

02

Упругое рассеяние атома кислорода на атоме кремния в диапазоне относительных кинетических энергий 10–500 eV

© А.А. Сычева¹, G.G. Balint-Kurti², А.П. Палов³¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия² School of Chemistry, University of Bristol, Bristol BS8 1TS, United Kingdom, BS9 1TC³ НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: a.palov@mics.msu.su

Поступило в Редакцию 22 мая 2014 г.

Потенциал взаимодействия между атомами кислорода и кремния в диапазоне межатомных расстояний 0.75–11.5 а.е. рассчитан из первых принципов (*ab initio*) на основе метода многоконfigurационного взаимодействия (MRCI) с базисным набором атомных волновых функций AVQZ. Представлена аналитическая аппроксимация рассчитанного потенциала. Упругое рассеяние между атомами кремния и кислорода было исследовано в диапазоне относительных кинетических энергий 10–500 eV. Ожидается, что полученные дифференциальное, интегральное и транспортное сечения рассеяния и атомный потенциал будут использованы в сфере нанотехнологий.

Необходимость рассмотрения упругого взаимодействия атомов кислорода (O) и кремния (Si) при энергиях относительного движения 10–500 eV возникает при описании удаления резиста, нанесенного на содержащий кремний диэлектрик, в кислородной плазме [1]. В последнее десятилетие в качестве таких диэлектриков используются пористые материалы SiO_xH_y с низкой диэлектрической постоянной (*low-k* материалы) [2]. Размеры области, необходимой для изучения процесса травления тренчей и резиста, постоянно уменьшаются из-за увеличения плотности межслойных соединений микросхемы, в результате возрастают требования к точности результатов моделирования распыления и химического травления диэлектрика в плазме. Распыление

обычно рассчитывают на основе уравнения Больцмана при известных сечениях рассеяния [3] и метода молекулярной динамики при известном потенциале межатомного взаимодействия [4].

Цель данной работы — представить потенциал взаимодействия атомов Si и O, рассчитанный из первых принципов с помощью метода многоконfigurационного взаимодействия (MRCI) [5,6] и квантово-механических сечений упругого рассеяния атомов Si и O, полученных на основе решения уравнения Шредингера и ВКБ-приближения для данного потенциала.

В качестве потенциала взаимодействия атомов Si и O в основном состоянии рассмотрим потенциальную энергию молекулы SiO в основном состоянии $X^1\Sigma^+$. Расчеты энергии данного состояния начались еще в 60-е годы [7,8] на основе метода Хартри–Фока и продолжались вплоть до последней декады [9–11], но уже с использованием метода многоконfigurационного взаимодействия. Поскольку основной целью расчетов было получение спектроскопических данных для молекулы, то область межатомных расстояний, меньших 2 а.е. оказалась неисследованной. Для получения сечений упругого рассеяния в диапазоне относительных кинетических энергий порядка сотен eV знание потенциальной энергии необходимо для межатомных расстояний, по крайней мере, с 0.75 а.е. Мы подготовили волновые функции основного состояния $X^1\Sigma^+$ молекулы SiO с помощью многоконfigurационного метода Хартри–Фока (CASSCF) и использовали их для расчета кривой потенциальной энергии методом многоконfigurационного взаимодействия (MRCI). Все расчеты были выполнены на программном пакете MOLPRO 2010.1 [12] с набором базисных атомных волновых функций AVQZ [13,14]. При этом 10 молекулярных орбиталей были учтены в активном конфигурационном пространстве. В качестве теста для полученного потенциала мы рассчитали энергию диссоциации 8.22 eV и положение равновесия молекулы 0.152 nm, которые оказались очень близки к экспериментальным: 8.18 ± 0.3 eV [15] и 8.3369 eV для энергии диссоциации и 0.15097 nm [16] для положения равновесия.

Рассчитанные значения потенциала мы разделили на пять частей и аппроксимировали кусочно-гладкой функцией вида

$$V_i(r) = a_i + y_i(b_i z_i^{n_1} + c_i z_i^{n_2} + d_i z_i^{n_3} + f_i z_i^{n_4} + g_i z_i^{n_5}). \quad (1)$$

Здесь a_i, b_i, c_i, d_i, f_i и g_i — параметры i -го сегмента были подобраны с помощью метода наименьших квадратов. Функции y_i и z_i и пара-

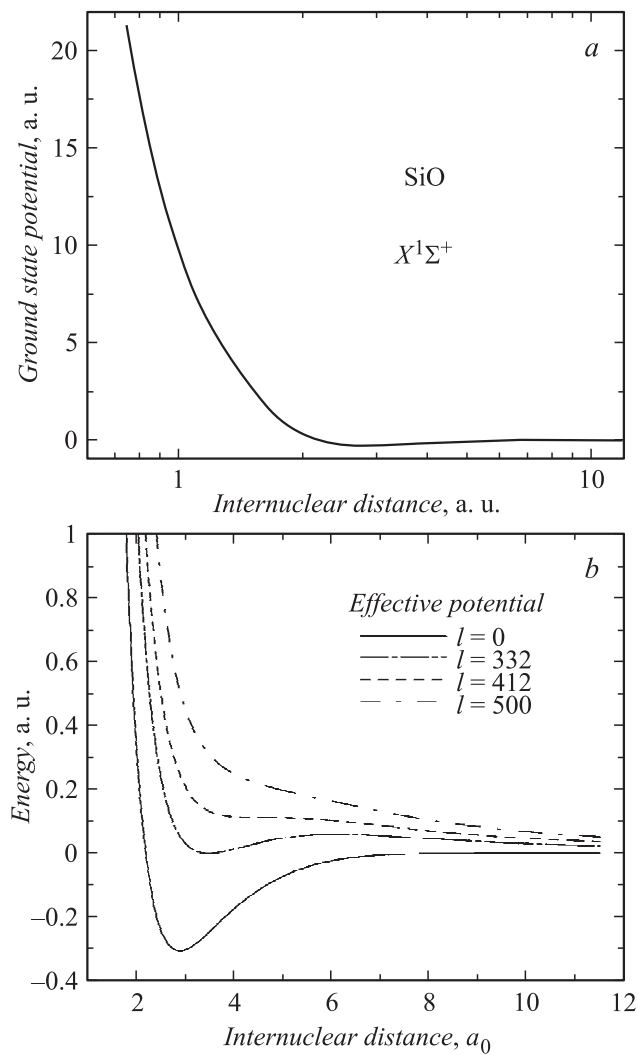


Рис. 1. *a* — потенциальная энергия молекулы SiO в основном состоянии, рассчитанная из первых принципов на основе метода многоконfigurационного взаимодействия (MRCI) с базисом AVQZ как функция межъядерного расстояния. *b* — эффективный потенциал как функция межъядерного расстояния Si и атомов O для орбитальных квантовых чисел $l = 0, 332, 412$ и 500.

Функции и параметры для потенциала взаимодействия

	0.75–1.75	1.75–2.35	2.35–4.0	4.0–8.0	8.0–11.5
<i>a</i>	1.13050652	–0.30509396	–0.30509396	–0.1734482	–0.001917
<i>y</i>	1	1	1	<i>r</i> –4.0	<i>r</i> –8.0
<i>z</i>	<i>r</i> –1.75	<i>r</i> –2.879	<i>r</i> –2.879	<i>r</i>	<i>r</i>
<i>b</i>	–3.6879757	–1.78901669	0.286063089	1.58929991	–0.04707052
<i>c</i>	17.1812889	–2.72141573	–0.295658333	–8.4287221	0.231457454
<i>d</i>	32.7559011	–2.73805316	0.202027602	50.8510088	–13.7419944
<i>f</i>	31.0595491	–1.03924451	–0.106993381	–155.280127	785.070384
<i>g</i>	0.98642975	–0.17637706	0.029748857	177.38071	–15066.7517
<i>n</i> ₁	1	3	2	–1/2	–1/2
<i>n</i> ₂	2	4	3	–1	–1
<i>n</i> ₃	3	5	4	–2	–3
<i>n</i> ₄	4	6	5	–3	–5
<i>n</i> ₅	12	7	6	–4	–7

метры представлены в таблице. Рис. 1, *a* и *b* изображают рассчитанный потенциал и эффективный потенциал для различных значений орбитального квантового числа $l = 0, 332, 412$ и 500 как функцию межатомного расстояния. Из анализа эффективного потенциала видно, что для относительных кинетических энергий, больших ≈ 0.15 а.е. ≈ 4 eV, частица с эффективной массой молекулы SiO не может быть захвачена в квазисвязанные состояния и соответственно не следует ожидать появления резонансов формы для исследуемого диапазона кинетических энергий.

Фазовые сдвиги $\delta_l(E)$ для кинетической энергии E в диапазоне $10–50$ eV рассчитывались путем решения уравнения Шредингера с последующим анализом решения в асимптотической области, а для диапазона энергий $50–500$ eV использовался смешанный подход: уравнение Шредингера решалось для l , меньших 200, а ВКБ-приближение использовалось для больших l . Расчеты фазовых сдвигов прекращались, когда их значения становились меньше 0.001 rad. Для получения заданной точности значения l лежали в диапазоне от 2302 при $E = 10$ eV до 9797 при $E = 500$ eV. Полученные фазовые сдвиги были использованы для расчетов дифференциального, интегрального и транспортного сечений. Дифференциальное сечение рассеяния атомов рассчитывалось

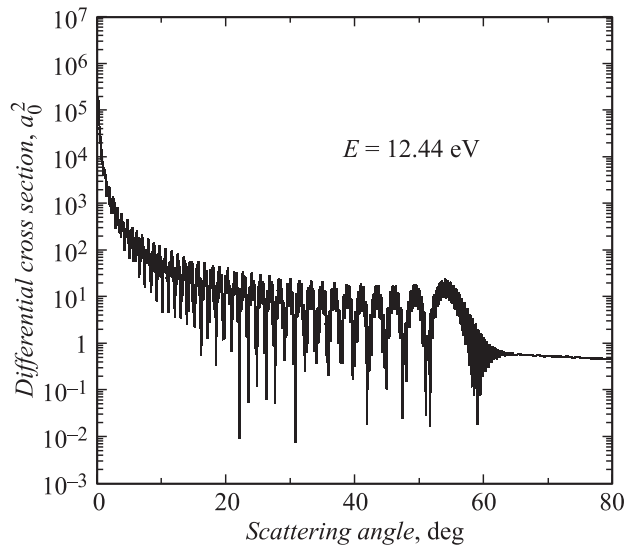


Рис. 2. Дифференциальное сечение рассеяния атома кремния на атоме кислорода для относительной кинетической энергии 12.44 eV как функция угла рассеяния в системе центра масс молекулы.

по формуле

$$\frac{d\sigma}{d\theta}(E, \theta) = \frac{2\pi}{4k^2} \left| \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(e^{2i\delta_l(E)} - 1)P_l(\cos\theta) \right|^2, \quad (2)$$

где $P_l(\cos\theta)$ — l -й полином Лежандра, а $k = \sqrt{2\mu_{\text{SiO}}E/\hbar^2}$ — волновой вектор, θ — угол рассеяния в системе центра масс молекулы SiO, μ_{SiO} — приведенная масса молекулы SiO. Интегральное и транспортное (с весовым множителем $1 - \cos\theta$) сечения рассчитывались интегрированием выражения (2) по всем полярным и азимутальным углам.

На рис. 2 представлено дифференциальное сечение, рассчитанное на основе полученного потенциала, для относительной кинетической энергии 12.44 eV. Основной характеристикой данного сечения является наличие максимума при угле, близком к 60° , соответствующего появлению сингулярности в классическом дифференциальном сечении. Заметим, что для углов, больших 60° , сечение слабо отличается от

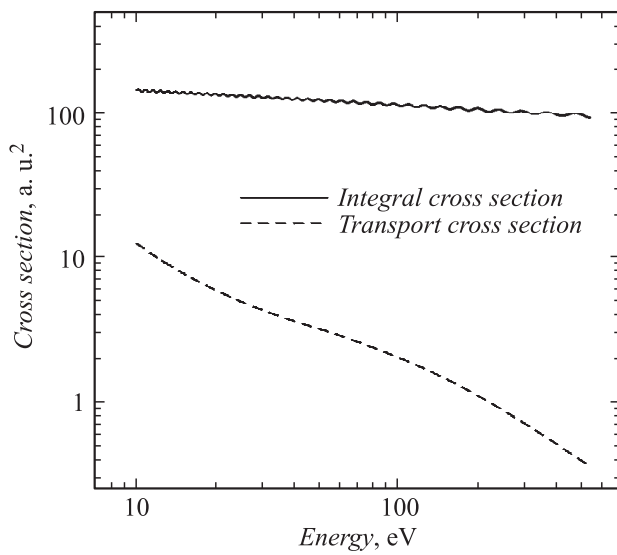


Рис. 3. Интегральное и транспортное сечение рассеяния как функция относительной кинетической энергии для системы кремний–кислород.

нуля. На рис. 3 изображены интегральное и транспортное сечения, как функции относительной кинетической энергии. Как видно из рисунка, интегральное сечение уменьшается с увеличением энергии от $150a_0^2$ при $E = 10$ eV до $90a_0^2$ при $E = 500$ eV. Главной примечательностью полученных интегральных сечений является наличие хорошо распознаваемых глори осцилляций. Согласно [17], число подобных максимумов равно числу связанных состояний исследуемого потенциала рассеяния, при вращательном квантовом числе, равном нулю. Как видно, на данном рисунке изображена лишь часть таких максимумов, поскольку число связанных состояний для рассчитанного нами потенциала равно 102. Авторы ожидают, что межатомный потенциал, рассчитанный из первых принципов, будет взят за основу при построении твердотельного потенциала для моделирования распыления кремнийсодержащих материалов в кислородной плазме методами молекулярной динамики, а дифференциальные, интегральные и транспортные сечения, полученные для $E = 10\text{--}500$ eV будут применены в соответствующих моделях, основанных на методе Монте-Карло. Расчет межатомного потенциала проводился на суперкомпьютере Curie Университета Бристоля,

Великобритания. Все фазовые сдвиги и сечения упругого рассеяния рассчитывались с помощью программ, созданных в НИИЯФ МГУ, на суперкомпьютере „Ломоносов“ МГУ им. Ломоносова [18].

Данная работа была выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ № 12-02-00536-а и Semiconductor Research Corporation Contracts & Intellectual Property № 2012-KJ-2280, North Carolina, USA.

Мы благодарим в.н.с. НИИЯФ МГУ Т.В. Рахимову за плодотворные дискуссии.

Список литературы

- [1] *Worsley M.A., Bent S.F., Gates S.M., Fuller N.C.M., Volksen W., Steen M., Dalton T.* // *J. Vacuum Sci. Tech.* B. 2005. V. 2. P. 395–405
- [2] *Rakhimova T.V., Rakhimov A.T., Mankelevich Yu.A.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 102. P. 111902.
- [3] *Aiello D., Pletnev V.V., Falcone G., Forlano L.* // *Nuovo Cimento.* 1994. V. 16. P. 75–88.
- [4] *Barry P.R., Phillip P., Wirtz T., Kieffer J.* // *J. Mass Spectrometry.* 2014. V. 49. P. 185–194.
- [5] *Werner H.-J., Knowles P.J.* // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 89. P. 5803–5814.
- [6] *Knowles P.J., Werner H.-J.* // *Chem. Phys. Lett.* 1988. V. 145. P. 514–522.
- [7] *McLean A.D., Yoshimine M.* // *IBM J. Res. Dev. Suppl.* 1968. V. 12. P. 206–233.
- [8] *Langhoff S.R., Arnold J.O.* // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 70. P. 852–863.
- [9] *Chattopadhyaya S., Chattopadhyay A., Das K.K.* // *J. Phys. Chem. A.* 2003. V. 107. P. 148–158.
- [10] *Shi D., Li W., Sun J., Zhu Z.* // *Spectrochimica Acta A.* 2012. V. 87. P. 96–105.
- [11] *Badreddine K., El-Kork N., Korek M.* // *J. Modern Phys.* 2013. V. 4. P. 82–93.
- [12] *Werner H.-J., Knowles P.J., Lindh R.* et al. // *MOLPRO. Version 2010.1.* A package of ab initio programs. 2010.
- [13] *Dunning T.H.* // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. P. 1007–1023.
- [14] *Woon D.E., Dunning T.H.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 1358–1371.
- [15] *Gaydon A.G.* *Dissociation energies and Spectra of Diatomic Molecules.* London: Chapman and Hall, 1968.
- [16] *Huber K.P., Herzberg G.* *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules.* Princeton: Van Nostrand-Reinhold, 1979.
- [17] *Bernstein R.* // *J. Chem. Phys.* 1960. V. 33. P. 795.
- [18] *Sadovnichy V., Tikhonravov A., Voevodin V.I., Opanasenko V.* // „Lomonosov“: Supercomputing at Moscow State University. In *Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale.* (Chapman & Hall/CRC Computational Science), Boca Raton, USA, CRC Press, 2013. P. 283.