

钛与铋系高温超导材料界面相互作用的 X 射线光电子能谱研究

孟 革 沈电洪 李 楠 谢 侃 林彰达
王 玉 鹤 李 林

中国科学院物理研究所,北京,100080

1991 年 1 月 7 日收到

本文报道用 X 射线光电子能谱 (XPS) 观测 Ti 与铋系高温超导体相互作用过程中电子结构的变化。结果表明, Ti 原子夺走超导体内部的 O, 在表面形成 Ti—O 键, 在 XPS 探测区域内, Bi—O, Cu—O 键被破坏, Cu^{2+} 和 Bi^{3+} 被还原为金属态。成键氧的被夺走影响了超导体的电子结构, 用标准四探针法检测得到 Ti 的蒸镀使薄膜的超导转变温度降低, 并且不能达到零电阻。

PACC: 7400; 7960; 7340

一、引 言

高温超导材料的迅速发展使得超导体的实际应用成为可能, 尤其是它们在电子元器件方面的应用可能最先得到实现。可是要制造元器件, 就必须要考虑器件的结构、器件各部分的连接、与外电路的连接, 以及器件表面钝化和器件封装等问题, 而这些问题的核心就是需要研究和解决好超导体与金属、半导体以及绝缘体等形成的界面。近年来 Weaver^[1-6], Spicer^[7] 等人的实验组开始对超导体的界面进行研究, 发现活性金属 $\text{Fe}^{[1,2]}$, $\text{Cu}^{[3]}$, $\text{Al}^{[4]}$, $\text{Mg}^{[5]}$ 以及半导体 $\text{Ge}^{[6]}$ 等, 都从超导体内部夺走 O, 超导体在界面的电子结构被破坏, 并由此推测材料的超导电性将受到抑制; 甚至贵金属 $\text{Ag}^{[6,7]}$, 也对超导体的电子结构有一定程度的影响。但是, 由于界面作用而造成电子结构的变化对超导电性有多大的影响, 文献[1—9]都没有实验验证, 而这一点却是十分重要的; 对金属与超导体界面作用的一般规律也未见报道。

本文用 XPS 观测活性金属 Ti 在高真空下淀积到 Bi 2223 相超导薄膜和 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 多晶样品上时超导体微观电子结构变化的全过程, 讨论金属 Ti 与超导体的界面相互作用, 并且测量在蒸 Ti 前后薄膜样品的超导电特性曲线, 证明 Ti 与超导体的界面作用抑制了材料的超导电性。

二、实 验

薄膜样品的制备过程如下: 用配比组分为 $\text{Bi}_{2.7}\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.25}\text{Cu}_{3.75}\text{O}_y$ 的陶瓷烧结样品为靶, 采用直流磁控溅射法在氧氩气氛中镀膜(气压为 $6 \times 10^{-2}\text{Torr}$, $\text{O}_2:\text{Ar} = 1:9$), MgO (100) 基片温度为 400°C ; 再样品在 840°C 空气气氛中退火 1—3h. X 射线衍射结果表明, 样品是高度 C 取向的, 并且主要是 2223 相, 用标准四探针法测得其零电阻温度为 98K. 而多晶样品是把高纯度的 Bi_2O_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, CaCO_3 和 CuO 粉末按一定比例配成, 在 830°C 的大气气氛中烧结 24h, 再把烧结好的样品重新压结, 在 840°C 下退火 30h 并自然冷却制成, 其超导转变温度为 80K.

XPS 测量是在 VG ESCA LAB-5 综合谱仪上进行的. 薄膜和多晶样品送入高真空预处理室(约 $1 \times 10^{-9}\text{mbar}$) 进行表面清洁. 对多晶样品, 先用 Al_2O_3 机械手刮擦样品表面, 除去表面污染, 然后在 200°C 恒温下加热 30min, XPS 测量表明, 这样处理后的多晶样品表面只有很少的 C 污染. 而对于薄膜样品, 是在经过 30min 200°C 的加热处理后, 让它在高真空中自然放气, 但 XPS 测量表明, 其表面仍有一定的 C 污染(我们认为主要来自于制作过程). 金属 Ti 的蒸镀是在预处理室内进行的. 纯金属 Ti 放在绕成篮状的钨丝中, 控制钨丝加热电流使蒸镀速率约为 $1 \text{ \AA}/\text{min}$ (在蒸镀过程中真空度一直不低于 $5 \times 10^{-9}\text{mbar}$). 然后样品在高真空中传到分析室(本底真空度为 $5 \times 10^{-10}\text{mbar}$) 进行 XPS 测量, X 射线采用 Al 靶源 ($h\nu = 1486.6\text{eV}$), 测量采用固定通过能模式, 能量分辨率为 0.9eV .

三、实验结果与分析

图 1 给出薄膜样品表面不同 Ti 覆盖厚度下的 $\text{Ti}2\text{p}$ 芯能级曲线, 覆盖厚度 D 为 1— 45 \AA . 当覆盖厚度较低时(1— 4.5 \AA), $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$ 峰位于 458.5eV 处, 与 Ti^{4+} 的 $2\text{p}_{3/2}$ 峰峰位一致, 而它的自旋-轨道劈裂峰 $\text{Ti}2\text{p}_{1/2}$ 则与 465eV 处的 $\text{Bi}4\text{d}_{3/2}$ 峰相重合, 不能分辨. $\text{Ti}2\text{p}$ 曲线表明, 金属 Ti 原子夺走超导体内部的 O, 形成 Ti—O 键, 覆盖层表现出 TiO_2 的性质. 随着覆盖厚度的增加, $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$ 峰的低结合能端约 454.7eV 处出现新峰, 它随着 D 的增加, 强度逐渐增强, 同时 458.5eV 处的峰展宽. 454.7eV 处的新峰与 TiO 的 $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$ 峰位一致, 表明在覆盖层中出现 Ti^{2+} , 而相应的 $2\text{p}_{1/2}$ 峰则与 Ti^{4+} 的 $2\text{p}_{3/2}$ 峰峰位相近, 使它表现出展宽的状态. 当覆盖厚度更高时, $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$ 峰位移到 454.0eV 处, 相应的 $2\text{p}_{1/2}$ 峰位于 460.0eV 处, 双峰表现出金属 Ti 的性质, 它随着覆盖层的增加强度不断增强, 而 Ti^{4+} , Ti^{2+} 的贡献和 $\text{Bi}4\text{d}_{3/2}$ 峰都逐渐减弱, 到 D 为 45 \AA 时, 能谱完全表现出金属 Ti 的性质. 多晶样品上的 Ti 蒸镀也得到完全一致的变化趋势, 有所不同的是 D 必须到 55 \AA 时, $\text{Ti}2\text{p}$ 才表现出完全的金属性.

由上面分析可以知道, Ti 与超导样品的接触不是简单的物理过程. 由于 Ti 原子有很高的化学活性, 它们夺走超导体内部的 O, 形成 Ti—O 键, 从而处于高价氧化状态; 随着 Ti 原子数目的增加, 内部 O 原子的向外扩散又受到表面钛氧化物的限制, 表面出现

Ti 多 O 少的情况, Ti^{2+} 开始出现, 覆盖层中 TiO_2 与 TiO 共存, 而当 D 进一步增加时, 金属 Ti 开始出现并逐渐成为覆盖层的主要成分. 多晶样品表面的 Ti 蒸镀过程中, Ti 原子价态的变化与薄膜的情形一致, 但由于多晶样品体内存在较多的间隙 O, 在蒸镀 Ti 的同时向外扩散并与 Ti 反应, 使得金属 Ti 在更高的覆盖厚度下才形成.

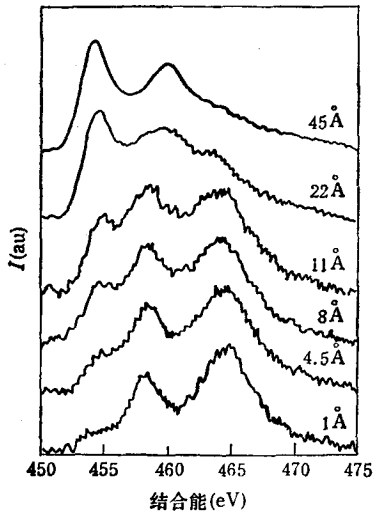


图 1 不同 Ti 覆盖厚度下的 Ti2p 芯能级谱(薄膜样品)

Cu 在钛蒸镀过程中的化学状态的变化如图 2(a), (b) 所示. 图 2(a) 给出在不同钛覆盖厚度下的 Cu2p 谱. 可以看到, 清洁薄膜表面的 Cu2p 谱有明显的卫星峰结构, $Cu2p_{3/2}$ 位于 932.8 eV 处, 半宽度为 3.2eV, 卫星峰与主峰面积之比 I_s/I_m 为 41.7%, 表现出典型的 Cu^{2+} 性质^[9]. 当 D 由 1 Å 增加到 4.5 Å 时, $Cu2p_{3/2}$ 峰位移到 932.6 eV 处, 峰形逐渐变得尖锐, 半宽度减小到 2.4eV, 同时卫星峰也迅速减弱, 由 41.7% 下降到 9.4%, 几乎难以再分辨. Cu2p 谱的变化表明, 这时在

XPS 探测区域内(约 30 Å), 大部分 Cu^{2+} 都已被还原, Cu-O 键被破坏.

图 2(b) 为 Ti 蒸镀过程中 Cu 的 $L_{23}M_{45}M_{45}$ (即 L_3VV) 俄歇积分谱的变化. 由俄歇机理可以知道

$$E_k(L_3VV) \approx E(L_3) - E(2-hole), \quad (1)$$

其中 $E(L_3)$ 为 $Cu2p$ 芯能级的结合能, $E_k(L_3VV)$ 为俄歇电子动能, $E(2-hole)$ 反映 Cu 的两个价电子的结合能 $2E(V)$ 和相互作用能 U_{3d-3d} . 在 Ti 淀积到超导薄膜样品表

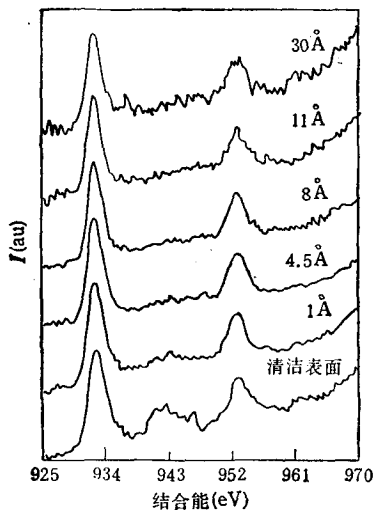


图 2(a) 不同 Ti 覆盖厚度下的 Cu2p 芯能级谱(薄膜样品)

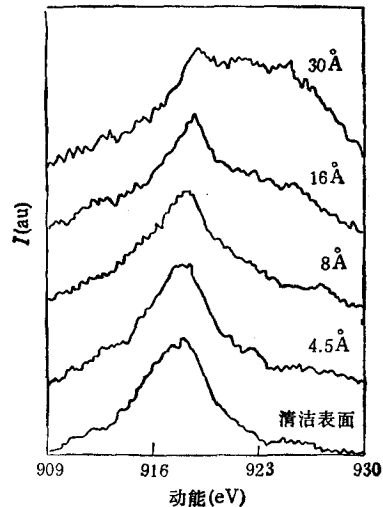


图 2(b) 不同 Ti 覆盖厚度下的 Cu 的 L_3VV 俄歇谱(薄膜样品)

面的过程中, $\text{Cu}2p$ 芯能级从 932.8eV 移动到 932.6eV , L_3VV 谱线的动能则由原来的 918.0eV 逐渐向高动能方向移动, 到 D 为 30\AA 时, L_3VV 谱线移动到 919.0eV 处, 而且谱峰的宽度减小, 峰形逐渐变得尖锐, 同时在高动能端约 923eV 处出现新峰(动能 926eV 处是 $\text{Ti}2s$ 贡献)。由于 $\text{Cu}2p$ 芯能级位移只有 0.2eV , 可以认为 Cu 俄歇峰的变化主要来自于价电子能量的变化。由(1)式可以得到 Cu L_3VV 俄歇过程中的 $E(2\text{-hole})$ 能量: 清洁表面 $E(2\text{-hole})$ 为 14.8eV , D 增加时, $E(2\text{-hole})$ 值相应减少, 到 D 为 30\AA 时 $E(2\text{-hole})$ 下降到 13.6eV 。由 Fuggle 等人^[10]对铜化合物的分析可知, Cu L_3VV 俄歇过程中的 $E(2\text{-hole})$ 对不同的 Cu 化学状态有不同的能量值: CuO 为 15.2eV , Cu_2O 为 14.8eV , 金属 Cu 为 13.9eV , $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的 $E(2\text{-hole})$ 则分别位于 14.8eV 和 14.6eV 处。清洁 $\text{Bi}2223$ 相超导薄膜的 Cu $E(2\text{-hole})$ 能量与 La 系, Y 系的能量一致, U_{3d-3d} 约为 6eV , $\text{Cu}3d$ 价电子存在很强的关联作用。同时, 在 Ti 的蒸镀过程中, $E(2\text{-hole})$ 能量下降了 1.2eV , 而 CuO 与金属 Cu 的 $E(2\text{-hole})$ 能量差为 1.3eV , 两者基本一致, 表明在 Ti 蒸镀到薄膜表面上时, Cu 的价态由 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+} \rightarrow \text{Cu}$ 相应变化, 高活性的 Ti 原子夺走超导体内部的 O , 把 XPS 探测区域内的 Cu^{2+} 还原为金属 Cu ; 由进一步的分析可以得到, 在覆盖厚度由 8\AA 增加到 16\AA 时, $E(2\text{-hole})$ 由 14.4eV 下降到 13.8eV , 峰形变得尖锐, 同时在动能约为 923eV 处有较明显的峰出现, 与金属 Cu 的情况一致, 所以可以认为金属 Cu 的出现主要是在 Ti 蒸镀到表面达十几埃以后。对多晶的分析也得到相同的结果。

图 3 是 Ti 蒸镀到薄膜上时 $\text{Bi}4f_{7/2}$ 和 $4f_{5/2}$ 随覆盖厚度的变化。清洁表面的 $\text{Bi}4f$ 双峰位于 158.2eV 和 163.6eV 处, 能量间隔为 5.4eV , 双峰半宽度均为 2.4eV , 并且基本上是高斯对称的; D 由 1\AA 增加到 4.5\AA , $\text{Bi}4f$ 双峰的低能端有一对小峰突起, 并不断增强, 使得 $\text{Bi}4f$ 的峰形不再是高斯对称, 半宽度也同时增加, 当 D 为 4.5\AA 时, $\text{Bi}4f$ 双峰半宽度增加了 0.6eV 。而随着覆盖厚度的继续增加, 在低结合能端的突起成为一对新峰, 分别位于 151.6eV 和 161.4eV 处, 它们来源于金属 Bi 的贡献, 而原来的双峰则逐渐减弱。用解谱的方法比较了不同覆盖厚度下金属 Bi 贡献占总贡献的相对含量 I_m/I_{tot} : 当 D 为 4.5\AA 时, I_m/I_{tot} 为 22.5% ; 当 D 为 45\AA 时, I_m/I_{tot} 为 69.4% , 这时在 XPS 探测区域中的 Bi 已主要是金属态。对多晶样品, 也同样可以得到: 覆盖厚度增加到 4\AA 时, $\text{Bi}4f$ 双峰半宽度增加了 0.4eV , I_m/I_{tot} 为 18.7% ; 当 D 增加到 55\AA 时, I_m/I_{tot} 为 69.9% , 结果与薄膜类似。可以断定, Ti 原子夺走超导体内部的 O , 在破坏 Cu-O 键的同时也破坏 Bi-O 键, 界面附近大多数 Bi^{3+} 都被还原。由于多晶样品体内游离 O 的影响, 多晶样品体内 Bi^{3+} 的还原较慢。

$\text{O}1s$ 在不同 Ti 覆盖厚度下的曲线如图 4 所示。清洁薄膜表面的 $\text{O}1s$ 主峰位于 528.8eV 处, 同时在 531.4eV 处有相当大的第二相氧峰(弱键氧、晶格氧等), 强度比 I_s/I_m 为 80% ; D 增加到 2\AA , $\text{O}1s$ 主峰位移到 529.2eV , 第二相氧含量也同时减弱, I_s/I_m 下降到 59.4% 。 Ti 覆盖厚度的增加, 使得第二相氧峰迅速减弱, 同时 $\text{O}1s$ 主峰也向高结合能端移动, 这是由于 Ti 原子蒸镀到表面, 不仅与离析到表面的游离氧成键, 还破坏了超导体在界面附近的 Cu-O 键和 Bi-O 键, 使得在 528.8eV 处的贡献相应减弱; 在这同时, Ti-O 键却在表面形成, 其成键氧的 $1s$ 峰位于较高的结合能位置 ($\approx 529.6\text{eV}$), 使

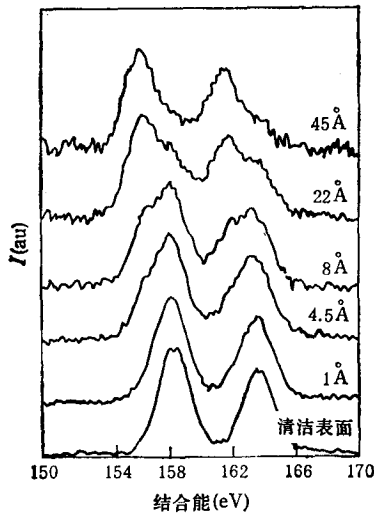


图3 不同Ti覆盖厚度下的Bi4f芯能级谱(薄膜样品)

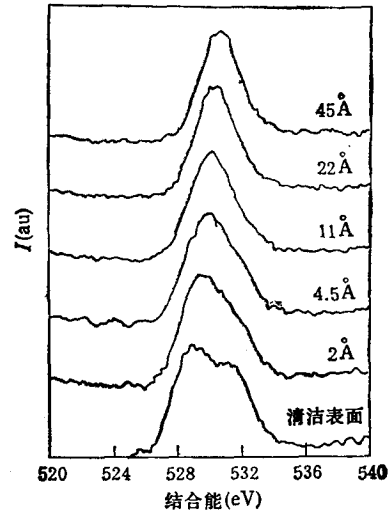


图4 不同Ti覆盖厚度下的O1s芯能级谱(薄膜样品)

得O1s主峰发生位移。当覆盖厚度较高时,金属Ti在表面形成,在XPS探测区内的O1s强度本来应该指数衰减,而XPS却表明在超导材料其他元素的强度相应减弱的同时,O1s的强度减弱很慢,与预期结果相反。其原因除了O原子较容易向表面扩散外,主要是由于金属Ti有很高的化学活性,即使在超高真空中也能吸附残余气体中的O,而在XPS测量中,亚单层的吸附氧也会对O1s峰作出很大的贡献,使得高结合能端的贡献进一步增强,主峰向高结合能方向移动(金属Ti表面的化学吸附氧峰位于约530.6eV处)。当D为45Å时,吸附氧成为XPS探测区域内的主要贡献来源,O1s主峰移动到530.6eV处,而且峰形单一,呈现出较好的高斯对称。对多晶样品,由于体内间隙氧含量较大,第二相氧成分相对较多:清洁表面的 I_s/I_m 为103.4%;D为4Å时, I_s/I_m 为67%,但O1s峰的变化趋势则与薄膜情况一致。

Ti原子夺走超导体内部的O,破坏界面的Cu—O键和Bi—O键,由XPS可知,在XPS探测区域内,Cu²⁺,Bi³⁺都被还原;而与此同时,Sr3d和Ca2p却向高结合能方向移动。薄膜样品表面的Ti覆盖厚度由0Å增加到45Å,Sr3d由清洁表面情况下的132.8eV移动到133.2eV,Ca2p_{3/2},2p_{1/2}双峰也由346.0eV和349.2eV分别移动到346.4eV和349.7eV。多晶样品上的Ti蒸镀也同样可以看到Sr3d和Ca2p向高结合能方向移动了约0.4eV。芯能级谱向高结合能方向的移动表明Sr²⁺,Ca²⁺没有发生类似于Cu²⁺和Bi³⁺的还原过程,可以认为可能是由于Ti原子的电负性比Cu,Bi小而却比Sr和Ca大,Sr²⁺和Ca²⁺还不足以被还原,而且由于它们在超导结构中所处的特定位置(Ca原子位于两个Cu—O面之间,Sr—O面位于Cu—O面和Bi—O面之间^[12]),Cu—O面和Bi—O面的被破坏使得Sr,Ca原子周围的电荷密度分布发生变化,造成能级的微小位移。但是对于Ti原子的蒸镀是否破坏了界面附近超导材料的层状结构、晶体结构怎样变化等问题,还不很清楚,但成键氧被夺走,Cu²⁺和Bi³⁺被还原以及晶体结构的相应变化必然影响材料的超导电性。

最后,为了验证 Ti 对超导材料性能的影响,用标准四探针法测量了蒸 Ti 前后薄膜样品 $R_{ab}(\text{m}\Omega \cdot \text{cm})-T(\text{K})$ 超导电性曲线,如图 5 所示。由测量结果可以得到,清洁的薄膜样品超导转变宽度较窄,零电阻温度达 98K,而蒸 Ti 以后的薄膜样品超导转变宽度加宽,样品达到最小电阻时的温度下降到 88 K,同时还有一定的剩余电阻存在,不能到达零电阻。我们认为 Ti 的蒸镀在表面形成了一个金属-金属氧化物和被破坏的超导材料-超导材料界面层,它破坏了超导材料在界面的电子结构,使得界面区域(约几十埃)不再超导,从而降低了样品的超导电性,同时使它不能到达零电阻。

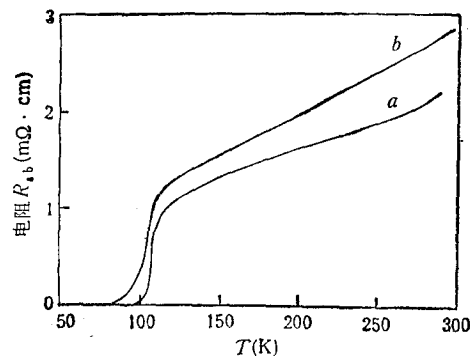


图 5 薄膜样品 $R_{ab}-T$ 超导电特性曲线
a 为清洁情况; b 为蒸 Ti45 Å

四、结 语

蒸镀到超导样品表面的 Ti 原子从超导体内部夺走 O,在蒸镀厚度低的情况下表现出 TiO_2 的性质,随蒸镀厚度的增加,内部 O 原子的向外扩散又受到钛氧化物的限制,覆盖层出现 Ti 多 O 少的情况,Ti 的主要化学状态由 Ti^{4+} 转变为 Ti^{2+} 及金属 Ti,覆盖层最终表现出金属 Ti 的性质。金属 Ti 的蒸镀使超导体内部的 Bi^{3+} 被还原, Cu^{2+} 在钛覆盖厚度较低时被还原到 Cu^{1+} ,在覆盖厚度达十几埃后进一步还原为金属 Cu, $\text{Cu}-\text{O}$, $\text{Bi}-\text{O}$ 键都被破坏,而与此同时,位于两个 $\text{Cu}-\text{O}$ 面之间的 Ca 原子和位于 $\text{Cu}-\text{O}$, $\text{Bi}-\text{O}$ 面之间的 Sr 原子的芯能级有微小的向高结合能端的移动。Ti 原子破坏了 $\text{Cu}-\text{O}$, $\text{Bi}-\text{O}$ 键,并与离析到表面的 O 原子成键,使 $\text{O}1s$ 的第二相峰减弱,主峰发生位移;当覆盖厚度较高时,金属 Ti 形成并在常温下吸附 O,使 $\text{O}1s$ 峰进一步位移,峰形也逐渐单一。由于多晶样品体内存在较多的间隙氧,金属 Ti 的形成、 Bi^{3+} 的还原等都需要更多的 Ti 原子,但总的变化趋势则与薄膜样品一致。

Ti 与超导材料相互作用的 XPS 研究表明,活性原子和超导体的接触破坏超导体在界面的电子结构,在表面形成了金属-金属氧化物与被破坏的超导体-超导材料界面层,使得超导材料的性能降低并且不能到达零电阻。

- [1] D. M. Hill, H. M. Meyer, III, J. H. Weaver, B. Flandermeyer and D. W. Capone II, *Phys. Rev.*, **B36** (1987), 3979.
- [2] Y. Gao, T. J. Wegner, J. H. Weaver, B. Flandermeyer and D. W. Capone II, *Appl. Phys. Lett.*, **51**(1987), 1032.
- [3] D. M. Hill, Y. Gao, H. M. Meyer III, T. J. Wegner, J. H. Weaver and D. W. Capone II, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 511.
- [4] Y. Gao, I. M. Vitomirou, C. M. Aldao, T. J. Wegner, J. J. Joyce, C. Capasso, J. H. Weaver and D. W. Capone II, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 3741.
- [5] Y. Gao, T. J. Wegner, J. H. Weaver and D. W. Capone II, *Phys. Rev.*, **B37** (1988), 515.
- [6] H. M. Meyer III, D. M. Hill, T. J. Wegner, J. H. Weaver, C. F. Gallo and K. C. Goretta, *J. Appl.*

- Phys.*, 65(1989), 3130.
- [7] P. A. P. Lindberg, Z.-X. Shen, I. Lindau, W. E. Spicer, C. B. Eom and T. H. Geballe, *Appl. Phys. Lett.*, 53(1988), 529.
- [8] E. Weschke, C. Laubschat, M. Domke, M. Bodenbach, G. Kaindl, J. E. Ortega and R. Miranda, *Z. Phys.*, B74(1989), 191.
- [9] G. van der Laan, C. Westra, C. Haas and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev.*, B23(1981), 4369.
- [10] J. C. Fuggle, P. J. W. Weijs *et al.*, *Phys. Rev.*, B37(1988), 123.
- [11] J. M. Tarascon *et al.*, *Phys. Rev.*, B38 (1988), 8885.

XPS STUDIES OF Ti/BISMUTH-BASED SUPERCONDUCTOR INTERFACE REACTIONS

MENG GE. SHEN DIAN-HONG LI NAN XIE KAN LIN ZHANG-DA

WANG YU-HE LI LIN

Institute of Physics, Academia Sinica Beijing, 100080

(Received 7 January, 1991)

ABSTRACT

X-ray photoelectron spectroscopy has been used to investigate the interactions between Ti and bismuth-based superconductors. It is shown that Ti adatoms leach oxygen from the underlying superconductors, forming Ti-O bond on the surface. In the interface region, Cu—O and Bi—O bonds are destroyed, Cu^{2+} and Bi^{3+} are reduced to metallic atoms. The electronic structures of the superconductors are disrupted by the Ti adatoms. By using the standard four-probe method, it is found that after Ti deposition, the transition temperature of the thin film is 10K lower and the zero resistance can not be reached.

PACC: 7400; 7960; 7340