

钇钡铜氧超导材料的激光等离子体质谱研究

黄荣彬 苏朝晖 郑兰荪*

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

汪拥军 秦启宗

(复旦大学物理二系, 上海 200433)

关键词: 金属氧化物 高温超导材料 激光等离子体质谱

尽管金属氧化物高温超导材料的发现及“超导热”的兴起已有五年多的历史, 有关的研究仍在不断发展与深化. 近年的研究发现, 以激光蒸发可以沉积出高质量的金属氧化物的超导薄膜^[1]. Balooch 等以波长为 $1.06\mu\text{m}$ 的长脉冲激光作用于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) 样品, 记录了所产生的中性物种的飞行时间质谱^[2]. 最近我们在自制的仪器上记录了 YBCO 的激光等离子体质谱, 观察到了有趣的结果. 这些结果尽管还不能与样品的高温超导性能直接关联起来, 但却有助于了解样品中各化学组分间的相互作用及其在激光等离子体中的行为, 从一个独特的侧面提供了有益的信息.

1 实验

实验装置的原理与详细构造已有另文介绍^[3]. 实验选用的激光是 DCR-11 型 YAG 激光器的倍频输出, 波长 532nm 脉宽 7ns , 作用于样品的激光功率密度达 $10^8\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$. 仪器能同时检测激光等离子体中正负离子的飞行时间质谱. 正负离子质谱计的加速电压均为 1kV , 离子无场漂移距离 1.15m , 离子信号的模数转换速度 $2\times 10^7\text{s}^{-1}$.

实验样品为块状的 YBCO 超导材料, 超导转变温度 90K , 实验前未作进一步处理. 样品放置在距质谱计加速区出口 8cm 处, 实验在室温与 10^{-4}Pa 的真空下进行. 作为对比, 实验还记录了 CuO 、 Y_2O_3 及 Y_2O_3 、 BaO 、 CuO 混合粉末 (按制备超导材料的 1:2:3 的比例在室温下均匀混合, 压成 2mm 厚的圆片) 的激光等离子体质谱, 这些氧化物均为国产的分析纯化学试剂.

2 结果

图 1 是 YBCO 样品的负离子质谱, 由 300 次连续记录的质谱信号叠加而成. 尽管图中出现了众多的金属氧化物负离子, 但是信号强度最大的却是 Cu^- , 这显然是很奇特的. 在各氧化物负离子中, 一些含 Cu 的物种如 CuYO_2^- 、 CuBO^- 、 Cu_2O^- 等的价态较不合理, 可能也都与 Cu 有关.

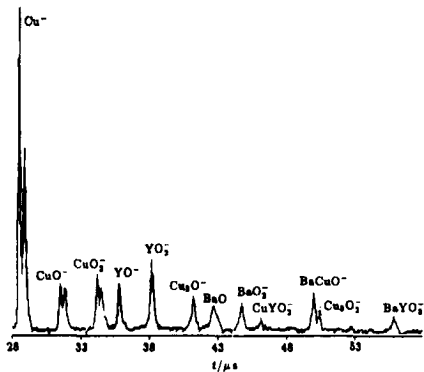


图1 产生于 YBCO 样品的负离子的飞行时间质谱

Fig.1 Time-of-flight mass spectrum of anions generated from YBCO sample

的相对信号强度的变化也很规则, 自 $n=3$ 起, 都是 B_n 的信号最大, C_n 最小. 在有的 C_n 的右侧还能观察到一组信号很小的簇离子 (D_n), 组成是 $BaCu_2YO_4(Y_2O_2)_n^+$.

作为对照, 我们在实验中还记录了 Y_2O_3 和 CuO 的激光等离子体质谱. 图3是 CuO 的负离子质谱, 其中尽管也出现了 Cu^- , 但是它的信号强度却低于氧化铜离子. 在 CuO 的正离子质谱中仅观察到 Cu^+ . 出现在 Y_2O_3 的负离子质谱中的主要物种是 YO^- 和 YO_2^- , 而相应的正离子主要是 YO^+ 及 $Y_2O_2^+$ 和 $Y_3O_4^+$.

实验中还测试了一份参照样品, 它的制备原料的组成与配比和 YBCO 相同, 但是仅在室温下均匀混合. 该参照样品在相同实验条件下测得的正负离子的物种与在图1、图2中出现的基本一致, 在正离子质谱中也出现了 A_n 、 B_n 、 C_n 三个系列的簇离子.

3 讨论

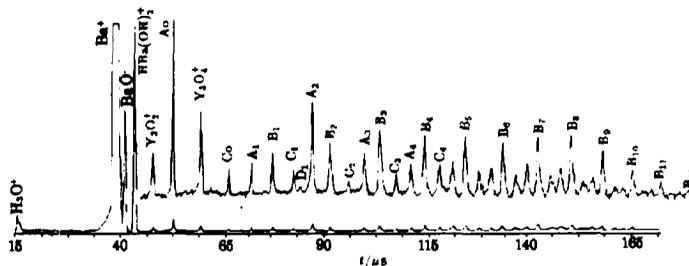
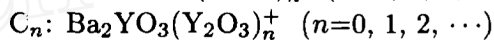
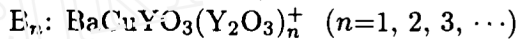
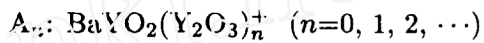


图2 产生于 YBCO 样品的正离子的飞行时间质谱 Fig.2 Time-of-flight mass spectrum of cations generated from YBCO sample

我们实验的样品是固相的超导材料, 但是实验记录的却是激光气化样品产生的等离子体中正负离子的质谱, 两者的物质形态完全不同. 这些在质谱中观察到的物种当然不可能完全保持样品原有的结构, 具有样品在一定温度下才呈现的超导特性. 然而, 上述的实验结果毕竟从不同的侧面反映出了样品中各组分元素间相互作用的情形. 这些情形还显然不受样

图2的正离子质谱也是300次数据累加的结果, 图中信号最大的是 Ba^+ , 其余各谱峰均为氧化物离子, 实验中基本上没有观察到 Cu^+ 与 Y^+ . 这些氧化物离子的质量分布范围很广, 其中除了 BaO^+ 、 CuO^+ 、 YO^+ 、 YO_2^+ 、 $Y_3O_4^+$ 及 $HBa(OH)_2^+$ 外, 均为含有2至3种金属原子的氧化物簇离子, 它们主要分属于三个系列:



各系列离子均依次增加1个 Y_2O_3 基团, 因此其谱峰在图中排列得十分齐整. 它们

品原有结构的影响. 因此, 我们实验的样品只要组成相同, 无论是否具有超导特性, 都能得到相似的结果.

从上述实验结果看, 铜的表现比较奇特. 实验的超导材料的组成是 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\sigma}$, 所以 Cu 在其中的价态至少是 +2, 可能还有小部分为 +3 价 [4], 但是在激光作用产生的等离子体中, 它却主要以 -1 价的离子存在, Cu^+ 几乎没有, CuO^- 、 CuO_2^- 、 CuO^+ 等的信号也都较小. 如果认为 Cu^- 的产生是由于激光的作用, 但是在同样实验条件下产生的氧化铜的激光等离子体质谱中, 观察到的却主要是 Cu^+ 及铜的氧化物负离子. 因此, 样

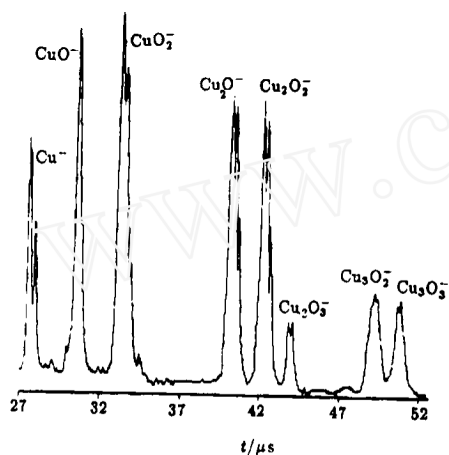
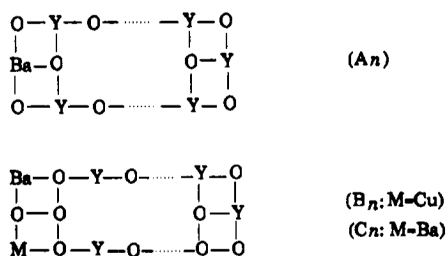


图 3 CuO 样品的飞行时间质谱
Fig.3 Time-of-flight mass spectrum with CuO sample



品中的其它组成元素及结构, 配位环境等因素确实显著地影响了铜的行为, 削弱了 Cu 与 O 之间的相互作用, 甚至使得铜表现出亲电子的性质. 对 YBCO 超导材料的其它研究也显示: 超导样品的 T_c 越大, 它的 Cu-O 面间距就越小 [5]; 在红外光谱中观察不到 Cu-O 面内与 Cu-O 伸缩振动模式对应的谱峰 [6], 这些均与本文的实验结果有一致之处. 这几年来, 尽管研制出的金属氧化物超导材料的种类繁多, 其中却少不了铜, 说明铜是这类超导材料的“主角”. 在过渡金属中, 铜是一个价态颇为奇特的元素, 虽然它只有 1 个外层电子, 在各种化合物中却主要表现为 +2 价. Cu、Ag、Au 同属 IB 族元素, 它们的特征氧化价却分别是 +2、+1 与 +3. 有关的分子与晶体结构研究也曾发现 IB 族元素的配位化学行为有很显著的差异 [7]. 进一步的研究有可能揭示出更多的奥秘. 在正离子质谱中出了多种氧化物簇离子的系列谱峰, 这是一个很有趣的现象. 根据对这些簇离子的相对信号强度变化规律的分析与以往的研究经验 [8], 我们猜测这些簇离子可能具有一维伸展的“长龙”结构, 一种可能的结构形式有如左边所示. 同样, A_n 下边的 B_n 、 C_n 这样的结构当然不是样品原有的, 但是类似的准一维的结构确实曾为一些其它类型的超导材料如 $(\text{SN})_n$ 、 $(\text{Mo}_3\text{S}_3)_n$ 的 Chvrel 相等所具有 [9], 相应的理论计算也认为这样的结构可能具有高导或超导特性 [10]. 而产生于金属氧化物高温超导材料 (或具有相同组分的样品) 的离子 (分子) 在经由激光等离子体反应后也能生成具有类似结构的簇离子, 实在是耐人寻味的.

上述几个系列簇离子的另一个特点是都含有多种金属元素, 尤以含有样品中所有组成元素的 B_n 离子的信号强度最高, 而单一的金属氧化物如 Y_2O_3 、 CuO 等在同样的实验条件下就生成不了这样的高质量的簇离子, 这一事实反映出了超导样品各组分间的相互作用. 如前所述, 钇和钡在该超导样品中是“配角”. 因此它们在已研制的各种金属氧化物超导材料中可以被其它金属元素所取代, 而这些金属元素往往也是稀土元素或碱土金属, 说

明是这些金属元素的电子构型而不是离子半径起着更重要的作用.

致谢: 实验的超导样品及高纯的 Y_2O_3 、 BaO 分别由复旦大学物理系章壮健和厦门大学化学系罗捷提供, 并且在实验结果分析中得到他们的指点. 对谱图的解析中还得到厦门大学张乾二教授的指导.

参 考 文 献

- 1 Auciello O, Krauss, A R, Kingon A I. *Scanning Microscopy*, 1990, 4:203
- 2 Balboch M, Moalem, M, Fulss M J. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, 62:171
- 3 郑兰荪, 黄荣彬, 李文莹等. 分析仪器, 1991(3): 37
- 4 梁敬魁, 柴 璋. 物理化学学报, 1991, 7:251
- 5 Ohbayushi K, Nashaka M. *J. Phys. Soc. of JPN*, 1990, 59: 4419
- 6 Kawabat C, Nakauishi T. *J. Phys. Soc. of JPN*, 1990, 59: 3835
- 7 郑兰荪, 杨文兵, 杨华惠. 厦大校报, 1988, 27:437
- 8 黄荣彬, 郑兰荪, 朱永宝等. 物理化学学报, 1992, 8:438
- 9 Chevrel R, Sapers S P. *J. Solid State Chem.*, 1971, 3:515
- 10 Thomas T W, Underhill A E. *Chem. Soc. Rev.*, 1972, 1:99

LASER PLASMA MASS SPECTROMETRY OF $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ SUPERCONDUCTING SAMPLE

Huang Rongbin Su Zhaohui Zheng Lansun*

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xizmen 361005)

Wang Yongjun Qing Qizhong

(Department of Laser Chemistry Fudan University, Shanghai 200433)

ABSTRACT

Time-of-flight mass spectra of both positive and negative ions were recorded on a home-made instrument by laser ablation of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ superconducting material. Among the observed cations, Ba^+ has the highest intensity, and Cu^- for anions. In addition, three series of oxides clusters cations of very broad mass range were observed, with compositions of $BaYO_2(Y_2O_3)_n$, $Ba_2YO_3(Y_2O_3)_n$ and $BaCuYO_3(Y_2O_3)_n$. The experimental results were discussed and attributed to the interactions among consisting elements. As comparison, the samples of the CuO , Y_2O_3 and BaO as well as their mixture have also been studied in the same experimental condition.

Keywords: Metal oxides, High temperature superconducting material, Laser plasma mass spectrometry