючі позиції атома хлору по відношенню до поверхневого силіцій-кисневого тетраедра: *а* – атом хлору розташований в аксіальному положенні; *б* – атом хлору в екваторіальному положенні.

При дослідженні цього процесу перш за все було знайдено рівноважну геометрію для комплексу вихідних речовин (рис. 3, *a*), умовно названого (IR). З цього рисунку видно, що атом хлору розташовується між силанольними групами поверхні кварцу на відстані близько 3 Å. При оптимізації структури (рис. 2, *a*), в якій атом хлору, що атакує атом Силіцію, розміщений аксіально, вдалося одержати комплекс (рис. 3, *б*), який є локальним мінімумом на поверхні потенціальної енергії, оскільки квадрати діагональних елементів її матриці Гессе, як і в попередньому комплексі, мають позитивні значення, названо RP1. З рисунку видно, що відстань між атомами хлору і Силіцію зменшилась з 3,84 Å, до 2,15 Å, при цьому незначно збільшилась відстань Si–O силанольної групи приблизно на 0,03 Å. Значно зросли довжини зв'язків між атомами Силіцію і Оксигену всіх силосанових містків біля даного атома Силіцію з 1,61 Å до 1,87 Å. Сам атом Силіцію збільшив число координації на одиницю і став п'ятикоординаним. Три атоми Оксигену, позначені на рисунку 3, *б* темно-сірим кольором, знаходяться майже в одній площині і утворюють основу для тригональної біпіраміди.



**Рис. 3.** Рівноважна будова комплексів: (*a*) - вихідних речовин; (*б*), (*в*) і (*г*) – продуктів реакції (відстані між атомами дано в Å).

Спроба локалізувати комплекс в якому атом хлору атакує екваторіально з утворенням п'ятикоординованого атома Силіцію, як показано на рис. 2, б, виявилась невдалою. При цьому утворилась поверхнева сполука (рис. 3, в), названа нами RP2, з розірваним ковалентним зв'язком між даним атомом Силіцію і силосановим атомом Оксигену, відстань між якими збільшилась з 1,62 Å (комплекс вихідних речовин (рис. 3, а)) до 3,4 Å (рис. 3, в). Координація самого атома Силіцію залишається рівною чотирьом. Варто відзначити, що при однаковому бруто-складі комплексів, зображених на рис.3 б, в, повна енергія комплексу (рис.3 в) на 52 кДж/моль вища, ніж для комплексу, в якого розірваний ковалентний зв'язок.

Крім двох згаданих вище продуктів взаємодії атома хлору з кластером кремнезему може існувати ще один продукт реакції, особливістю якого є те, що атом хлору утворює ковалентний зв'язок з атомом Силіцію, а силанольна група знаходиться від кластера на відстані приблизно 2 Å, причому його повна енергія є найнижчою серед трьох оптимізованих продуктів реакції. Однак комплекс вихідних речовин має найнижчу енергію серед усіх розглянутих вище комплексів. У зв'язку з цим, аналіз результатів моделювання свідчить, що енергетичного ефекту даних трьох реакцій, які можна записати загальним рівнянням (11), буде ендотермічним.



Енергетичний ефект утворення RP1 є найвищим і становить +188 кДж/моль, тоді як аналогічна величина для RP2 складає +136 кДж/моль. Найнижче значення вказаної величини має місце для утворення комплексу RP3, величина енергетичного ефекту якого становить +51 кДж/моль. Отже, найбільш ймовірною є реакція  $\text{IR} \rightarrow \text{RP3}$ .

## Висновки

Дослідження температурної залежності вільної енергії Гіббса реакції кварцу з молекулами хлору в основному та збудженому станах, а також з атомами хлору показали, що від'ємне значення вільної енергії Гіббса у випадку взаємодії атомарного і в збудженому триплетному стані молекулярного хлору характерне для всього діапазону розглянутих температур.

При взаємодії молекули хлору в основному стані з твердим кремнеземом при температурах, нижчих 665 К процес ендотермічний, а вище цього значення процес став самочинним.

З'ясовано, що при збільшенні температури, енергія Гіббса реакції у всіх трьох випадках зростає за абсолютною величиною. При значеннях температури до 700 К найбільш термодинамічно ймовірним процесом є взаємодія атомів хлору з кремнеземом. При вищій температурі ймовірно взаємодіють з кремнеземом молекули хлору в збудженому стані. Це означає, що технологічний процес травлення поверхні кварцу необхідно проводити в при підвищеній температурі.

Аналіз результатів розрахунку енергетичних характеристик вище згаданих трьох реакцій свідчить, що при взаємодії атома хлору з силіцій-кисневим тетраедром поверхні кварцу найбільш термодинамічно ймовірним є заміщення його на силанольну групу поверхні. Це означає, що на початковому етапі травлення відбувається насичення хлором поверхні кварцу без збільшення координаційного числа атомів Силіцію, внаслідок чого припускається, що найбільш ймовірно процес травлення відбувається на вершинах шорсткості поверхні кварцу. З усього викладеного слідує, що вищенаведені факти наближають нас до розуміння, як необхідно керувати процесом травлення поверхні кварцу.

Робота виконана при підтримці фонду фундаментальних досліджень України (грант Ф 76/33332). Автори вдячні співробітникам обчислювального центру Київського національного університету імені Тараса Шевченка за допомогу у проведенні розрахунків.

### Література

1. Flamm D.L. Mechanisms of silicon etching in fluorine- and chlorine-containing plasmas // Pure & Appl. Chem. – 1990. – V. 62, N 9. – P. 1709–1720.
2. Патент Японії JP2016-171189A. Surface planarization method / Genichi Otsu, Takashi Yatsui. Publ. 23.09.2016.
3. Патент Японії JP2014-022411A. Etching method using near-field light / Genichi Otsu, Takashi Yatsui, Nomura Ko. Publ. 03.02.2014.
4. Гребенюк А.Г., Григорук В.І., Дем'яненко Є.М., Канєвський В.І., Сидоренко В.С. Вплив зовнішнього електромагнітного поля на фотодисоціацію газоподібного хлору: квантовохімічне моделювання // Зв'язок. - 2017. - № 5 (прийнято до друку).
5. Jenichen A., Engler C. Etching of the InP (001) Surface by Halogens: Reaction Mechanisms Obtained by Density-Functional Calculations // J. Phys. Chem. B. – 2004. – V. 108. – P. 1380–1385.
6. Geerlings P., De Proft F., Langenaeker W. Conceptual density functional theory // Chem. Rev. – 2003. – V. 103, N 5. – P. 1793–1873.
7. Арбузников А.В. Гибридные обменно-корреляционные функционалы и потенциалы: развитие концепции // Журн. структ. химии. – 2007. – Т. 48, Приложение. – С. S5–S38.
8. Becke A.D. Density functional thermo-chemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. – 1993. – V. 98, N 7. – P. 5648–5653.
9. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B. – 1988. – V. 37, N 2. – P. 785–789.
10. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // J Chem Phys. – 2010. – V. 132, N 15. – P. 154104
11. J.N. Murrell, K.J. Laidler Symmetries of activated complexes // Trans. Faraday Soc. – 1968. – V. 64. – P. 371–377.
12. 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.
13. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Квантовая химия органических соединений: Механизмы реакций – Москва: Химия, 1986. – 246 с.
14. Cohen N., Benson S.W. Estimation of heats of formation of organic compounds by additivity methods // Chem. Rev. – 1993. – V. 93, N 7. – P. 2419–2438.
15. Гребенюк А.Г., Заец В.А., Горлов Ю.И. Применение методов МЧПДП/3 и МПДП к расчету энтальпии образования твердых тел // Укр. хим. журн. – 1995. – Т. 61, № 9. – С. 23–25.
16. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность // Пер. с англ. под ред. Степина Б. Д., Лидина Р. А.. - Москва: Химия, 1987. – 696 с.
17. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. - Киев: Наук. думка, 1974. – 992 с.
18. Айлер Р. Химия кремнезема // Пер. с англ. – Москва: Мир, 1982. – ч. 1. – 416 с.
19. Химия привитых поверхностных соединений // Под ред. Лисичкина Г.В.. - Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2003. - 592 с.

## КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМАРНОГО ХЛОРА С ПОВЕРХНОСТЬЮ КВАРЦА

Е.Н. Демяненко<sup>1</sup>, В. И. Григоруку<sup>2</sup>, А. Г. Гребенюк<sup>1</sup>, В.И. Каневский<sup>1-2</sup>,  
М.И. Терещ<sup>1</sup>, В. С. Сидоренко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, [demianenko\\_en@ukr.net](mailto:demianenko_en@ukr.net)

<sup>2</sup>Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко  
просп. Глушкова 2, Киев, 03022, Украина

*Методом теории функционала электронной плотности (B3LYP/6-31G(d,p)) исследовано температурную зависимость свободной энергии Гиббса взаимодействия кварца с молекулами хлора в основном и возбужденном состояниях, а также с атомами хлора в основном состоянии. Установлено, что реакция атомов хлора с поверхностью кварца до температуры 700 К является более вероятной по сравнению с реакциями с участием хлора в молекулярном состоянии. Проведено исследование элементарных актов взаимодействия атома хлора с поверхностью кварца. Установлено, что наиболее термодинамически вероятным является замещение силанольной группы поверхности на атом хлора.*

## QUANTUM CHEMICAL SIMULATION OF THE INTERACTION OF ATOMIC CHLORINE WITH QUARTZ SURFACE

E.M. Demianenko<sup>1</sup>, V.I. Grigoriuk<sup>2</sup>, A.G. Grebenyuk<sup>1</sup>, V.I. Kanevsky<sup>1-2</sup>  
M.I. Terets<sup>1</sup>, V.S. Sidorenko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,  
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine, [demianenko\\_en@ukr.net](mailto:demianenko_en@ukr.net)

<sup>2</sup>Kyiv National Taras Shevchenko University  
Glushkov ave. 2, Kyiv, 03022, Ukraine

*By the method of the density functional theory (B3LYP/6-31G(d,p)), the temperature dependence of the Gibbs free energy of the interaction of quartz with chlorine molecules in the ground and excited states, as well as with chlorine atoms was investigated. It is found that the rearaction of chlorine atoms in ground state with the surface of quartz to the temperature of 700 K is more probable in comparison with reactions involving chlorine in the molecular state. The investigation of elementary acts of the interaction of the chlorine atom with the quartz surface has been carried out. It has been found that the most thermodynamically probable is the substitution of the silanol group of the surface by a chlorine atom.*