

的变化情况。样品中  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  沿长度的分布见图 4。以上结果表明,样品中虽然含铁组分平均值为 65%  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和 35%  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 但是只有通过成象方法可以得到两种组分含量的分布。这是用穆斯堡尔成象技术得到的第一个实际应用结果。

### 三、展 望

在穆斯堡尔谱学领域中,近年来对穆斯堡尔成象技术的探索令人瞩目。在通常的穆斯堡尔实验中,测得的是吸收体中所有共振原子核对吸收谱的贡献的总和,所以,得到的是在样品范围内的积分信息,无法区分物相在这范围内的空间分布。穆斯堡尔成象技术试图得到在不均匀样品中各物相的空间分布,这在材料科学、矿物学、固体物理和化学方面都有重要应用。

正在探索的穆斯堡尔成象技术的途径可以分为两类:一类使用位置灵敏正比计数器配合电子线路,已经实现位置分辨能力为  $400\ \mu\text{m}$  的一维分布的测量;另一类试图通过叠加多普勒速度的梯度场,类似于核磁共振成象对线性梯

度磁场的叠加,实现空间频率编码,再借助电脑通过卷积反投影重建法显示图象,理论预计位置分辨能力可达  $20\ \mu\text{m}$ 。虽然目前实际实验受到低信噪比的严重制约,尚未得到较理想的结果,但不少人仍然认为,第二类途径可能比第一类设想更有前途。

CT 技术是当代的一门高新技术,多数的 CT 技术都以谱学方法为基础。基于穆斯堡尔谱学的新的 CT 技术,是值得我们注意的一个方向。

- [1] S. J. Norton, *Nature*, **330**(1987), 151.
- [2] S. J. Norton, *J. Res. Nat. Bur. Standards* **92** (1987), 325.
- [3] U. Atzmony et al., *Nature* **330**(1987), 153.
- [4] 李士等,物理 **19**(1990)41.
- [5] 夏元复等,穆斯堡尔效应及其应用,原子能出版社,(1984).
- [6] 夏元复、陈懿,穆斯堡尔谱学基础和应,科学出版社,(1987).
- [7] 夏元复,物理,**15**(1986),14
- [8] 时庆云等,物理,**16**(1987),275.
- [9] P. C. Lauterbur *Nature* **242**, (1973), 190.
- [10] J. D. Cashion et al., *Hyperfine Interactions*, **58**(1990), 2507.
- [11] P. R. Smith, *Hyperfine Interactions*, (1992), to be published.

## 背散射和沟道分析在超导薄膜中的应用

袁 洛

(清华大学现代应用物理系,北京 100084)

本文简要介绍了卢瑟福背散射和沟道分析技术的原理,说明了它们在高临界温度超导薄膜的成分和结构分析中的应用。

在高温超导材料的基础研究和应用领域,超导薄膜扮演着重要的角色。高质量的薄膜不仅是超导基本性质研究的重要媒介,而且为超导电子器件的应用提供了条件。

超导薄膜的制备过程直接影响薄膜的超导电性。超导电性与薄膜的化学成分及晶格完整性密切相关,因此成分和结构分析是超导薄膜分析的主要内容。

卢瑟福背散射 (RBS) 分析是常用的薄膜物理

分析的手段<sup>[1,2]</sup>,可用于超导薄膜成分的深度分析<sup>[3-5]</sup>RBS 结合沟道分析可以研究与超导薄膜晶体结构相关的问题<sup>[6-12]</sup>。

### 一、背散射和沟道分析的基本原理

#### 1. 背散射谱

卢瑟福背散射分析作为一门独立的分析技术是从 60 年代开始发展起来的,简称背散射分

析或 RBS 分析。背散射分析的基本方法如下：一束准直的具有单一能量的  ${}^4\text{He}^+$  离子由加速器引出而垂直入射到样品表面，束流中的大部分离子将进入样品内部，少量离子将与样品表面或内部的原子进行碰撞，以与人射方向的夹角大于  $90^\circ$  的方向发生大角度散射（即背散射）。这些背散射的离子携带着靶原子的各种信息。

根据二体碰撞的计算，当靶原子的质量不同时， ${}^4\text{He}^+$  的反冲能量也不同；并且当各种原子含量不同时， ${}^4\text{He}^+$  以不同能量散射的几率也不同。所以，用合适的探测器测定这些背散射粒子的能量和数目，就可以知道待分析样品中原子的组成和含量。

入射带电粒子进入固体后，由于与电子的非弹性碰撞或与核的弹性碰撞而损失能量。当发生碰撞的深度不同时，入射粒子的能量不同，因此即使靶原子的质量相同，背散射粒子的能量也不同。由此可得到不同原子沿深度分布的信息。

探测器根据背散射粒子的能量产生相当幅度的脉冲信号，送入多道分析器分析。多道的每一道对应于一定的能量，每一道的计数代表相应能量的背散射粒子的数目（即产额）。这样就得到样品的背散射谱。图 1 是  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  超导薄膜（ $\text{MgO}$  基片）的背散射谱和模拟的部分谱，不同元素对应的谱相互重叠，谱的前沿对应于表面处散射的  ${}^4\text{He}^+$  离子能量。

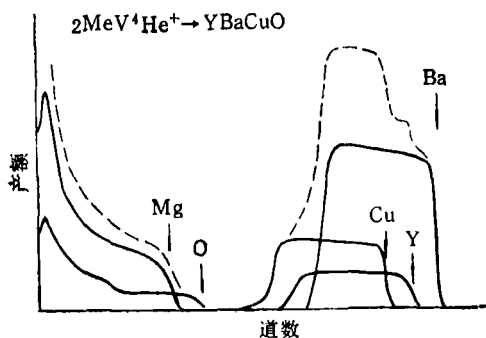


图 1  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  薄膜 ( $\text{MgO}$  基片) 的 RBS 谱和模拟的分解谱(实践)

分析背散射谱可以测定样品的组成及各元素的深度分布。定义动力学因子  $K$  为入射粒子碰撞前后的能量比，即

$$K = E_2/E_1 = \left\{ \frac{\frac{M_1}{M_2} \cos \theta + \left[ 1 - \left( \frac{M_1}{M_2} \sin \theta \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{M_1}{M_2}} \right\}^2 \quad (1)$$

其中  $E_1$  和  $E_2$  分别是碰撞前后  ${}^4\text{He}^+$  的能量， $M_1$  是入射  ${}^4\text{He}^+$  的质量， $M_2$  是靶原子的质量， $\theta$  是入射和散射  ${}^4\text{He}^+$  的夹角。

由(1)式可知，当探测器角度一定(即  $\theta$  一定)时，不同质量的原子动力学因子  $K$  不同。设入射  ${}^4\text{He}^+$  的初始能量为  $E_0$ ，表面处散射的  ${}^4\text{He}^+$  能量最大，为  $KE_0$ 。从背散射谱的前沿可确定  $KE_0$ ，从而得出组成样品的原子质量  $M_2$ 。

利用样品中不同原子的产额可进行样品成分的定量分析。设某能量处原子  $A$  的产额为  $H_A$ ，则原子  $A$  的浓度为

$$N_A = \frac{1}{\sigma_A(E_1)} \times \frac{\cos \theta}{\Omega Q} \times \frac{[\epsilon_A(E_1)]}{\zeta} \times \frac{\epsilon(E_2)}{\epsilon(K_A E_1)} \times H_A \quad (2)$$

其中  $E_1$  和  $E_2$  分别是碰撞前和散射出样品时  ${}^4\text{He}^+$  的能量， $\sigma_A(E_1)$  是卢瑟福散射截面， $Q$  是入射  ${}^4\text{He}^+$  的数目， $\zeta$  是多道分析仪的道宽， $\Omega$  是探测器对样品所张的立体角， $K_A$  是原子  $A$  的动力学因子， $\epsilon_A(E_1)$  是阻止截面因子， $\epsilon(E_2)$  和  $\epsilon(K_A E_1)$  是不同能量时样品的阻止截面。

对于一定质量的靶原子  $A$ ，背散射粒子的能量决定于碰撞发生的深度，因此计算不同能量时的原子浓度，就可得到原子的深度分布。

## 2. 共振核反应

当具有一定能量的人射粒子打到靶上时，入射粒子与靶原子发生相互作用。如果入射粒子的能量足够高，则可以穿透靶原子核的势垒而与之发生核反应，即形成新核并放出一定能量的粒子。

核反应发生的截面与人射粒子的能量有

关,当入射粒子的能量为某一特定值时,核反应截面急剧增大,这时的核反应称为共振核反应。利用薄膜中轻元素的共振核反应,可以克服基底中的重元素的影响,提高分析轻元素的灵敏度。

当入射离子与靶原子发生共振核反应时,探测到的粒子(即核反应放出的粒子)的数目大为增加。定义共振核反应的灵敏度增强因子为

$$SEF = RPA \times \zeta / (\Delta E \times H_0), \quad (3)$$

其中  $RPA$  是共振峰面积,  $\zeta$  是道宽,  $\Delta E$  是共振峰的半高宽,  $H_0$  是无共振时的产额(见图 2)。

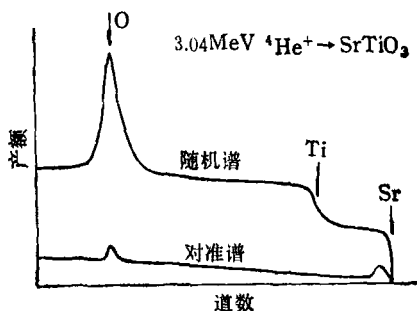


图 2  $\text{SrTiO}_3$  基片的随机谱和 $\langle 100 \rangle$ 晶向的对准谱(对准谱前沿是 Sr 的表面峰)

对某一特定的共振核反应,灵敏度增强因子可以分析已知成分的材料得到。因此,从共振峰参数可计算出无共振时的产额  $H_0$ ,从而推算轻元素的浓度。

### 3. 沟道效应

入射粒子与晶格的相互作用与晶体相对于入射束方向的取向有强烈的依赖关系。当入射离子沿着晶体的某一主要晶向或晶面入射时,近距相互作用(背散射、核反应等)发生的几率急剧下降,靶的阻止本领大为减小、入射离子的射程剧增。这种现象称为沟道效应。

背散射结合沟道效应是研究材料晶体特性的有力手段。当离子束的入射方向与晶体的某一晶向重合时,背散射粒子的数目大大减少。这时的背散射谱称为对准谱,而未发生沟道效应的谱称为随机谱(见图 2)。在测得对准谱的方向处,稍微改变入射角,即可得到背散射产额与入射角的关系曲线,称为角分布曲线(见图

3)。定义背散射谱的最小产额  $\chi_{\min}$  为近表面处对准谱与随机谱的产额之比。角分布曲线的半高宽  $\varphi^{1/2}$  和最小产额  $\chi_{\min}$  是沟道分析中的两个重要参数。最小产额的值越小,说明晶格完整性越好。

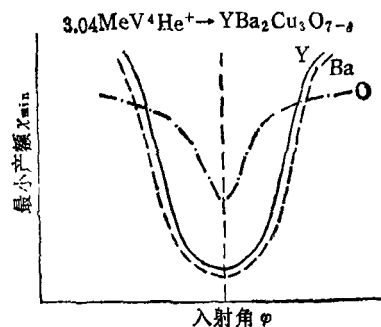


图 3  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  薄膜 $\langle 100 \rangle$ 晶向角分布曲线

## 二、离子束分析在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜中的应用

### 1. 超导薄膜成分的 RBS 分析

采用 RBS 分析技术,得到  $\text{YBaCuO}$  的 RBS 谱如图 1 所示。由于不同元素对应的谱相互重叠,因此用计算机模拟的方法将谱分解。利用(2)式可以求出重元素 Y, Ba, Cu 的浓度。RBS 谱对轻元素不敏感,为精确测定轻元素氧原子的浓度,利用  $3.04\text{MeV } ^4\text{He}^+$  与氧原子的共振核反应  $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$ , 氧元素的灵敏度增强因子  $SEF$  可从分析已知成分的材料(如  $\text{SrTiO}_3$ ) 得到。因此,根据(3)式得出无共振时的产额,从而推算氧元素的浓度。

RBS 分析除了可以研究薄膜的化学成分及各种元素的深度分布之外,还可以进一步研究薄膜元素与基片元素之间的扩散。从图 1 中可以看出, Cu 的后沿和 Mg 的前沿模糊,说明存在基片与薄膜元素之间的扩散。扩散系数的确定采用以下步骤:首先利用(2)式得到各种元素在界面附近的分布,然后根据两个半无限大固体的扩散方程,得到深度  $x$  处某元素的浓度为

$$c(x, t) = c_0 / 2 \operatorname{erfc}[x / 2 \sqrt{Dt}], \quad (4)$$

其中时间  $t$  由退火时间决定。利用上式对实验

数据进行拟合可得出扩散系数  $D$ 。原子的平均扩散深度为  $2\sqrt{Dt}$ 。计算表明,以 MgO 为基片的膜在退火中较稳定,例如样品在 1173K 下退火 1h, Cu 在 MgO 中的扩散深度为 100 nm,而在石英中的扩散深度为 160 nm。分析不同温度下扩散系数的变化,还可得到扩散激活能等参数。

## 2. 薄膜晶体特性的沟道分析

沟道效应对晶体结构的变化十分敏感,可用来研究薄膜的晶格完整性,薄膜的缺陷结构,薄膜与基片之间的晶格匹配等问题。

### (1) 基片晶体特性的研究

无缺陷的基片表面是外延生长的前提。常用的基片材料有 SrTiO<sub>3</sub>, MgO, Zr(Y)O<sub>2</sub>, 经过仔细抛光和退火处理,在这些基片上能够观察到沟道效应,如图 2 所示,测量沿<100>晶向的角分布曲线,得到基片中相应元素 Sr, Mg, Zr 的最小产额。最小产额与基片表面的处理有很大关系。对于较理想的情况,  $\chi_{\min}$  分别为 2%, 5% 和 7%。氧元素的角分布曲线仍利用共振核反应测量。将实验曲线与用蒙特卡罗方法对完整晶格进行模拟所得结果进行比较,符合得很好,这说明经过仔细处理的基片表面有很好的晶格完整性。

表面峰面积 SPA 也能反映基片的晶体性质。所谓表面峰是指在发生沟道效应的情况下,由于表面原子可直接被离子束照射,而内部原子受到表层原子的屏蔽,因此在表面发生背散射的粒子数目相对增加,能谱的前沿出现一强度峰,如图 2 所示。表面峰面积与表层原子的面密度有关,而且由于实际点阵原子的热运动使得表面下的原子也对表面峰有贡献。因此,引入有效表面层数来反映所有对表面峰有贡献的原子数目。有效表面层数可以理解为沿入射方向每一原子列中的与人射 He<sup>+</sup> 碰撞并使 He<sup>+</sup> 发生背散射的原子数目。用蒙特卡罗模拟的方法可以得到完整晶格表面及热振动对 SPA 的贡献。因此,只要将实验和模拟的结果进行比较,便可知基片表面的晶格有序程度。

### (2) 超导薄膜晶体特性的研究

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 的晶体结构是由三个钙钛矿结构单元堆积而成。下面以对(100)-SrTiO<sub>3</sub> 基片上钇系薄膜的分析为例来说明沟道分析的方法。实验中先探测到 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 的<100>晶向沟道,测得 Ba 和 Y 的角分布曲线如图 3 所示。轴向半角宽  $\varphi^{\frac{1}{2}}$  分别为 0.90°(Ba) 和 0.88°(Y), 两个值非常相近,揭示出 Ba 和 Y 在晶格中处于相同的位置。最小产额  $\chi_{\min}$  约为 10%, 说明膜有较好的晶格完整性。

用蒙特卡罗方法模拟薄膜不同晶向的角分布曲线(模拟中考虑了原子的热振动), 计算得到的半角宽  $\varphi^{\frac{1}{2}}$  为: 沿  $c$  轴, 0.88°(Ba) 和 0.92°(Y); 沿  $a$  轴或  $b$  轴, 0.87°(Ba) 和 0.75°(Y) 显然,第二组数据与实验不符合,而第一组符合较好,因此可以断定薄膜的生长取向是沿  $c$  轴方向的。

### (3) 基片与薄膜之间的晶格匹配

薄膜与基片之间晶格常数的差别,有可能在界面产生晶格畸变。轴向沟道分析是检测这种界面晶格畸变的有效方法。对正交相的超导 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 晶体,晶格常数为:  $a = 3.8231 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.8864 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.6807 \text{ \AA}$ 。下面分别说明(100)-SrTiO<sub>3</sub> 和(100)-Zr(Y)O<sub>2</sub> 基片与超导薄膜的晶格匹配,对其他材料,也可用类似的方法研究。

#### (a) (100)-SrTiO<sub>3</sub>: 晶格常数为

$$a = 3.905 \text{ \AA},$$

与薄膜晶格常数  $a$  相差 2%。为与基片的晶格匹配,膜的  $a$  轴和  $b$  轴的晶格间距将拉长,根据泊松效应,  $c$  轴晶格间距将相应缩短,因此可

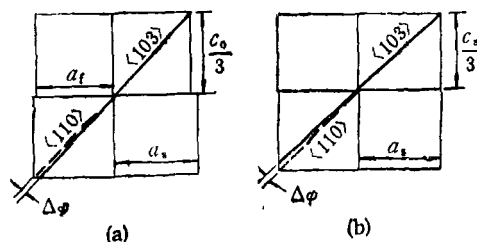


图 4 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 薄膜与(100)-SrTiO<sub>3</sub> 基片之间的晶格匹配示意图

(a) 无晶格畸变; (b) 有晶格畸变

以预计基片的 $\langle 110 \rangle$ 晶向与薄膜的 $\langle 103 \rangle$ 晶向之间的夹角  $\Delta\varphi$  将变化,如图 4 所示. 通过计算得到薄膜的 $\langle 103 \rangle$ 晶向将转动  $1^\circ$  左右. 实验测得的角分布曲线如图 5 所示. 从图中可测出  $\Delta\varphi \approx 0.11^\circ$ , 由于在无晶格胁变时  $\Delta\varphi$  约为  $0.54^\circ$ , 这说明膜的 $\langle 103 \rangle$ 晶向转动了约  $0.4^\circ$ , 比预计的转动角小, 因此界面的晶格胁变已部分消除.

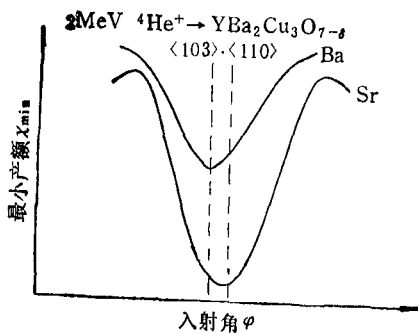


图 5  $\text{SrTiO}_3\langle 110 \rangle$  晶向和  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}\langle 103 \rangle$  晶向的实验角分布曲线

(b)  $(100)\text{-Zr(Y)O}_2$ : 晶格常数  $a=5.16 \text{ \AA}$ , 远大于薄膜的晶格常数. 稍加分析可以看出, 通过晶向的旋转可以改善晶格匹配的条件. 在膜平面内使薄膜的  $a, b$  轴相对于基片旋转  $45^\circ$ , 这样在基片上与膜的  $a, b$  轴相匹配的距离为  $0.365 \text{ nm}$ , 外延生长的条件大为改善. 这种通过晶向旋转达到晶格匹配的现象已在实验中观察到: 首先在与基片  $\langle 100 \rangle$  晶向成  $45^\circ$  角的方向探测到基片的  $\langle 110 \rangle$  沟道, 然后在薄膜平面内把样品旋转  $45^\circ$ , 再将探测器倾角变为  $44.6^\circ$ , 确实探测到薄膜的  $\langle 103 \rangle$  沟道, 与预计的晶格旋转完全相符.

#### (4) 薄膜的缺陷结构分析

沟道分析揭示出薄膜中至少有两类缺陷结构: 镶嵌块和位错, 这可以从实验角分布曲线与蒙特卡罗方法对完整晶格的模拟曲线的差别看出. 因此, 需要对模拟曲线进行修正, 以得到与实验曲线较为符合的结果, 并可估计出镶嵌块的取向分布和缺陷成分的比例. 具体方法见文献[7].

缺陷的类型可从最小产额随入射能量的变化趋势大致判断出来. 对于位错, 最小产额随入射能量的增加而增加; 对于多晶或堆垛, 最小产额不随入射粒子能量变化.

#### (5) 氧原子次晶格的研究

薄膜的超导电性与氧的含量及其在晶格中的位置密切相关. 在沟道分析中, 我们利用共振核反应来探测氧的位置.

实验角分布曲线如图 3 所示. 与蒙特卡罗方法对  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  结构模拟的结果比较, 较为符合. 可以看出, 曲线包含了两类氧原子的贡献: 第一类是  $\text{CuO}$  链中的氧原子, 第二类是氧原子链中的氧原子. 两类氧原子的轴向半角宽不同, 原因是  $\text{CuO}$  链对  $^4\text{He}^+$  有较大的驱动力. 同时还观察到氧原子的最小产额值较大, 这是由于氧原子链对  $^4\text{He}^+$  的驱动力较周围的原子链小, 入射束被驱向氧原子链, 造成氧原子的产额增加.

RBS 谱和沟道分析可以为超导薄膜的结构和成分分析提供许多有价值的信息. 本文虽只叙述了钇系薄膜的分析结果, 但这种分析方法对其他类型的薄膜也是适用的.

作者对我校材料科学与工程系柳百新教授给予的指导和帮助表示衷心的感谢.

- [1] 李恒德主编, 核技术在材料科学中的应用, 科学出版社, (1986).
- [2] D. O. Boerma, *Nucl. Instr. Meth.*, **B50**(1990), 77.
- [3] R. S. Sokhi et al., *Nucl. Instr. Meth.*, **B50**(1990), 140.
- [4] A. Lubig et al., *Nucl. Instr. Meth.*, **B50**(1990), 114.
- [5] H. Nakajima et al., *Appl. Phys. Lett.*, **53**(1988), 1437.
- [6] O. Meyer et al., *Nucl. Instr. Meth.*, **B35**(1988), 292.
- [7] O. Meyer et al., *Nucl. Instr. Meth.*, **B45**(1990), 483.
- [8] Q. Li et al., *J. Less-Comm. Met.*, **151**(1989), 295.
- [9] O. Meyer et al., *Phys. Rev. B*, **37**(1988), 9757.
- [10] G. Linker et al., *Solid State Commun.*, **69**(1989), 249.
- [11] Q. Li et al., *Appl. Phys. Lett.*, **55**(1989), 310.
- [12] Q. Li et al., *Appl. Phys. Lett.*, **55**(1989), 1792.