中 国 科 学
1990 年 6 月　　A 辑　　第 6 期

低能电子在固体中散射理论及 Monte Carlo 模拟计算方法*

何延才　谭震宇**　王心磊
(中国科学院上海硅酸盐研究所，上海 200050)

摘　要

本文应用较严格的理论描述低能电子在固体中散射的过程，提出了对该过程进行直接模拟的计算方法：经作者改进的 Pendry 分波法模型计算电子与原子间的弹性散射；非弹性散射既考虑壳层电子、导带电子贡献，也计入等离子激发的影响；电子散射及二次电子级联过程用 Monte Carlo 方法严格模拟．对不同能量低能电子作用下，Cu 的二次电子产额、能谱曲线及背散射系数作了计算，所得结果与 Kashikawa 等的实验事实一致．

关键词：低能电子散射，Monte Carlo 模拟

一、引　言

近年来，低能电子散射的基本理论、计算方法和实际应用研究日益受到人们重视[1)]，成为相当活跃的领域．电子与固体相互作用是现代表面分析技术如 SEM，EPMA 及 SAM 等的物理基础．当入射电子能量为几十个千电子伏数量级时，其在固体中弹性散射可用 Rutherford 微分截面描述，非弹性散射用 Bethe 公式计算．基于这些原理的 Monte Carlo 模拟方法多年来成功地应用于解决电子束显微分析及电子束曝光技术中的一系列难题[1-6]．然而，当入射电子能量降到几千个电子伏或更低时，由 Born 近似导出的 Rutherford 散射截面和 Bethe 连续能量损失公式均不适用[7]，且能量越低，固体原子序数越高，偏差越大．另外，与低能电子散射有关的一些实验技术，如低能电子扫描显微学及低能电子束曝光技术[1)] 等发展较快，促进了固体表面研究和超大规模集成器件新工艺的发展．因此，建立一个严格的物理模型和可行的计算方法处理低能电子散射十分必要．

本文 1989 年 8 月 25 日收到．
* 国家自然科学基金资助项目．
** 山东工业大学电子束研究室．
1) Pease, R. F. (Stanford 大学固体电子学实验室教授)给何延才信件，1986,6,17; 1986,12,31.

Kotera, Murata 等采用 Mott 弹性散截面和 Kanaya 的能量损失公式计算 1—10 keV 电子在 Au 中的散射[7],结果比应用 Rutherford-Bethe 理论更符合实验事实. 采用 Mott 模型需解相对论 Dirac 方程,计算相当复杂;而他们计算非弹性散射的方法又很不严格,不能定量反映每一非弹性事件的概率.

本文提出的物理模型和 Monte Carlo 模拟计算方法力图真实地反映低能电子在固体中散射物理过程,同时在计算方法上对 Pendry 的理论作了改进,使之能用于计算能量较高电子的弹性散射.

二、弹性散射

应用量子力学分波法 (Partial Wave Method) 计算低能电子弹性散射的 Pendry 模型[8]在物理上较严格,但具体算法上存在不少缺陷. 我们对 Pendry 的工作进行了改进,形成一个较完善的计算方法,将另文发表,这里只作简要论述.

由解非相对论 Schrödinger 方程得微分散射截面为

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega}=\frac{1}{k^2}\cdot\left|\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\sin\delta_l\cdot\exp(i\delta_l)\cdot P_l(\cos\theta)\right|^2, \tag{1}$$

其中, $k^2=2E$, E 为入射电子能量; $P_l(\cos\theta)$ 是 Legendre 多项式; δ_l 是与角动量 l 对应的分波相移,由下式给出[9]:

$$\delta_l=\operatorname{arctg}\left(\frac{j_l'-L_lj_l}{n_l'-L_ln_l}\right)_{r=R}, \tag{2}$$

$j_l(kr)$, $n_l(kr)$ 分别为球 Bessel 函数和球 Neumann 函数, j_l', n_l' 均表示对 r 求导, R 为 muffin-tin 半径,且

$$L_l=\left(\frac{d\phi_l}{dr}\Big/\phi_l\right)_{r=R}, \tag{3}$$

ϕ_l 是入射电子径向波函数.

总的弹性散射截面由一系列相移来表征:

$$\sigma_{el}=\frac{4\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\sin^2\delta_l, \tag{4}$$

由(1)—(4)式可见,散射截面的计算最终归结为对入射电子径向波函数 ϕ_l 的求解.

Pendry 取非重叠球作为离子实势(称之为 Muffin-tin 近似),导出函数 ϕ_l 满足的方程[8]

$$-\frac{1}{2r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\phi_l}{dr}\right)+\frac{l(l+1)}{2r^2}\phi_l+V_H(r)\phi_l$$
$$+\int V_{ex}^{(l)}(r,r')\phi_l(r')r'^2dr'=E\phi_l, \tag{5}$$

其中 $V_H(r)$ 为 Hartree 势

$$V_H(r)=v_i(r)-\frac{z}{r}+\sum_{j'}\frac{|\phi_j(\boldsymbol{r},s)|^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}d^3\boldsymbol{r}, \tag{6}$$

式中 $v_x = -3r\left(\frac{3\rho(r)}{8\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$，$\rho(r)$ 是电子密度；$\sum_{i'} = \sum_{i} \sum_{s_i}$，$\sum_{s_i}$ 表示对所有壳层电子求和；d^3r 为对空间积分.

(6) 式不能进行实际数值计算，应用原子结构量子理论，我们导出便于数值计算的表达式为

$$V_H(r) = \frac{1}{r}\left[rv_s(r) - z + 2\left(\int_0^r \sum_{l'} (2l'+1)\cdot|\phi_{l'}(r')|^2\cdot r'^2dr' + r\int_r^\infty \sum_{l'} (2l'+1)\cdot|\phi_{l'}(r')|^2 r'dr'\right)\right], \tag{7}$$

$\phi_{l'}(r')$ 是轨道量子数为 l' 的原子电子径向波函数.

$V_{ex}^{(l)}(r, r')$ 称为 Hartree-Fock 交换势，当能量较高、在初始点 r_0 附近计算时，会出现过小数值使计算机下溢. 为此，我们令 $l'' = |l - l'|$，$r_m = m_1 r^{l''}$ 及 $r'_m = m_1 r'^{l''}$，可导出 $V_{ex}^{(l)}(r, r')$ 有关的算式为

$$\int V_{ex}^{(l)}(r, r')\phi_l(r')r'^2dr' = \sum_{l'} \sum_{l''}^{l+l'} c(l, l', l'')\left[\frac{\phi_{l'}(r)}{r\cdot r_m}\int_0^r \phi_{l'}^*(r')\phi_l(r')r'^2r'_m dr' + r_m\phi_{l'}(r)\int_0^\infty \phi_{l'}^*(r')\phi_l(r')\frac{r'}{r'_m}dr'\right], \tag{8}$$

上式中

$$c(l, l', l'') = \frac{2l'+1}{2}\int_{-1}^{1} P_l(u)P_{l'}(u)P_{l''}(u)du. \tag{9}$$

能量高于 1 keV 时，对于大的 l, l'' 会因数值过大而超出计算机范围. 为此，作者引入一变换以使 $c(l, l', l'')$ 的计算顺利进行.

为解(5)式，引入 $f_1 = r\phi_l$，$f_2 = f_1' - \frac{l+1}{r}f_1$，则(5)式可写为一阶方程组

$$\begin{cases} f_1' = f_2 + \dfrac{l+1}{r} f_1, \\ f_2' = 2(V_H - E)f_1 - \dfrac{l+1}{r} f_2 - 2V_x(r), \end{cases} \tag{10}$$

这里

$$V_x(r) = r\int V_{ex}^{(l)}(r, r')\phi_l(r')r'^2dr'.$$

函数 f_1, f_2 的初始解为

$$\begin{cases} f_1 = c_0 r^l\left[1 - \left(\dfrac{z}{l+1}\right)r + \alpha r^2 - \beta r^3 + \cdots\right], \\ f_2 = c_0 r^{l+1}\left[1 - \dfrac{z}{l+1} + 2\alpha r - 3\beta r^2 + \cdots\right], \end{cases} \tag{11}$$

其中

$$\alpha = \frac{z^2 - (l+1)(E+V_0)}{(l+1)(2l+3)}, \qquad \beta = \frac{z[z^2 - (3l+4)(E+V_0)]}{3(l+1)(l+2)(2l+3)}.$$

(11)式中 c_0 是一常数,其大小影响到波函数 ϕ_l 的归一化因子,但我们可以证明,c_0 的取值不影响相移的计算结果,计算中可通过调节 c_0 以避免超出计算机允许范围的数字出现. 这是相当重要的性质,文献[9]未得出此结论.

至此,一个能在较大能量范围严格计算电子弹性散射截面的方法已完成.

由本文分波法,我们计算了不同能量下,元素 Be, C, Al, Si 和 Cu 的散射截面,以及与 Rutherford 截面的比 $R_{P.r}$, $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{pwm} \Big/ \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_R$, 如图 1 所示. 结果表明,两种截面的差异随能量 E 的减小或固体原子序数的增高而变大. 这就证明 Rutherford 公式不能用于计算低能电子散射截面.

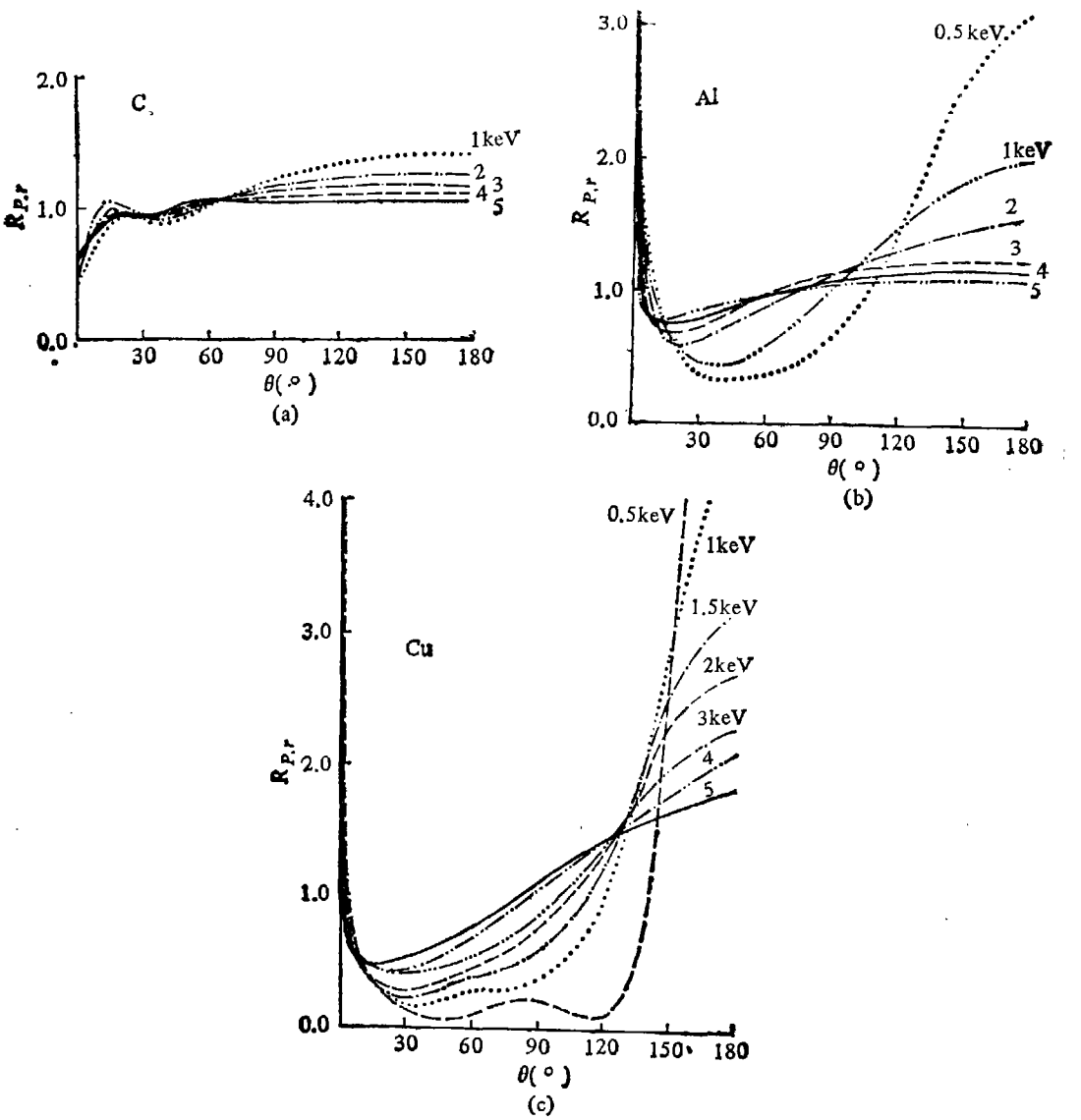

图 1 用分波法及 Rutherford 公式计算的微分散射截面比值 $R_{P.r}$
((a), (b), (c) 分别表示对元素 C, Al, Cu 的计算结果)

此外，本文对 Hartree-Fock 交换势的贡献作了研究．当能量为 0.5—5keV 时，对 Al 和 Cu 分别在 Hartree 近似及 Hartree-Fock 近似下计算了散射截面．由表 1 所列 Cu 的计算结果可看出，E 越低，Hartree-Fock 势的影响越大；E 增大到约 1keV 时，应用 Hartree-Fock 势与仅用 Hartree 势的结果相差无几．因此我们建议，E 低于 1keV 时，应采用 Hartree-Fock 近似；E 高于 1keV，只用 Hartree 近似就能得到足够的精度．这样处理可节省大量计算机时．

表 1　Cu 在 Hartree 近似及 Hartree-Fock 近似下计算的散射截面及其比值

E(keV) / σ_T(cm²)	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
$\sigma_{T,H}$	0.1473×10^{-15}	0.1081×10^{-15}	0.8067×10^{-16}	0.6440×10^{-16}	0.5427×10^{-16}	0.4715×10^{-16}
$\sigma_{T,HF}$	0.1540×10^{-15}	0.1100×10^{-15}	0.8101×10^{-16}	0.6457×10^{-16}	0.5438×10^{-16}	0.4725×10^{-16}
$\sigma_{T,H}/\sigma_{T,HF}$	0.9562	0.9843	0.9957	0.9973	0.9977	0.9979

三、非弹性散射

处理低能电子非弹性散射时，我们以较严格的理论代替 Bethe 连续能量损失近似．离子实和导带电子引起的非弹性散射由两部分组成：单电子激发和等离子激发．单电子激发又分为壳层电子激发和导带电子激发．

1. 壳层电子激发

用 Gryzinski 公式[10]计算壳层电子激发．电子能量损失为 ΔE 时微分散射截面

$$\frac{d\sigma_i(\Delta E)}{d\Delta E}=\frac{k_i\pi e^4}{(\Delta E)^3}\left(\frac{E_i}{E+E_i}\right)^{3/2}\cdot\left(1-\frac{\Delta E}{E}\right)^{E_i/(E_i+\Delta E)}$$
$$\cdot\left[\frac{\Delta E}{E_i}\left(1-\frac{E_i}{E}\right)+\frac{4}{3}\ln\left(2.7+\left(\frac{E-\Delta E}{E_i}\right)^{1/2}\right)\right],\qquad(12)$$

式中 E_i 和 k_i 分别为 i 壳层的束缚能和电子数．由上式计算了不同能量下 Al 和 Cu 有关壳层的散射截面 σ_{si}（图 2）．

计算结果表明，在 0.5—5keV 能量区间，Cu 的 l 与 M 壳层激发截面的比值为 0，0.0000182 变化到 0.00268，即最大不超过 0.3%；对元素 Si，k 和 L 壳层截面比不超过 0.4%．这说明壳层电子激发主要发生在外层电子．

2. 导带电子激发

导带电子激发截面由 Streitwolf 公式[11]给出：

$$\begin{cases}\dfrac{d\sigma_c(\Delta E)}{d\Delta E}=\dfrac{N\pi e^4}{E}\cdot\dfrac{1}{(\Delta E-E_F)^2},\\[2ex]\dfrac{d\sigma_c(\Delta E)}{d\Delta E}=0.34\dfrac{N\pi e^4}{E}\cdot\dfrac{1}{E_F^2},\end{cases}\qquad(13)$$

N 是 Avogadro 常数，E_F 是 Fermi 能．

能量损失 ΔE 为 E_F 时，(13)式为奇点．可以证明，求导带激发总截面 σ_c 的定积分上下限为如下形式：

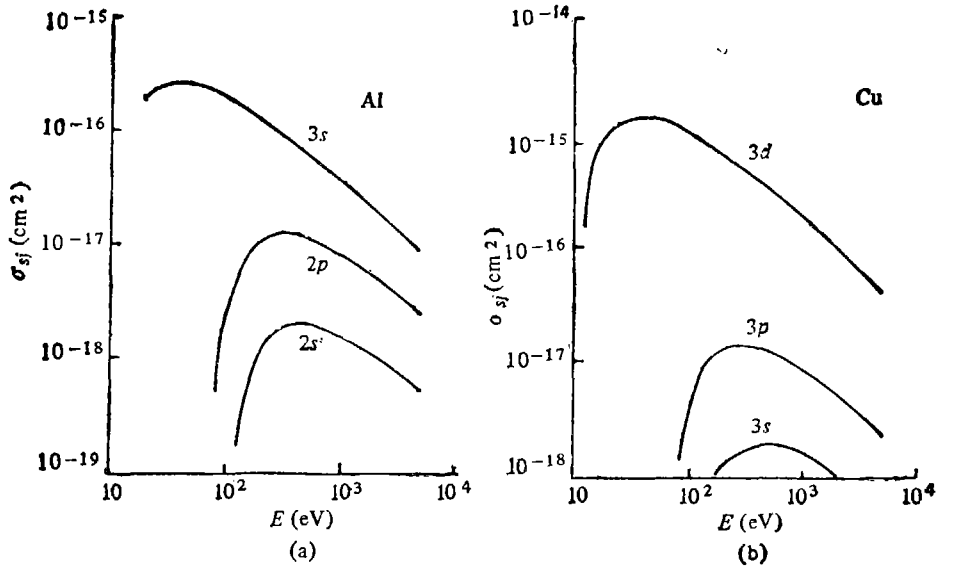

图 2 在低能范围 Al(a) 和 Cu(b) 壳层激发截面 σ_{sj}

$$\sigma_e = \int_{E_F}^{2.715E_F} 0.34\,\frac{N\pi e^4}{E}\cdot\frac{1}{E_F^2}\,d\Delta E + \int_{2.715E_F}^{E} \frac{N\pi e^4}{E}\cdot\frac{1}{(\Delta E - E_F)^2}\,d\Delta E. \tag{14}$$

3. 等离子激发

等离子激发系由入射电子引起的导带电子相对离子实的集体振荡. 其总截面可用“准粒子法”严格导出的公式[12]计算:

$$\sigma_P = \frac{A}{N\rho}\cdot\frac{\hbar\omega_P}{2a_0E}\ln\left(\frac{\sqrt{E_F-\hbar\omega_P}-\sqrt{E_F}}{\sqrt{E_F}-\sqrt{E-\hbar\omega_P}}\right), \tag{15}$$

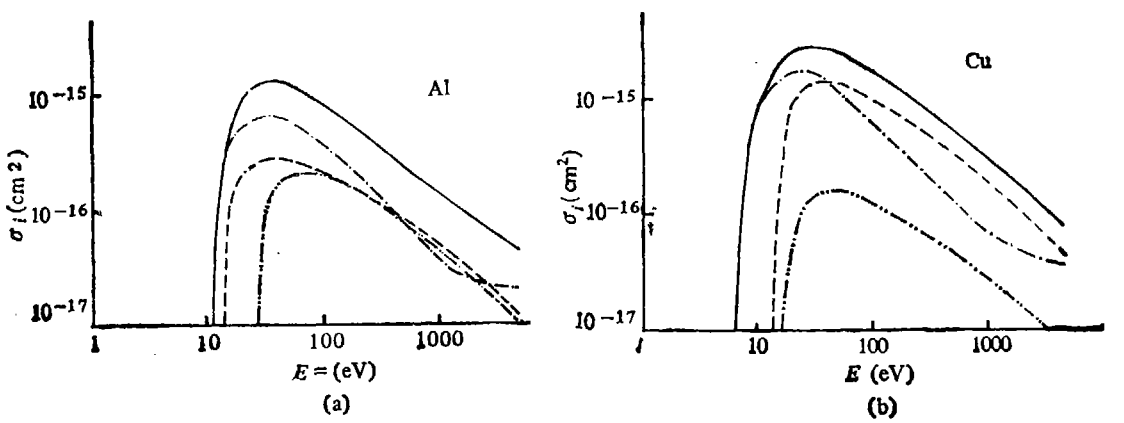

图 3 在低能范围 Al(a) 和 Cu(b) 的非弹性散射截面 σ_i

(——表示 σ_{is}, —·—·—表示 σ_e, -------表示 σ_s, —··—··—表示 σ_P)

这里 $\hbar\omega_P$ 为等离子能，A 为原子量，ρ 是固体密度，a_0 为 Bohr 半径.

至此，各种非弹性散射截面均可求得，非弹性散射总截面则为

$$\sigma_{it} = \sigma_s + \sigma_e + \sigma_P, \tag{16}$$

图 3 给出 Al 和 Cu 在低能范围内各非弹性散射截面及它们的和 σ_{it} 值.

四、Monte Carlo 模拟方法

基于上述原理，作者建立了对低能电子在固体中散射过程进行 Monte Carlo 直接模拟的计算方法.

1. 散射自由程与散射事件

入射电子能量为 E 时，计算出电子的弹性散射截面和各种非弹性散射截面，其总截面

$$\sigma_T = \sigma_{et} + \sigma_{it} = \sigma_{et} + \sigma_s + \sigma_e + \sigma_P, \tag{17}$$

电子散射自由程

$$\lambda = -\frac{A}{N\rho\sigma_T}\ln R, \tag{18}$$

R 是(0,1)区间均匀分布的随机数.

自由程求出后，用随机抽样法确定每一时刻发生散射的类型.

对于一给定的随机数 R，若

$R < \sigma_{et}/\sigma_T$，则发生弹性散射，

$\sigma_{et}/\sigma_T \leqslant R < (\sigma_{et} + \sigma_s)/\sigma_T$，则发生壳层电子激发，

$(\sigma_{et} + \sigma_s)/\sigma_T \leqslant R < (\sigma_{et} + \sigma_s + \sigma_e)/\sigma_T$，发生导带电子激发，

$(\sigma_{et} + \sigma_s + \sigma_e)/\sigma_T \leqslant R$，发生等离子激发事件.

2. 电子角散射与能量损失

电子弹性散射角由下式抽样得到：

$$R = \frac{\int_0^{\theta^*} \sin\theta d\sigma(\theta)}{\int_0^{\pi} \sin\theta d\sigma(\theta)}. \tag{19}$$

将(1)式代入上式，得

$$R = \frac{\int_0^{\theta^*} \left| \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\sin\delta_l \cdot \exp(i\delta_l) P_l(\cos\theta) \right|^2 \cdot \sin^2\theta d\theta}{\int_0^{\pi} \left| \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\sin\delta_l \cdot \exp(i\delta_l) P_l(\cos\theta) \right|^2 \cdot \sin^2\theta d\theta}. \tag{20}$$

大多数非弹性散射发生在入射电子和导带电子或外层电子之间，因此可用基于两体碰撞理论的自由电子模型来计算非弹性散射角 θ_{in}：

$$\sin^2\theta_{in} = \Delta E/E. \tag{21}$$

非弹性散射能量损失 ΔE 同样用随机抽样计算

$$R=\frac{\int_{E_j}^{\Delta F} d\sigma(E)}{\int_{E_j}^{E_0} d\sigma(E)}, \tag{22}$$

E_0是入射电子初始能量.

3. 级联过程

根据本文理论,用 Monte Carlo 方法对固体中低能电子散射的级联过程作模拟计算. 对每一个入射电子及非弹性散射中激发的次级电子都进行跟踪模拟以计算下一步散射和激发,直至它越出固体表面或因能量耗尽而终止在固体内. 当 $E \leqslant E_F + \omega_F$ (表面功函数) 时,就不必再跟踪该电子.克服表面势垒而逸出表面的电子大致可分为背散射电子(能量大于 50eV)及二次电子(小于 50eV).

电子散射空间输运过程用文献[13]的方法计算. 我们按照自由电子近似原理,通过解两体碰撞动量守恒方程以确定被激发出的导带电子、壳层电子以及入射电子散射后的坐标.

电子逸出表面时应满足

$$0 \leqslant r \leqslant \arccos\left(\frac{E_F+\omega_F}{E}\right)^{\frac{1}{2}}, \tag{23}$$

r 为电子逸出前散射方向与固体表面法线的夹角. 显然,电子能量越大,其逸出表面可能性越大.

五、计算结果与讨论

应用本文的理论和计算方法,我们计算了 Cu 的背散射系数、二次电子产额及其能谱分布. 入射电子能量 E_0 在 3keV 到 100eV 范围,入射方向为 0°, 20°, 40° 和 60°. 计算结果和 Koshikowa, Shimizu 等的实验[14]一致.

图 4 给出了 Cu 背散射系数 η 的计算结果. 电子垂直入射时的 η-E_0 曲线、不同入射角下的 η 值均与 K-S 实验符合较好(图 4(a), 4(b)),只是计算值略微偏高.

当 E_0 取 100, 200, 300, 400, 500, 1000, 2000 和 3000eV 时,分别计算了 Cu 的二次电子

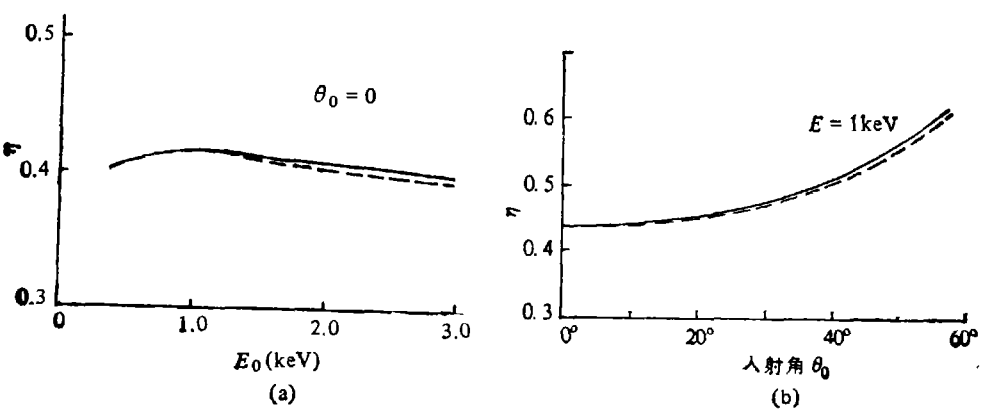

图 4 Cu 的背散射系数计算值与实验结果比较

(——为本文计算曲线, ----为 K-S 实验)

产额 δ，有如下关系：δ 值随 E_0 减小而降低，最大值出现在 500eV 处(图 5(a))，这是二次电子发射的重要特征，也得到 K-S 实验证实．图 5(b) 表示 E_0 为 500eV 时 Cu 的二次电子能谱曲线，计算曲线比实验曲线向低能端偏移约 1eV，但两者的分布是一致的．E_0 为 1，2，3keV 及 θ_0 在 0—60° 范围变化时，我们计算的能谱曲线都具有相同的分布规律，这同样是二次电子发射的性质．

本文理论和方法容易应用于计算多元合金中低能电子散射过程；也可用于模拟多层介质内电子散射事件．作者正将本方法应用于低能电子束曝光的定量计算中，以期对此重要技术领域的研究进行必要的理论分析．这一课题就属于低能电子在多元多层介质中散射的复杂问题．

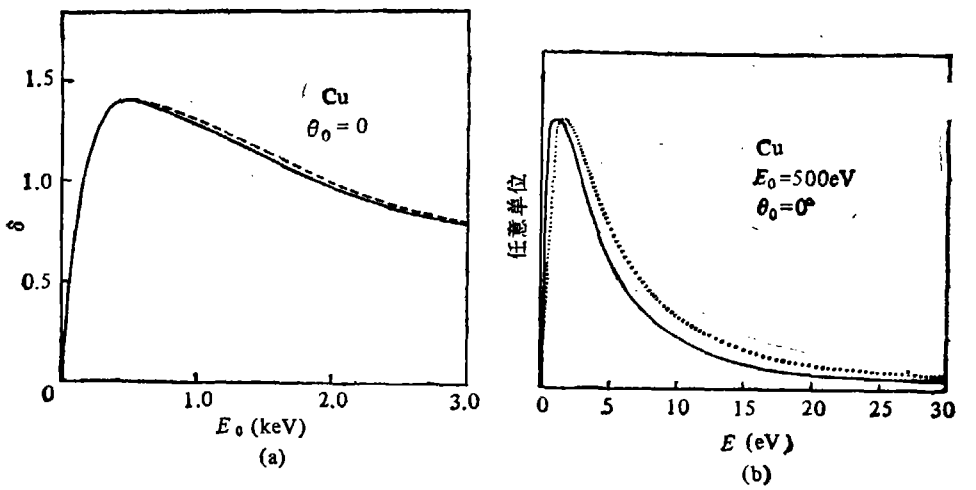

图 5　Cu 的二次电子产额、能谱曲线与实验比较

(——为本文计算结果，　----为 K-S 实验)

本工作 Monte Carlo 模拟电子数为 5000，计算在 IBM 4381 大型机上进行．

参　考　文　献

[1] Murata, K., Matsukawa, T. & Shimizu, R., *Jap. J. A. P.*, 10(1971), 678.

[2] Hawryluk, R. J., Hawryluk, A. M. & Smith, H. I., *J. Appl. Phys.*, 45(1974), 2551.

[3] Love, G., Cox, M. G. C. & Scott, V. D., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 10(1977), 7.

[4] 何延才、曹立群、陈家光，中国科学 A 辑，1986，10：1095—1103.

[5] He Yancai et al., *Scanning Microscopy*(Ed. Om Johai), IITRI, Chicago, 1(1987), 943.

[6] 何延才等，中国科学 A 辑，1989，3：307—312.

[7] Kotera, M., Murata, K. & Nagami, K., *J. Appl. Phys.*, 52(1981), 997.

[8] Pendry, J. B., *Low Energy Elctron Diffraction*, Academic Press Inc. Ltd., London, 1974, 31—57.

[9] Charles, J. J., *Quantum Collision Theory*, North Holland Pub. Co., Amsterdam, 1975, 81.

[10] Gryzinski, M., *Phys. Rev.*, 138(1965), 336.

[11] Strietwolf, H. W., *Annalen der Physik*, 3(1959), 183

[12] Quinn, J. J., *Phys. Rev.*, 126(1962), 1453.

[13] 何延才，计算物理，2(1985)，17.

[14] Koshikowa, T. & Shimizu, R., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 6(1973), 1369.