

锆分族元素二元团簇及其与 Co 形成的团簇离子*

张霞 唐紫超 高振

(中国科学院化学研究所, 分子科学中心, 分子反应动力学国家重点实验室, 北京 100080)

摘要 通过比较激光烧蚀 E_1/E_2 (代表 Ge/Sn, Ge/Pb 和 Sn/Pb) 和 Co/E (E 为 Ge, Sn, Pb) 混合样品形成的二元团簇负离子飞行时间质谱分布和谱峰的相对强度及形成的幻数团簇离子峰, 发现 E_1/E_2 二元团簇离子中原子量大的锆分族元素在团簇离子中占主要组分, 而原子量小的元素则少量掺杂, 其组成和分布特点说明其结构和性质与纯 E 团簇离子相似, 可能的结构为该类负离子团簇所有原子都在笼结构的骨架上; 对于二元团簇离子 $GeSn_n^-$ 、 $GePb_n^-$ 和 $SnPb_n^-$ 其结构可能是双帽反四棱柱构型, 只是每个原子均为骨架的一部分, 而对激光烧蚀过渡金属钴与锆分族元素的混合物的研究发现, 反应形成了丰富的 Co/E 二元合金团簇负离子, 分析发现该类簇离子为钴内包覆于 E (锆分族元素) 笼状结构. 幻数离子 $CoGe_{10}^-$ 、 $CoSn_{10}^-$ 和 $CoPb_{10}^-$ 可能具有双帽四角反棱柱结构, 而 $CoPb_{12}^-$ 可能具有二十面体构型, 钴原子均为笼状结构的中心.

关键词: 激光溅射, 二元合金团簇, 锆分族, 笼状结构

中图分类号: O641

锆分族元素能与许多金属或非金属单质形成合金, 同时这些化合物在电子器件上具有重要的应用背景, 所以在材料科学领域中对于这类合金材料的研究非常活跃^[1]. 目前对于锆分族元素与过渡金属形成的合金体系的研究主要着眼于合金化合物的稳定性, 期望得到可靠的热力学数据、精确的相图以及晶相组成和结构, 并探讨此类化合物中影响化学键强度的因素^[2-8]. 另外对半导体锆分族元素 Ge、Sn 和 Pb 团簇离子的形成^[9-11]、电子和几何结构^[12-13]、电离能 IP^[14]、电子亲和势 EA^[15] 和 HOMO-LUMO 间距^[16] 等性质及其光解特点^[17-18] 也进行了大量的研究. 但利用激光溅射的方法对锆分族元素与过渡金属在气相中的成簇行为以及形成二元合金团簇离子的稳定性及其结构规律进行的研究未见报导. 本文在串级飞行时间质谱仪上通过激光溅射混合样品 E_1/E_2 (即 Ge/Sn、Ge/Pb、Sn/Pb) 以及混合样品 Co/E (E = Ge、Sn、Pb), 形成了一系列团簇离子, 对其团簇组份和分布及簇离子可能的结构进行了探讨.

1 实验

实验在自制的串级飞行时间质谱仪 (T-TOF)

上进行, 该装置的原理和构造参见文献 [19], 仪器的一级质量分辨率 ($m/\Delta m$) 约为 300, 实验样品为金属钴粉 (纯度 99.9%) 和第四主族元素的单质 E (锆纯度为 99.99%, Sn 纯度为 99.9%, Pb 纯度为 99.8%) 的粉末按比例均匀研磨混合, 在一定压力下压制而成, 样品置于真空度为 2×10^{-4} Pa 的源室内. 所用溅射激光为 Nd: YAG 脉冲激光的二倍频输出 (532 nm, > 5 mJ/Pulse), 用一焦距约为 50 cm 的透镜聚焦到样品上, 通过调整激光器的功率和透镜的位置, 获得最佳的成簇条件, 产生的团簇离子分别经 0.1 和 1.1 kV 脉冲电场引出和加速后, 飞过 3.5 m 长的自由飞行区, 由飞行筒末端的双微通道板 (增益 $\sim 10^7$) 接收检测, 检测信号由瞬态记录仪 (10 MHz) 记录, 然后输入到 PC 机储存、处理.

2 结果与讨论

2.1 纯 E 团簇和 E_1/E_2 二元团簇负离子

图 1a, 1b 和 1c 分别是激光溅射纯 Ge、Sn、Pb 的样品产生的负离子飞行时间质谱图. 从图 1 可以看出, 在没有载气冷却的情况下, 使用激光溅射方法也易于形成纯锆、锡、铅团簇负离子, 总的原子个数不超过 15. 实验中质谱所能检测到的最大的团

2002-03-04 收到初稿, 2002-06-03 收到修改稿. 联系人: 唐紫超 (E-mail: zichao@mrldlab.icas.ac.cn). *国家自然科学基金 (29890210) 资助项目

簇离子尺寸分别为 Ge_{15}^- 、 Sn_{15}^- 和 Pb_{12}^- 。团簇离子的尺寸分布、幻数特征等结果与文献报导的结果相吻合^[9-10]。文献表明, 锗和锡簇负离子结构和性质更接近于硅团簇^[20], 铅簇离子结构和性质则较为特殊, 其结构和性质更接近于典型的金属团簇, 其电子结构满足 jellium-shell 模型^[21]。

E_1/E_2 形成的二元团簇负离子中质谱图 2a、2b 和 2c 显示, 激光溅射二元 Ge/Sn、Sn/Pb、Ge/Pb 样品时, 纯锗、锡和铅团簇负离子丰度较大; 而二元团簇负离子则较弱。Ge/Sn 二元团簇负离子的质

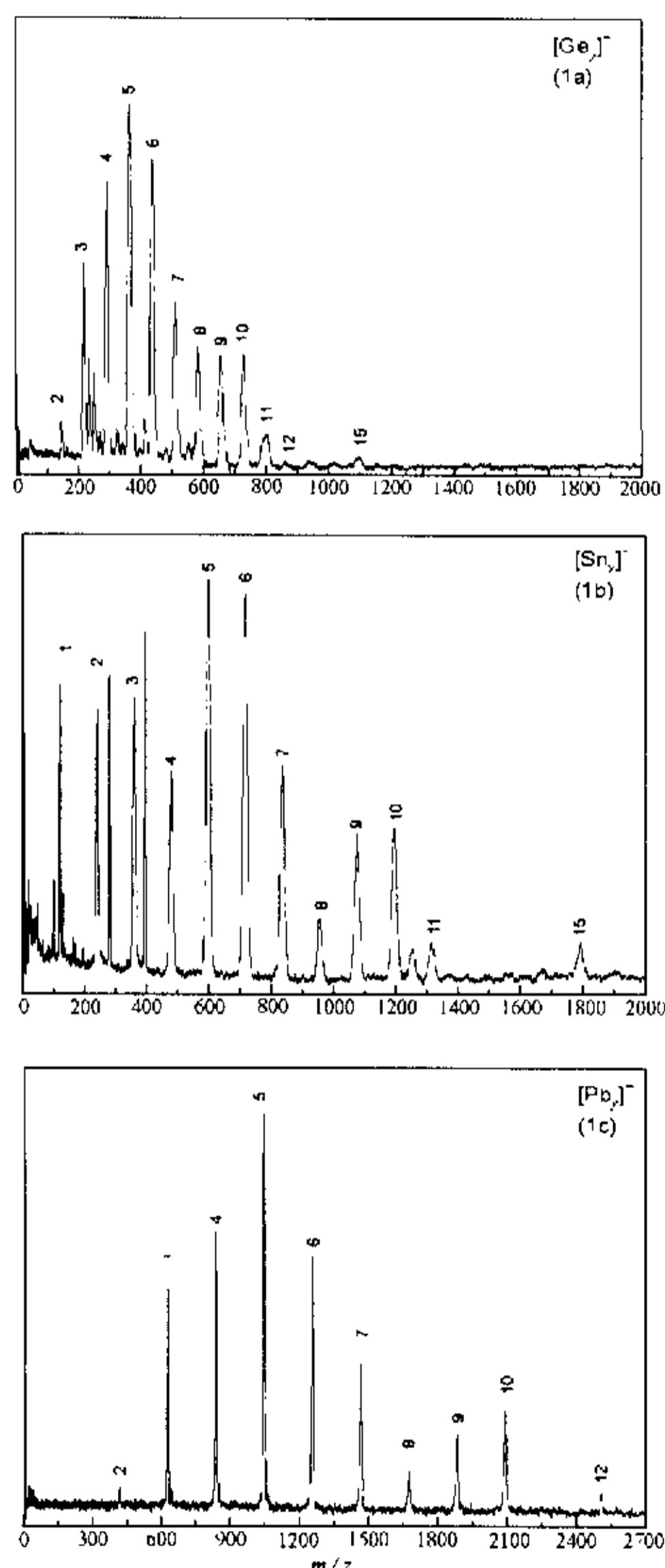


图 1 激光溅射纯锗分族元素产生的团簇负离子的飞行时间质谱

Fig. 1 TOF-MS of E_n^- ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) produced by laser ablation on pure group-14 samples

谱表明, 纯 Sn_n^- ($1 \leq n \leq 10$) 系列为强峰; 二元簇离子主要为 GeSn_n^- ($1 \leq n \leq 9$) 系列及少量 Ge_2Sn_n^- ($1 \leq n \leq 4$)。 GeSn_n^- 系列簇离子之间的相对强度和纯 Sn_n^- (此时 $x = y + 1$) 团簇离子之间的相对强度十分一致, 由此说明这两类团簇在结构及性质将非常相近。李思殿等^[22]在对 Ge/Si 二元团簇负离子的从头算研究发现, 当团簇原子个数小于等于 10 时, 其结构和性质仅和锗与硅的原子总数密切相关, 由于 Ge/Si, Ge/Sn 团簇的相似, 因此印证了我们的观点。谱图显示 Ge/Pb、Sn/Pb 二元团簇负离子的结构和性质也表现出相似的规律。此外, Sn/Pb 的质谱中还能检测到少量的 Sn_2Pb_n^- ($1 \leq n \leq 8$) 和 Sn_3Pb_n^- ($1 \leq n \leq 5$) 等二元团簇负离子。改变混合样品的摩尔比时, 二元团簇负离子的组成和分布基本不变。

进一步分析还发现 Ge/Sn、Sn/Pb、Ge/Pb 二元团簇负离子的组成以原子量重的原子接合少量原子量相对轻的原子(轻原子的数目为 1~3)为主, 最主要的二元团簇离子系列分别为 GeSn_n^- ($1 \leq n \leq 9$)、 SnPb_n^- ($1 \leq n \leq 9$) 和 GePb_n^- ($1 \leq n \leq 9$)。造成这一现象可能因素为, 在激光溅射所产生的等离子体中, 沸点是影响组份在气相中浓度的一个因素, 沸点低的在等离子体中所含的组份浓度就高, 而沸点高的组份浓度相对低。由于 Ge、Sn 和 Pb 的沸点依次降低, 所以团簇在形成过程中, 重原子铅的含量会高一些, 轻原子锗则少一些。

2.2 Co/E 二元团簇离子的组成及其幻数团簇

图 3a、3b 和 3c 是分别利用激光溅射 Co/Ge、Co/Sn 和 Co/Pb 混合物样品(其摩尔比为 2:1)产生的负离子飞行时间质谱图。

从图 3a 可见, Co/Ge 混合样品经激光溅射后能产生丰富的负离子谱图。在高质量区域(m/z 为 450~3000)生成富锗的 Co/Ge 二元团簇。在 Co/Ge 团簇离子中, CoGe_y^- ($y = 6 \sim 11$) 的分布不随样品比例、激光能量的改变而变化。其中 CoGe_{10}^- 的强度最高, 是一个稳定的幻数团簇离子。并且 CoGe_y^- 随着 y 增加, 强度先是逐渐增加; y 为 10 时, 强度达到最大; $y = 11$ 时, CoGe_{11}^- 强度陡然下降, 而且 CoGe_{11}^- 的强度在 CoGe_y^- 系列中最小, 其强度仅为 CoGe_{10}^- 的 10%~20%。其它含有多个钴原子的 Co_xGe_y^- 离子强度比含有一个钴原子的 CoGe_y^- 离子强度要低得多。

从谱图 3b 可见, CoSn_{10}^- 仍然表现为幻数峰特点, 但图 3c 的 Co_2Pb_n^- 二元团簇负离子分布却有别

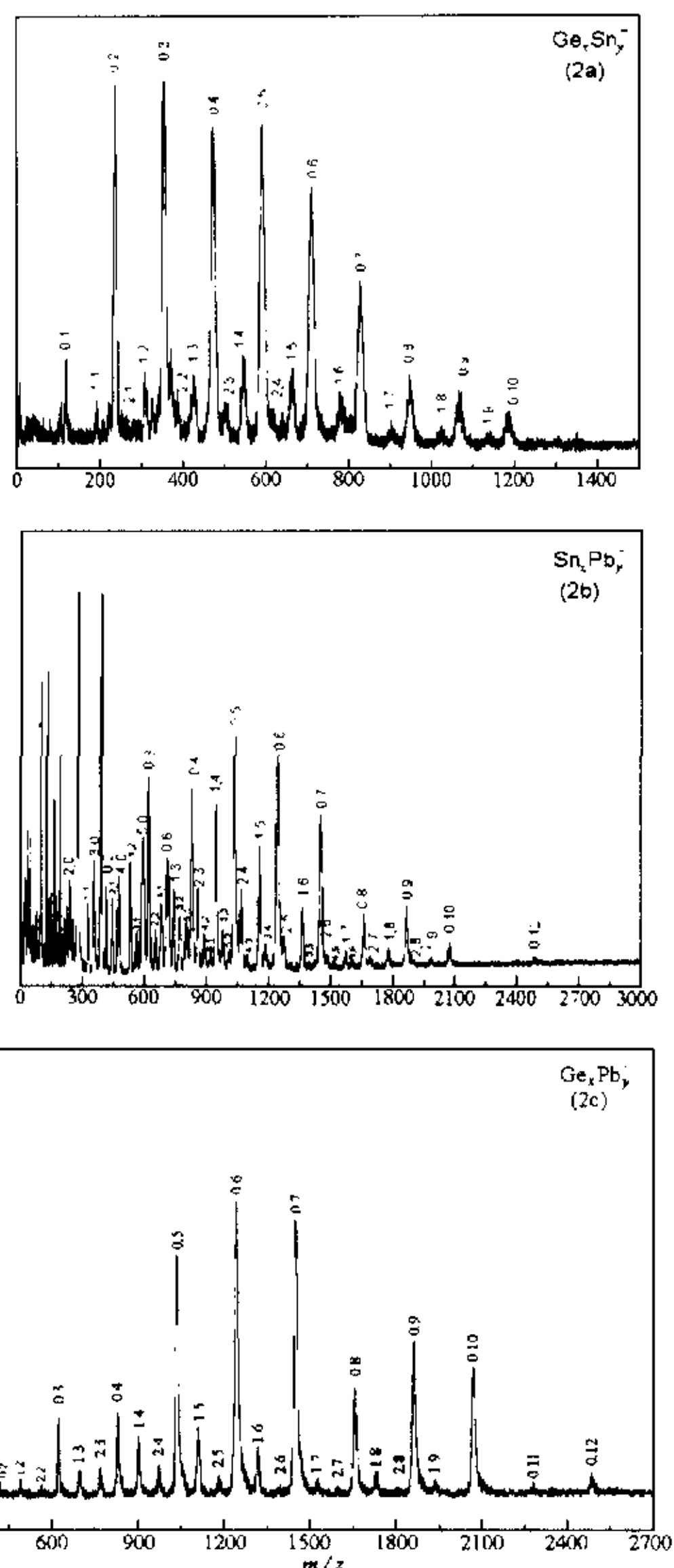


图2 激光溅射产生的 Ge/Sn、Sn/Pb 和 Ge/Pb 团簇负离子的飞行时间质谱

Fig. 2 TOF-MS of Ge_xSn_y^- , Sn_xPb_y^- and Ge_xPb_y^- produced by laser ablation on Ge/Sn, Ge/Pb and Sn/Pb samples

于 Ge、Sn 与 Co 形成的二元团簇负离子的分布，图中 CoPb_5^- 、 CoPb_{10}^- 和 CoPb_{12}^- 表现出较为特别的丰度。

从上面的谱图分析可知，使用激光溅射锗分族中的 Ge、Sn、Pb 三种金属，本身能够形成含有 1~15 个原子的纯金属团簇正离子和负离子。当激光溅射锗分族元素 (Ge、Sn、Pb) 与 Co 形成的混合样品时，几乎观察不到二元团簇正离子的谱峰，而二元团簇负离子 Co/E 的组成却很丰富。这个事实说明对于该类二元合金团簇，过渡金属 Co 的引入是影响团簇离子结构和性质的关键。先前的工作

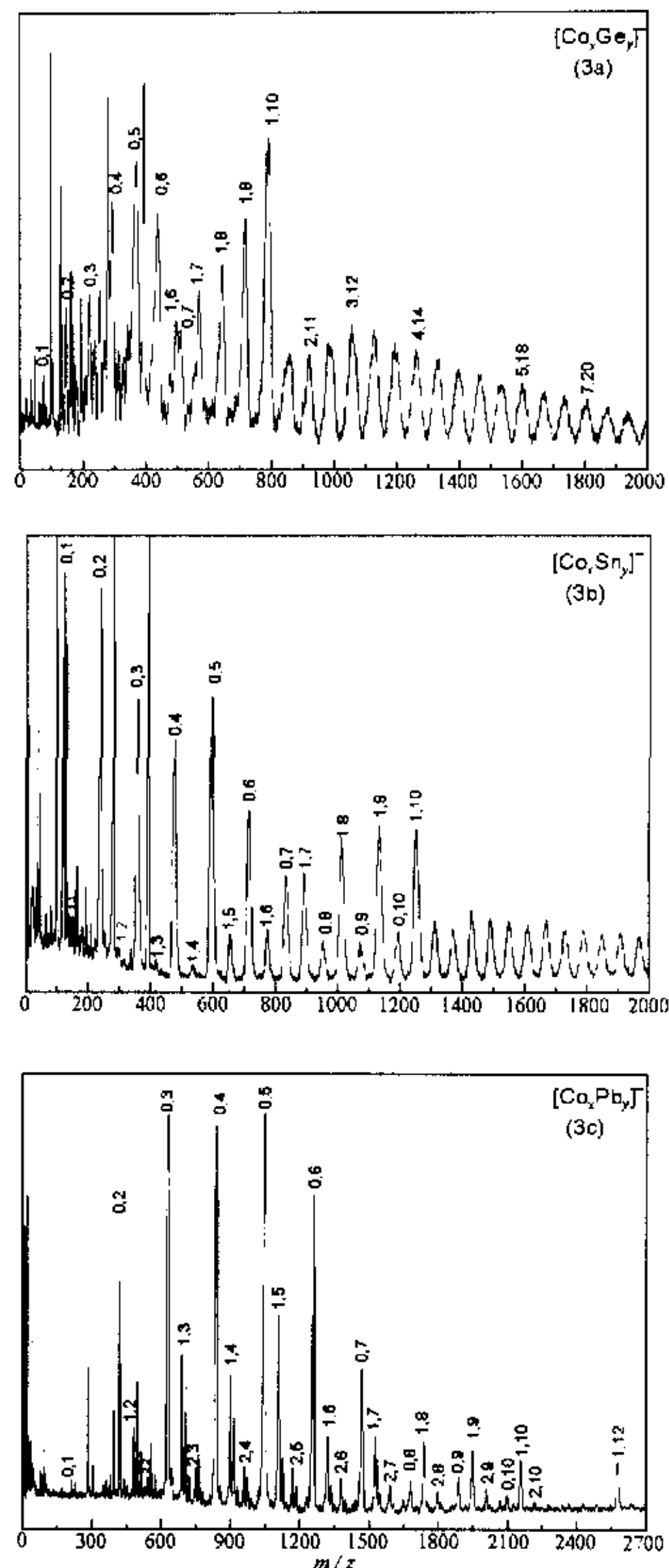


图3 激光溅射产生的 Co/E 团簇负离子的飞行时间质谱

Fig. 3 TOF-MS of Co_xE_y^- produced by laser ablation on Ce/E samples
E = Ge, Sn, Pb

表明^[23-24]， CoGe_{10}^- 这个幻数离子具有 D_{4d} 对称性的双帽四角反棱柱结构，这是一种金属原子 Co 内包覆于 Ge_{10} 中的笼状结构；由于锗与锡的团簇离子的结构和性质相近， CoSn_{10}^- 也可能具有 D_{4d} 对称性的双帽四角反棱柱结构。 CoPb_{10}^- 和 CoPb_{12}^- 同样为 Co 内包覆于 Pb 团簇的笼状结构。文献报导^[25]，晶体铅类似于惰性气体，具有五角层状堆积序列 (1, 5, 1, 5, 1, 5, 1, 5, 1) 的团簇就在原子个数为 7, 13 (二十面体), 19 (双二十面体) 处表现为幻数。当 $y=10$ 时，可能具有 1, 4, 4, 1 双帽四角反棱柱结构。因此，

CoPb₁₀⁻ 团簇离子可能具有 1, 4, 1, 4, 1 (1 代表钴原子, 1 代表铅原子) 双帽四角反棱柱结构, 二元团簇负离子 CoPb₁₂⁻ 可能为 1, 5, 1, 5, 1 层状堆积的二十面体结构, 钴原子位于二十面体笼的中心. 这些结构上的推测结果我们正用理论计算加以验证.

2.3 Co/E 和 E₁/E₂ 二元团簇离子的比较

在激光直接溅射条件下, 形成的 Co/E 和 E₁/E₂ 二元团簇负离子组成有相似之处, 对于 Co/E 团簇离子, 锆分族元素 E 在团簇离子中占主要组分, Co 为少量组分; 而对于 E₁/E₂ 二元团簇负离子, 原子量大的锆分族元素 E 在团簇离子中占主要组分, 原子量小的元素为少量掺杂的组分.

通过谱图分析表明 Co/E 和 E₁/E₂ 两类簇离子的结构均保持纯的锆分族团簇的结构. E₁/E₂ 二元团簇负离子相对谱峰强度、各元素的组成及其幻数峰的分布只和团簇中总的原子个数有关, 因而可认为该类负离子团簇所有原子都在笼结构的骨架上; 而对于 Co/E 二元团簇离子, 笼结构的骨架仍然为锆分族元素 E, 而钴位于笼结构以外的部分. 例如, 对于 E₁/E₂ 二元团簇离子 GeSn₉⁻、GePb₉⁻ 和 SnPb₉⁻ 其结构可能是双帽反四棱柱构型, 只是每个原子均为骨架的一部分. 对于 CoGe₁₀⁻ 结构为钴位于锆笼中间具有 D_{4d} 构型的双帽反四棱柱结构.

3 结 论

通过比较激光烧蚀 E₁/E₂ (代表 Ge/Sn, Ge/Pb 和 Sn/Pb) 和 Co/E (E 为 Ge, Sn, Pb) 混合样品形成的二元团簇负离子飞行时间质谱分布和谱峰的相对强度及幻数团簇离子峰, 发现 E₁/E₂ 二元团簇离子中原子量大的锆分族元素 E 在团簇离子中占主要组分, 原子量小的元素则少量掺杂, 其组成和分布特点说明其结构和性质与纯 E 团簇离子相似, 该类负离子团簇可能的结构为所有原子都在笼结构的骨架上, 对于二元团簇离子 GeSn₉⁻、GePb₉⁻ 和 SnPb₉⁻ 其结构可能是双帽反四棱柱构型, 只是每个原子均为骨架的一部分. 而对于激光烧蚀过渡金属钴与锆分族元素的混合物的研究表明, 反应形成了丰富的 Co/E 二元合金团簇负离子, 结果分析表明该类簇离子为钴内包覆于 E (锆分族元素) 笼的结构. 幻数离子 CoGe₁₀⁻、CoSn₁₀⁻ 和 CoPb₁₀⁻ 可能具有双帽四角反棱柱结构, 而 CoPb₁₂⁻ 可能具有二十面体构型.

References

- 1 Silicides, germanides and their interfaces. in: Fatheuer, R. W.; Mantl, S.; Schowalter, L. J.; Tu, K. N (Ed.). Materials research society proceedings. Vol. 320. Part V. Warrendals PA, 1993
- 2 Hirotsugu, T.; Kyota, U.; Tadashi, E. *J. Alloys Comp.*, **2000**, **305**: 306
- 3 Sergei, Z.; Robert, J. K.; Clifford, E. M. *J. Alloys Comp.*, **2000**, **299**: 126
- 4 Raymond, C.; Rachid, L. Robert C. *J. Alloys Comp.*, **1999**, **283**: 208
- 5 Sologub, O. L.; Salamakha, P. S.; Godart, C. *J. Alloys Comp.*, **2000**, **307**: 31
- 6 Khairulin, R. A.; Stankus, S. V.; Bezverkhy, P. P. *J. Alloys Comp.*, **2000**, **312**: 211
- 7 Schmitt, D.; Ouladdiaf, B.; Routsis, C. D.; Yakinthos, J. K.; Gamari-Seale, H. *J. Alloys Comp.*, **1999**, **292**: 21
- 8 Zeng, I. M.; Franzen, H. F. *J. Alloys Comp.*, **2000**, **313**: 75
- 9 Jackson, P.; Dance, I. G.; Fisher, K. J.; Willett, G. D.; Gadd, G. E. *Int. J. Mass Spectrometry and Ion Process.*, **1996**, **157/158**: 329
- 10 Thomas, F. F.; Hans, J. M.; Markus, H. E. *J. Inorg. Chem.*, **1998**: 1433
- 11 Martin, T. P.; Schaber, H. *J. Chem. Phys.*, **1985**, **83**: 855
- 12 Phillips, J. C. *J. Chem. Phys.*, **1987**, **87**: 1712
- 13 Liu, Z. Y.; Wang, C. Z.; Ho, K. M. *Phys. Rev. B*, **2001**, **61**: 2334
- 14 Yoshida, S.; Fuke, K. *J. Chem. Phys.*, **1999**, **111**: 3880
- 15 Archibong, E. F.; Alain, S. A. *J. Chem. Phys.*, **1998**, **109**: 962
- 16 Negishi, Y.; Kawamata, H.; Hayakawa, F.; Nakajima, A.; Kaya, K. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, **294**: 370
- 17 Liu, Y.; Zhang, Q. L.; Tittel, F. K.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *J. Chem. Phys.*, **1986**, **85**: 7434
- 18 Zhang, Q. L.; Liu, Y.; Curl, R. F.; Tittel, F. K.; Smalley, R. E. *J. Chem. Phys.*, **1988**, **88**: 1670
- 19 Yu, Z.; Zhang, N.; Wu, X.; Gao, Z.; Zhu, Q. H.; Kong, F. A. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **99**: 1765
- 20 Negishi, Y.; Kawamata, H.; Nakajima, A.; Kaya, K. *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **2000**, **106**: 117
- 21 Rabin, I.; Schulze, W.; Winter, B. *Phys. Rev. B*, **1989**, **40**: 10282
- 22 Li, S. D.; Zhao, Z. G.; Wu, H. S.; Jin, Z. H. *Phys. Rev. B*, **2001**, **64**: 195312-1
- 23 Zhang, X.; Li, G. L. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2001**, **15**: 1573
- 24 Li, G. L.; Zhang, X.; Gao, Z. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, **359**: 302
- 25 Hoare, M. R.; Pal, P. *Adv. Phys.*, **1971**, **20**: 161

The Binary Anion Clusters of Ge/Sn, Ge/Pb, Sn/Pb, Co/Ge, Co/Sn and Co/Pb*

Zhang Xia Tang Zi-Chao Gao Zhen

(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, The Center for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The binary cluster anions of Ge/Sn, Ge/Pb, Sn/Pb, Co/Ge, Co/Sn and Co/Pb binary cluster ions, produced by direct laser ablation, were studied with a Tandem TOF mass spectrometer. The experiments show that E_1/E_2 (E_1/E_2 denotes Ge/Sn, Ge/Pb and Sn/Pb) binary clusters dominantly distribute in the lower mass region, in which the number of heavy atom is much larger than that of light atom. And composition and distribution of these binary clusters indicate that their structures and properties are similar to those pure group-14 elements cluster. By laser ablating the mixtures of transition metal cobalt and group-14 elements, mass spectra showed that abundance Co/E (E denotes Ge, Sn and Pb) cluster formed in higher mass range. Magic number $CoGe_{10}$, $CoSn_{10}$ and $CoPb_{10}$ may have bi-capped tetragonal antiprism structure and $CoPb_{12}$ is icosahedral structure. The difference between E_1/E_2 and Co/E binary cluster anions shows that all atoms for E_1/E_2 binary cluster anions are on the framework of the cage, while the cobalt atom for Co/E binary cluster is inside the cage of E.

Keywords: Laser ablation, Binary alloy cluster, Group-14 elements, Cage structure

Received: March 4, 2002; Revised: June 3, 2002. Correspondent: Tang Zi-Chao (E-mail: zichao@mrldlab.icas.ac.cn). *The Project

Supported by NSFC(29890210)