

# 讲 座

## 新实验技术在材料研究中的应用讲座 第二讲 背散射能谱分析简介

陶 琨  
(清华大学工程物理系)

第二次世界大战后，核技术得到了飞速的发展并逐步应用到其它领域。背散射分析法便是一例。它的理论基础是本世纪初即已发现的卢瑟福弹性散射规律。而它能成为一种实用的分析方法，则是与小型离子加速器、固体核探测器、核电子仪器的发展以及核物理数据的大量积累有关。

背散射分析是一种离子束分析方法，即利用离子束和物质的相互作用来对物质进行分析。它需要把离子束加速到约百万电子伏特的能量，因而不同于使用能量约一万电子伏特的离子束的离子探针。

由于离子束在固体材料中的射程很小，所以它属于表层（ $\sim 1\mu\text{m}$ ）分析方法。它的重要特点是可作成分的纵向分布分析（包括薄膜分析），属无损检验且速度较快，因而在固体物理、材料科学等学科领域中应用日益广泛，在工艺研究及分析方面亦是如此。

### 一、基本原理

用离子源产生离子，以加速器将它加速到一定能量，经过聚焦、分离及准直之后，单能离子束射到真空靶室中的靶（即样品）上。在入射能量低于使它和靶核发生核反应的阈能的条件下，入射离子和靶核发生弹性碰撞，系统能量守恒而入射离子改变运动方向。

如图1，设  $Z_1, Z_2$  分别为入射离子及靶原子的原子序数， $m, M$  分别为其原子质量， $e$  为单位电荷量， $V_0$  为入射离子入射速度， $b$  为人

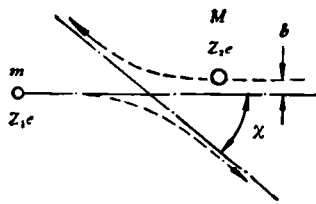


图1 弹性散射(质心坐标系)

射离子入射轨迹延伸线与靶原子核的距离（即碰撞参量或瞄准距离）， $\chi$  为散射角，则可导出

$$\text{ctg} \frac{\chi}{2} = \frac{mV_0^2}{Z_1 Z_2 e^2} b. \quad (1)$$

在实际使用一束离子的条件下， $b$  有大有小，从上式可知，存在着  $\chi$  接近  $180^\circ$  的反弹离子。

在实验室坐标系中，设  $\theta$  为散射角。可以证明在（基本符合实验情况的） $m \ll M$  的条件下， $\theta \simeq \chi$ 。即实际有被靶核反弹回的大角度向后散射的入射粒子，即存在着“背散射”。

这些均是经典的卢瑟福散射理论的结论。而本分析方法利用的正是这种被反弹回的离子，测量它们的能谱而进行靶所含元素的定性、

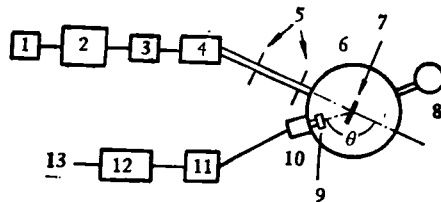


图2 背散射方法设备示意图

1. 离子源；2. 加速器主体；3. 聚焦系统；4. 磁分析器；5. 光闸；6. 靶室；7. 样品；8. 真空泵；9. 探测器；10. 前置放大器；11. 主放大器；12. 多道分析器；13. 输出

定量及纵向分布分析,故称为“背散射”,即卢瑟福背散射谱(RBS或BS)。其设备情况如图2所示。

一般使用能量约2MeV的 $\alpha$ 粒子束,亦可用质子(能量约300keV)或其它稍重的离子。探测器为面垒型半导体探测器。多道分析器用1024道为好,但若需作离子激发X射线能谱分析(见后文),则以4096道较为合适。

下面简述背散射分析的三个基本参量。

### 1. 动力因子

离子射到靶上,被靶原子背散射,见图3(实验室坐标系)。入射离子碰撞前的速度和能量分别为 $V_0$ 和 $E_0$ ,碰撞后为 $V_1$ 和 $E_1$ ,散射角

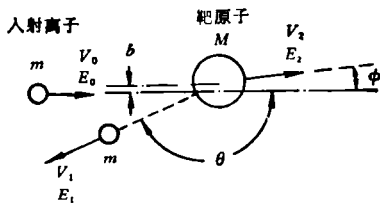


图3 大角度弹性散射示意图(实验室坐标系)

为 $\theta$ ,靶原子碰撞后为 $V_2$ 和 $E_2$ 。根据能量守恒及平行和垂直于入射方向的动量守恒,在 $m \ll M$ 时,可得出

$$\frac{V_1}{V_0} = \frac{m \cos \theta + \sqrt{M^2 - m^2 \sin^2 \theta}}{m + M}, \quad (2)$$

则动力因子

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left[ \frac{m \cos \theta + \sqrt{M^2 - m^2 \sin^2 \theta}}{m + M} \right]^2. \quad (3)$$

在 $m$ (选用的离子的质量), $E_0$ (离子束的能量)和 $\theta$ (由探测器安放位置决定)均已确定的条件下,动力因子 $K$ (及 $E_1$ )仅和 $M$ 有关,且(3)式中 $K$ 和 $M$ 成单值函数关系。因此测得RBS能谱,即可从谱中得到靶中各元素的 $K$ 值,算出靶中各元素的 $M$ 值,即知为哪些元素。这便是背散射分析中的定性分析方法。

由(3)式可知 $dK/dM$ (及 $dE_1/dM$ )随 $M$ 的增加而减小。同时可分辨的 $\Delta E_1$ 基本由探测器的分辨率确定,它随 $E_1$ 的变化缓慢。因此,在重元素区其质量分辨率低,而轻元素区则

高。

提高质量分辨率的方法可以有:

(1) 提高入射能量 $E_0$ ,对 $\alpha$ 粒子一般可用到 $\sim 2\text{MeV}$ 。再高时由于可能发生核反应而不利于分析。

(2) 使 $\theta$ 尽量接近 $180^\circ$ 。

(3) 有待于提高探测器的能量分辨力。现较好的探测器可达 $\sim 15\text{keV}$ 。

(4) 提高 $m$ ,即采用稍重的离子束。但实际上由于各种因素限制而不能广泛采用。

### 2. 弹性散射截面

背散射能谱的纵坐标为背散射离子的数目,它反映入射离子被靶原子大角度散射的几率。这几率用散射截面来定义。

如图4所示,设总数为 $Q$ 的入射离子射到厚度为 $t$ 的薄(相对于射程而言)靶上。在散射角 $\theta$ 处放置立体角为 $\Omega$ 的探测器,则探测器接

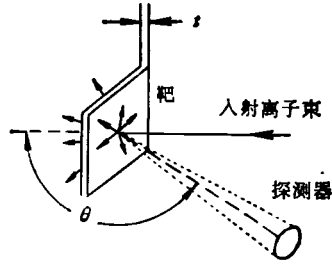


图4 薄靶的背散射

收到的离子总数 $A$ 为

$$A = \sigma \cdot Q \cdot \Omega \cdot N \cdot t, \quad (4)$$

式中 $\sigma$ 为此条件下的平均微分散射截面, $N$ 为靶的原子体积密度, $Nt$ 为其面积密度。

在具体实验中, $Q$ , $\Omega$ 和 $A$ 均可测得, $\sigma$ 亦可从理论上算出,则单位靶面积中的原子总数 $Nt$ 即可求得。此即定量分析的基本原理。

当 $\Omega$ 很小时, $\sigma$ 近似为微分散射截面 $d\sigma/d\Omega$ ,则有

$$\sigma \approx \frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \times \frac{\left\{ \left[ 1 - \left( \frac{m}{M} \sin \theta \right)^2 \right]^{1/2} + \cos \theta \right\}^2}{\left[ 1 - \left( \frac{m}{M} \sin \theta \right)^2 \right]^{1/2}}, \quad (5)$$

式中  $E$  为入射离子在被散射前的瞬时能量。

由(5)式可知: (1)  $d\sigma/dQ \propto Z_1^2$ , 因而此法对重元素灵敏度高而对轻元素则低. (2)  $d\sigma/dQ \propto E^{-2}$ . 当入射离子已穿透一定厚度而在靶的一定深度处被散射时, 由于此时已损失了一些能量, 故  $E$  较低而  $\sigma$  增加.

对常用的  $\alpha$  粒子, 典型的卢瑟福微分散射截面约几靶恩 ( $1b = 10^{-24} \text{cm}^2$ ).

### 3. 阻止本领

入射离子若不被靶的最外层原子所散射, 则将进入靶内部, 此时它将和电子及靶原子核相作用, 从而在其行程中每穿过  $\Delta x$  的厚度均有  $\Delta E$  的能量损失,  $dE/dx$  随离子的能量本身以及靶原子的种类及密度而变化. 过去的核物理工作中已积累了大量的  $dE/dx$  的数据. 对  $0.5-3\text{MeV}$  的  $\alpha$  粒子,  $dE/dx$  之值一般在  $10-100\text{eV}/\text{\AA}$  之间. 但对于千变万化的靶的组成及密度, 终究难以都事先测出其  $dE/dx$ , 因而可引入“阻止本领”  $\varepsilon$ .

$$\varepsilon = \frac{1}{N} \cdot \frac{dE}{dx}, \quad (6)$$

其单位为  $\text{eV} \cdot \text{cm}^2/\text{原子}$ , 一般写作  $\text{eV} \cdot \text{cm}^2$ .

$\varepsilon$  的优点在于与密度无关, 且对多元素靶有可加性, 即当靶的组成为  $A_m B_n$  (化合物或微观均匀的混合物均可) 时,

$$\varepsilon^{A_m B_n} = m\varepsilon^A + n\varepsilon^B, \quad (7)$$

因此计算可大为简化. 而文献资料上提供的数据多以  $\varepsilon$  表示.  $\varepsilon$  在背散射分析中用于纵向分布分析.

## 二、应用举例

例一: 设靶是 A, B 两种元素均匀分布构成的薄膜且  $M_A > M_B$ , 则测得的背散射能谱的示意图如图 5.

A 元素的能谱的能量最大值为  $K_{M_A} E_0$ , 它是最表层的 A 原子弹回的  $\alpha$  粒子的能量. 被内部的 A 原子弹回的  $\alpha$  粒子的能量则小于  $K_{M_A} E_0$ , 这是由于此  $\alpha$  粒子在碰撞前后在靶内

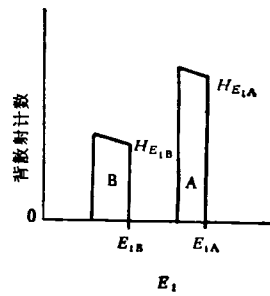


图 5 两元素薄靶 RBS 示意图

都有一段行程从而损失了能量之故, 因而 A 元素能谱有一定宽度. 同时, 由于在内部被散射时其  $E$  较小而  $\sigma$  较表面处为高, 故其顶部是倾斜的. B 元素的能谱相同. 由于  $M_B < M_A$ , 故  $K_{M_B} E_0 < K_{M_A} E_0$  (即  $E_{iB} < E_{iA}$ ). 此外, 倘若两元素原子百分比各为 50%, 则由于  $M_A > M_B$ , 将有  $\sigma_A > \sigma_B$ , 将有  $H_{E_{iA}} > H_{E_{iB}}$ .

从图 5 可得  $E_{iA}$  及  $E_{iB}$ , 即可知  $M_{M_A}$  及  $K_{M_B}$ . 然后利用(3)式, 求出  $M_A$  及  $M_B$ , 则可知样品是 A 和 B 两元素组成, 此即定性分析.

从图 5 可直接得到两元素的谱的面积 (即各自的谱的总计数)  $A_A$  和  $A_B$ , 在  $Q, Q'$  和  $t$  都相同的条件下, 可以证明

$$\frac{A_A}{A_B} = \frac{\sigma_A}{\sigma_B} \cdot \frac{N_A}{N_B},$$

算出  $\sigma_A$  和  $\sigma_B$ , 即可直接求得两元素的原子百分比, 定量分析即算完成.

例二: 设  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的基体上有 Au 的薄膜 (见图 6), 其能谱如图 7 所示, 求 Au 膜厚度.

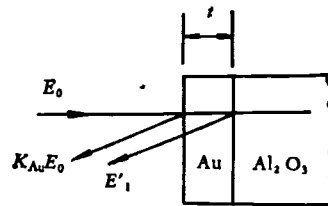


图 6  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基体上的金膜的背散射

Au 膜的定性分析同上例. 由于基体厚, 氧和铝的能谱不再分开而是重叠; 但同样可根据其前沿位置  $E_{iAl}$  和  $E_{iO}$  作定性分析.

下面求 Au 膜厚度. 为此须求被最里层的 Au 原子散射回的  $\alpha$  粒子的能量  $E'_1$ .

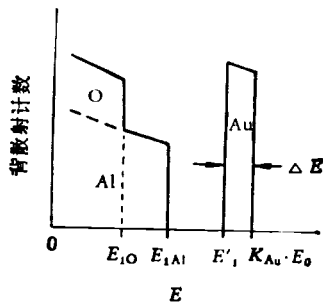


图7 图6的背散射能谱

入射离子穿透  $t$  深度的 Au 时, 损失了能量  $\int_0^t \varepsilon N dx$ , 则它在碰撞前的瞬时能量为

$$E = E_0 - \int_0^t \varepsilon N dx,$$

则刚被散射后的能量为  $K_{Au} E$ . 回程中又要经过路程  $t/\cos\theta$ , 则在探测器处接收到的能量为

$$E'_i = K_{Au} E - \int_0^{t/\cos\theta} \varepsilon N dx,$$

即得 Au 膜的谱的宽度为

$$\Delta E = K_{Au} E_0 - E'_i = K_{Au} \int_0^t \varepsilon N dx + \int_0^{t/\cos\theta} \varepsilon N dx.$$

一般说来,  $\varepsilon$  随离子能量缓慢变化, 所以对薄膜而言, 可以近似认为  $\varepsilon$  在入射行程和回射行程中分别是一常数, 故近似有

$$\Delta E \doteq K_{Au} \cdot \varepsilon \Big|_{E_0} \cdot N \cdot t + \frac{1}{\cos\theta} \cdot \varepsilon \Big|_{K_{Au} E_0} \cdot N \cdot t.$$

测出  $\Delta E$ , 算出  $K_{Au}$ , 并从资料中查出  $\varepsilon|_{E_0}$  及  $\varepsilon|_{K_{Au} E_0}$ , 则可知  $Nt$ , 即知膜厚.

此两例较为简单, 实际分析对象(例如多层薄膜、谱有重叠以及离子注入形成的纵向不均匀的成分分布等)当然较复杂些, 但亦可解决.

实际工作中背散射分析已有较为广泛的应用, 例如在半导体、薄膜和薄膜反应、离子注入、沉积和生长层、腐蚀等领域均有应用.

### 三、背散射分析法的特点

1. 属表层 ( $\sim 1\mu\text{m}$ ) 分析方法. 但若表层

组成与基体一致, 则亦可用于块状试样.

2. 以一次实验取得的信息即可知元素的纵向分布, 这是 RBS 方法的主要优点和应用方向. 可分析的最大深度随基体和杂质的总类而定, 其原因是各元素的动力因子、散射截面和阻止本领不同. 其规律为基体轻而杂质重, 则可分析深度大. 例如, 用  $2\text{MeV}$  的  $\alpha$  粒子束, 分析铝中的金可达  $\sim 1.5\mu\text{m}$ ; 而分析锡中的金只可达  $\sim 0.1\mu\text{m}$ .

深度分辨率(以半高宽计算)约  $100\text{--}300\text{\AA}$ , 这是在表面附近的指标, 较深处还将变差. 为提高深度分辨率, 可以采用倾斜入射的方法(即掠射的方法), 此时沿入射方向的纵向分辨率仍同上, 但折算至垂直于样品表面的方向的分辨率则将提高, 最佳情况下可达  $\sim 20\text{\AA}$ .

3. 可作定量分析, 且无须标样. 与其它可作纵向分析的方法相比, 这是很大的优点.

4. 由于用面垒探测器及多道脉冲幅度分析器系统同时探测记录各种能量的离子, 因而速度较高. 同时它只须  $\sim 10^{-6}\text{Torr}$  的真真空度, 亦有利于提高分析速度. 一般约 20 分钟即可测一个样品的背散射谱.

5. 属无损检验. 一般分析时使用的离子束约  $20\text{nA}$ , 流强很小, 对冶金结构的影响不大. 但对半导体的 pn 结及生物样品会造成辐照损伤. 同时无须溅散剥离就可一次得出纵向分布, 这是比二次离子质谱优越之处.

6. 如前所述, 此法对重元素区的鉴别率不高. 例如, 以  $2\text{MeV}$  的  $\alpha$  粒子束入射, 探测系统的能量分辨率为  $20\text{KeV}$  及  $\theta = 170^\circ$  时, 在  $M = 50\text{amu}$  处可分辨  $\Delta M \simeq 2\text{amu}$ , 而在  $M = 150$  处,  $\Delta M \simeq 13$  (均以半高宽计算), 因而有明显弱点. 解决的方法是配合进行离子激发 X 射线能谱分析.

7. 样品如是轻元素的基体, 重元素的杂质(或表面涂层或注入层), 则杂质(或涂层)的探测灵敏度高. 这是由于重元素的  $\sigma$  高和它的峰常可与基体的能谱分离(如图 7)之故. 有文献说可探测出硅表面的  $\sim 10^{12}$  原子/ $\text{cm}^2$  的金镀层.

反之,若基体的原子序数较杂质为高,则杂质的谱将重叠在基体的谱上且杂质的 $\sigma$ 小,则探测灵敏度大大下降.解决的方法是采用薄膜样品或采用核反应分析法.

8. 与电子束相比,离子束的聚焦更为困难.一般的 RBS 设备的束流直径约 1mm,因此不能作横向显微分析而假定在束流照射范围内是横向均匀的.但如加特殊的聚焦及光阑系统,亦可能将束流直径缩小到  $\sim 10\mu\text{m}$  左右,达到作横向显微分析的目的.

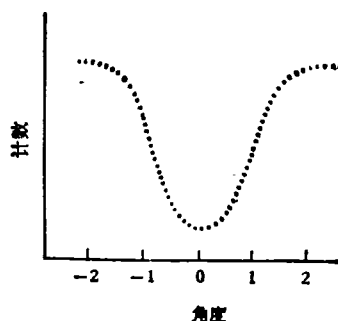
9. RBS 及上述提到可以配合使用的离子激发 X 光能谱分析及核反应分析均仅是成分(元素)分析方法,因而往往需要和其它分析方法相配合.例如颗粒度足够小的两相的混合物,其能谱与总化学成份相同的单相物质的背散射能谱相同,因而不能区分两种情况.

#### 四、沟道分析

沟道分析是背散射分析的一种特殊应用.如前所述,大角度的背散射要求瞄准距离极小,即要求发生碰撞的靶核几乎就在被散射的离子的人射轨道上.若瞄准距离稍大,散射角就将急剧减小.

而核的半径远小于晶体中的原子间距,所以若离子束相当准确地沿着一个近完整晶体的低指数晶向入射,大多数的人射离子就犹如进入了一个由周围的靶原子列所构成的晶体的“沟道”.在此沟道中,周围的靶核就如同一个筒形的势垒.进入的人射离子不断地被周围的靶核以很小的角度散射而前进(其横向动能不大,不足以穿透势垒或发生大角度散射),从而能较深地进入靶内.这就称为“沟道效应”.

当经过准直的发散度不大的离子束沿着沟道方向入射时,可以有约 95% 的人射离子进入沟道.因此,在表面附近发生大角度散射的几率就急剧降低.在 RBS 能谱上,背散射计数减少,有时仅达一般入射方向时的  $\sim 5\%$ . 变化入射角度而做背散射(实际上是离子束方向不变而改变晶体的方向),就可得沟道效应的背散射



(离子束方向与沟道方向偏差)

图 8 背散射的沟道效应

计数和晶体方位角度的关系图(见图 8).

实际上不仅有晶向沟道,也有低指数晶面沟道.

利用沟道效应可以测定杂质原子在点阵中的位置.倘若杂质原子是处于基体点阵位置上,即形成置换式固溶体,则沟道情况与无杂质者无明显差异.若处在间隙位置上,则沟道受阻,入射离子遇此间隙原子将会发生大角度散射,则其角度关系图将与无杂质者不同;处在不同的间隙位置上时,不同的沟道受阻的情况亦不同,由此可以判断和分析杂质原子的位置.

利用沟道效应还可以研究单晶体的表层非晶态.例如向单晶体内注入杂质元素时,表层会形成一层非晶态,此时进行沟道分析,所得能谱如图 9 所示.  $H$  高表示表层的无序严重,用此可以研究单晶体在离子注入时的表面无序化及退火效应.

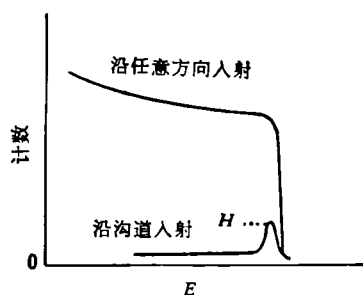


图 9 表层无序示意图

#### 五、离子激发 X 射线能谱分析及核反应分析

这两种分析方法与 RBS 有密切关系. 这

是因为：(1) 如前所述，这两种方法能弥补 RBS 的弱点。(2) 其所用设备几乎整套都相同(如图 2)，差别仅在于所用探测器不同(配用于探测器的前置放大器及电源当然亦有差异)。离子激发 X 射线能谱分析用 Si(Li) 探测器，核反应分析则须根据具体反应类型而定，因此易于配合使用。

离子激发 X 射线能谱分析(常简称 PIXE)是以 MeV 级能量的离子束射到样品上而使样品发射其所含元素的特征 X 射线，从而进行样品的元素分析。实用中多采用质子或  $\alpha$  粒子束。

PIXE 方法的优点是离子束激发的 X 射线的连续谱的强度比电子激发者小三个量级以上，从而可以提高灵敏度，因此常用作痕量分析。其灵敏度可达 10ppm 左右，绝对灵敏度可达  $\sim 10^{-12}g$ 。

由于采用 Si(Li) 探测器，其分辨率与电镜上的能谱分析法相同，远优于 RBS。一次分析可得十余种元素之谱，效率亦较高。亦可用此法作非真空分析，以分析某些特殊样品。

另一特点如图 10 所示。 $\sigma_R$  是 1MeV 的  $He^+$  的  $170^\circ$  背散射截面，其余的为 2MeV 的质子激发 X 射线特征谱的截面。由图可见 PIXE 方法对较轻元素有利，可与 RBS 方法相配合。

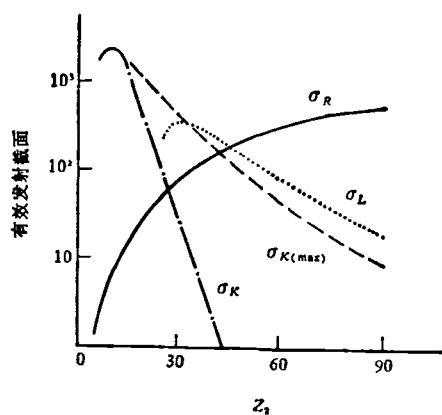


图 10 RBS 与 PIXE 截面比较

( $\sigma_K$  和  $\sigma_L$  分别是 K 系和 L 系的 X 射线特征谱截面;  $Z_1$  是靶原子序数)

但此法对最轻的一些元素仍不适用，此情况下采用核反应分析法更为适宜。

当入射离子的能量高到一定程度时，就能穿透靶原子的库仑势垒而和它的核发生核反应。此时放出具有一定特征能量的新辐射——反应产物。探测这种产物便可知靶所含元素及其含量，这便是核反应分析。

核反应的通用表达式可写成



其中  $M_1$  是入射粒子， $M_2$  为靶原子， $M_3$  是发射出来的辐射，它可以是离子、中子或  $\gamma$  射线， $M_4$  是反应的残留物， $Q$  是反应释放(或吸收)的热量。例如  ${}^1_1H + {}^7_3Li \rightarrow {}^4_2He + {}^4_2He + Q$ ，又可简称为  ${}^7Li(p, \alpha){}^4He$ ，其  $p^+$  的入射动能是 1MeV，放出的  $\alpha$  粒子的能量是 7.84MeV。

核反应分析的特征性很强，而且可以分辨同位素，灵敏度也尚好。利用核反应的某些特点，也可以进行一定的纵向分析。

原子序数在 10 以下的轻元素的分析常常是一些物理分析方法的难题，特别是要求无损检验或是要排除基体影响的表层分析时更是如此。而核反应分析方法在此方面具有优点。但此时常常有较高能量的  $\gamma$  射线或中子产生，因而辐射防护问题需特别注意。

## 参 考 文 献

- [1] Wei-Kan Cho, James W. Mayer, Marc-A. Nicolet, Backscattering Spectrometry, Academic Press, (1978).
- [2] Ed. by James F. Ziegler, New Uses of Ion Accelerators, Plenum Press, (1975).
- [3] 吴自勤, 物理, 8(1979), 442.
- [4] 中国科学院半导体所、中国科学院高能物理所背散射协作组, 物理, 8(1979), 145.
- [5] Sven A. E. Johansson, Thomas B. Johansson, Nucl. Instr. and Meth., 137(1976), 473.
- [6] J. A. Cooper, Nucl. Instr. and Meth., 106(1973), 525.
- [7] 上海原子核研究所活化分析组, 物理, 6(1977), 216.
- [8] 复旦大学静电加速器实验室、中国科学院原子核研究所活化分析组、北京钢铁学院《中国冶金史》编写组, 复旦学报(自然科学版), 第一期(1979), 73.