

$(\text{Bi}, \text{Cd})\text{Sr}_2(\text{Ln}, \text{Ce})_n\text{Cu}_2\text{O}_y$ 超导体及界面 反应的光电子能谱研究

陈仙辉 张永健 金 鼎 戚伯云 曹烈光 陈兆甲

(中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

朱 警 生

(中国科学技术大学结构和成分分析开放研究实验室, 合肥 230026)

(1993 年 11 月 15 日收到)

用光电子能谱研究了 $(\text{Bi}, \text{Cd})\text{Sr}_2(\text{Ln}, \text{Ce})_n\text{Cu}_2\text{O}_y$ 的电子结构, 以及其与铝之间的反应. 芯能级结果表明: $(\text{Bi}, \text{Cd})\text{Sr}_2(\text{Ln}, \text{Ce})_n\text{Cu}_2\text{O}_y$ 系列中 $n = 1, 2$ 和 3 三种材料的结果基本一致, 并且类似其它超导材料中相同元素的芯能级结果. 在 $(\text{Bi}, \text{Cd})\text{Sr}_2(\text{Ln}, \text{Ce})_n\text{Cu}_2\text{O}_y$ 与铝的界面处, 铝与 $(\text{Bi}, \text{Cd})\text{Sr}_2(\text{Ln}, \text{Ce})_n\text{Cu}_2\text{O}_y$ 中的元素发生强烈反应, $\text{Bi}-\text{O}$, $\text{Sr}-\text{O}$ 和 $\text{Cu}-\text{O}$ 键受到破坏, 铜的价态从 +2 变为 +1, 并且同时伴随着超导电性的消失. 铝从超导材料中获取氧形成氧化铝.

PACC: 7960; 7340; 7460M

1 引 言

$\text{La}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ 超导体发现以来, 许多层状铜氧化物超导体被合成. 所有这些超导体均由几种不同的结构单元(钙钛矿、岩盐和萤石)组合而成^[1], Bi 基和 Tl 基超导体存在一系列相同结构 $A_2B_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ ($n = 1, 2, 3$, $A = \text{Tl}, \text{Bi}$, $B = \text{Ba}, \text{Sr}$), 但是 Tl 基还存在一系列单 Tl 层的化合物 $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 1, 2, 3$), 而 Bi 基超导材料中是否也存在单 Bi 层的超导化合物, 引起了人们的广泛兴趣. 直到 1992 年底 Ehmann 等首次合成了单 Bi 层的 $\text{Bi}(\text{Bi}, \text{Cu})\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{7-x}$ (1212 相), 超导转变温度为 60—70K^[2]; 不久, Schilling 等又合成了含单 Bi 层的 $(\text{Bi}, \text{Cu})\text{Sr}_2\text{HoCeCu}_2\text{O}_y$ (1222 相), 但是这种材料中没有观察到超导电性^[3]. 这两种材料的合成需 Bi 位引入 Cu 来稳定其结构. 作者认为需引入其它元素稳定结构, 是由于 Bi 所在岩盐层与 $\text{Cu}-\text{O}$ 面所在的钙钛矿层不匹配的原因, 同时作者本人引入 Cd 元素合成了一系列 $(\text{Bi}, \text{Cd})\text{Sr}_2(\text{Ln}, \text{Ce})_n\text{Cu}_2\text{O}_y$ ($n = 1, 2, 3$) 超导化合物^[4], 特别是合成了一种含单 Bi 层的新结构 $(\text{Bi}, \text{Cd})\text{Sr}_2(\text{Ln}, \text{Ce})_3\text{Cu}_2\text{O}_y$, 其超导转变温度为 20K, 至今这些材料的光电子能谱还尚未进行研究, 尤其是对 $n = 2$ 的材料进行电子结构的研究, 试图理解其不超导的原因是有意义的. 本文研究了 $(\text{Bi}, \text{Cd})\text{Sr}_2(\text{Ln}, \text{Ce})_n\text{Cu}_2\text{O}_y$ ($n = 1, 2, 3$) 体系的光电子能谱, 及界面反应的情况, 结果表明: 这三种材料的晶体结构有所变化, 但是光电子能谱基本相同, 铝沉积在单 Bi 层 $(\text{Bi}, \text{Cd})\text{Sr}_2(\text{Ln}, \text{Ce})_n\text{Cu}_2\text{O}_y$,

表面,对光电子能谱影响较大,铝从材料中获取氧形成氧化铝,并使 Cu 的价态从+2 变为+1,同时在表面超导电性消失。

2 实验方法

采用传统的固相反应法制备样品,以分析纯的 Bi_2O_3 , CdO , SrCO_3 , Ln_2O_3 ($\text{Ln}:\text{Nd}, \text{Y}$ 等), CeO_2 和 CuO 为原料按名义组成 $(\text{Bi}_{0.4}\text{Cd}_{0.4})\text{Sr}_2(\text{Ln}_{1-x}\text{Ce}_x)_n\text{Cu}_2\text{O}$ 的配比称取,其中 $n=1$ 的样品: $x=0$, $\text{Ln}=\text{Y}$; $n=2$ 的样品, $x=0.5$, $\text{Ln}=\text{Nd}$; $n=3$ 的样品 $x=0.3$, $\text{Ln}=\text{Nd}$ 。原料混合后研磨均匀,在 940°C 预烧 24h,重新研磨压块,然后样品在 980°C 烧结 36h,所有的烧结过程均在一个氧压下进行。样品的详细制备过程见参考文献[4,5]。

采用日本理学 D/MAX-rA 型 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$) 对 $(\text{Bi}, \text{Cd})\text{Sr}_2(\text{Ln}, \text{Ce})_n\text{Cu}_2\text{O}$ 体系进行物相分析,样品的电阻采用标准的直流四引线法测量。

用 XPS 对 $(\text{Bi}, \text{Cd})\text{Sr}_2(\text{Ln}, \text{Ce})_n\text{Cu}_2\text{O}$ 的组成元素进行价态分析,将样品固定在样品架上,放入 ESCALAB MKII 能谱仪的超高真空系统中,真空度为 $1 \times 10^{-7}\text{Pa}$,样品在真空中用刀片剥刮以获得新的清洁表面。所用靶为 $\text{MgK}\alpha = 1253.6\text{eV}$,靶流为 20mA,工作电压为 10kV,能量分析通过能为 20eV。

3 实验结果与讨论

对 $(\text{Bi}, \text{Cd})\text{Sr}_2(\text{Ln}, \text{Ce})_n\text{Cu}_2\text{O}$ ($n=1, 2, 3$) 系列样品进行了 X 射线粉末衍射实验。图 1 为三个样品的 X 射线粉末衍射图。结果表明:三个样品基本上为单相,可用表 1 中给出的晶格常数指标化。从表 1 中可知: $n=1$ 的材料为正交相,而 $n=2$ 和 3 的两种材料为四方相。

表 1 $(\text{Bi}, \text{Cd})\text{Sr}_2(\text{Ln}, \text{Ce})_n\text{Cu}_2\text{O}$ 的晶格常数

材 料	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$
$n=1$	3.803	3.807	11.910
$n=2$	3.850	3.850	29.311
$n=3$	3.848	3.848	17.403

图 2—图 6 分别为 $\text{Bi}4f$, $\text{Cd}3d$, $\text{Sr}3d$, $\text{Cu}2p$ 和 $\text{O}1s$ 的芯能级谱。图中 a, b 分别表示材料 $(\text{Bi}, \text{Cd})\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}$ 和 $(\text{Bi}, \text{Cd})\text{Sr}_2(\text{Nd}, \text{Ce})_3\text{Cu}_2\text{O}$ 清洁表面样品的芯能级结果。 c 为材料 $(\text{Bi}, \text{Cd})\text{Sr}_2(\text{Nd}, \text{Ce})_3\text{Cu}_2\text{O}$ 表面沉积 Al 的芯能级结果。

图 2 为 $\text{Bi}4f$ 芯能级谱。对于清洁表面样品 $\text{Bi}4f_{7/2}$ 和 $\text{Bi}4f_{5/2}$ 的峰值分别出现在 158.4eV 和 164.7eV,对于上述三种不同的材料结果一致,这是由于三种材料中 Bi 的化学环境相同所致。它们几乎与 Bi_2O_3 中 Bi 的芯能级结果相同。当 $n=3$ 的样品表面沉一定厚度的金属铝时, $\text{Bi}4f$ 芯能级谱出现两套峰。其中一套同于清洁表面样品上观察到

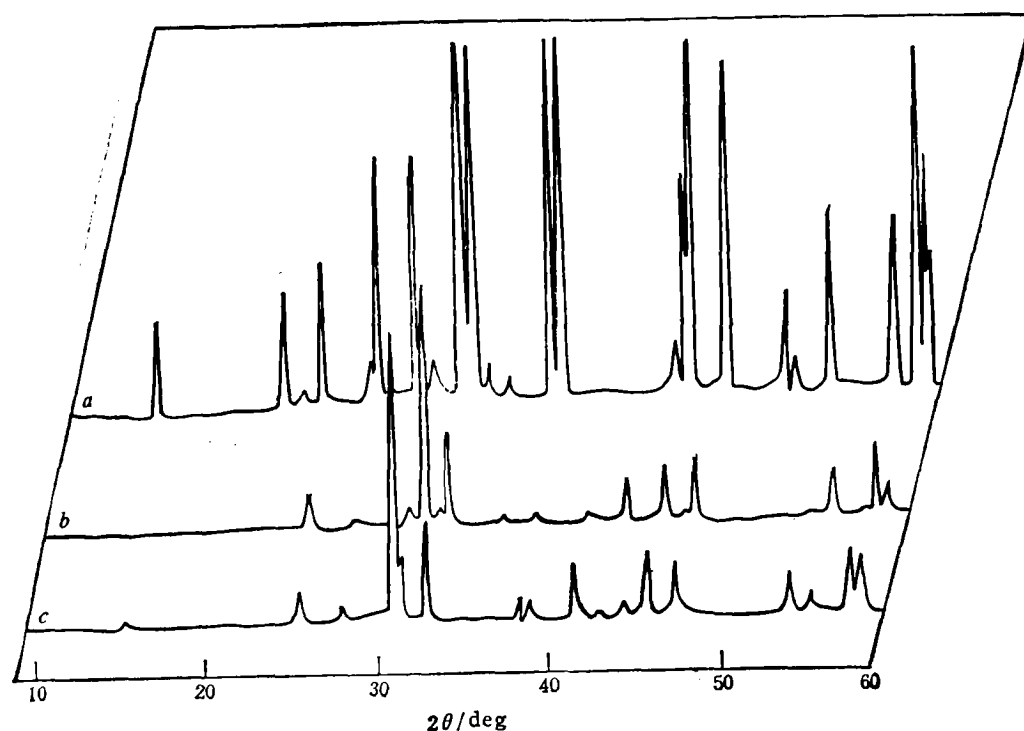


图1 $(\text{Bi,Cd})\text{Sr}_2(\text{Ln,Ce})_n\text{Cu}_2\text{O}_7$ 的X射线衍射图 $a:n=1$; $b:n=2$; $c:n=3$

的谱峰,同时在相对于上述芯能级的低能端 1.4eV 的位置存在一套新的谱峰。这很容易地被鉴定为是金属 Bi 的 $\text{Bi}4f_{7/2}$ 和 $\text{Bi}4f_{5/2}$ 的谱峰。金属 Bi 的谱峰强度几乎为另一套谱峰强度的 1 倍。

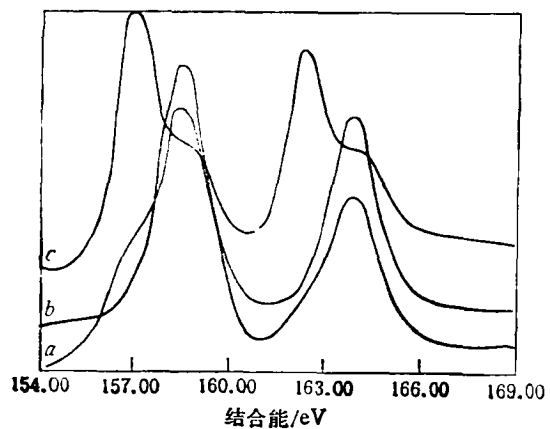


图2 $\text{Bi}4f$ 的芯能级谱 $a:n=1$; $b:n=3$; $c:n=3$
表面沉积金属铝

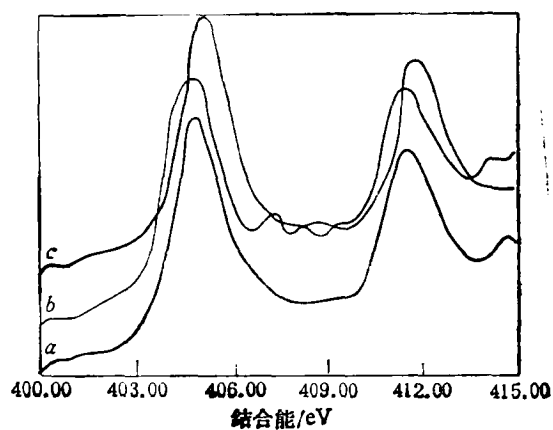


图3 $\text{Cd}3d$ 的芯能级谱 其它图注同图2

图 3 为 $\text{Cd}3d$ 的芯能级谱。从图中可知: 对于三种不同材料的表面清洁样品, 它们的能谱形状和结合能的位置基本一致。当样品表面沉积有金属铝时, $\text{Cd}3d$ 的谱峰向高能结合能方向漂移 0.4eV , 峰形无变化并且不象 $\text{Bi}4f$ 的谱出现一套新的谱峰。

图 4 为 $\text{Sr}3d$ 的芯能级谱, $(\text{Bi,Cd})\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_7$ 样品中的 $\text{Sr}3d_{3/2}$ 和 $\text{Sr}3d_{5/2}$ 的结合能分别位于 133.6eV 和 132.1eV , 两主峰之间相距 0.9eV 。高能峰的面积较低能峰的面积大, 这不同于其它超导材料中的 $\text{Sr}3d$ 能谱的结果。 $(\text{Bi,Cd})\text{Sr}_2(\text{Ln,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_7$ 样品中 $\text{Sr}3d_{3/2}$ 和 $\text{Sr}3d_{5/2}$ 结合能分别位于 133.9eV 和 132.5eV , $n=2$ 的材料结果基本上同于 $n=3$ 的结果。当样品表面沉积金属铝时, 谱峰向高能方向漂移, 并且双峰趋于变为单峰。

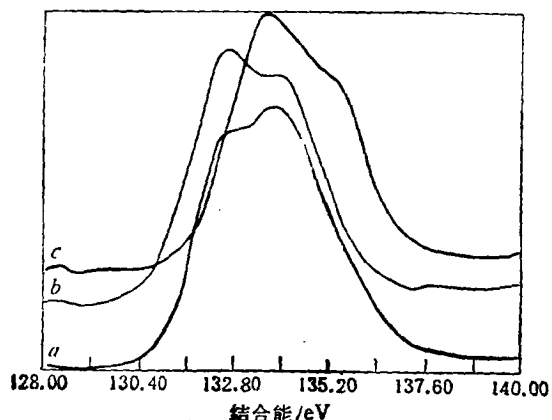


图 4 $\text{Sr}3d$ 的芯能级谱 其它图注同图 2

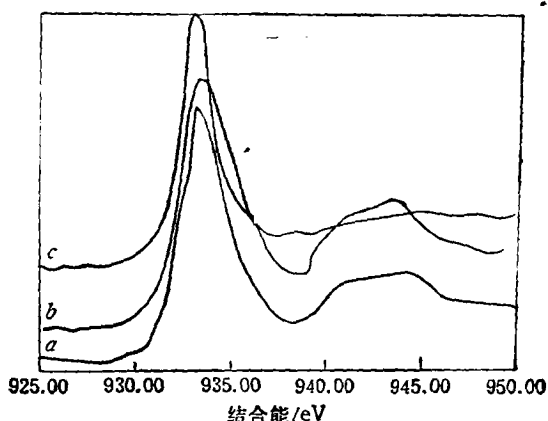


图 5 $\text{Cu}2p$ 的芯能级谱 其它图注同图 2

图 5 为不同材料的 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 能级谱, 图中曲线 a 和 b 表明: $(\text{Bi,Cd})\text{Sr}_2(\text{Ln,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_7$ 材料随着 n 增大, 主峰逐渐加宽。并且结合能略向高能位置漂移, $n=1: 933.1\text{eV}$; $n=3: 933.3\text{eV}$ 。除此以外, 卫星峰于主峰强度之比 (I_s/I_m) 是随 n 的增加而逐渐增大。当样品表面沉积有金属铝时, $\text{Cu}2p_{3/2}$ 的能谱发生强烈的变化, 主峰的位置仍在 933.1eV , 但是峰的宽度变窄, 特别是卫星峰的强度与主峰强度之比急剧下降, 卫星峰几乎消失。众所周知, 卫星峰与主峰的强度比 (I_s/I_m) 反应 Cu 的价态。说明 Cu^{2+} 变为 Cu^{1+} 。

图 6 为 $\text{O}1s$ 的芯能级谱, 从图中可知: $n=1$ 的样品主峰出现在 528.8eV , 并且在 531eV 附近存在少量的肩峰; $n=3$ 的样品主峰位于 528.9eV , 在 531eV 处的肩峰几乎观察不到, 并且 $n=3$ 的样品较 $n=1$ 的样品主峰的宽度窄和更为尖锐。众所周知, $\text{O}1s$ 谱中 531eV 附近的峰是来自于样品表面的吸附, 因此 $n=1$ 的样品有少量的污染。样品表面沉积有金属铝时, $\text{O}1s$ 的谱峰向高能方向漂移, 主峰位于 529.9eV 处。并且只观察到一单峰, 相对于表面清洁样品的 $\text{O}1s$ 谱, 峰明显加宽。图中可知: 在 531eV 附近来自于污染的峰并没有观察到, 因此峰向高能方向漂移与污染无关。

上图给出了清洁表面和沉积金属铝的 $\text{Bi}4f$, $\text{Cd}3d$, $\text{Sr}3d$, $\text{Cu}2p$ 和 $\text{O}1s$ 的芯能级谱, 在图中我们未给出样品 $(\text{Bi,Cd})\text{Sr}_2(\text{Ln,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_7$ 的芯能级谱。它的结果与样品 $(\text{Bi,Cd})\text{Sr}_2(\text{Ln,Ce})_3\text{Cu}_2\text{O}_7$ 结果完全一样。说明在 CuO_4 四方锥的底部插入一层萤石结构,

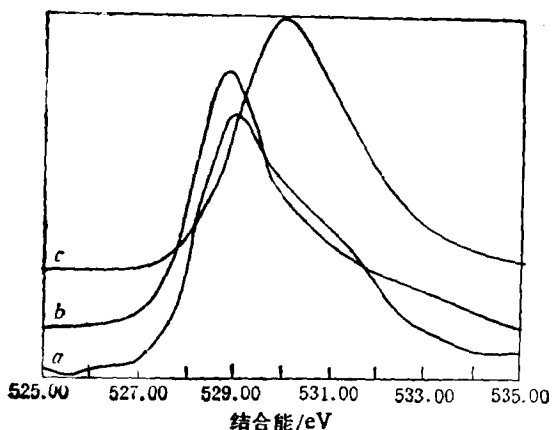


图 6 O1s 的芯能级谱 其它图注同图 2

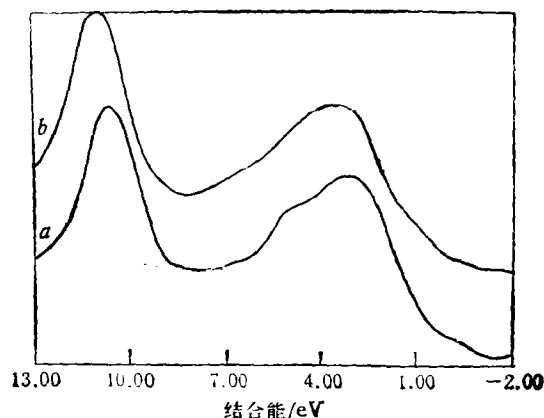


图 7 价带谱 a: 清洁表面; b: 沉积金属铝

或二层萤石结构并不改变样品的芯能级谱,各元素的化学环境保持不变。Bi4f 的结果表明:当样品表面沉积金属铝后,出现了一套金属 Bi4f 的峰,这说明在界面有金属 Bi 析出。这可能是由于金属铝与材料表面发生反应,导致 Bi—O 键的断裂,Bi4f 的结合能向低能方向漂移。这一结果与 Lindbery 等在 Al/Bi₂Sr₂CaCu₂O₇ 界面观察到的结果相似^[6]。相对而言,Cd3d 的芯能级在沉积金属铝前后并无多大变化,只是沉积铝后结合能向高能方向漂移 1.4eV,没有金属 Cd 出现,这似乎 Cd 没有参加界面反应。这可能是由于 Bi 与 Cd 占据同一位置,而铋氧化物形成所需要的能量较铈氧化物形成所需要的能量大,以致铋首先参与界面反应,因此 Cd—O 键未受破坏。Sr3d 的芯能级谱较为复杂。(Bi,Cd)Sr₂YCu₂O₇ 的 Sr3d 的谱峰与其它氧化物高温超导体中的 Sr3d 谱有所不同。它的结合能大小与 (LaSr)₂CuO₄ 材料中 Sr3d 的结果基本一致,而较 Bi₂Sr₂CaCu₂O₇ 结合能大,但是相对镧系中的结果双峰之间的间距变小,并且高能峰的强度大于低能峰的强度。这些结果意味着:原子 Sr 在材料中存在着多种 Sr 位(即几种配键位),这可能是来自于取代或缺陷。(Bi,Cd)Sr₂(Ln,Ce)₃Cu₂O₇ 材料中的 Sr3d 的谱峰中高能峰强度比低能峰强度小,这与镧系和铈系超导体的结果相似。但双峰间的峰谷变小。当样品沉积金属铝后结合能向高能方向漂移了 1.10eV。并且峰谷消失,在 135.20eV 出现一肩峰,这说明高能峰逐渐变弱。这与 Lindberg 等在 Al/BiSrCaCuOSr 界面观察到的结果相似,他们认为 Sr3d 芯能级谱的变化是由于 Sr—O 键上的氧与界面的吸附物反应,作者认为在界面出现金属 Bi 而金属 Sr 没有观察到,是由于 (Bi,Cd)Sr₂(Ln,Ce)₃Cu₂O₇ 的结构所决定的,它与双 Bi—O 层化合物相同,样品的理解面仅发生在 Bi—O 层,因此 Bi—O 层首先与铝接触并发生反应。Cu2p 的芯能级谱对于三个样品并没有明显的变化,因此从这些结果很难解释 (Bi,Cd)Sr₂(Ln,Ce)₃Cu₂O₇ 为什么不超导。样品表面沉积 Al 后,Cu—O 被破坏以致 Cu²⁺ 变为 Cu⁺。对于三个样品的 O1s 有不同程度的污染峰。但是沉积金属铝后 O1s 峰向高能方向漂移。并且峰有明显的展宽。峰展宽是由于 O1s 不仅来自于衬底超导材料的贡献,而且 O 与表面的 Al 发生键合。O1s 谱峰反映超导材料氧的键合状况也有 Al₂O₃ 的 O1s 特征。这结果类似于 Lele 等报道 Al/BiSrCaCuO 的界面反应的情况^[7]。

对沉积金属铝前后的样品 (Bi,Cd)Sr₂(Ln,Ce)₃Cu₂O₇ 的价带谱进行了观察。从图 7

中可以看到,沉积金属铝之前在 Fermi 能级附近有一定的态密度,沉积金属 Al 后,则在 E_F 处的态密度完全消失。可见价带谱给出的结果与芯能级谱的结果完全符合。

4 结 论

$(\text{Bi,Cd})\text{Sr}_2(\text{Ln,Ce})_n\text{Cu}_2\text{O}_x$ ($n = 1, 2, 3$) 三种材料的光电子能谱的研究表明: 三种材料的芯能级谱之间没有明显的差别。并且类似于其它高温超导材料的结果。目前国际上就 $n = 2$ 的材料未观察到超导电性,从芯能级的结果来看,很难解释 $n = 2$ 的材料不超导的原因。作者认为在适当的成分和制备条件下, $(\text{Bi,Cd})\text{Sr}_2(\text{Ln,Ce})_n\text{Cu}_2\text{O}_x$ 是能够超导的。我们还研究了金属铝沉积在超导材料表面上的界面反应情况。芯能级的结果表明: Al 与超导材料表面反应形成 Al_2O_3 , 使 Bi—O, Sr—O 和 Cu—O 等化合键被破坏,导致在界面超导电性消失。在界面反应中 Bi 领先参与反应并从表面析出。各种类型的化学键受到破坏使材料表面处于不均匀状态。

- [1] Y. Tokura, H. Tagaki and S. Uchida, *Nature*, **337**(1989), 345; B. Raveau, *Solid State Ionics*, **32**(1989), 1035.
- [2] A. Ehmann, S. Kemmler-Sack, S. Losch *et al.*, *Physica*, **C198**(1992), 1.
- [3] A. Schilling, J.D. Guo, M. Cantoni *et al.*, *Material Letters*, **15**(1992), 141.
- [4] Chen Xianhui, Ding Zhongfen *et al.*, *Phys. Rev.*, **B48**(1993), 9799.
- [5] Chen Xianhui, Ding Zhongfen *et al.*, *Physica*, **C216**(1993), 458.
- [6] P. A. P. Lindberg, Z. X. Shen, B. O. Wells *et al.*, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 2890.
- [7] P. Lele and A.S. Nigamkar, *Physica*, **C206**(1993), 202.

PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY STUDIES FOR SUPERCONDUCTORS $(\text{Bi,Cd})\text{Sr}_2(\text{Ln,Ce})_n\text{Cu}_2\text{O}_x$ AND THE INTERFACE REACTION

CHEN XIAN-HUI ZHANG YONG-JIAN JIN DING QI BO-YUN

CAO LIE-ZHAO CHEN ZHAO-JIA

(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

ZHU JING-SHENG

(Laboratory of Structure Analysis, University of Science and
Technology of China, Hefei 230026)

(Received 15 November 1993)

ABSTRACT

Electronic structure of superconductors $(\text{Bi,Cd})\text{Sr}_2(\text{Ln,Ce})_n\text{Cu}_2\text{O}_x$ and interface characteristics between contact material aluminium and these superconductors were studied. Core level results show that the three materials with $n = 1, 2, 3$ have nearly the same spectra which are similar to core level spectra of the interface between Al and $(\text{Bi,Cd})\text{Sr}_2(\text{Ln,Ce})_n\text{Cu}_2\text{O}_x$. Aluminium strongly reacts with all elements, disrupting Bi—O, Sr—O and Cu—O bonds with a loss of superconductivity at the surface. The valence of copper changes from $2+$ to $1+$ as a result of aluminium adatoms, and aluminium takes oxygen from the superconducting materials and forms aluminium oxide.

PACC: 7960; 7340; 7460M