

モンテカルロ法のオージェ電子分光法への応用

一 村 信 吾

電子技術総合研究所 〒305 つくば市梅園 1-1-4

(1990年6月5日 受理)

Application of Monte Carlo Calculation to Auger Electron Spectroscopy

Shingo ICHIMURA

Electrotechnical Laboratory
1-1-4, Umezono, Tsukuba-shi 305

(Received June 5, 1990)

モンテカルロ計算法のオージェ電子分光法 (AES) への応用として、プログラム作製上の基本的な考え方と、我々のプログラムを使って試みた AES の背面散乱電子効果補正に関して解説した。まず、AES と EPMA の大きな違いが対象とする電子のエネルギー領域にあることを指摘し、AES で必要となる低速電子の散乱の記述のための理論的取扱いについて説明した。弾性散乱については部分波展開の方法を使った量子力学的な取扱いをのべ、非弾性散乱については今後の利用が予想される誘電関数を使った方法についても簡単に紹介した。また作製したモンテカルロプログラムの定量オージェ分光法への応用として、背面散乱電子効果の補正計算に使用した例を実験との比較と併せて説明した。

1. はじめに

この稿では、我々がオージェ電子分光法 (AES) に適用してきたモンテカルロ計算法を中心に説明する。信号生成用のプローブとして電子ビームを用いることから、AES と EPMA に適用するモンテカルロ計算法の基本的な考え方は同じものになる。どちらも、一定のエネルギーを持って試料固体に入射した電子の軌跡を、固体構成原子と入射電子の相互作用 (弾性・非弾性散乱) の大きさを考慮に入れた確率過程として空間的に追跡する。そして非弾性散乱に付随して起こる試料固有の励起現象 (即ち信号生成) の確率を求める、或は必要な物理量の期待値を計算する、というのがその概要である。

AES にモンテカルロ法を応用する場合には、次の 2 点に EPMA への応用と異なる特徴がある。

1) 対象とする電子のエネルギーが低い

使用する入射電子のエネルギーについて見てみれば、10 keV 以下の場合がほとんどである^{*}。更に、外殻励

起に伴うオージェ電子 (価電子の関与するオージェ遷移) を検出対象とする場合も多く、低いエネルギー (数百 eV 程度) の電子でも信号生成に寄与する。

2) 試料表面近傍での信号生成のみを考慮すれば良い
試料内部で励起されたオージェ電子は、脱出過程で非弾性散乱によりエネルギーを失うため検出できない。(このため AES が表面敏感な分光法になっている。)

ここでは、上記の 2 点をモンテカルロ計算の上で考慮するためのプログラム上の改良点を中心に説明する。

2. 弾性散乱と非弾性散乱の取扱い方法

2.1 弾性散乱

モンテカルロ法でエネルギー E を持つ電子の固体内弾性散乱を模擬する場合に必要な物理量は、1) 全散乱断面積 $\sigma^t(E)$ と 2) 散乱角度 (θ) に関する微分散乱断面積 $d\sigma^t(E)/d\theta$ である。前者は弾性散乱の起こる頻度を、後者は散乱の方向を決める際に使用する。

上記 1), 2) を求める上で、これまではクーロン場に対する Rutherford の散乱公式が用いられてきた。同式は解析的であり、各エネルギーで容易に全/微分散乱断面積が計算できるからである。しかしこの公式ではエネ

^{*} 但し、オージェ信号の S/B (シグナル/バックグラウンド) 比が入射エネルギーが高いほど良くなる¹⁾ という考えから、数十 keV のビームを使う場合もある。

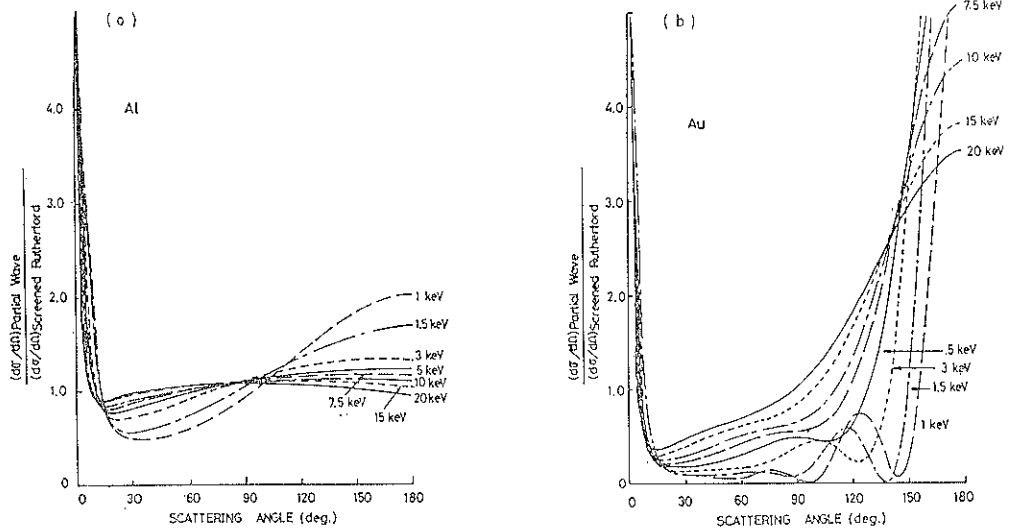


Fig. 1 The ratio of the differential cross-sections obtained by solving the Dirac equation and from the screened Rutherford cross-section as a function of scattering angle for (a) Al and (b) Au.

ルギーの低い電子の散乱に対して精度が期待できないため、我々は次の方式で弾性散乱面積を計算した²⁾。即ち、部分波展開法を Dirac 方程式に適用し、Thomas-Fermi-Dirac ポテンシャル³⁾ を使って散乱振幅を計算するというものである。この場合の微分散乱断面積は、

$$\frac{d\sigma^{\text{el}}(E)}{d\theta} = |f(\theta)|^2 + |g(\theta)|^2 \quad (1)$$

によって与えられる。ここに $f(\theta)$, $g(\theta)$ は散乱振幅である。(1)式と(スクリーニングを考慮に入れた) Rutherford の散乱公式とで求めた微分散乱断面積の比較を、Fig. 1 に示す。特に重い元素、低いエネルギーで両者の差が著しくなることが明らかであろう。

モンテカルロ計算の上では、(1)式で得られる微分散乱断面積からその累積関数 $R_1(E, \theta)$ を求めておく都合が良い。これは次式で与えられる。

$$R_1(E, \theta) = \frac{\int_0^\theta \frac{d\sigma^{\text{el}}(E, \theta')}{d\theta'} d\theta'}{\int_0^\pi \frac{d\sigma^{\text{el}}(E, \theta')}{d\theta'} d\theta'} \quad (2)$$

散乱振幅の計算に必要な各部分波の位相遅れの算出では、微分方程式を Lunge-Kutta 法で解かなければならない。散乱過程の追跡中に任意のエネルギー値を持つ電子に対してそれを計算するのは実際上不可能である。そこで我々は、限られたエネルギー値に対して $\sigma^{\text{el}}(E)$, $R_1(E, \theta)$ を求めてテーブルを作っておき、それらから必要なエネルギー値に対する内挿値を求めて代用する方式を採用している。

2.2 非弾性散乱

非弾性散乱をモンテカルロ計算法で扱う上で最も必要となる物理量は、エネルギーロス ΔE をおこす微分散乱断面積 $d\sigma^{\text{inel}}(E, \Delta E)/d(\Delta E)$ である。非弾性散乱は、散乱を追跡している電子と試料を構成する原子内電子との衝突(原子内電子の励起)によって起こるものである。従って励起の種類(例えば、内殻電子励起、価電子励起、プラズモン励起等)によって散乱の様式は複雑に変わり、ここに取扱いの難しさがある。全ての元素、全ての励起の種類に対して非弾性散乱断面積の解析的表示式を求めることはとてもできず、シミュレーション法によって推定したい物理量に適する近似法を使わざるを得ない。この近似法によって作製プログラムの個性が現れるとも言える。

近似の方式は、大別すると、次の3つに分かれる。

- A) 各種の励起を個別に扱う方法
- B) 各種の励起を統一して扱う方法
- C) 両者の中間の方法

A)の方法は、single scattering model に基づくモンテカルロ計算法の中でも、最も的確に実際に起こる衝突・散乱現象を模擬していると言って良いであろう。しかしながらこの方法は、素励起の判っている限られた系(例えば Al)についてのみ適用可能である⁴⁾。B)の方法では、非弾性散乱過程を、弾性散乱から次の弾性散乱までの間に連続して起こるエネルギーロス過程として扱うのが一般的である。(continuous slowing down 近似。)このときのエネルギーロスの大きさを与える阻止

能 (stopping power) に関しては, Bethe の式⁵⁾を利用する従来の方法に加えて, 誘電関数を使う方法^{6,7)}も試みられている。ここでは, 様々な系に適用可能で汎用性の高い, c)の方法を使ったプログラムを中心に説明を加える。

非弾性散乱に関係する励起現象のうち内殻電子励起については, Gryzinski が与えた次の微分散断面積の式⁸⁾を使うと解析的に扱うことができて便利である。

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_j^{\text{inel}}(E, \bar{E}_j)}{d(\Delta E)} &= n\pi e^4 \cdot \frac{1}{(\Delta E)^3} \cdot \frac{\bar{E}_j}{E} \cdot \left(\frac{E}{E+\bar{E}_j}\right)^{3/2} \\ &\times \left(1 - \frac{\Delta E}{E}\right)^{(E_j/(E_j+\Delta E))} \\ &\times \left[\frac{\Delta E}{E_j} \left(1 - \frac{\bar{E}_j}{E}\right) + \frac{4}{3} \ln \left\{ 2.7 + \left(\frac{E-\Delta E}{E_j}\right)^{1/2} \right\} \right] \end{aligned} \quad (3)$$

ここに $\bar{E}_j$ は内殻電子の結合エネルギーで, n はその数に存在する電子の数を表す。この式は古典近似に基づいて導かれたものであるが, 実験的にその妥当性が検証されている⁹⁾。内殻電子励起を個別に扱う最大のメリットは, エネルギーの高い二次電子によるオージェ信号生成量を見積もれることにある。計算の上では, 発生した二次電子は非弾性散乱の起こった点で初期エネルギー ΔE (即ち, 一次電子のロスエネルギー) を持つと考える。

さて, 内殻電子励起に伴うエネルギーロスの大きさ (ΔE) も確率的に決定される。従って, シミュレーションを行う上で, 上式の累積関数 $R_2(E, \Delta E)$

$$R_2(E, \Delta E) = \frac{\int_0^{\Delta E} \frac{d\sigma_j^{\text{inel}}(E, \bar{E}_j)}{d(\Delta E')} d(\Delta E')}{\int_0^E \frac{d\sigma_j^{\text{inel}}(E, \bar{E}_j)}{d(\Delta E')} d(\Delta E')} \quad (4)$$

が便利である。尚, 運動を追跡している電子と試料内電子との古典的な2体衝突でエネルギーロス ΔE が起こると考えれば, その非弾性散乱に伴う散乱角 θ_1 は,

$$\sin^2 \theta_1 = \frac{\Delta E}{E} \quad (5)$$

で与えることができる。

(3)式以外の素励起を解析的に扱うことは, 一般に難しい。我々は, 便宜的にこれらの素励起に伴うエネルギーロスを阻止能の考え方に基づいて扱い,

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{Valence}} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{Total}} - \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{Core}} \quad (6)$$

で考慮した。ここに $(dE/dx)_{\text{Total}}$ は全ての励起過程に対する阻止能で, $(dE/dx)_{\text{Core}}$ は(3)式の内殻励起に対応する阻止能である。つまり, (6)式に相当する阻止能で次の散乱までの軌跡の長さに応じてエネルギーを失う

と考えることで, (3)式以外の非弾性散乱過程を考慮しようとするものである。外殻電子励起に伴う一次電子のエネルギーロス是一般に小さく, そのロスに伴う角度変化 ((5)式で与えられる散乱角) も小さいはずである。この観点では, 価電子励起 (集団励起を含む) を阻止能の形で考慮し, それによる角度変化は起こらないと扱う方法も, 妥当なものと言えるであろう。

さて $(dE/dx)_{\text{Core}}$ は, Gryzinski によって次の解析的な式で与えられている⁸⁾。

$$\begin{aligned} \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{Core}} &= \sum_j n_j f(E, E_j) \\ f(E, E_j) &= \frac{\pi e^4}{E} \left(\frac{E}{E+E_j}\right)^{3/2} \cdot \left\{ \left(1 - \frac{E_j}{E}\right) \ln \left(\frac{E}{E_j}\right) + \frac{4}{3} \left(1 - \frac{E_j}{E}\right) \right. \\ &\quad \times \ln \left[2.7 + \left(\frac{E-E_j}{E_j}\right)^{1/2} \right] \left. \right\} \left(1 - \frac{E_j}{E}\right)^{1/2} \end{aligned} \quad (7)$$

一方 $(dE/dx)_{\text{Total}}$ としては, Bethe の式⁵⁾,

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{Bethe}} = 2\pi e^4 N_{\text{Av}} \frac{\rho}{A} Z \frac{1}{E} \ln \frac{1.166E}{J} \quad (8)$$

を使うのが最も簡単である。但し(8)式から明らかなように, $E > J/1.166$ (J は平均イオン化ポテンシャル) を満足するエネルギー領域でのみ適用可能である。重い原子に対しては J の値が大きくなるため, 制約を受けるエネルギー範囲が広がる。(例えば, Au で 800 eV 程度)。このため, Lindhard の誘電関数¹⁰⁾ を使って導かれた stopping power¹¹⁾を使う試みもある。但し, 適用できる系が限られている。

ところで誘電関数 $\epsilon(q, \omega)$ を使うと, momentum transfer を q , energy transfer を ω として, エネルギー E の電子に対する stopping power は次の式で与えられる。

$$S = \int_0^E d(\hbar\omega) \hbar\omega \cdot \tau(E, \omega) \quad (9)$$

ここに $\tau(E, \omega)$ は,

$$\tau(E, \omega) = \frac{me^2}{\pi \hbar E} \int_{q_-}^{q_+} \text{Im} \left(\frac{-1}{\epsilon(q, \omega)} \right) \frac{dq}{q} \quad (10)$$

である。 q_+/q_- は, 非弾性衝突の際に許容される最大/最小の運動量移送量で, 電子間の2体衝突から次の様に求まる。

$$q_{\pm} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} (\sqrt{E} \pm \sqrt{E - \hbar\omega}) \quad (11)$$

誘電関数の理論的な解析は, 自由電子近似の適用できる限られた物質に対して試みられているにすぎない。実験的には, 光学的な方法, 或は透過電子のエネルギー損失分光法で求めることができるが, いずれも q の値が小さい (或は0の) ところに限られてしまう。この方法を一般の物質に適用する上での難しさがここにある。この

困難を解決するために、最近では、 $\epsilon(q, \omega)$ を実験的に得られる $\epsilon(q=0, \omega)$ を使って展開する試みも報告されている^{12,13)}。この場合、single pole 近似を組み合わせることで、

$$\text{Im}\left(\frac{-1}{\epsilon(q, \omega)}\right) = \frac{\omega_0}{\omega} \text{Im}\left(\frac{-1}{\epsilon(\omega_0)}\right) \quad (12)$$

と表すことができる。但し、 ω_0 は、プラズモンの分散式を $\omega_q = \omega_q(q, \omega_q)$ として

$$\omega_q(q, \omega_0) = \omega \quad (13)$$

を満たす解である。

光学的な誘電関数 $\epsilon(\omega)$ は、特にシンクロトロン放射光を使って広いエネルギー範囲でデータの蓄積が進められている。(9)式を使って与える stopping power にはこれらの実験結果を通して物質固有の特性が反映される事になる。一例として、Ni に対して求められた誘電関数 $\epsilon(q, \omega)$ の計算値¹³⁾を Fig. 2 に示す。この方法は計

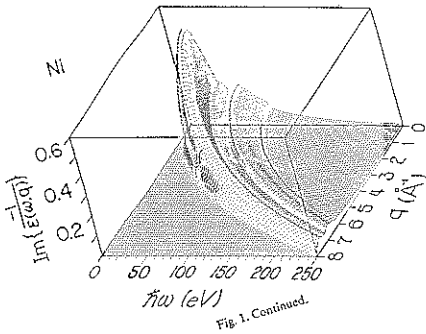


Fig. 2 Perspective view of the loss energy, $\hbar\omega$, and momentum transfer, $\hbar q$, dependence of electron energy loss function for Ni (from ref. 13).

算に時間はかかるものの、遷移金属や貴金属等の重い元素に対しても適用可能で一般性がある。特に低いエネルギー領域では Bethe の式に代わるものとして、モンテカルロ計算において利用価値が高いと思われる。

3. AES 用モンテカルロプログラムの流れ

2 節で説明した式を用いると、弾性・非弾性の散乱過程をモンテカルロ計算法で追跡できる。Fig. 3 に、エネルギー E 、試料表面に対する角度 ϕ で入射してきた電子の散乱の様子を模式的に示す。計算の手順は次のように行う。

1) 次の散乱を起こすまでの移動距離 S を決める。

散乱から散乱までの平均的な移動距離を λ_m とすると、乱数を r_1 で与えて、

$$S = -\lambda_m \ln(r_1) \quad (14)$$

で与えられる。ここに λ_m は、弾性・非弾性の両方を考慮した平均自由行程で、

$$\frac{1}{\lambda_m} = \sigma^{el}(E) + \sigma^{inel}(E) \quad (15)$$

で計算できる。

2) 移動に伴うエネルギー損失 ΔE_s を計算する。

(6)式で定義した stopping power を使って、次式

$$\Delta E_s = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{Valence}} \cdot S \quad (16)$$

より求める。

3) 散乱点での散乱の種類を決める。

乱数 r_2 を与えて、次の不等式を比較する。

$$r_2 < \frac{\sigma^{el}(E)}{T(E)} + \frac{\sum_j \sigma_j^{inel}(E, \bar{E}_j)}{T(E)} \quad (17)$$

$$T(E) = \sigma^{el}(E) + \sum_j \sigma_j^{inel}(E, \bar{E}_j)$$

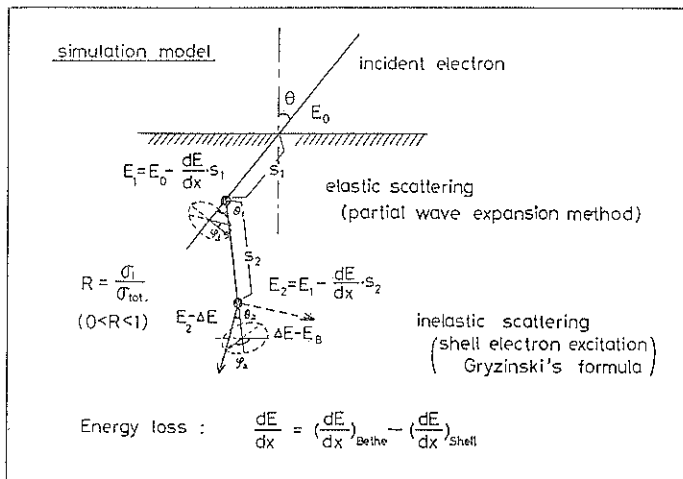


Fig. 3 A schema of the present Monte Carlo calculation procedure.

(j は、励起対象とする内殻を表す)

乱数の方が第1項目よりも小さければ弾性散乱である。大きければ、第2項目の総和を順次行て、不等式の成立し始める j (励起される内殻の種類) を決める。

4) 以下の手続きは、散乱の種類により異なる。

A. 弾性散乱の場合

①散乱角 θ_0 を決める；乱数 r_3 と(2)式で与えられる累積関数から、次式で与えられる。

$$R_1(E, \theta_0) = r_3 \quad (18)$$

②散乱に伴う方位角 ϕ を決める；乱数 r_4 により、

$$\phi = 2\pi \cdot r_4 \quad (19)$$

B. 非弾性散乱の場合

①エネルギーロス ΔE を決める；(4)式の累積関数と乱数 r_5 から、次式で与える。

$$R_2(E, \Delta E) = r_5 \quad (20)$$

②散乱角 θ_1 を決める；(5)式を使う。

③方位角 ϕ を決める；(19)式と同様な扱いをする。

5) 電子の移動方向、空間座標を決める。

4) の手続きで決まった散乱の方位 (極角, 方位角)

は、電子の散乱中心への運動方向から測った相対方向であるため、絶対方位 (z 軸を極軸とする球面座標での極角と方位角) への変換が必要である。これは、次式の様に行える (Euehr の関係式)。

$$\begin{aligned} \cos \Theta_i &= \cos \Theta_{i-1} \cdot \cos \theta + \sin \Theta_{i-1} \cdot \sin \theta \cdot \cos \phi \\ \sin(\phi_i - \phi_{i-1}) &= \sin \theta \cdot \sin \phi / \sin \Theta_i \\ \cos(\phi_i - \phi_{i-1}) &= (\cos \theta - \cos \Theta_{i-1} \cdot \cos \Theta_i) / \\ &\quad \sin \Theta_{i-1} \cdot \sin \Theta_i \end{aligned} \quad (21)$$

この方向ベクトルと移動距離 S から、次の散乱点の座標が決定できる。

6) 上記の手続きを、電子のエネルギーが一定値以下になるか (吸収電子と考える)、試料外に散乱される (背面散乱電子とみなす) まで繰り返す。

ところで、標的試料が多元素物質である場合には、まず各元素に対する散乱断面積の総和から平均自由行程を計算し、1), 2) の手続きを実行する。次に衝突した元素を乱数を使って決定し、3) 以下の手続きに従う。以上の計算の流れを Fig. 4 に示す。

この様な計算においては、使用する乱数の一様性 (0

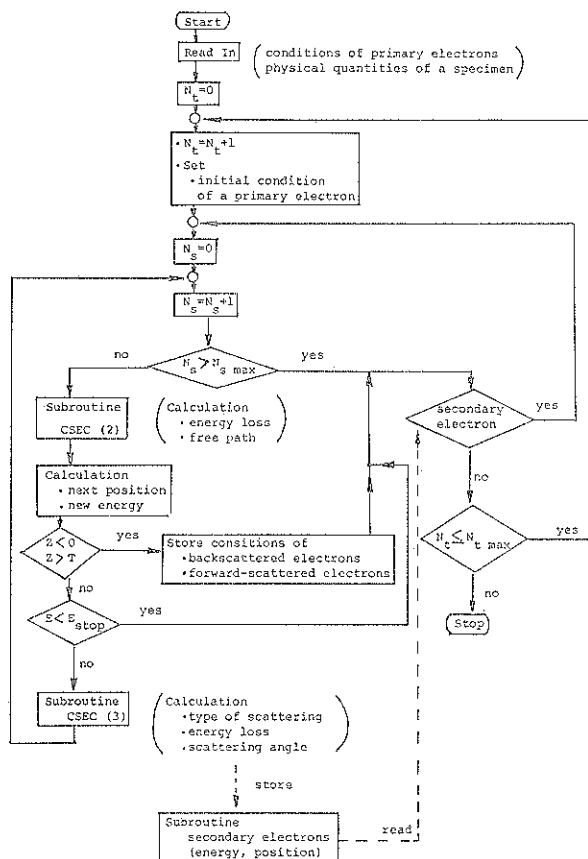


Fig. 4 Flow chart of the present Monte Carlo calculation program.

から1までの間の値を等確率で与えること)とランダムさが重要な意味を持つ。我々は、この様な要請を満足する乱数を次式

$$x_{n+1} = 23 \cdot x_n \pmod{P} \quad (22)$$

で与えている¹⁴⁾。但し $P=10^8+1$ で、初期値 x_1 は物理乱数表から読み取った値を用いている。また、上にサフィックスを分けて示した様に、異なる乱数列を使用して多数粒子の入射のシミュレーションで起こり易い乱数列の重複を避けている。

4. 応 用 例

Fig. 5 は、Al 試料にエネルギー 10 keV の電子が垂直方向から入射した場合の電子の軌跡を、モンテカルロ法でシミュレーションした結果を示したものである。図中実線は入射一次電子を、点線はそれによって励起された二次電子を、それぞれ表している。この様な軌跡の追跡過程で、例えば、標的物質へのエネルギーの付与分布、試料内に吸収された電子の深さ分布、背面散乱電子(オージェ電子)の空間分布などが計算できる¹⁵⁾。ここでは、オージェ電子の背面散乱電子効果補正係数を計算した例について示すことにする。

AES への応用では試料表面近傍(オージェ電子の脱出深さ程度)での信号生成のみに注目する。Fig. 6 にその様子を模式的に示す。オージェ電子は、入射一次電子が表面層を通過する際と、試料内で散乱された電子、或は試料内で励起された電子が試料からの脱出過程で表

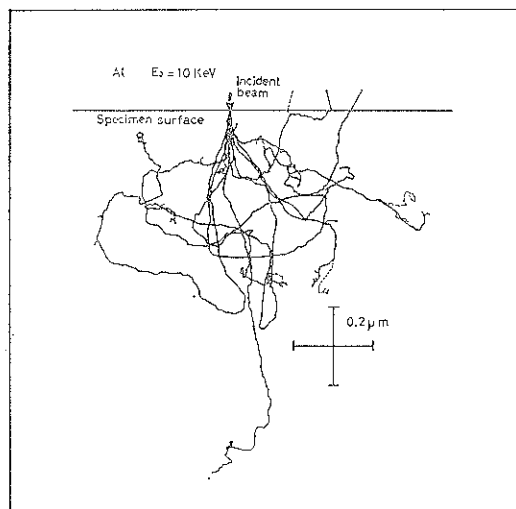


Fig. 5 Trajectories of penetrating 10 keV electrons (solid line) and secondary electrons (dashed line) generated by single electron excitation in Al obtained by the Monte Carlo simulation.

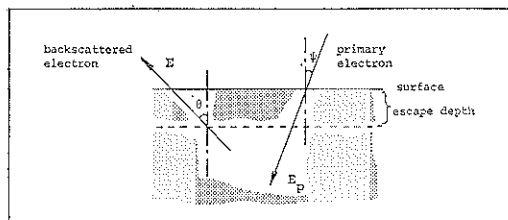


Fig. 6 Schematic diagram of Auger electron generation by primary and backscattered electrons in a surface region of escape depth.

面層を(再)通過する際に励起される。前者による信号生成量を I_p 、後者による生成量を I_b で表すと、背面散乱電子による信号増加の補正因子 R (背面散乱効果補正係数) は、

$$R = \frac{I_p + I_b}{I_p} \quad (23)$$

で見積もることができる。

さて、背面散乱電子による信号励起については、表面層内での脱出方向を考慮する必要がある。脱出深さ内での軌跡の長さが信号生成確率に比例するからである。表面層内での注目する内殻励起の頻度をモンテカルロ計算で直接数える場合には、この脱出方向に関する考慮が払われている事になる。しかし表面層内で注目する事象(励起)が起こる確率は低いため、直接計算では多数の入射粒子に対するシミュレーションが必要となる。そこで我々は、モンテカルロ法で背面散乱されてきた電子のエネルギー/角度分布を正確に求め、その分布から補正量を計算する方式を採用している。一例として、モンテカルロ法で求めた Al 試料からの背面散乱電子のエネルギー分布⁴⁾を、実験結果と比較して Fig. 7 に示す。

この立場に立てば、必要な補正係数 R は、

$$R = 1 + \frac{\int_{E_i}^{E_p} \sigma(E, E_i) \frac{d\eta}{dE} dE}{\sigma(E_p, E_i)} \quad (24)$$

で求める事ができる。ここで $d\eta/dE$ は背面散乱電子の脱出角度を考慮したエネルギー分布で、モンテカルロ計算において、次の積分に相当する量として求める。

$$\frac{d\eta}{dE} = \int_{\Omega} \frac{d^2\eta}{dE d\Omega} \sec \theta d\Omega \quad (25)$$

厳密には、 $d\eta/dE$ は表面層を通過する時のエネルギー分布であるべきである。ここでは、表面層を通過する際に受けるエネルギー分布の変化が小さいと考えて、脱出してきた電子のエネルギー分布で代用している。同様な理由で、この層内での入射一次電子のエネルギー変化も無視している。

この様な計算法で評価した背面散乱補正係数の精度に

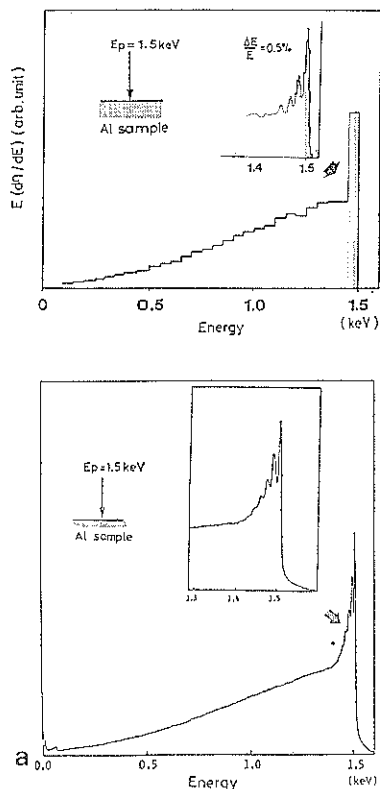


Fig. 7 $EN(E)$ spectra for an energy window of an energy analyzer of $\Delta E/E=0.5\%$ for $E_p=1.5$ keV at normal incidence: top, Monte Carlo simulation; bottom, experiment.

ついて、薄膜試料のオージェ強度を膜厚を変えて測定した結果を使って以下に示す。

Fig. 8 は、W基板上に堆積した Si 薄膜 (7000 Å) をスパッタエッチングしながら、Si からのオージェ電子強度を測定した結果である¹⁶⁾。横軸はスパッタリング時間であるが、界面から逆算した残存膜厚も併せて示した。スパッタリングによる Si 膜厚の減少に伴って、オージェ信号強度の増加が観測されている。この増加は下地の W 基板からの背面散乱電子の寄与によるものであり、入射電子のエネルギーが高いほど早く影響が現れている。そこで Si/W の 2 層構造について、Si 層の厚さを変えて背面散乱電子のエネルギー分布を計算し、背面散乱補正係数を求めた。

Table 1 は、モンテカルロ計算から求めた R の値 (バルク Si での R の値に対する比) を実験結果 (Fig. 8) から求めた値と比較したものである¹⁷⁾。(実験値では飽和強度をバルク強度と考えている。) 結果は、実験結果の読み取り誤差 (± 0.05) を考慮すると、満足すべき値になっている。両者の違いは W 基板 (即ち、非常に薄い

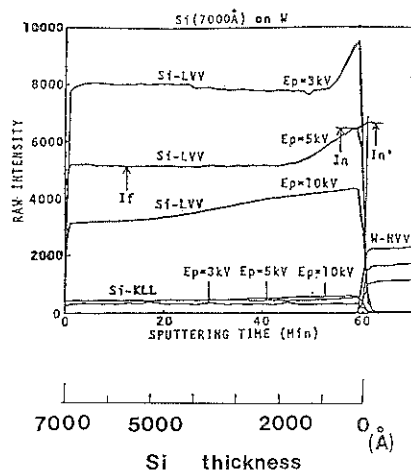


Fig. 8 The change of Si LVV and KLL Auger intensities from a Si (7000 Å)/W sample during sputter-etching measured with primary electron energy (E_p) of 10 keV, 5 keV, and 3 keV (from ref. 16)

Table 1 Comparison of the calculated intensity changes of the Si LVV Auger signal from a Si layer on a W substrate with the changes observed by experiment, as shown in Fig. 7. The ratio of Auger intensities is shown, with normalization to the intensity for bulk Si in the calculation and to that for $t=0$ in the experiment.

R ratio		Thickness					
		7000 Å	5000 Å	2500 Å	1000 Å	500 Å	W
Experiment	5 keV	1.00	1.00	1.00	1.12	1.21	1.30
	10 keV	1.00	1.04	1.24	1.32	1.36	1.40
Calculation	5 keV	N.C.	N.C.	1.01	1.13	1.25	1.55
	10 keV	1.00	1.08	1.20	1.33	N.C.	1.60

(N.C.: not calculated.)

膜の場合の比較) について観測され、計算結果が 5 keV で約 20%, 10 keV では約 15% 高い値を与えている。この理由は、一つには、界面の特性に帰着できる。スパッタリング現象の持つ統計的性質のため、膜厚が薄くなると部分的に下地の W 基板が露出し、Si のオージェ信号強度がその分だけ弱くなると考えられるためである。また、W 基板に対して Bethe の式を使って計算していることも、誤差を生ずる一因となっている。

我々は、この様な補正係数を試料の種類 (純物質、合金、化合物)、入射電子のエネルギーと入射角とを変えて系統的に行い、(平均) 原子番号と over voltage ratio: U (入射電子のエネルギーと、内殻電子の結合エネルギーとの比) とをパラメータとする普遍関数として求めた^{18,19)}。例えば、垂直入射の場合には、次のように与え

られる。

$$R=1+(2.34-2.10Z^{0.14})U^{-0.35} \\ +2.58Z^{0.14}-2.98 \quad (26)$$

この関数の妥当性に関しては、様々な検証が試みられている²⁰⁻²⁵⁾。

5. おわりに

AES にモンテカルロ法を応用するこれまでの立場は、一言でいえば、“脱出深さ内の平均的な情報を求めるために適用する”というものであろう。しかし、半導体関連分野の技術的な進展は著しく、原子レベルでの表面構造制御が志向される段階になっている。AES の表面への応用でも、近い将来それに対応できる分解能が要求されることは明らかである。従って、“原子層オーダーの分解能を持つ情報を求める”ためにモンテカルロ法を応用することが今後の方向とも言えるであろう。近年の計算機の高速化、許容されるメモリーの増大は、ともにより詳細なシミュレーションを可能にするものであり、今後大きな進展が期待できる。

ここで説明したモンテカルロプログラムは、大阪大学教授志水隆一先生と共同で開発したものであることを記して、謝辞に代えさせていただきます。

文 献

- 1) J. Chazelas, A. Friederich and J. Cazaux : *Surf. Interf. Anal.* **11**, 36 (1988).
- 2) S. Ichimura and R. Shimizu : *Surf. Sci.* **112**, 386 (1981).
- 3) R. A. Bonham and T. G. Strand : *J. Chem. Phys.* **39**, 2200 (1963).
- 4) R. Shimizu and S. Ichimura : *Surf. Sci.* **133**, 250 (1983).
- 5) H. Bethe : *Ann. Phys.* **5**, 325 (1930).
- 6) J. P. Ganachaud and M. Cailler : *Surf. Sci.* **83**, 498 (1979).
- 7) Z. -J. Ding and R. Shimizu : *Surf. Sci.* **193**, 539 (1988).
- 8) M. Gryzinski : *Phys. Rev.* **138**, A 336 (1965).
- 9) R. Shimizu and S. Ichimura : Technical Reports Toyota Foundation No. I-006, 76-0175 (Toyota Foundation, Tokyo, 1981).
- 10) J. Lindhard : *K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat.-Fys. Medd.* **28**, No 8 (1954).
- 11) C. J. Tung, J. C. Ashley and R. H. Ritchie : *Surf. Sci.* **81**, 427 (1979).
- 12) J. C. Ashley : *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **46**, 199 (1988).
- 13) Z. -J. Ding and R. Shimizu : *Surf. Sci.* **222**, 313 (1989).
- 14) T. Tsuda : “Monte Carlo ho to simulation” (Baifukan, 1977, Tokyo).
- 15) R. Shimizu, M. Aratama, S. Ichimura, Y. Yamazaki and T. Iuta : *Appl. Phys. Lett.* **31**, 692 (1977).
- 16) T. Sato, Y. Nagasawa, T. Sekine, Y. Sakai and A. D. Buonaquisti : *Surf. Interf. Anal.* **14**, 787 (1989).
- 17) S. Ichimura, Z. -J. Ding and R. Shimizu : *Surf. Interf. Anal.* **13**, 149 (1988).
- 18) S. Ichimura, R. Shimizu and J. P. Langeron : *Surf. Sci.* **124**, L 49 (1983).
- 19) R. Shimizu : *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, 1631 (1983).
- 20) S. Ichimura, R. Shimizu and T. Ikuta : *Surf. Sci.* **115**, 259 (1982).
- 21) L. Meda and G. Queirolo : *Surf. Sci.* **147**, 576 (1984).
- 22) P. Streubel and J. Berndt : *Surf. Interf. Anal.* **6**, 38 (1984).
- 23) Th. Wirth, M. Procpo and H. Lange : *Surf. Interf. Anal.* **8**, 7 (1986).
- 24) P. Holloway : *Appl. Surf. Sci.* **26**, 550 (1986).
- 25) J. Ferron and R. Vidal : *Appl. Surf. Sci.* **27**, 329 (1986).