

含氧酸盐热反应法制备Y-Ba-Cu-O系 超导膜的X射线光电子能谱(XPS)研究

庄瑞舫 邱家彬

(南京大学配位化学研究所)

蔡士德

(南京大学现代分析中心)

用X射线光电子能谱(XPS)法研究了在基体 ZrO_2 上以含氧酸盐热反应法制得的 $YBa_2Cu_3O_{6.5+b}$ 超导膜的表面状态、组成及各成分元素的结合能,特别是 Ar^+ 刻蚀前后膜表面组成和状态的变化,并与另一条件下制得的 Y_2BaCuO_5 非超导膜作了比较,探讨了 Ar^+ 刻蚀前后,超导膜表面状态和组成变化的原因。确定了 $YBa_2Cu_3O_{6.5+b}$ 超导膜中各成分元素的结合能: $Y_{2p_{3/2}} = 156.3\text{eV}$, $Ba_{3d_{5/2}} = 778.5\text{eV}$, $Cu_{2p_{3/2}} = 933.5\text{eV}$ 和 $O_{1s} = 528.3\text{eV}$, 529.4eV 。结果还表明:超导膜表面容易受 H_2O 和 CO_2 的侵蚀,生成 $BaCO_3$ 。

关键词: 高 T_c 超导膜 XPS表面分析

引言

关于 $YBa_2Cu_3O_{6.5+b}$ 高 T_c 超导材料的组成和结构已经有过研究报告⁽¹⁻⁵⁾。以 Y_2O_3 、 $BaCO_3$ 和 CuO 为原料制得的 $YBa_2Cu_3O_{6.5+b}$ 超导材料的XPS研究也有一些文献报道⁽⁶⁻⁸⁾,但对 $YBa_2Cu_3O_{6.5+b}$ 超导膜的XPS研究还未见报道。本文是用含氧酸盐为原料制得的 $YBa_2Cu_3O_{6.5+b}$ 超导膜的XPS研究,与不同条件下制得的 Y_2BaCuO_5 非超导膜作了比较。研究结果对了解超导膜的表面状态、组成以及表面稳定性具有重要意义。

实验

一、样品的制备

以 $5 \times 10 \times 1\text{mm}$ 的 ZrO_2 片为基体,用含氧酸盐热反应法在不同条件下制得厚约

本文于1988年4月21日收到。

本文曾在宝鸡举行的全国高温超导学术会议(1988年4月)上报告。

10 μ m的Y-Ba-Cu-O系超导膜(样品编号SD-8)和非超导膜(样品编号SD-9)。样品测定前用A.R.级丙酮清洗吹干后置于干燥器中。

二、膜中各成分元素分析和物相结构测定

元素分析用日本 Hitachi 650 扫描电子显微分析仪, 以无标样法作成分元素定量分析。物相结构测定用日本 Rigaku D/Max—RA 转靶X射线衍射仪, CuK α 靶, 40kV 150mA。

三、X射线光电子能谱(XPS)测定

使用英国ESCALABMK I型电子能谱仪对样品进行测试。XPS测定中用AlK α 为X光源, 激发源功率300W, 分析器能量20eV, 以油污C $_{1s}$ 284.9eV为结合能定标。测量时真空室压强 $\sim 10^{-9}$ Torr, 使用PDP 11/23电子计算机对所获得的信息进行本底扣除, 平滑、解叠及组分元素相对原子浓度定量分析工作, 表面刻蚀用Ar $^{+}$ 枪溅射, 离子束电压5kV, 电流30 μ A。

结果和讨论

1. SD-8样品经扫描电镜能谱仪分析和X衍射物相测定结果, 确定主要是组成为YBa $_2$ Cu $_3$ O $_{6.5+6}$ 的黑色正交晶系的超导相, 经电阻—温度系数测定, 转变温度T $_c$ =83.4K, 零电阻温度T $_0$ =78K。SD-9样品主要是组成为Y $_2$ BaCuO $_5$ 的绿色正交晶系的非超导相。

2. SD-8和SD-9二种样品, Ar $^{+}$ 刻蚀前后进行了XPS表面元素全分析, 比较结果表明二种样品均出现相同的元素峰, 包括Y、Ba、Cu、O以及C。未出现其他元素峰, 只是峰的相对强度不同。SD-8样品的Cu $_{2p}$, Ba $_{3d}$ 和O $_{1s}$ 峰, Ar $^{+}$ 刻蚀前均较SD-9样品的强, 而SD-9的Y $_{3d}$ 峰较SD-8的强。SD-8样品在Ar $^{+}$ 刻蚀前后, 各元素峰相对强度的变化为Cu $_{2p}$ 和Y $_{3d}$ 峰增强, O $_{1s}$ 峰减小(图1, 图2)。

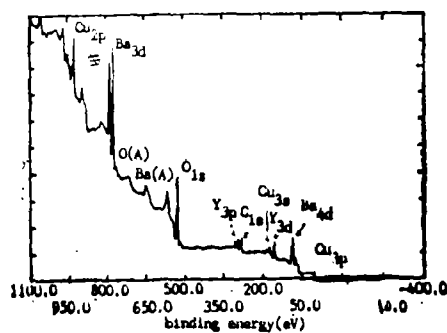


图1 SD-8样品, Ar $^{+}$ 刻蚀前, XPS表面元素全分析

Fig.1 SD-8 sample, before Ar $^{+}$ sputtering, surface elemental analysis by XPS

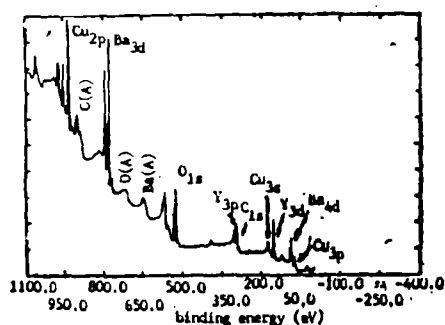


图2 SD-8样品, Ar $^{+}$ 刻蚀6分钟后(30 μ A, 5kV)XPS表面元素全分析

Fig.2 SD-8 sample, after Ar $^{+}$ sputtering 6 min (30 μ A, 5kV) surface elemental analysis by XPS

3. Ar^+ 刻蚀前后, SD-8和SD-9 样品膜表面成分元素的结合能测定结果见表1和表2。 O_{1s} 宽峰的解叠结果见表3和表4。表面成分元素含量(原子%)的分析结果见表5和表6。

表1 SD-8试样(超导膜) Ar^+ 刻蚀前后各成分元素结合能的实测值

Table 1 Binding Energy of Constituent Elements in SD-8 Sample
(Superconducting Film) Measured before and after Ar^+ Sputtering

element line		before Ar^+ sputtering	after Ar^+ sputtering(5kV, 30 μ A)	
		binding energy (eV)	after 6min	after 21 min
			binding energy (eV)	binding energy (eV)
Y3d5/2	primary	156.3	156.9	156.9
	secondary			
Y3d3/2	primary	157.9	158.7	158.7
	secondary			
Ba3d5/2	primary	780.2	779.8	779.9
	secondary	778.5		
Ba3d3/2	primary	795.5	795.2	795.3
	secondary	793.8		
Cu2p3/2	primary	933.5	932.8	932.8
	secondary			
Cu2p1/2	primary	953.5	952.9	952.9
	secondary			
O_{1s}	primary	531.5(w)	529.7(w)	529.5(w)
	secondary	529.2(s)	531.1(s)	531.1(s)
C_{1s}	primary	285.0	285.1	285.0
	secondary	289.1		

note: w = width s = shoulder

表2 SD-9试样(非超导膜)Ar⁺刻蚀前后各成分元素结合能的实测值Table 2 Binding Energy of Constituent Elements in SD-9 Sample
(Non-Superconducting Film) Measured before and after
Ar⁺ Sputtering

element line		before Ar ⁺ sputtering	after Ar ⁺ sputtering (5kV, 30 μ A)
		binding energy(eV)	after 6min binding energy(eV)
Y3d _{5/2}	primary	156.2	157.4
	secondary		
Y3d _{3/2}	primary	158.4	159.3
	secondary		
Ba3d _{5/2}	primary	779.4	780.2
	secondary		
Ba3d _{3/2}	primary	794.9	795.4
	secondary		
Cu2p _{3/2}	primary	933.5	933.0
	secondary		
Cu2p _{1/2}	primary	953.5	953.0
	secondary		
O _{1s}	primary	531.5(w)	530.3(w)
	secondary	529.4	531.4(s)
C _{1s}	primary	285.0	284.9
	secondary	289.2(s)	

note: w = width s = shoulder

表3 Ar^+ 刻蚀(5kV, 30 μA)前后SD-8试样 O_{1s} 峰的解叠结果Table 3 Results of Deconvolution of O_{1s} Peak in SD-8 Sample before and after Ar^+ Sputtering

before Ar^+ sputtering		after Ar^+ sputtering for 6 min	
binding energy (eV)	atom%	binding energy (eV)	atom%
528.3	12.66	529.5	68.87
529.4	20.65	531.4	23.05
531.5	51.75	532.6	8.08
532.9	14.94		

表4 Ar^+ 刻蚀(5kV, 30 μA)前后SD-9试样 O_{1s} 峰的解叠结果Table 4 Results of Deconvolution of O_{1s} Peak in SD-9 Sample before and after Ar^+ Sputtering

before Ar^+ sputtering		after Ar^+ sputtering for 6 min	
binding energy (eV)	atom%	binding energy (eV)	atom%
528.4	9.24	529.9	34.83
529.3	19.81	531.3	48.99
531.4	45.81	532.2	16.18
533.4	25.14		

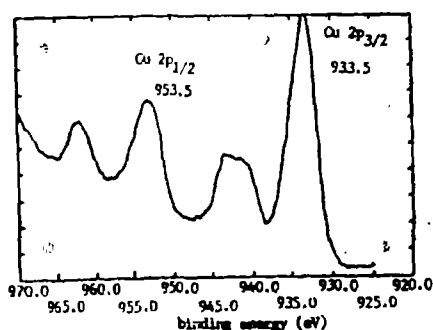
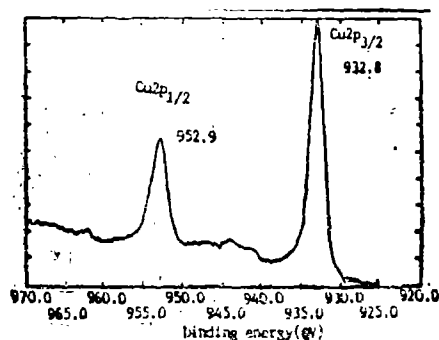
表5 Ar^+ 刻蚀(5kV, 30 μA)前后SD-8试样表面各成分元素含量分析结果Table 5 Results of Composition Analysis of Surface Constituent Elements in SD-8 Sample Measured before and after Ar^+ Sputtering (5kV, 30 μA)

before Ar^+ sputtering			after Ar^+ sputtering for 6 min		after Ar^+ sputtering for 21 min	
element	atom%	ratio of composition	atom%	ratio of composition	atom%	ratio of composition
Y	4.80	1.00	13.89	1.00	14.29	1.00
Ba	11.65	2.43	10.03	2	10.34	0.72
Cu	12.91	2.69	19.18	1.38	19.62	1.37
O	70.64	14.73	56.89	4.09	55.75	3.90

表6 Ar⁺刻蚀(5kV, 30μA)前后SD-9试样表面各成分元素含量分析结果Table 6 Results of Composition Analysis of Surface Constituent Elements in SD-9 Sample Measured before and after Ar⁺ Sputtering (5kV, 30μA)

symbol of element	before Ar ⁺ sputtering		after Ar ⁺ sputtering for 6 min	
	atom%	ratio of composition	atom%	ratio of composition
Y	9.08	1.00	12.98	1.00
Ba	8.24	0.91	9.76	0.75
Cu	7.23	0.80	10.94	0.84
O	75.46	8.31	66.32	5.11

上述结果表明YBa₂Cu₃O_{6.5+b}超导膜表面Cu_{2p_{3/2}}的结合能, Ar⁺刻蚀前为933.5eV。根据结合能数值和卫星峰的特征证明为Cu²⁺状态(图3)^[6,10]。经Ar⁺刻蚀(5kV, 30μA)6分钟后, 特征卫星峰消失, 出现结合能为932.8eV的峰, 由于Cu₂O中Cu_{2p_{3/2}}=932.4eV, 而实测值932.8eV要比它高, 估计是由于Ar⁺刻蚀Cu²⁺状态还原生成以某种复合氧化物形式存在的Cu⁺状态, 由于Cu²⁺还原成Cu⁺状态, 从而

图3 SD-8样品, Ar⁺刻蚀前, Cu_{2p}的化学位移Fig. 3 SD-8 sample, before Ar⁺ sputtering, the chemical shift of Cu_{2p}图4 SD-8样品, Ar⁺刻蚀6分钟后(30μA, 5kV)Cu_{2p}的化学位移Fig. 4 SD-8 sample after Ar⁺ sputtering 6min (30μA, 5kV) the chemical shift of Cu_{2p}

导致膜表面结构的破坏。Ba_{3d_{5/2}}在Ar⁺刻蚀前出现两个峰, 结合能分别为778.5eV和780.2eV, 见表1和图5。经Ar⁺刻蚀6分钟后, Ba_{3d_{5/2}}的结合能为779.8eV。Y_{3d_{5/2}}在Ar⁺刻蚀前为156.3eV(表1和图6), 与文献^[6]报道的YBa₂Cu₃O_{6.5+b}超导样品测定结果(Y_{3d_{5/2}}=156.3eV)相同。经Ar⁺刻蚀(5kV, 30μA)6分钟后Y_{3d_{5/2}}的结合能为156.9eV, 较Ar⁺刻蚀前增高。O_{1s}在Ar⁺刻蚀前为宽峰, 经解叠后为4种状态, 结合能分别为528.3eV, 529.4eV, 531.5eV和532.9eV。而经Ar⁺刻蚀(5kV, 30μA)6分

钟后, O_{1s} 经解叠为3种状态, 结合能分别为529.5eV, 531.4eV和532.6eV (见表3, 图7和图8)。 Ar^+ 刻蚀前后表面各成分元素的原子百分数含量分析结果见表5。结果表明, 经 Ar^+ 刻蚀6分钟后, 超导膜表面O含量降低很大, Ba含量略降低, Cu含量升高, Y含量很大增高, 这说明 Ar^+ 刻蚀前, O在表面浓度较高, Ba也略高。上述结果说明 Ar^+ 刻蚀前后膜表面状态和组成有很大变化。这估计是由于膜表面各成分元素不同的刻蚀速度, Ar^+ 刻蚀诱发的还原和表面结构的破坏等几种因素造成的。综合以上结果, 可以认为在 Ar^+ 刻蚀后超导膜表面晶格结构的破坏是由于下述还原分解反应的缘故。

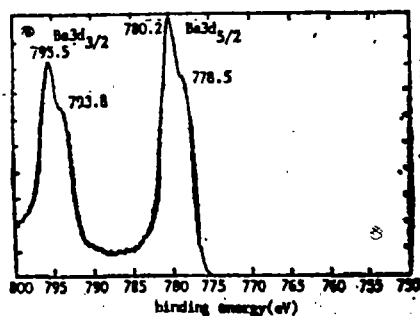


图5 SD-8样品, Ar^+ 刻蚀前, Ba_{3d} 的化学位移

Fig.5 SD-8 sample, before Ar^+ sputtering, the chemical shift of Ba_{3d}

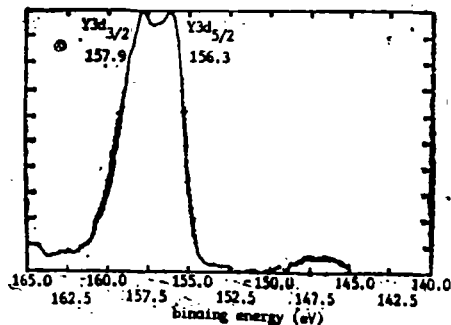


图6 SD-8样品, Ar^+ 刻蚀前, Y_{3d} 的化学位移

Fig.6 SD-8 sample, before Ar^+ sputtering, the chemical shift of Y_{3d}

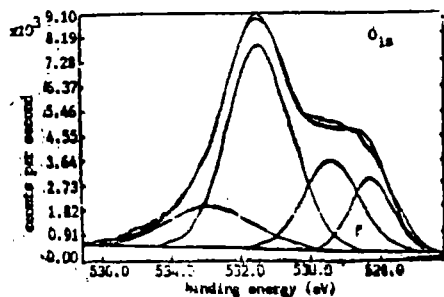


图7 SD-8样品, Ar^+ 刻蚀前, O_{1s} 峰的拟合

Fig.7 SD-8 sample, before Ar^+ sputtering, the curve fitting of O_{1s} peak

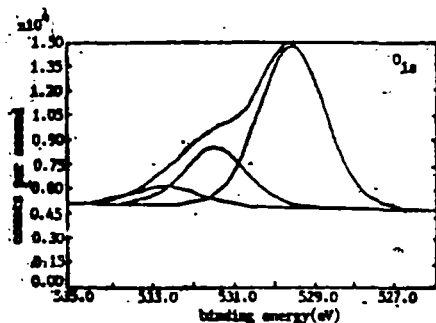
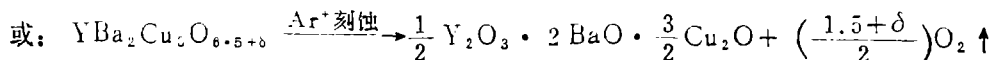
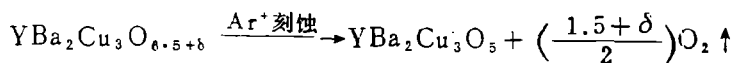
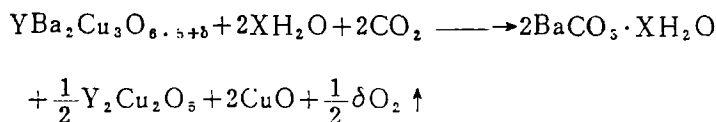


图8 SD-8样品, Ar^+ 刻蚀6分钟后(30 μA , 5kV) O_{1s} 的拟合

Fig.8 SD-8 sample, after Ar^+ sputtering 6min (30 μA , 5kV) the curve fitting of O_{1s} peak



另外, Ar^+ 刻蚀前, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.5+\delta}$ 超导膜表面由于与空气中少量 H_2O 和 CO_2 的作用, 生成部分 $\text{BaCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (或 $\text{Ba}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) 复盖表面, 从而导致表面O和Ba的富集(O的富集还有一部分是由于吸附 O_2 的存在)。这可用下面反应式表示:



Ar^+ 刻蚀前, $\text{Ba}_{3d_{5/2}} = 780.2\text{eV}$ 的峰为 $\text{BaCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 中 Ba^{2+} 的结合能^[6, 10], $\text{O}_{1s} = 531.5\text{eV}$ 的峰为这一化合物中 CO_3^{2-} (或 OH^-) 中O的结合能, $\text{C}_{1s} = 289.1\text{eV}$ 的峰也是 CO_3^{2-} 存在的证据^[6, 10]。 $\text{Y}_{3d_{5/2}} = 156.3\text{eV}$, $\text{Ba}_{3d_{5/2}} = 778.5\text{eV}$, $\text{Cu}_{2p_{3/2}} = 933.5\text{eV}$ 和 $\text{O}_{1s} = 528.3\text{eV}$, 529.4eV 分别归属于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.5+\delta}$, $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ 和 CuO 中的 Y^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Cu^{2+} 和 O^{2-} 的结合能, $\text{O}_{1s} = 532.9\text{eV}$ 为表面吸附 O_2 (或 H_2O) 的结合能。可以看出超导相中 $\text{Ba}_{3d_{5/2}} = 778.5\text{eV}$ 较 BaO ($\text{Ba}_{3d_{5/2}} = 779.7\text{eV}$) 的结合能明显降低, $\text{O}_{1s} = 528.3\text{eV}$ 较 CuO ($\text{O}_{1s} = 531.4\text{eV}$) 中 O^{2-} 的结合能也显著降低, 这是 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.5+\delta}$ 超导氧化物的特征, 应与超导性质有密切关系, 尚待进一步深入探讨。

Ar^+ 刻蚀6分钟后, 表面 $\text{Y}_{3d_{5/2}} = 156.9\text{eV}$, $\text{Ba}_{3d_{5/2}} = 779.8\text{eV}$, $\text{Cu}_{2p_{3/2}} = 932.8\text{eV}$ 分别归属为超导膜表面经 Ar^+ 刻蚀诱发的还原及分解反应生成的 $1/2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BaO} \cdot 3/2\text{Cu}_2\text{O}$ (或 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$) 物相中的 Y^{3+} , Ba^{2+} 和 Cu^+ 的结合能。 $\text{O}_{1s} = 529.5\text{eV}$ 为和 Y^{3+} , Ba^{2+} 相联结的 O^{2-} 的结合能, $\text{O}_{1s} = 531.4\text{eV}$ 为和 Cu^+ 相联结的 O^{2-} 的结合能, $\text{O}_{1s} = 532.6\text{eV}$ 是由于反应析出 O_2 吸附于表面造成的。

膜表面各成分元素的含量(原子%)是根据各元素线的峰面积和灵敏度因子由专用计算机计算的结果, 见表5和表6。 Ar^+ 刻蚀6分钟后, 膜表面组成元素相对原子百分含量的变化很大, 特别是Y量增加很大, O量很大降低。 Ar^+ 刻蚀21分钟后与刻蚀6分钟后的比较, 则相对变化较小。这估计不仅仅是各种成分刻蚀速率不同引起, 而是由于刻蚀前表面与空气中的 H_2O , CO_2 和 O_2 等作用, 生成 $\text{BaCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和吸附 O_2 等复盖表面, 使刻蚀前后表面组成差别较大的缘故。

从SD-9样品的测定结果与相应SD-8样品的结果比较, 主要差别在于表面各成分元素含量(原子%)不同。SD-9非超导膜的Y含量要高很多, Ba和Cu含量均小于SD-8样品。说明两种样品表面元素组成很不相同。另外, SD-9样品表面未出现结合能 $\text{Ba}_{3d_{5/2}} = 778.5\text{eV}$ 的峰, 而经 Ar^+ 刻蚀后, SD-9出现 $\text{Y}_{3d_{5/2}} (= 157.4\text{eV})$ 结合能更高的峰, 这与SD-8不同。

综上所述, 可以认为超导膜与非超导膜的表面组成和结构有明显差别。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.5+\delta}$ 超导膜中各成分元素的结合能分别为:

$$\text{Y}_{3d_{5/2}} = 156.3\text{eV}$$

$$\text{Ba}_{3d_{5/2}} = 778.5\text{eV}$$

$$\text{Cu}_{2p_{3/2}} = 933.5\text{eV}$$

$$\text{O}_{1s} = 528.3\text{eV}, 529.4\text{eV}。$$

文献^[11]根据化学计量法,认为有 Cu^{3+} 状态存在于超导相,但从我们的XPS研究中,未发现能相应于 Cu^{3+} 状态的化学位移。在 Ar^+ 刻蚀条件下 Cu^{2+} 状态易被还原成 Cu^+ 状态并导致膜表面结构的破坏。经 Ar^+ 刻蚀21分钟后测定过的SD-8样品的电阻率较 Ar^+ 刻蚀前增大。另外,超导膜表面容易与空气中的 H_2O , CO_2 等作用而影响其性能。

参 考 文 献

- [1] Bednorz, J.G., Muller, K.A., *Z.Phys.*, **B64**, 189 (1986).
- [2] Zhao, Zhongxian, Chen Liqun, et al., *Kezue Tongbao*, **82**, 522 (1987).
- [3] Beyers, R., Lim, G., Engler, E.M., Savoy, R.J., *Appl.Phys.Lett.* **50** (26), 1918 (1987).
- [4] Siegrist, T., et al., *Phys.Rev. .B: Condens.Matter*, **35**(13), 7137(1987).
- [5] Zhang, B.S., et al., *Inter.J.Modern Physics, B*, **1** (2), 125 (1987).
- [6] Tang, Youqi, et al., Application of XPS to studying Y-Ba-Cu-O superconductor, Preprint (1987).
- [7] Dauth, B., et al., *Z.Phys.*, **68** 407 (1987).
- [8] Steiner, P., *Appl. Phys.*, **A44**, 75 (1987).
- [9] Briggs, D., et al., Practical Surface Analysis, John Willey Sons. Ltd.(1983).
- [10] Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin Elmer Company (1985).
- [11] Harris, D.C., Hewston, T.A., *J.Solid State Chem.*, **69** (1), 182 (1987).

XPS STUDY OF Y-Ba-Cu-O SUPERCONDUCTING FILM PREPARED BY OXO-ACID SALTS THERMO-REACTION METHOD

Zhuang Ruifang Qiu Jiabin

(*Coordination Chemistry Institute, Nanjing University*)

Cai Shide

(*Modern Analysis Center, Nanjing University*)

X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) has been used to study the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$ superconducting film on the ZrO_2 substrate prepared by oxo-acid salts thermo-reaction method. The results were compared with those obtained from the sample of Y_2BaCuO_5 non-superconducting film prepared in different conditions. It shows that there are differences between the two samples. The factors inducing the changes of surface states before and after Ar^+ sputtering are discussed. The binding energy of constitution elements of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$ are as follows: $\text{Y}_{3d_{5/2}} = 156.3$ eV, $\text{Ba}_{3d_{5/2}} = 778.5$ eV, $\text{Cu}_{2p_{3/2}} = 933.5$ eV and $\text{O}_{1s} = 528.3$ eV, 529.4 eV. After Ar^+ sputtering, the Cu^{2+} state on surface was reduced to Cu^+ and surface lattice damaged. It also shows that the surface of superconducting film is easy to be attacked by trace of H_2O and CO_2 forming BaCO_3 on the surface.

Keywords high-Tc superconducting film XPS surface analysis