第 43 卷 第 4 期　　物 理 学 报　　Vol. 43, No. 4
1994 年 4 月　　ACTA PHYSICA SINICA　　Apr., 1994

直流磁控溅射 YBCO 非晶薄膜的卢瑟福背散射研究

江伟林　王瑞兰　朱沛然　王长安
徐天冰　李宏成　翟永亮　任孟眉　周俊思
中国科学院物理研究所，北京　100080

1992 年 10 月 20 日收到

利用直流磁控溅射 (D. C. Magnetron Sputtering)法，选取总气压为 80Pa，沉积时间为 60min，溅射靶尺寸为 ϕ80，在磁场强度、靶与基片之间的距离及 Ar/O_2 比等参数变化的情况下，制备了四组 $YBCO/Al_2O_3$ 非晶薄膜样品。用 MeV Li 卢瑟福背散射(RBS)分析技术，测量了各块样品中 Ba 和 Cu 相对 Y 的含量和薄膜厚度随基片的横向分布。分析结果表明：在不同的沉积条件下，薄膜中各点的 Ba 和 Cu 相对浓度差别较大，薄膜厚度分布也不均匀。其中一组样品，在薄膜中心两侧约 17mm 的区间内，薄膜厚度近似相等 (~0.13μm)，而且 Y,Ba,Cu 比例接近 1:2:3。

PACC: 7475; 7920N

一、引　言

近年来，科学工作者投入大量精力和物力研制高温超导薄膜，其重要意义不仅在于工业界的广泛应用，而且有益于理解这一类新材料的机理。YBCO 高温超导体系首先由 Wu 等人[1]发现，被制成薄膜后，临界电流密度大幅度提高 (J_c(77K) ~ $10^6 A/cm^2$)，从而向应用领域迈进了一步。现在已发展出很多制备 YBCO 薄膜方法，除较早的离子束溅射外，还有电子束蒸发，等离子体喷涂，激光烧蚀，分子束外延等技术，采用的基片主要有 $SrTiO_3$, $LaAlO_3$, Al_2O_3, MgO, YSZ 和 BaF_2 等单晶。

制备高质量的氧化物超导薄膜，关键之一是使薄膜中各元素比例等于或接近于超导相中各元素的比例，在氧气氛下进行后退火或原位退火，使薄膜变为超导相。只有正确的元素配比，才可能制备出高质量的超导薄膜，而薄膜中的元素配比及分布依赖于制薄膜条件，所以，从选择最佳制备条件的角度看，全面进行含量比的跟踪测试，反复改变制薄膜参数是必要的。对某一条件下制备的 YBCO 样品测试，已有文献报道[2]，但较系统的分析工作尚未开展。

本文利用直流磁控溅射法，选用多种实验条件，制备出四组 YBCO 非晶薄膜样品，用 RBS 方法，分析各薄膜中的 Ba 和 Cu 相对 Y 的含量沿样品的横向位置分布(角分布)，也给出了各组样品的薄膜厚度横向分布图，并进行了比较和讨论。

二、样品制备

本文分析的四组 YBCO 非晶薄膜是用直流磁控溅射法制备的，所用设备及制膜工艺已另文报道[3]．总气压选为 80Pa，靶材料是单个平面形 $YBa_2Cu_3O_x$ 化合物，其直径为 80mm，厚度约为 3—7mm，基片为 Al_2O_3 单晶，尺寸为 5mm × 45mm × 1mm，衬底温度为室温（293K），沉积时间为 60min，四组样品的其它制备条件如表 1 所示．

表 1　部分制膜实验参数

	O_2 分压/Pa	Ar 分压/Pa	距离[1)]/mm	磁场强度/G
样品 1	10	70	51	~600
样品 2	10	70	51	~400
样品 3	10	70	42	~400
样品 4	20	60	42	~400

[1)] 指溅射靶到基片之间的距离．

这里选用 Al_2O_3 单晶为基片，主要是便于 RBS 分析，对其它基片（如 $SrTiO_3$, ZrO_2 等）而言，我们认为 Y,Ba,Cu 及薄膜厚度分布应基本一样，所以不失去普遍意义；同样，基片温度决定膜的相结构，对其元素角分布影响不大，因此，在制膜过程中，没有对基片加温，制出的 YBCO 薄膜为非晶态．

三、RBS 分析

1. 数据处理

RBS 分析是一种快速、高灵敏度、可同时测量多种元素的离子束分析，它已成为一种很有效的分析工具．RBS 研究工作已有大量文献和专著[4]报道，下面只介绍本文的数据处理方法．

图 1(a) 是 RBS 分析示意图，为简明起见，假设薄膜中只有一种元素，其原子质量大

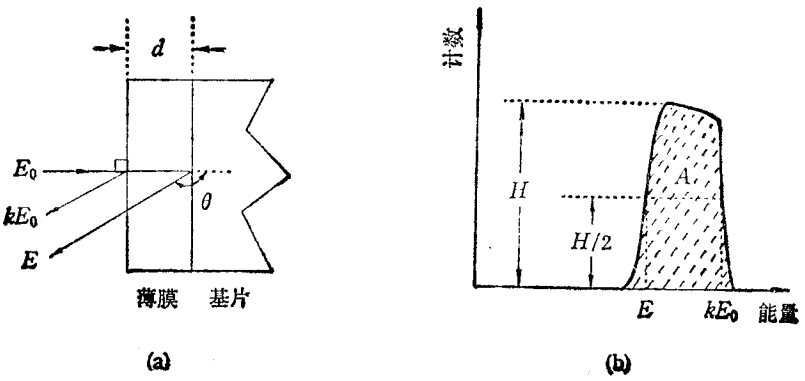

图 1　RBS 原理示意图

于基片中的原子质量，图 1(b) 为膜中元素的 RBS 能谱．对正入射情形，若采用表面能量近似，膜中元素散射的粒子能量宽度可表为

$$kE_0 - E \approx d[kS(E_0) + S(kE_0)/|\cos\theta|], \tag{1}$$

式中 E_0 为入射离子能量，k 为背散射因子，d 为薄膜厚度，θ 为散射角，$S(E_0)$ 和 $S(kE_0)$ 分别表示入射和出射粒子在薄膜中的阻止本领，它们都正比于薄膜的体密度 N，即

$$S(E_0) = N\varepsilon(E_0);\ S(kE_0) = N\varepsilon(kE_0), \tag{2}$$

式中 $\varepsilon(E)$ 叫阻止截面，与薄膜中原子排列的密积程度无关．这样，由(1)和(2)式不难计算出薄膜厚度

$$N \cdot d \approx (kE_0 - E)/[k\varepsilon(E_0) + \varepsilon(kE_0)/|\cos\theta|], \tag{3}$$

若已知薄膜的体密度 N，便可求得长度量纲的膜厚度 d．

同样，对薄膜情形，元素的峰面积计数 A（参见图 1(b)）正比于该元素的原子浓度 C，散射截面 σ，以及入射的总电荷数 Q，而 σ 与薄膜中的原子序数平方 (Z^2) 成正比，可表为

$$A \propto QC\sigma;\ \sigma \propto Z^2$$

或：

$$C \propto A/(QZ^2). \tag{4}$$

(4)式中的比例因子与被分析的元素质量有关，如果靶原子质量数远大于入射离子质量数，则比例因子基本与被分析元素质量无关，这样，对同一靶点，不同元素的分析，由于 Q 值相同，浓度比可近似表为

$$C_1/C_2 \approx A_1Z_2^2/(A_2Z_1^2); \tag{5}$$

对不同靶点、不同元素的分析，浓度比为

$$C_1/C_2 \approx A_1Q_2Z_2^2/(A_2Q_1Z_1^2), \tag{6}$$

若两点的积分电荷一样，即 $Q_1 = Q_2$，(6)式即变为(5)式．

(3)，(5)和(6)式是本文计算薄膜厚度及元素相对浓度的基本公式．

2. RBS 实验与结果

通常的 RBS 分析是以 1—3MeV He 作为入射束，为提高质量分辨率，选取 4.2MeV Li作为分析束流[5]，使较厚的 YBCO 薄膜中各元素的 RBS 能峰得以分开，以便可以较精确地计算出薄膜厚度及其元素相对含量．取散射角 $\theta = 165°$，入射角 $\alpha = 0°$（即正入射），基片长度为 45mm，束斑面积选为 1 mm × 1 mm，斑点间隔为 3 mm，每块样品共计测量 15 点，如图 2 所示．

RBS 实验是在中国科学院物理研究所离子束实验室完成的，实验设备及方法已作过报道[6]．对各组样品，每实验点束流积分电荷均为 4.5μC，实验中，加−300V 电压，以抑制靶的二次电子发射，使束流积分更准确、可靠．对有些实验点，由于靶导电性较差，辅以 Al 的背散射谱归一，基本保证了每实验点具有相同的入射 Li 粒子数目．实验的典型能谱如图 3 所示，它是测量样品 3 在基片横向位置为 31.5mm 处得到的 RBS 能谱．为清楚起见，没有画出 Al_2O_3 能谱，它们贡献在较低能谱．图 3 中用箭头表示出 Ba,Y,Cu 各元素的前沿位置，可以看出，各元素峰明显分开．所测样品每一位置，谱形都相似，且 Ba,Y,Cu 能峰均无重叠．对同一样品各个实验点能谱，可由(5)式求出 Ba 和 Cu 相对 Y 的含量；由

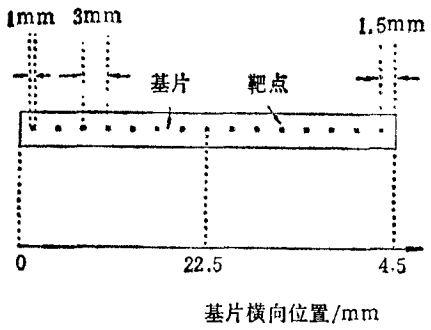

图 2　样品测量几何示意图

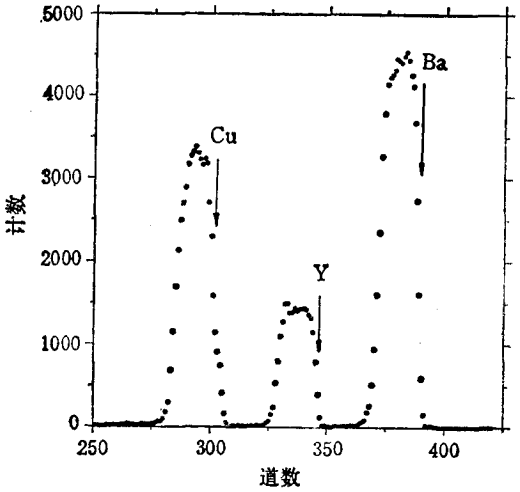

图 3　典型 YBCO 的 RBS 能谱

(3)式，以各能谱中 Ba 峰计算薄膜厚度，取 YBCO 薄膜体密度为 6.63 g/cm^3，可得到薄膜厚度沿基片的横向分布，图 4 和图 5 分别给出样品 4 中元素的相对浓度及薄膜厚度随基片的横向位置分布。

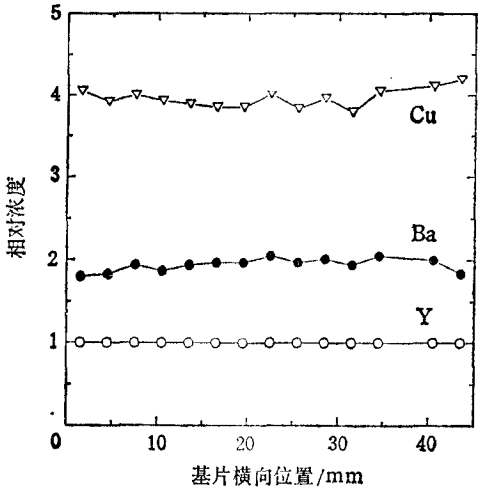

图 4　样品 4 中 Ba 和 Cu 相对 Y 的含量随基片横向位置分布

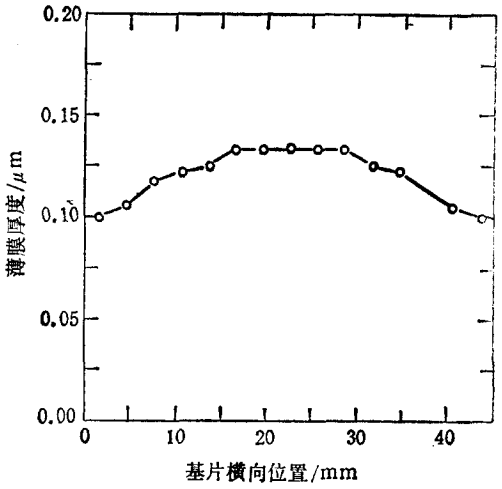

图 5　样品 4 薄膜厚度随基片横向位置分布

(3)和(5)式都采用了某种程度的近似，就所选的实验条件，估计相对浓度计算误差不超过 2%，厚度计算误差不超过 4%。考虑到实验误差，各样品相对浓度及薄膜厚度的测量误差(包括计算误差)分别约为 3% 和 8%。

值得一提的是，对更厚的 YBCO 薄膜、或基片中有较重的元素(如 $SrTiO_3$) 情形，各元素峰可能重叠，或叠加在很高的背景计数上，这时，可采用计算机模拟，得出薄膜厚度及各元素的相对浓度[7]。用 MeV Li 进行 RBS 分析，不能同时得到薄膜中氧的相对含量，

因为它的信号迭加在很强的 Al 背景计数上，由于统计涨落，不能清晰分辨氧的信息．可采用 $^{16}O(d,\alpha)$ 核反应分析[8]或 $^{16}O(\alpha,\alpha)$，$^{16}O(p,p)$ 弹性散射[9]测量氧的分布．

四、结果讨论

实验结果表明，样品 1 中的 Ba 和 Cu 相对 Y 浓度呈振荡分布，在 Cu 偏高处，Ba 偏低，在样品 2 和 3 中，各处的Ba含量均偏低，Cu 含量偏高，样品 3 中 Ba 与 Y 的比约为 1.5:1．由于样品 1—3 中 Y,Ba,Cu 的比例与 1:2:3 相差较大，即使进行退火处理，可能也不会得到很好的高温超导薄膜．图 4 给出样品 4 中各元素的浓度分布信息，可以看出，Ba 和 Cu 相对 Y 浓度在整个范围内分布比较均匀，Y,Ba,Cu 比例大约为 1:2:4．

就薄膜厚度分布而言，样品 2 和 3 分布不对称，表现为部分均匀，一端厚度较小．最厚处接近 0.1 μm，而最薄处分别约为 0.06 和 0.08 μm．图 5 表明，样品 4 在其中心 17mm 左右，薄膜厚度近似相同，约为 0.13 μm，而且分布对称，两侧厚度降为 0.10 μm，其厚度分布趋势与 Burbidge 等人[2]的报道完全相同．由于各组样品的沉积时间相同（均为 60 min），可以算出，样品 4 在其中心附近平均沉积速率（～2.2nm/min）大于样品 2 或 3 的沉积速率（～1.7nm/min）．

从以上分析比较可知，尽管样品 4 不能说是在最佳条件下制成的 YBCO 薄膜，其 Cu 含量仍偏高，但相比其它三块样品，它是成功的．样品 4 在其中心附近较大范围内，不仅薄膜厚度分布较均匀，而且 Y:Ba:Cu 接近 1:2:3，若经适当方式退火，很可能变成高温超导体．

为了进一步考察样品 4，本文还计算了该薄膜中 Y 在各处相对基片中心位置（22.5 mm）的含量．由于每个实验点积分电荷相同，可直接由(5)式计算 Y 的相对浓度，图 6 给出实验结果．可以看出，样品 4 在中心 17mm 范围内，Y 分布较均匀，两侧浓度下降．结合

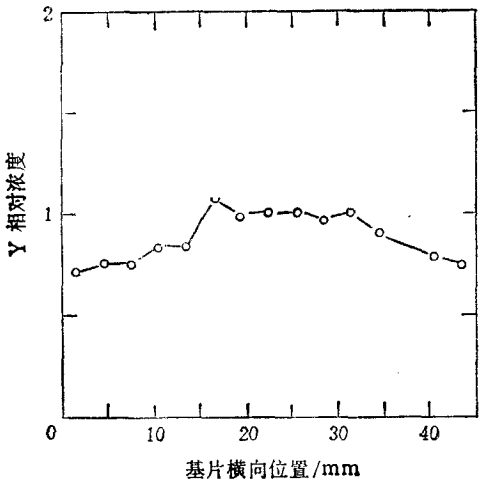

图 6 样品 4 中 Y 相对含量随基片横向位置分布(取样品中心点的 Y 含量为 1)

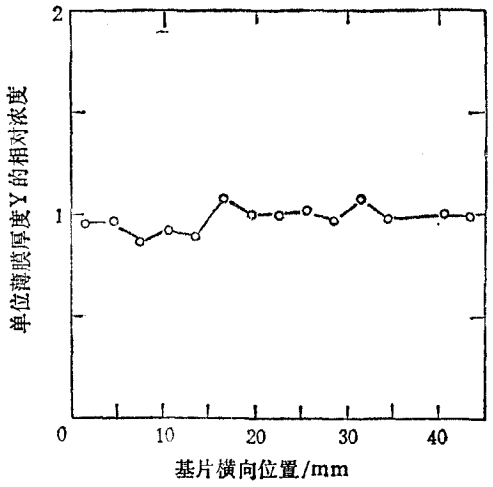

图 7 样品 4 中 Y 的相对致密度随基片横向位置分布

图 4 可知，Ba 和 Cu 分布与 Y 分布类似，呈中间区域浓度较大，但较均匀，两边浓度较小的分布；由背散射能谱，还可计算某一元素在单位薄膜厚度内的相对含量，它实际上反映了该元素在薄膜中的致密程度，也应是标志薄膜样品好坏的一个参量。仍对样品 4 进行分析，计算该薄膜中 Y 的相对致密度随基片的横向分布。取各点 Y 的相对浓度（Ar/Z_Y^2）除以该点的薄膜厚度，再以中心点归一，得分布图 7，由此可见，样品 4 中 Y 的相对致密度在整个范围内基本均匀。图 6 和 7 进一步说明了样品 4 在其中心 17mm 范围内是比较可取的。

综观以上数据可见，溅射薄膜质量与其沉积条件密切相关，这里只改变了四个参数进行比较，相关的制膜参数还很多，如总气压，溅射靶尺寸，乃至溅射靶形状等，它们都会不同程度地影响沉积速率、薄膜厚度分布、Y,Ba,Cu 分布及其浓度比。因此，反复调整制膜参数，配以 RBS 监测指导，是通向选择最佳制膜条件的最好途径之一。

五、结　　论

RBS 作为一种高灵敏度、快速分析的手段，对监测薄膜质量，正确引导制膜参数的选取，起到重要作用。对轻元素基片、重元素薄膜，RBS 分析尤为方便、可靠。

[1] M. K. Wu, J. R. Ashburn, G. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.*, 58(1987), 908.

[2] D. Burbidge, P. Mulhern, S. Dew, and R. Parsons, Thin Film Processing and Characterization of High-Temperature Superconducters, edited by J. M. E. Harper, R. J. Colton, and L. C. Feldman (AIP, New York, 1988), p.87.

[3] 易怀仁、王瑞兰、李静维、李宏成、王长安、石磊、赵忠贤、李林，低温物理学报，**14**，(1992)，86.

[4] W. K. Chu, J. W. Mayer and M. -A. Nicolet, Backscattering Spectrometry (Academic Press, 1978).

[5] Jiang Weilin, Zhu Peiran and Zheng Zongshuang, *Acta Physica Sinica (Overseas Edition)*, **2** (1993), 65.

[6] Jiang Weilin, Zheng Zongshuang and Zhu Peiran, *Solid State Commun.*, **80** (1991), 225.

[7] Jiang Weilin, Zhai Guangnian, Ren Mengmei and Zhu Peiran, *Chin. Phys. Lett.*, **9**(1992), 229.

[8] Jiang Weilin, *Vacuum*, **39** (1989), 115.

[9] Jiang Weilin, Zhu Peiran, Yin Shiduan, Xu Tianbing, Ren Mengmei and Zhou Junsi, submitted to *Nucl. Instr. and Meth.*, (1993).

RBS STUDY ON YBCO AMORPHOUS FILMS PREPARED BY D. C. MAGNETRON SPUTTERING

JIANG WEI-LIN WANG RUI-LAN ZHU PEI-RAN WANG CHANG-AN
XU TIAN-BING LI HONG-CHENG ZHAI YONG-LIANG
REN MENG-MEI ZHOU JNU-SI
Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080
(Received 20 October 1992)

ABSTRACT

By using D. C. magnetron sputtering and selecting the total gas pressure 80 Pa, the deposition time 60 min and the target size $\Phi 80$, four amorphous $YBCO/Al_2O_3$ films were prepared with varying parameters, such as magnetic intensity, distance from the target to the substrate, and partial pressure ratio Ar/O_2. The Ba and Cu concentrations relative to Y and the film thickness versus substrate position in the four samples were analyzed by Rutherford backscattering (RBS). Results have showed that the relative concentation of barium and copper were quite different at different positions and the film thickness were not uniform under disparate deposition conditions. However, one of the samples has an almost even profile in a region of 17mm around the center of the sample, where the film thickness is approximately equal to 0.13μm and the Y, Ba, Cu ratios are close to 1:2:3.

PACC: 7475; 7920N