用角分布 XPS 法研究热处理时 YBCO 膜的表面 组成变化及膜与衬底的相互作用

赵良仲* 郭忠诚 梁振华 胡玉秀 刘汉范

(中国科学院, 化学研究所, 北京 100080)

用角分布 XPS 法研究了 MOD 法制得的 YBCO 膜在热处理过程中膜的表面元素浓度变化以及膜与衬底 ZrO_2 之间的原子扩散和固态化学反应。结果表明无论是薄膜(约 $0.1\mu m$)和较厚的膜(约 $1\sim 1.5\mu m$)，在大约 $530\sim 720^\circ C$ 的温度范围内加热后都发生铜表面富集和钡表面浓度偏低。在 $800^\circ C$ 以上加热后铜的表面浓度显著降低，温度愈高，降低愈甚。膜与衬底之间的化学反应也随温度升高而加剧。例如薄膜在 $890^\circ C$ 加热后钡向 ZrO_2 衬底扩散，膜中的铜仍以 +2 价为主；在 $950^\circ C$ 加热后衬底表面生成了富钡层，而铜则主要以 +1 价的形式存在于富钡层表面。与厚膜相比，在 $800^\circ C$ 以上薄膜与衬底的原子扩散和固态化学反应对于膜超导电性的损害更显著。

关键词：角分布 XPS 法 YBCO 膜 表面化学

超导膜在微电子学上的应用前景已经激励人们在研究各种制膜技术方面作出了很大努力。有机金属淀积 (MOD) 制膜法是这些努力中的一部分。MOD 法虽有设备简单，成本低，易于精确控制起始化学组成比以及成膜时不受基体几何形状的限制等优点，但与体材料相比 MOD 法制备的超导膜仍存在临界温度较低，转变宽度较大以及膜质量较难控制等问题。类似的问题在用其它方法制得的超导膜中也不同程度地存在。人们一般把这些问题归结为膜与衬底之间的相互作用。但对于这种相互作用的细节尚了解得不够。本文用角分布 X 光电子能谱 (XPS) 技术研究了 MOD 法制得的 Y-Ba-Cu-O (YBCO) 膜在不同的温度热处理后膜表面组成的变化以及膜与衬底的相互作用。

实 验 部 分

将铜和钡的丙酸盐以及钡的乙醇酸盐按一定的化学配比混合，再加入少量聚乙烯醇，将混合物溶于水，蒸发水分以调节溶液粘度，用离心法将溶液涂在钪稳定化的 ZrO_2 衬底上。涂膜在 $130^\circ C$ 干燥和 $530^\circ C$ 初烧。重复离心涂膜和干燥初烧手续以制备较厚的膜。本实验中制

备了一层和十层两种厚度的膜,其厚度大约分别为 $0.1\mu\text{m}$ 及 $1\sim 1.5\mu\text{m}$ (以下分别简称为薄膜和厚膜)。将初烧的膜在通氧的情况下分别在 630°C , 720°C , 800°C , 890°C 和 950°C 加热不同时间,每次加热完毕样品随炉冷却后立即作XPS测量。XPS谱仪是KRATOS ES300型。测试时的真空度约 $1\times 10^{-6}\text{Pa}$ 。泵油的污染碳谱线用作参考。

结果与讨论

1. 在不同温度加热后膜的表面元素浓度发生很大改变 图1和图2分别显示了薄膜和厚膜在各种温度加热后表面Y, Ba和Cu的相对浓度变化。在 800°C 以前两者的变化趋势相同。

图1 不同温度热处理后薄膜的 $\text{Y}3d_{5/2}$, $\text{Ba}3d_{5/2}$ 和 $\text{Cu}2p_{3/2}$ XPS谱线相对强度变化

Fig.1 Changes in the relative intensity of XPS peaks of $\text{Y}3d_{5/2}$, $\text{Ba}3d_{5/2}$ and $\text{Cu}2p_{3/2}$ recorded from the thin YBCO film after heating at various temperatures. The heating time: 15 min at 530°C , 5h at 630°C , 1h at 800°C , 1h at 890°C , 1h at 950°C .

图2 不同温度热处理后厚膜的 $\text{Y}3d_{5/2}$, $\text{Ba}3d_{5/2}$ 和 $\text{Cu}2p_{3/2}$ XPS谱线相对强度变化

Fig.2 Changes in the relative intensity of XPS peaks of $\text{Y}3d_{5/2}$, $\text{Ba}3d_{5/2}$ and $\text{Cu}2p_{3/2}$ recorded from the thick YBCO film after heating at various temperatures. The heating time: 15min at 530°C , 10h at 630°C , 4h at 800°C , 4h at 890°C , 3h at 950°C .

一个明显的特点是在 $530^\circ\sim 720^\circ\text{C}$ 温度范围内铜在表面富集,钡的相对浓度则偏低。例如用元素灵敏因子^[1]计算表明,在 630°C 加热10小时后厚膜表面的原子比 $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:1.5:4.2$ 。目前我们还不能对这种现象作出定量解释,但定性解释如下:涂膜经过 530°C 加热后其中的有机成分已基本上除去。这可以从 $\text{C}1s$ 能谱的强度降低以及对应于 $\text{C}=\text{O}$ 的碳原子峰消失得到证明。膜中金属原子的电子结合能表明它们以氧化物存在。由于 BaO 在大约 $500\sim 700^\circ\text{C}$ 的温度范围内容易转化成 BaO_2 ^[2],后者的熔点仅 450°C ,因此一部分 BaO_2 可能优先蒸发,另一部分 BaO_2 可能向疏松的膜深处渗透。另一方面,对于一系列金属离子的草酸盐的研究表明^[3],在空气中加热分解后生成的金属氧化物中 CuO 有特别低的表面扩散起始温度(大约 160°C),这一温度接近于草酸铜的分解起始温度,因此 CuO 生成以后有可能很快开始烧结。本研究中虽不是草酸盐体系,但情形是相似的。上述两方面的原因可能导致了铜的表面富集和钡的相对浓度偏低。随着热处理温度升高,原来比较疏松的膜材料颗粒间增加了固相烧结程度。钡离子的扩散激活能也因温度升高而加大, YBCO 相开始生成。 800°C 以上 BaO_2

都已分解成 BaO, 后者有较高的熔点。作者之一以前的实验结果表明^[4], 在 900°~950°C YBCO 材料中 CuO 的挥发性高于 BaO, 其结果导致了铜的相对浓度偏低, 见图 1 和图 2。

2. 薄膜与衬底之间存在原子扩散和固态化学反应 图 3 显示了在 890°C 和 950°C 加热后薄膜的 Zr3d 和 Ba4p_{3/2} 角分布测试谱线。在 890°C 加热 1 小时后 Zr3d 谱线强度基本上不随光电子发射角 θ 改变而改变, Ba4p_{3/2} 峰强度则随 θ 变小而减弱。这说明 Ba 原子已扩散进入 ZrO₂ 衬底。根据文献报道的卢瑟福背散射实验^[5], 在 920°C 加热数分钟后钡进入 ZrO₂ 的扩散层厚度约 0.3 μ m, XPS 纵深分析^[6]则表明在 850°C 加热 3.5 小时后钡的扩散层厚度约 0.2 μ m。图 3 的结果还表明, 在 950°C 加热 1 小时后 Zr3d 峰强度随 θ 变小而增强, 与此同时 Ba4p_{3/2} 峰强度则随 θ 变小而迅速减弱。这说明此时 ZrO₂-膜的界面已生成一层富钡层, 少量钡已扩散到富钡层上。文献^[7]报道了当 YBCO 体材料在 950°C 在氧气中长时间加热后坩埚表面也能生成一层富钡层。按照固体酸碱的概念, 无论是 BaO, YBCO 化合物或 BaCuO₂ 都属于固体碱, 而 ZrO₂ 则属于固体酸。因此可以预期两者在高温下有较强的相互扩散和发生固态化学反应的倾向。Cheung 等人^[8]和 Clima 等人^[9]分别用 XRD 法研究了 YBCO 超导膜与 ZrO₂ 衬底的相互作用, 检测到高温下有 BaZrO₃ 生成。我们测得的富钡层中的钡原子的 3d_{5/2} 电子结合能 (181.5 eV) 比 ZrO₂ 的 (182.2 eV) 明显偏低, 由此推测钡可能以钡酸钡的形式存在。富钡层生成时薄膜的钡相对浓度迅速升高, 铜相对浓度迅速降低, 见图 1。对于厚膜而言, 衬底与 YBCO 膜界面富钡层的生成能导致膜的其余部分钡含量不足, 此时膜表面因缺铜缺钡, 钇的相对浓度提高, 见图 2。

图 3 薄膜的 Zr3d 和 Ba4p_{3/2} XPS 角分布测试谱线

Fig.3 Zr3d and Ba4p_{3/2} XPS spectra from the thin YBCO film taken at various angles of photoelectron emission (θ). The subscript "1" represents heating at 890°C for 1h, "2" represents heating at 950°C for 1h. $\theta = 70^\circ$ for a₁ and a₂, $\theta = 15^\circ$ for b₁ and b₂, $\theta = 5^\circ$ for c₁ and c₂.

3. 高温下 Cu²⁺ 离子发生还原作用 图 4 显示了在 890°C 和 950°C 加热后薄膜的 Cu2p 角分布测试谱线。在 890°C 加热后表面的铜原子仍以 Cu²⁺ 存在, 未发生表面富集。但在 950°C 加热后, 根据 Cu2p 谱线具有较低的结合能、较窄的谱峰宽度和缺乏猝激 (shake up) 伴峰等可以知道, 表面的 Cu²⁺ 已大部分还原成 Cu¹⁺。谱峰高结合能端的不对称结构则反映仍有一部分 Cu²⁺ 存在。我们的实验还表明, 若将体材料 YBCO 超导体加热至 950°C, 然后立即投入液氮中淬火, 用 XPS 法和化学分析法都检测到样品中除 Cu²⁺ 以外还存在一定数量的 Cu¹⁺, 从而证实了高温下超导体中的铜有生成 Cu¹⁺ 的倾向。文献^[8]指出在 945°C 长时间加热后 ZrO₂ 表面被一层 BaZrO₃ 包围, 而后者表面又生成一层 CuO 层。对比图 4 中谱线 a₂, b₂ 和 c₂ 可知, 随着 θ 变小 Cu2p 峰强度增强, 这说明铜确实相对集中于富钡层表面, 但它的价态以 +1 价为主。

4. 高温热处理后薄膜和厚膜的组成和性质存在明显差别 由图 1 可知, 在 950°C 加热后薄膜表面的铜和钇的浓度大大降低, 钡的浓度迅速升高, 衬底的钡信号可以检测到。这说明膜厚已小于光电子平均自由程 (约几十埃), 此时的薄膜主要由富钡层组成。电阻测量表

明在890°C以上加热后的薄膜属于半导体型。对于厚膜而言,在950°C加热后铜的相对浓度仅比800°C时略有降低,钇的浓度略有升高(见图2),衬底的铅信号检测不到。用重量法和干涉显微镜测试表明890°C加热1小时后其膜厚为1.0~1.5 μ m,此时的膜在室温下导电, R-T测试有超导性,这说明有YBCO超导相生成。图5显示了在各种温度下加热后薄膜和厚膜的Ba4d谱线,薄膜的Ba4d谱线只呈现一对自旋-轨道分裂双线(见谱线a₁至e₁),而厚膜在800°~890°C呈现两对自旋-轨道分裂双线(见谱线c₂和d₂)。文献[10]把两重Ba4d双线归结为不同化学环境的钡原子引起的化学位移。我们认为它是由于导电的超导相或金属相与不导电的碳酸盐或非超导相等微区共存,在XPS测试时产生不均匀荷电效应所致。谱线g来自BaO + BaCO₃(1:1)混合物,此时虽有不同化学环境的钡原子,但并不出现明显的化学位移。事实上不同化学环境的钡原子之间的化学位移很小^[11,12]。BaO和BaCO₃都是绝缘体,所以也不会出现不均匀荷电现象,因此谱线g只呈现一对Ba4d双线。根据上述分析,在谱线c₂和d₂中结合能较低的Ba4d双线来自超导相(或金属相),结合能较高的来自半导体或绝缘相。由于高温热处理对于薄膜和厚膜的影响程度不同,这必然影响它们的超导电性。一般来说用上法制得的薄膜不具有超导性,而厚膜有超导性,在最好的情况下超导转变温度可

图4 薄膜的Cu_{2p} XPS角分布测试谱线
Fig.4 Cu_{2p} XPS spectra from the thin YBCO film taken at various angles of photoelectron emission (θ). The subscript "1" represents heating at 890°C for 1h; "2" represents heating at 950°C for 1h. $\theta=70^\circ$ for a₁ and a₂, $\theta=15^\circ$ for b₁ and b₂, $\theta=5^\circ$ for c₁ and c₂.

图5 薄膜和厚膜以及BaO + BaCO₃混合物的Ba4d XPS谱线
Fig.5 Ba4d XPS spectra from the thin (subscript "1") and thick (subscript "2") YBCO films as well as the mixture of BaO + BaCO₃ (spectrum g). The heating temperature of the samples: 530°C for a₁ and a₂, 630°C for b₁ and b₂, 800°C for c₁ and c₂, 890°C for d₁ and d₂, 950°C for e₁ and e₂, 1000°C for f (from the thick film), 25°C for g. The heating time of the thin and thick films is identical with that in Fig.1 and Fig.2 respectively.

达100K, 零电阻温度达83K。膜厚对于超导电性的影响文献^[13]已有所报道。对于厚度范围为0.2~0.9 μm 的膜, 实验表明 T_c 随膜厚增加而增加, 当膜厚小于0.6 μm 时 T_c 急剧下降。

参 考 文 献

- [1] Wagner, C. D., Davis, L. E. *et al*, *Surface and Interface Analysis*, 1981, 3, 211
- [2] Schumb, W. C., Satterfield, C. N. and Wentworth, R. L., "Hydrogen Peroxide", p. 104, Reinhold Publishing Co. New York, 1955
- [3] Dollimore, D. and Nicholson, D., *J. Chem. Soc.*, 1962, 660
- [4] Zhao, L. Z. *et al*, "The Beijing International Conference on High-Tc Superconductivity (BHTSC'89)", Sep. 4-9, 1989, Beijing, China
- [5] Gurvitch, M. and Flory, A. T., *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51, 1027
- [6] Mogro-Campero, A., Turner, L. G. *et al*, *Appl. Phys. Lett.*, 1988, 52, 2068
- [7] Gabelica, Z., Demortier, G. *et al*, *Solid State Commun.*, 1987, 64, 1137
- [8] Cheung, C. T. and Ruckenstein, E., *J. Materials Research*, 1989, 4, 1
- [9] Clima, M. J., Schneider, J. S. *et al*, *Appl. Phys. Lett.*, 1988, 53, 710
- [10] Ford, W. K., Chen, C. T. *et al*, *Phys. Rev. B.*, 1988, 37, 7924
- [11] Doveren, H. V. and Verhoeven, J. A., *J. Electron Spectroscopy*, 1980, 21, 265
- [12] 赵良仲等, *应用化学*, 1988, 5, 58
- [13] Mogro-Campero, A. and Turner, L. G., *Appl. Phys. Lett.*, 1988, 53, 2566

VARIATIONS IN THE ELEMENTAL CONCENTRATION IN SURFACE REGION OF THE YBCO FILMS AND INTER- ACTIONS OF THE FILMS WITH SUBSTRATE IN HEATING PROCESS STUDIED BY ANGULAR DEPENDENT XPS

Zhao Liangzhong* Guo Zhongcheng Liang Zhenhua
Hu Yuxiu Liu Hanfan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

ABSTRACT

Variations of the elemental concentration of the YBCO films prepared by MOD method, diffusion and interactions between the films and ZrO_2 substrate have been studied by means of angular dependent XPS technique. A drastic change in the stoichiometry of YBCO films in surface region at different heating steps have been observed. For example, Cu^{2+} -enrichment and Ba^{2+} -deficiency occur in surface region for both thin ($\sim 0.1\mu\text{m}$) and thick ($1\sim 1.5\mu\text{m}$) films after heating the samples at about $530^\circ\sim 720^\circ\text{C}$. However, above 800°C Cu^{2+} -deficiency is observed clearly, and the higher the temperature, the more the Cu^{2+} -deficiency. In addition, the extent of

interdiffusion and interaction also increases with increasing temperature. After heating at 890°C diffusion of Ba^{2+} from the thin film into ZrO_2 substrate is detected, and the valence of copper is +2. Whereas, with a heating temperature of 950°C, a Ba^{2+} -rich layer on the substrate has been formed, and the valence of copper on the layer is mainly +1. The results also show that degradation of the superconducting property caused by the diffusion and interaction is more severe for the thin film than for thick film.

Keywords: Angular dependent XPS, YBCO film, Surface chemistry