中 国 科 学
1989 年 3 月　　A 辑　　第 3 期

Monte Carlo 方法计算多层薄膜中 X 射线发射强度*

何 延 才
(中国科学院上海硅酸盐研究所)

胡 幼 华
(上海市计算技术研究所)

陈 家 光
(上海宝山钢铁总厂研究所)

王 心 磊
(中国科学院上海硅酸盐研究所)

摘　　要

基于作者发展的电子散射模型,多层介质中电子散射理论、X射线强度、吸收和荧光计算公式,用 Monte Carlo 方法计算了多层薄膜中X射线发射强度比值. 在不同加速电压下,对 Si 衬底上 Au,Cu 多层膜及 Cr,Ni 多层膜计算的强度比与 EPMA 实验结果广泛一致. 本工作为最终解决多层薄膜X射线定量显微分析的难题奠定了理论基础.

关键词: Monte Carlo 模拟,多层薄膜,电子散射,X 射线强度

一、引　　言

电子束X射线定量显微分析 (XQMA) 中, 存在几个公认的用通常 ZAF 方法不能处理的难题. 这些是微颗粒、不规则超微颗粒样品的定量分析; 薄膜或多层薄膜样品的定量分析(即已知每层薄膜的成份确定其厚度或反之). 微颗粒定量近年来已为我们和其他学者从理论上及实验技术上较好地解决[1-4];有衬底或无衬底单层薄膜样品的 XQMA 研究中, 一些学者做了不少有价值的工作[5-8]. 然而, 多层薄膜定量分析因理论上的困难(关键在于无法严格计算多层薄膜中每一层的X射线发射强度), 一直成为材料科学、微电子学研究中亟待解决的难题, 至今未见有关工作报道.

以作者发展的简化电子散射模型,多层介质中电子散射计算方法、X射线激发、吸收和二次荧光校正计算公式为基础[9-12], 应用 Monte Carlo 方法严格计算了多层薄膜中每一层的X射线发射强度比,得到与电子探针实验广泛一致的结果, 为进一步解决多层薄膜样品 XQMA 的难题奠定了理论基础.

本文 1988 年 4 月 9 日收到, 1988 年 6 月 24 日收到修改稿.
* 国家自然科学基金资助项目.

二、原 理

具有一定能量的电子束入射到多层薄膜样品上（图 1 (a)），将发生一系列复杂的物理过程．我们提出了处理该过程的严格理论，以计算多层薄膜样品中来自每一层的X射线发射强度．

1. 电子在多层介质中的散射

(1) 单一介质中电子散射模型 这里将作者发展的固体中简化电子散射模型[9]应用于单一介质中．入射电子与原子核间的弹性散射由 Rutherford 公式计算：

$$\operatorname{ctg}\frac{\theta}{2}=\frac{PE}{0.0072Z}, \qquad (1)$$

θ 为弹性散射角，E 为电子能量，Z 是单一介质平均原子序数；碰撞参量 $P=P_0R^{1/2}$，R 是均匀分布随机数；若N表示定步长模型的散射步数，最大碰撞参量 P_0 可写为

$f(N,R)Z^{0.4/E_0}$，$f(N,R)$ 约为 0.85．

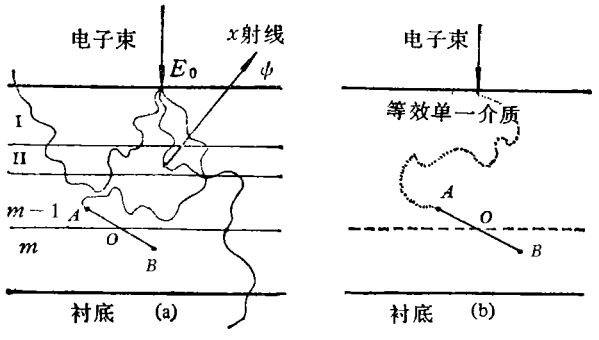

图 1 电子在多层介质中散射、X 射线激发及“等效单一介质散射”示意图

由 Bethe 连续能量损失公式计算电子非弹性散射，取 Bethe 路径的百分之一作为电子散射平均自由程．

本模型计算的电子显微学各项参量与实验结果十分一致，已成功地应用于特殊样品的 XQMA 计算中[1,2,3,6,7]．

(2) 多层介质中电子散射计算方法——“等效单一介质散射”模型 我们将描述多层介质中电子散射的“等步数变步长”计算方法[10]发展为更完善的“等效单一介质散射”模型，其要点如下：

设初始能量为 E_0 的 i 电子经 n 次散射到达第 m 层介质的 B 点(图 1 (a))，该时刻电子能量为 E_n．从 B 点开始，i 电子在 m 介质中的散射轨迹仅与矢量 $\boldsymbol{AB}$ 的方向余弦及能量 E_n 有关，因此可以将 i 电子到达 B 点之前的所有散射等效看作发生在 m 介质中．按单一介质中等步长模型，用 Bethe 公式算出能量为 E_0 的电子在 m 介质中每经历一次非弹性散射时所具有的能量 $E_1, E_2, \cdots, E_k, \cdots$，将 E_n 与此数列进行比较，找出与 E_n 最接近的能量如 E_k，则 k 为 i 电子进入 m 介质之前曾经发生的等效散射次数． 下面仍按文献 [9] 的方法计算 i 电子在 m 介质中第 $k+1$ 步散射，直至它穿越界面进入另一介质或因能量耗尽终止在 m 介质中．

所有电子只要穿越界面进入另一介质，就将它过去的散射历史等效为发生在“新”介质中，这就是作者提出的“等效单一介质散射”模型基本原理．图 1(b) 中的虚线表示 i 电子在等效单一介质中的散射路径，电子在 B 点之后的散射行为则与虚线组成的等效路径无关．

i 电子进入 m 介质初始点（B 点)坐标及其能量可用简化方法计算．令 AO，OB 分别为 i 电子在 $m-1$ 及 m 中的散射路径，考虑电子在两层介质中散射自由程的一致性，穿越界面的路径方程可写为

$$\frac{\rho_{m-1}AO}{\rho_{m-1}\Delta s_{m-1}}+\frac{\rho_m OB}{\rho_m \Delta s_m}=1, \tag{2}$$

式中 ρ_{m-1}，ρ_m 分别为介质 $m-1$ 及 m 的密度，Δs_{m-1} 和 Δs_m 为电子分别在 $m-1$ 及 m 中散射步长(长度单位)．于是

$$OB=\left(1-\frac{AO}{\Delta s_{m-1}}\right)\Delta s_m. \tag{3}$$

在单一介质模型中，若 $\rho_m s_m$ 表示 Bethe 路径，则

$$\Delta s_m=\frac{\rho_m s_m}{100\rho_m}=\frac{s_m}{100}, \tag{4}$$

同理

$$\Delta s_{m-1}=\frac{s_{m-1}}{100}. \tag{5}$$

介质内电子每一步散射终了时具有的能量

$$E_k=E_{k-1}-\int_{(\rho_m s)_{k-1}}^{(\rho_m s)_k}\frac{dE}{d(\rho_m s)}d(\rho_m s). \tag{6}$$

AO 是电子在 $m-1$ 介质中剩余步长(小于 Δs_{m-1})，界面上 0 点处的能量

$$E_0=E_A-\int_{(\rho_{m-1}s)_A}^{(\rho_{m-1}s)_0}\frac{dE}{d(\rho_{m-1}s)}d(\rho_{m-1}s). \tag{7}$$

这样，电子在 B 点的能量已知：

$$E_B=E_0-\int_0^{(\rho_m s)_B}\frac{dE}{d(\rho_m s)}d(\rho_m s). \tag{8}$$

2. 多层薄膜 X 射线发射强度

(1) 多层薄膜中 X 射线发射强度的一般表达式　考虑X射线光子吸收、特征X射线荧光效应后，多层薄膜中第 n 层X射线发射强度一般表达式为

$$I_{n,l}=\Delta I_{n,i,f}+\int_{(n-1)\text{th layer}}^{n\text{th layer}}\varphi_n(\rho_n z)d\rho_n z\cdot\sum_{m=1}^{n}\exp(-\mu_m\rho_m d_m\csc\phi), \tag{9}$$

这里 $\Delta I_{n,i,f}$，$\int_{(n-1)\text{th layer}}^{n\text{th layer}}\varphi_n(\rho_n z)d\rho_n z$ 分别为第 n 层薄膜中被激发的二次荧光强度及初次特征X射线强度，$\sum_{m=1}^{n}\exp(-\mu_m\rho_m d_m\csc\phi)$ 是X射线吸收项；φ_n，$\rho_{n,m}$，μ_m 分别为第 n 层(或第 m 层)中X射线深度分布函数，密度及质量吸收系数；ϕ 为X射线出射角．

$\varphi_n(\rho,2)$ 分布函数能方便地用上述多层介质电子散射模型计算，特征X射线激发概率即 k 或 l 壳层电离截面 $\theta_{k,l}$ 由下式给出：

$$\theta_{k,l}=q_{k,l}\frac{\ln U}{U}\cdot\frac{1}{E_{k,l}^2}, \tag{10}$$

$E_{k,l}$ 是 k 或 l 壳层临界激发电位，$q_{k,l}$ 为常数，U 是过压比 $(E/E_{k,l})$．

(2) 多层薄膜 X 射线荧光强度计算公式　多层薄膜样品中，各层之间及同层内各元素相互激发的X射线荧光强度计算是主要困难之一．我们基于与处理微颗粒定量荧光计算相近的理论[1,3]，导出了多层薄膜样品荧光强度计算公式，比 Cox 等[13]提出的、仅能计算衬底对其上一层薄膜荧光贡献的公式具有更普遍的形式和更严格的基础．

图 2 所示薄膜层数为 1, 2, …, m, …, n, …; 对应的膜厚为 $d_1, d_2, \cdots, d_m, \cdots, d_n, \cdots$. 令第 m 层 j 元素及第 n 层 i 元素的初次特征X射线强度分别为 I_{mj} 及 I_{ni}, 现要计算 I_{mj} 辐射对第 n 层中 i 元素激发的荧光强度 $\Delta I_{n\cdot i\cdot fj}$. mj X射线光子与 $n\cdot i\cdot f$ 光子在 m 及 n 层中呈弥散状分布, 故严格计算 $\Delta I_{n\cdot i\cdot f}$ 是不可能的.

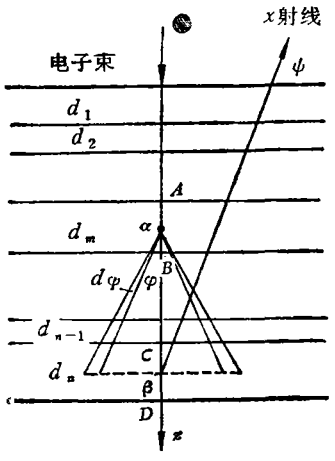

图 2 多层薄膜中X射线荧光激发示意图

考虑到初次特征X射线光子及被激发的荧光光子沿 z 轴(电子束入射方向)分布的轴对称性, 我们假定 mj 光子及 $n\cdot i\cdot f$ 光子分别集中于 Z 轴在薄膜中截距的中点处, 如强度 $I_{m\cdot j}$ 集中在 AB 中点 α, $I_{n\cdot i\cdot f}$ 在 CD 中点 β. 由此导出多层薄膜任意两层间、同层内及衬底对每一层的荧光强度公式(推导过程见文献[12]).

第 m 层 j 元素辐射对第 n 层 i 元素激发的荧光强度

$$\Delta I_{nifmj} = \frac{1}{2}\varepsilon I_{mj} e^{-\omega_n \csc\psi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\varphi e^{-u\cdot\sec\varphi} \cdot (e^{-v\cdot s_s\cdot\sec\varphi} - e^{-v\cdot s_e\cdot\sec\varphi}) d\varphi, \tag{11}$$

其中

$$\begin{cases} w_n = \mu_{1,i}\rho_1 d_1 + \mu_{2,i}\rho_2 d_2 + \cdots + \mu_{n-1,i}\rho_{n-1} d_{n-1} + \mu_{n,i}\rho_n \dfrac{d_n}{2}, \\ u = \mu_{m,j}\rho_m \dfrac{d_m}{2} + \mu_{m+1}\rho_{m+1} d_{m+1} + \cdots + \mu_{n-1\cdot j}\rho_{n-1} d_{n-1} - \mu_{n,j}\rho_n s_s, \\ v = \mu_{n,j}\rho_n, \\ s_s = \dfrac{1}{2} d_m + d_{m+1} + \cdots + d_{n-1}, \\ s_e = \dfrac{1}{2} d_m + d_{m+1} + \cdots + d_{n-1} + d_n. \end{cases} \tag{12}$$

$\mu_{n,i}$ 是第 n 层薄膜对 i 辐射质量吸收系数, $\mu_{m,j}$ 类推. Reed 给出荧光转换因子

$$\varepsilon = C_{n,i} \frac{\mu_{n,j}^i}{\mu_{n,j}} \cdot \frac{r_i - 1}{r_i} \omega(i), \tag{13}$$

$C_{n,i}$ 为第 n 层中 i 元素成分, $\mu_{n,j}^i$ 为该层 i 元素对 j 辐射吸收系数, r_i 是 i 元素吸收边跃迁比, $\omega(i)$ 是 i 元素荧光产额.

若 $m = n$, 即考虑同一层中 j 辐射对 i 元素的激发, 则 (11) 式为

$$\Delta I_{nifmj} = \varepsilon I_{n,j} e^{-\omega_n \csc\psi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\varphi (1 - e^{-v\cdot\sec\varphi \frac{d_n}{2}}) d\varphi. \tag{14}$$

若第 m 层在第 n 层的下方, 导出的公式与 (11) 式相同.

当第 m 层的厚度大于电子束作用范围时, 即 m 层是衬底, 此时我们假定 j 辐射集中在X射线激发深度 $d_{s,x}$ 的中点处, 仅将 (12) 式中的 $\frac{1}{2}d_m$ 以 $d_{s,x}$ 代替, 同样可导出与 (11) 式一样的荧光强度公式. $d_{s,x}$ 可用文献 [14] 的方法计算. 因此, (11) 式既适用于任意两层间、同层内荧光激发强度的计算, 也能用于计算衬底对其上任一薄层X射线荧光的贡献.

三、实验与计算结果

为验证本文计算方法的可靠性，我们对精心制备的 Si 衬底上 Au，Cu 多层膜(记为 Au/Cu/Si) 及 Si 衬底上 Cr，Ni 多层膜 (Cr/Ni/Si)，在 20 kV，25 kV 和 30 kV 进行了电子探针显微分析 (EPMA) 实验，测定了发自每一层薄膜的X射线强度与标样强度比 k 值. 应用本文理论计算的 k 值与这些实验结果广泛一致 (表 1).

表 1　Au/Cu/Si，Cr/Ni/Si 多层薄膜X射线强度比计算值与 EPMA 实验结果比较

多层薄膜样品		本文方法计算的 k 值 (M.C 模拟)			EPMA 实验结果		
名　称	质量厚度 (mg/cm²)	20kV	25kV	30kV	20kV	25kV	30kV
Au/Cu/Si	Au: 0.150	0.4110	0.2382	0.1582	0.3874	0.2253	0.1487
	Cu: 0.099	0.1852	0.1415	0.0986	0.1979	0.1428	0.1035
	Si: 衬底	0.1890	0.2612	0.2983	0.1893	0.2422	0.2835
Cr/Ni/Si	Cr: 0.034	0.0627	0.0374	0.0327	0.0561	0.0341	0.0234
	Ni: 0.117	0.2688	0.1517	0.0939	0.2345	0.1399	0.0930
	Si: 衬底	0.3869	0.4448	0.4742	0.3953	0.4451	0.4702

1. 多层薄膜样品的制备及厚度测定

我们用 JEE-4 X 型真空镀膜仪制备供 EPMA 实验的多层膜. 以 Au/Cu/Si 膜为例说明制备过程. 将两块 5 × 5 mm 的抛光 Si 片并列置于镀膜仪内，先蒸镀一定厚度的 Cu 膜，取出一块 Cu 膜样品，作为测定多层膜中 Cu 薄层厚度的标样；对留在镀膜仪中的另一块 Cu 膜样品继续蒸镀一层 Au 膜，同时在其近旁的 Si 片上蒸镀一层用作测厚的 Au 膜. 用此方法我们制备了 Au/Cu/Si，Cr/Ni/Si 多层膜及用作测厚的 Au/Si，Cu/Si，Cr/Si 及 Ni/Si 膜样品. 由于这些单层膜与多层膜在蒸镀过程中，与蒸发源的距离相等，且共处于一个很小的立体角内，因此单层膜的厚度即为多层膜中所对应薄层的厚度，如 Cu/Si 膜厚能代表 Au/Cu/Si 中 Cu 膜的厚度.

用核背散射法对 Au/Si，Cu/Si，Cr/Si，Ni/Si 薄膜测定的质量厚度分别为 0.15 mg/cm²，0.099 mg/cm²，0.034 mg/cm²，0.117 mg/cm². 核背散射法可直接给出样品的质量厚度，从而能避免因薄膜密度与理论密度间的差异而造成的计算误差.

2. 多层薄膜样品的 EPMA 实验

在 20 kV，25 kV 及 30 kV 加速电压下测定了 Au/Cu/Si，Cr/Ni/Si 多层膜发自每一层薄膜和衬底的特征X射线强度 Au-Lα，Cu-Kα，Cr-Kα，Ni-Kα. 探针电流为 2×10^{-8} A，束斑直径 5 μm；随机选择 5 个视场进行测定取平均值，同时测定标样X射线强度，得多层薄膜X射线强度比 k 值.

四、讨　论

作者提出的多层介质中电子散射模型是单一介质简化模型的发展，后者在一些重要问题的电子束显微分析中得到验证；多层膜X射线激发、吸收及荧光计算均有较严格的理论基础. 因而原子序数相差较大的两种多层膜的计算结果还能与 EPMA 实验相当一致.

结果还表明了一个有趣的事实：多层膜中某层越薄，计算值与实验之差越大，而对衬底 Si 的计算结果与实验符合最好. 这是因为膜越薄，其中发生的电子散射事件越少，Monte Carlo 计算统计误差也越大. 另外，因X射线强度很低也会产生较大的实验误差. 因此对于很薄的薄层，需要增大模拟电子数即增大计算量，在实验技术上也要作更精细的考虑.

结合计算电子在多元系固体中散射的抽样方法[15]，本工作很容易推广到对多层多组分薄膜样品的计算；加上适当的迭代计算，本方法能发展为已知每层薄膜的X射线强度计算出每层膜的厚度；若在理论上作进一步改进，则能从实测的X射线强度比，通过 Monte Carlo 迭代计算同时确定多层多元薄膜样品每一层的厚度及组份，这或许是电子束X射线定量显微分析领域最困难的问题.

本工作 Monte Carlo 模拟在 IBM PC-XT 微机上计算，EPMA 实验在 JCXA-733 X 射线显微分析仪上进行.

中国科学院上海冶金研究所离子束开放实验室周祖尧副研究员等为本工作用核背散射法测定了薄膜厚度，作者谨表谢意.

参 考 文 献

[1] 何延才、曹立群、陈家光，中国科学，1986，10:1095—1103.
[2] 何延才、陈家光、胡敏，中国科学，1987，9:993—999.
[3] Ho yencai, Wang Xinlei, Hu Min and Chen Jiaguang, *Scanning Microscopy*, Chicago (AMF O'Hare), **1**(1987), 3:943.
[4] Armstrong, J.T., *Scanning Electron Microsc. IITRI*, Chicago, 1978, 1:455.
[5] Heinrich, K. F. J. et al., *NBS Special Publication* 460, Washington, D.C., 1976, 129.
[6] 何延才、黄月鸿，物理学报，**31**(1982)，1:115.
[7] Ho Yencai and Huang Yuehong, *Scanning Electron Microsc. IITRI*, Chicago, 1982, 2:559.
[8] 程万荣、高巧君、吴自勤，物理学报 **31**(1982)，1:37.
[9] 何延才、黄月鸿，物理，**11**(1982)，9:537.
[10] 何延才、曹立群、陈家光、郝致京、宋传杰，科学通报，**30**(1985)，18:1433.
[11] 何延才、胡幼华、陈家光、胡敏，科学通报，**32**(1987)，16:1271
[12] 何延才、胡幼华、陈家光、科学通报，**33**(1988)，9:711.
[13] Cox, M. G. C., Love, G. and Scott, V. D., *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **12**(1979), 1441.
[14] 何延才、曹立群、科学通报，**29**(1984)，1:58.
[15] 何延才、曹立群、陈家光，数学物理学报，**6**(1984)，2:167.