

# 用卢瑟福背散射和弹性背散射分析高 $T_c$ 超导薄膜中的元素组份及氧含量

任孟眉 江伟林 朱沛然

中国科学院物理研究所, 北京 100080

(1993 年 4 月 13 日收到)

提出了用能量为 1.5—2.5 MeV 的质子弹性背散射分析 (elastic backscattering, 缩写为 EBS) 来测定薄膜中的氧含量. 这个方法对于厚度为几十纳米到几个微米的样品, 测量精度约 5%. 采用 RBS 分析并结合 EBS 分析, 可全面测得薄膜中各元素的含量.

**PACC:** 7920N; 6180J; 8280

## 一、引 言

近年来, 高  $T_c$  氧化物陶瓷超导薄膜, 如 YBCO 等的应用研究进展是十分引人注目的, 而弄清薄膜中的元素组份及氧含量对研究薄膜材料的性能及结构极为重要. 离子束分析技术<sup>[1]</sup>可为此目的提供一个既精确定量、且不用定标, 而又方便快捷的分析方法.

文献[2,3]报道了用 2 MeV 的 He 束或 4 MeV 的 Li 束作背散射分析, 可以精确测定薄膜中的金属组份比及厚度. 但却很难在卢瑟福背散射 (RBS) 能谱上得到氧元素的信息, 这是因为氧这样较轻的元素, 其背散射粒子能量较低, 它对能谱的贡献被埋在衬底能谱中. 有人<sup>[4,5]</sup>用 3.045 或 8.8 MeV 的氦共振散射测氧. 也有人<sup>[6]</sup>用 7—9 MeV 的质子激发  $\gamma$  射线能谱 (PIGE) 来分析厚度大于 130  $\mu\text{m}$  的 YBCO 体材料中氧和铜之比, 以及采用<sup>[7]</sup>  $E_p = 2.3 \text{ MeV}$  的  $^{18}\text{O}(\text{p}, \text{p}_0)$  核反应来测氧. 其精度约为 6%. 误差主要来源于阻止本领及反应截面的计算误差和统计误差.

对于较轻元素的分析, 本实验室曾报道过<sup>[8]</sup>用 1.95 MeV 的质子 EBS 能谱分析了硅化物中轻元素 N/Si, O/Si 的含量比, 以及氧化硅中的氧含量<sup>[9]</sup>. 本文则给出了用 1.5—2.5 MeV 的质子 EBS 能谱分析, 测量了两种不同单晶衬底  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{MgO}$  上的 YBCO 薄膜, 和类似的  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}$  陶瓷薄膜中的氧含量. 再用 RBS 能谱分析其它元素的组份比, 得到了令人满意的结果.

## 二、实 验 方 法

下面的 RBS 和 EBS 能谱测量是在中国科学院物理研究所离子束实验室进行的.

RBS 实验中所用的样品是在  $\text{SrTiO}_3$  和  $\text{MgO}$  单晶衬底上的 YBCO 薄膜, 以及  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}$  薄膜。先后用  $E = 3.8\text{MeV}$  的 Li 作 RBS 分析, 以及  $E = 1.5\text{—}2.5\text{MeV}$  的 H 作 EBS 分析, 分别测量各金属元素组份及氧含量。散射角为  $165^\circ$ , 离子束直径约为  $1\text{mm}$ , 垂直入射, 质子束的流强为  $20\text{nA}$ 。

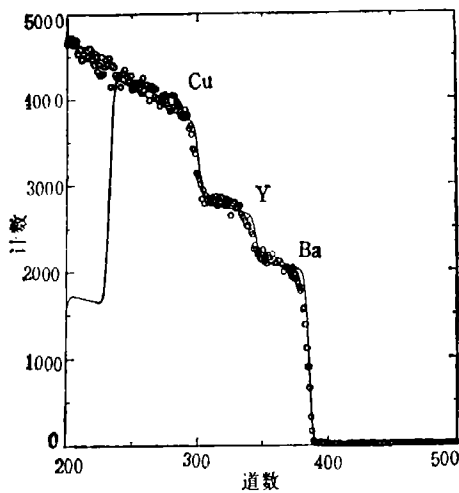


图1 样品1的RBS能谱 能量为 $3.8\text{MeV}$ 的Li束; YBCO 薄膜在  $\text{SrTiO}_3$  单晶衬底上; “0”为实验点; 细实线为拟合曲线

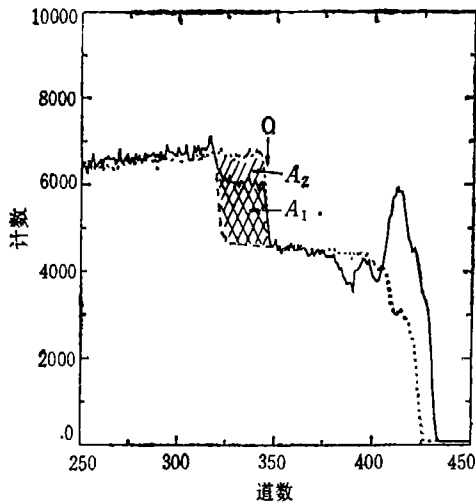


图2 样品1及1a的EBS能谱 能量为 $2.5\text{MeV}$ 的H束; 实线和虚线分别表示 YBCO 薄膜1和  $\text{SrTiO}_3$  单晶1a的EBS谱线

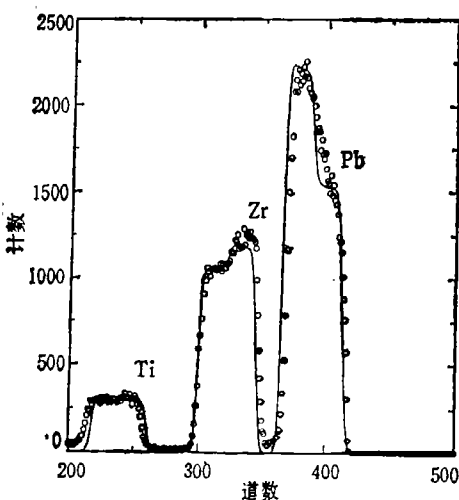


图3 样品2的RBS能谱 能量为 $3.8\text{MeV}$ 的Li束;  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}$  薄膜在  $\text{MgO}$  单晶衬底上; “0”为实验点; 细实线为拟合曲线

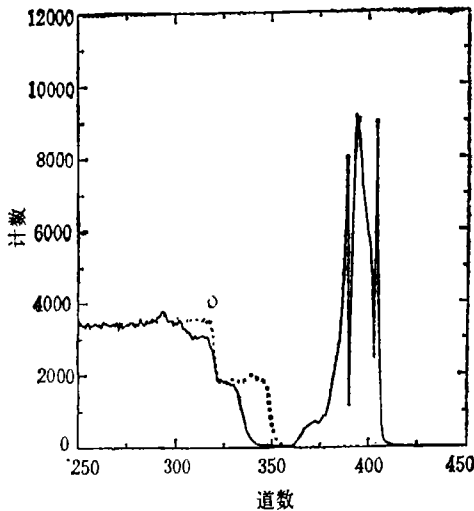


图4 样品2及2a的EBS能谱 能量为 $1.5\text{MeV}$ 的H束; 实线和虚线分别表示  $\text{PbZrTiO}$  薄膜2和  $\text{MgO}$  单晶2a的EBS谱线

图1, 图3和图5表示样品1—3的背散射能谱。其中“0”线表示实验谱, 实线表示计算机模拟谱。由实验所得背散射能谱, 用计算机模拟程序<sup>[10]</sup>分析计算的结果如下: 样品1是在  $\text{SrTiO}_3$  衬底上的 YBCO 薄膜, 其  $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}$  之比为  $1.0:2.0:3.0$ , 厚度为  $1.52\mu\text{m}$ 。样品2是  $\text{MgO}$  衬底上的  $\text{PbZrTiO}$  薄膜, 其  $\text{Pb}:\text{Zr}:\text{Ti}$  之比为  $1.0:0.7:0.8$ 。图1中的箭

头分别标出 Y, Ba, Cu 的谱线的前沿位置

EBS 是在完全相同的实验条件和等量积分电荷的情况下,分别测得薄膜及衬底样品的 EBS 能谱。衬底样品 1a, 2a, 3a 是与样品 1—3 的衬底完全相同的单晶材料。并在同一个图上显示和比较相应的薄膜和衬底样品的两个 EBS 能谱,可以清楚地看到薄膜和衬底中的氧对能谱的贡献,并算出各自的计数面积。图 2, 图 4 和图 6 分别给出样品 1—3 及相应衬底样品的 EBS 能谱。其中实线表示薄膜的能谱,虚线表示衬底样品的能谱。箭头指出了氧在能谱中的前沿位置。两种打斜线的区域分别表示薄膜和衬底中氧谱的面积  $A_1$  和  $A_2$ 。

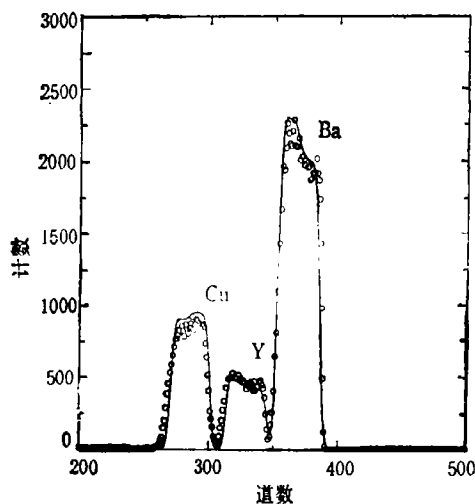


图5 样品3的RBS能谱 能量为3.8MeV的Li束;YBCO薄膜在MgO单晶衬底上;“o”为实验点;细实线为拟合曲线

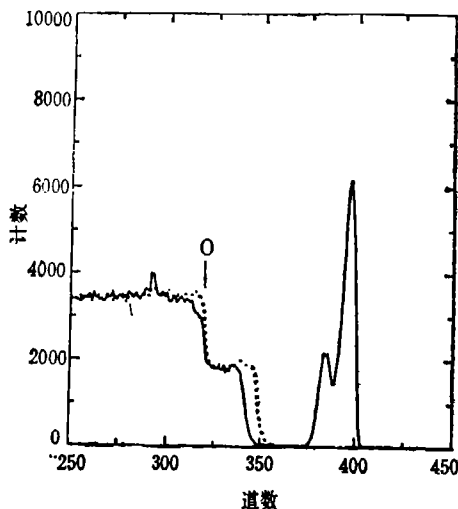


图6 样品3及3a的EBS能谱 能量为1.5MeV的H束;实线和虚线分别表示YBCO薄膜3和MgO单晶3a的EBS谱线

三、计算结果

本文是通过能谱的计数面积来计算氧含量的,比起用谱线的高度来确定含量,可以避免谱高的读数误差<sup>[9]</sup>。计数面积就是相应一定道宽(也就是能量间隔或深度差)的计数和。再则,通过比较薄膜和衬底的 EBS 谱的计数面积来计算,还可以免去计算散射截面时带来的误差。测得的背散射能谱用本实验室发展的计算机模拟程序可精确算出薄膜中各元素的组份比和膜厚。

众所周知,能量为 MeV 数量级的质子在材料中的阻止本领很小,具有很大的穿透力。例如,利用 TRIM90 软件计算,具有 2.5MeV 能量的质子穿过 5 $\mu\text{m}$  厚的 YBCO 薄膜,其能量只损失 8%;而能量为 1.5MeV 的质子穿过 1 $\mu\text{m}$  的 YBCO 薄膜后,仅减少 5% 的能量。此时,可以认为与能量有关的散射截面和阻止本领近似不变,因而文献[1]中所定义的表面能量近似条件可以适用。在此近似下,某一元素在能谱上的总计数面积  $A$ ,正比于每单位面积上距表面为  $t$  的薄层内此元素的数目是  $Nt$ , 其中  $N$  为膜中该元素的原子密度。

$$A = aNz, \quad (1)$$

其中

$$z = \Delta E/[S], \quad (2)$$

$\Delta E$  表示从表面和在深度  $z$  处的散射粒子的能量差。因子  $[S]$  与几何参量和阻止本领有关, 并正比于密度  $N$ 。系数  $a$  是与能量和几何条件有关的量, 若实验条件相同, 则  $a$  不变。由(1),(2)式可推出

$$N_1 z_1 = (A_1/A_2)N_2(\Delta E_2/[S]_2), \quad (3)$$

式中脚标 1 表示薄膜, 2 表示衬底。可选择能量差  $\Delta E_1$  所表示的深度间隔  $z_1$  刚好等于薄膜厚度。若令(3)式中的  $\Delta E_2 = \Delta E_1$ , 并不影响计算结果, 因为衬底能谱上的计数面积正比于深度。可由多道分析仪读出图 2 所示薄膜及衬底的 EBS 能谱中  $\Delta E_1$  及  $\Delta E_2$  所对应的氧的计数面积  $A_1$  和  $A_2$ 。如果衬底中的氧含量  $N_2$  已知, 则可由(3)式得到薄膜中氧的含量  $N_1$ 。在实际计算时, 由于(3)式中的因子  $[S]_2$  也正比于  $N_2$ , 在等式右边可以约去, 因而衬底中氧的原子密度  $N_2$  的数值是否已知或精确与否, 都不影响  $N_1$  的确定。

由计算结果得到, 样品 1 的氧含量为  $6.07 \times 10^{18} \text{atom/cm}^2$ 。这与厚度为  $1.52 \mu\text{m}$  的  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  薄膜中氧原子的计算值  $6.12 \times 10^{18} \text{atom/cm}^2$  符合得很好。样品 2 氧的测量值为  $2.19 \times 10^{18} \text{atom/cm}^2$ 。样品 3 是  $\text{MgO}$  单晶衬底上的 YBCO 薄膜, 通过其 RBS 能谱分析测得厚度是  $286.0 \text{nm}$ , 用  $1.5 \text{MeV}$  的质子测得其 EBS 能谱示于图 6, 用同样方法算出其氧原子密度为  $1.09 \times 10^{18} \text{atom/cm}^2$ , 而其计算值是  $1.15 \times 10^{18} \text{atom/cm}^2$ , 与上述实验值差 5%。3 个样品的实验结果列于表 1 中。

表 1

样 品	衬 底	薄 膜	组 份 比	厚度 nm	氧实验值	氧计算值	误差 %
					( $10^{18} \text{atom/cm}^2$ )	( $10^{18} \text{atom/cm}^2$ )	
1	$\text{SrTiO}_3$	YBCO	Y:Ba:Cu 1.0:2.0:3.0	1520	6.07	6.12	<1
2	$\text{MgO}$	PbZrTiO	Pb:Zr:Ti 1.0:0.7:0.8		2.19		
3	$\text{MgO}$	YBCO	Y:Ba:Cu 1.0:2.2:3.0	286.0	1.09	1.15	<5

## 四、讨 论

在质子 EBS 实验中, 膜厚增加, 则需要较高的人射能量。对于  $1-3 \mu\text{m}$  的厚度, 质子能量为  $2.5 \text{MeV}$  是合适的。用  $1.5 \text{MeV}$  能量的质子来分析几百 nm 厚度的薄膜是足够的。对薄样品, 用较低的人射能量可以将谱线展宽, 从而提供氧元素分布的更详尽的情况。当然, 降低人射能量会使散射截面减小, 从而降低检测灵敏度, 但对 YBCO 等富含氧的材料, 并无影响。

质子弹性背散射分析方法的测量误差小于 5%, 主要来源于净面积  $A_1$ ,  $A_2$  的读数误差, 及阻止截面的计算误差。与 He 共振法比较, EBS 分析更省时方便。尽管这个方法的

缺点是深度分辨不好,但与 RBS 分析方法联用,可为高  $T_c$  超导材料的研究提供更为全面的信息。

- [1] Wei-Kan Chu, James W. Mayer and Marc-A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry* (Academic Press, New York, 1978).
- [2] R. S. Sokhi, P. W. Gilberd and L. G. Earwaker, *Nucl. Instru. and Meth.*, **B50**(1990), 140.
- [3] Jiang Wei-lin, Zheng Zong-shung and Zhu Pei-ran, *Acta Physica Sinica (Overseas Edition)*, **2** (1993), 65.
- [4] Jian Li, L. J. Matienzo, P. Revesz, Gy. Vizkelethy, S. Q. Wang, J. J. Kaufman and J. M. Mayer, *Nucl. Instru. Meth.*, **E46**(1990), 287.
- [5] J. A. Martin, M. Nastasi, J. R. Tesmer and C. J. Maggiore, *Appl. Phys. Lett.*, **52**(1988), 2177.
- [6] J. Keionen and J. Raisanen, *Nucl. Instru. Meth.*, **B50**(1990), 39.
- [7] E. Rauhala and J. Keinonen, *Appl. Phys. Lett.*, **52**(1988), 1520.
- [8] 朱沛然、江伟林、徐田冰、殷士端, *物理学报*, **41**(1992), 2049.
- [9] Jiang Wei-lin, Zhu Pei-ran, Dong Ai-hua and Yin Shi-duan, *J. Appl. Phys.*, **70**(1991), 2610.
- [10] Jiang Wei-lin, Zhai Guan-nian, Ren Meng-mei, Zhu Pei-ran, *Chin. Phys. Lett.*, **9**(1992), 229.

## COMPOSITION ANALYSIS AND OXYGEN CONTENT DETERMINATION OF HIGH $T_c$ SUPERCONDUCTING FILMS BY RBS AND EBS METHODS

REN MENG-MEI JIANG WEI-LIN ZHU PEI-RAN

*Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080*

(Received 13 April 1993)

### ABSTRACT

In this paper, a technique of proton elastic backscattering (EBS) in the energy range of 1.5—2.5 MeV is proposed for the measurement of the total contents of oxygen in the films. The accuracy is better than 5% for the film thickness between less than hundreds nm to a few microns.

**PACC:** 7920N; 6180J; 8280