

## YBaCuO 陶瓷的 XPS 研究\*

冯锡淇 李承恩 殷之文 应继锋 刘建成

(中国科学院上海硅酸盐所)

### 摘 要

XPS(X光电子能谱)测量结果表明:YBaCuO陶瓷的Ba 3d谱线由两种不同结合能的Ba 3d谱线组成,它们的相对强度随烧结温度不同而有明显差异,其临界温度 $T_c$ 也不同。它们可能对应于不同相的YBaCuO化合物,其相对含量因烧结条件而异。本文还研究了Ar<sup>+</sup>离子轰击对YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>超导陶瓷的影响;离子轰击后,呈单一的Ba 3d谱线,Cu 2p谱线则还原为较低价态,其效果与真空退火处理十分相似。

关键词:YBaCuO陶瓷;X光电子能谱;烧结温度;离子轰击

XPS 可用来研究 YBaCuO 陶瓷系统的电子结构、组分和化学键性质等问题。这对于探索较好的高  $T_c$  超导陶瓷制备工艺是有意义的。而且,它也可以用来研究低能离子轰击对 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 超导陶瓷的影响,这些知识不仅对于这类材料的表面分析技术本身是必需的,而且对于用离子束技术进行 YBaCuO 陶瓷的表面处理和改性也是必不可少的。

本工作所用的 YBaCuO 陶瓷以固态反应法制备,烧结温度为 970°C。X 射线衍射测试表明,该材料主相为正交超导相 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>,  $T_c$  为 93 K。样品呈黑色,密度约 5.8~5.9 g/cm<sup>3</sup>。测试前,样品表面略加研磨,经丙酮仔细清洗,充分干燥后送入样品室。XPS 测量是在 PHI-550 ESCA/Auger 能谱仪中完成。X 射线激发源为单色的 MgK $\alpha$  线辐射 ( $h\nu = 1253.6$  eV)。以陶瓷表面层的微量沾污碳作结合能的能量定标。Ar<sup>+</sup> 离子轰击是以该谱仪中用于深度分布测量的典型的离子溅射参数完成的 ( $E_i = 3.0$  keV, 30 min,  $6 \times 6$  mm<sup>2</sup> 轰击面积)。

图 1 为 YBaCuO 陶瓷的 Ba 3d 谱线,其中(a)为临界温度  $T_c = 93$  K 左右样品中的 Ba 3d 谱线,样品烧结温度为 970°C,而(b)为另一样品的相应谱线,该样品在制备过程中烧结温度偏高(1000°C),它在 77 K 以上不呈超导态。从图 1 看出,二种样品均含有二种不同结合能的 Ba 3d 谱线,按其结合能的高低分别记作 Ba 3d<sub>高</sub> (Ba 3d<sub>3/2</sub>: 794.6 eV, Ba 3d<sub>5/2</sub>: 779.3 eV) 和 Ba 3d<sub>低</sub> (Ba 3d<sub>3/2</sub>: 797.8 eV, Ba 3d<sub>5/2</sub>: 782.4 eV)。处于低能一侧的 Ba 3d<sub>低</sub> 与一般 Ba 化合物中 Ba<sup>2+</sup> 的 3d 谱线一致。比较图 1 中的(a)和(b),二种样品中 Ba 3d<sub>高</sub> 和 Ba 3d<sub>低</sub> 的相对强度呈此消彼长的变化。一种可能的解释是 Ba 3d<sub>高</sub> 对应于高价 Ba 离子 Ba<sup>2+ $\delta$</sup>  ( $\delta > 0$ )。但是,考虑到 Ba<sup>2+</sup> 离子的稳定性,对此尚需更直接的证明。另一种解释是, YBaCuO 陶瓷系统的相关系较为复杂,不合适的制造工艺或制备过程中温度和时间变化,均可产生相分解或分凝,形成不同的化合物<sup>[1]</sup>。另外,在图 1 (b)样品中 Y 3d 谱线强度大幅度降低,趋于消失。由此估计, Ba 3d<sub>高</sub> 谱线可能与过高烧结温度下形成的 BaCuO<sub>2</sub> 和

\* 1988年2月11收到初稿,4月22日修回。  
国家自然科学基金资助项目。

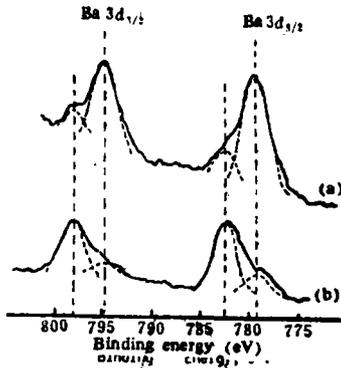


图 1 不同烧结温度制得的 YBaCuO 陶瓷的 Ba 3d 谱线

Fig. 1. Ba 3d core lines of YBaCuO ceramics prepared under different sintering temperatures

- (a) Sintering temperature 970°C,  
Critical temperature 93 K  
(b) Sintering temperature 1000°C,  
Critical temperature < 77 K

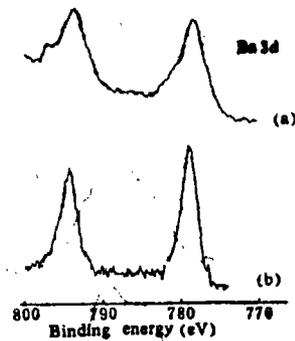


图 2 (a) YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 超导陶瓷表面的 Ba 3d 谱线

Fig. 2. Ba 3d line spectra from Y-Ba-Cu-O ceramics surface  
(a) Untreated surface  
(b) Ar<sup>+</sup> ion bombardment surface

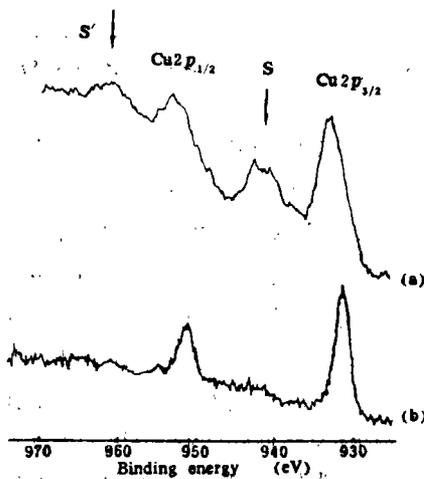


图 3 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 超导陶瓷表面的 Cu 2p 谱线

Fig. 3. Cu 2p core line spectra from Y-Ba-Cu-O ceramics surface  
(a) Untreated surface.  
(b) Ar<sup>+</sup> ion bombardment surface

Ba<sub>3</sub>YCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> 化合物有关。从图 2 看出, 经 Ar<sup>+</sup> 离子轰击后, Ba 3d<sub>x</sub> 谱线消失, 表明上述二种化合物的稳定性较差。总之, 从 Ba 3d 谱线的测量结果看出, XPS 测量有助于确定较好的 YBaCuO 超导陶瓷的烧结工艺。

图 3 为 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 超导陶瓷的 Cu 2p 谱线, 注意 Cu 2p<sub>3/2</sub> 和 Cu 2p<sub>1/2</sub> 比一般铜化合物中的 Cu 2p 谱线宽得多。按照 H. Ihara 等对类似的 SrLaCuO 超导陶瓷中相应谱线的解释, 它们系由三种不同价态的铜离子 Cu<sup>+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>3+</sup> 组成, 其中 Cu 2p<sub>3/2</sub> 的结合能分别为 933.0, 934.7 和 935.7 eV, 相对强度比为 1:2:1<sup>[2]</sup>。本文的结果与之极为接近。图 3 中的 S 和 S' 峰归因于光电子的非弹性散射所引起的从 O 2p 态到 Cu 3d 空穴态之间的电子跃迁<sup>[3]</sup>。经 Ar<sup>+</sup> 离子轰击后 Cu 2p 谱线示于图 3(b), 此时谱线明显变窄, 而 Cu<sup>+</sup> 态升高, 意味着 Cu<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>3+</sup> 谱线强度大大降低, 均转变为 Cu<sup>+</sup> 态。同时 S 和 S' 峰消失,

而且观察到铜的俄歇峰  $L_3M_{45}M_{45}$  由  $CuO$  的  $918.0 eV$  改变为  $Cu_2O$  的  $916.6 eV$ 。这些结果与  $LaSrCuO$  超导陶瓷进行真空退火处理所得到的结果十分一致<sup>[2]</sup>。

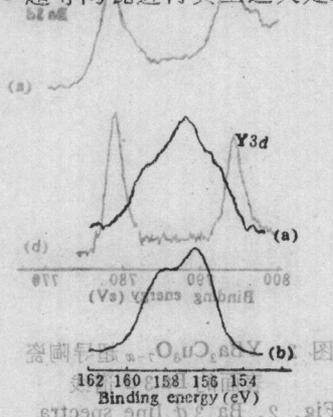


图 4  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  超导陶瓷表面的  $Y 3d$  谱线

Fig. 4.  $Y 3d$  core line spectra from Y-Ba-Cu-O ceramics surface (a) Untreated surface (b)  $Ar^+$  ion bombardment surface

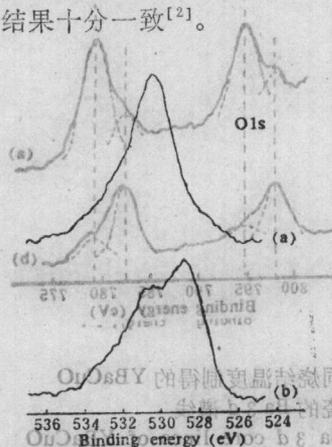


图 5  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  超导陶瓷表面的  $O 1s$  谱线

Fig. 5.  $O 1s$  core line spectra from Y-Ba-Cu-O ceramics surface (a) Untreated surface (b)  $Ar^+$  ion bombardment surface

$Ar^+$  离子轰击对  $Y 3d$  谱线无明显影响, 但谱线变得更清晰了, 如图 4。经离子轰击后,  $O 1s$  谱线呈二个主要的谱峰以及高能侧另一较小的谱峰, 它们对应于  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  陶瓷中几种不同的金属-氧离子键, 见图 5。

从上述实验结果看出, XPS 测量有可能作为检验  $YBaCuO$  或其它高临界温度超导陶瓷烧结工艺是否达到最佳效果的监测工具之一。如能分别合成  $YBaCuO$  系统中可能存在的各主要化合物(单相)如:  $BaCuO_2$ 、 $Ba_2YCu_3O_{7-x}$ 、 $BaY_2CuO_5$  和  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ...等等。分别完成其 XPS 标准谱线的测量, 并以 X 射线衍射方法进行核对将能提供  $YBaCuO$  陶瓷系统组分-结构-超导性能之间关系的有价值的信息。同时, XPS 深度分析所常用的离子溅射技术, 提供了进行“低能离子轰击对  $YBaCuO$  陶瓷的影响”研究的方便手段。一般地, 多组分化合物中某些组分择优溅射, 往往与样品组分中化学态的改变有联系。在许多氧化物材料中(特别是含有过渡金属离子的氧化物), 常还原为较低的氧化态<sup>[4]</sup>。其效果与真空退火处理十分相似。同样的现象我们在以  $Ar^+$  离子轰击类钙钛矿型结构的铌酸锂晶体时已观察到<sup>[5]</sup>。因此, 在用离子束技术制备  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  超导薄膜(如: 离子注入、离子束混合等)或进行薄膜的离子加工时, 必须充分考虑这一影响。

参 考 文 献

[1] 陈立泉, 硅酸盐学报, 15, 1987, 462.  
 [2] Hideo Ihara et al.: Japan. J. Appl. Phys., 26, 1987: L 463  
 [3] Jorgensen, C. K.: «Structure and Bonding», Eds. J. D. Dunitz et al., Springer-Verlag, 1976: 15.  
 [4] Hofman, S. et al.: Fresenius' Z. Anal. Chem., 314, 1983: 215.  
 [5] 冯锡淇、任琮欣、李川, 物理学报, 33, 1984: 231.

## Study on Y-Ba-Cu-O Ceramics by XPS

Feng Xiqi Li Chengen Yin Zhiwen Ying Jifeng Liu Jiancheng

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

### Abstract

XPS measurements show that the Ba 3d core line of Y-Ba-Cu-O ceramics consists of two lines with different bonding energies. The relative intensity of the two lines and critical temperature  $T_c$  change obviously when the sintering temperature is different. The two lines seem to be related to two compounds of YBaCuO. Their relative content is changed with sintering temperature. The effect of Ar<sup>+</sup> ion bombardment on YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> ceramic superconductor has also been investigated. After bombardment, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> ceramics have a single Ba 3d core line and its Cu 2p core line has been reduced to a lower valence. The effect of bombardment is very similar to that of the vacuum annealing.

Keywords: Y-Ba-Cu-O ceramics; XPS measurement; Ion bombardment; Sintering temperature.