

[研究简报]

## 激光蒸发产生钽钨酸铅团簇负离子的研究\*

巨新 杨建红 施朝淑 张南 高振 孔繁放 朱起鹤  
(中国科学技术大学, 合肥, 230026) (中国科学院化学研究所, 北京)

**关键词** 团簇离子, 激光蒸发, 奇偶性

薄膜电阻以  $\text{RuO}_2$ 、 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  或  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  作导电相, 硼硅酸铅作玻璃相. 有关研究多集中于其微结构和导电机理<sup>[1]</sup>方面, 有关其颗粒尺寸对阻值和电阻温度系数(TCR)影响的研究亦有报道<sup>[2~5]</sup>. 导电相钽钨酸铅 $[\text{Pb}_2(\text{Ta}_x, \text{Ru}_{1-x})\text{O}_{6+\delta}, \delta=0.5, 1]$ 是多种氧化物经机械研磨后于高温下烧结合成的, 质量测量及同位素标定是研究源于该材料之多元团簇离子的有效方法. 本文用激光蒸发法产生团簇离子, 经 Tandem TOF 质谱仪检测, 分析了团簇离子的形成过程, 定性讨论了该体系化学配位键的强弱和配位单元的种类.

### 1 实验

按重量摩尔比  $\text{PbO} : \text{RuO}_2 : \text{Ta}_2\text{O}_5/2 = 1.0 : (1-x) : x$  加入乙醇经不同时间研磨、烘干压块,  $750^\circ\text{C}$  烧结合成钽钨酸铅. 自然降温后, 粉碎研磨 10 min, 在 10 MPa 下成型并在  $100^\circ\text{C}$  退火制成固体样品. 激光蒸发实验在 Tandem TOF 质谱仪<sup>[6]</sup>上进行.

### 2 结果与讨论

2.1 团簇负离子的形成 图 1 为源于钽钨酸铅的团簇负离子一级质谱. 蒸发激光波长为 532 nm, 功率密度  $5 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ . 被检测团簇负离子的最大值为 4500 原子质量单位(amu.). 表 1 是质谱标识结果.

激光蒸发产生团簇离子的“gas-like”过程在样品表面产生大量的等离子体. 团簇离子应是各种氧化物相互反应复合的一级或次级产物, 但在质谱中未出现具有理想配比的氧化物离子, 这可能是由于其具有完整的配位、较高的电离能和较低离解能的缘故(即便有离子产生, 也被用于参与氧化反应). 从钽钨酸铅的晶体结构分析, 团簇离子的形成应是在气相状态下的复合而不是在样品上的直接表面发射. 已知在样品中, 钽和钨分别存在于 3 种晶体结构<sup>[5]</sup>中, 如果为表面直接发射, 最可能产生的团簇离子应是由铅原子分别与钽或钨原子组成. 实际上, 含铅和钽原子的团簇离子均可以  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  作为递增单元. 在质谱中, 我们发现了稳定氧化物的负离子与铅、钽原子共同形成的稳定氧化物负离子, 由于钽和铅原子在蒸发过程中分别保持 +5 价和 +2 价, 因此, 这类产物应是等离子体过程中的气相复合反应的结果.

钨是一种过渡金属, 在激光蒸发产生团簇离子过程中, 其价态也会发生变化. 因此, 在负离子谱中, 有大量不同价态的钨氧化物团簇离子或与其它原子复合的多元团簇离子出现.

收稿日期: 1994-02-02. 修改稿收到日期: 1994-06-02. 联系人及第一作者: 巨新, 男, 32岁, 博士后, 现在中国科学院高能物理研究所(北京, 100039)

\* 国家自然科学基金资助课题.

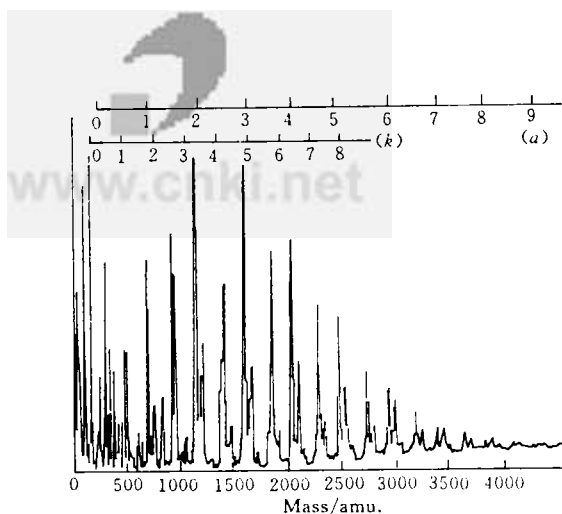


Fig. 1 The first mass spectrum of negative cluster ions

Table 1 The species and parameters of cluster negative ions

Species	n	Increasing unit
$Ta_{2n+1}Ru_2O_{5n+4}$	0-8	$Ta_2O_5$
$Ta_{2n+1}RuO_{5n+4}$	0-9	$Ta_2O_5$
$(Ta_2O_5)_n$	1-9	$Ta_2O_5$
$Ta_{2n}Ru_2O_{5(n+1)}$	0-9	$Ta_2O_5$
$Ta_{2n+1}O_{5n+3}$	0-9	$Ta_2O_5$
$PbRu_2Ta_{2n}O_{5(n+1)}$	0-5	$Ta_2O_5$
$Pb_2Ta_{2n}O_{7n+5}$	0-3	$Pb_2Ta_2O_7$
$Pb_{2(n+1)}Ta_{2n+1}O_{7(n+1)}$	0-3	$Pb_2Ta_2O_7$
$Pb_{2n+1}Ru_2Ta_{2n}O_{7n+5}$	0-2	$Pb_2Ta_2O_7$
$Pb_{2n}Ta_{2n+5}O_{7n+5}$	0-3	$Pb_2Ta_2O_7$
$Pb_nTaO_{n+3}$	0-8	PbO
$Pb_nRu_2O_{n+5}$	0-3	PbO
$Pb_nTaO_{n+5}$	0-7	PbO
$Pb_nRu_2O_{n+7}$	0-3	PbO

最简单的种类是 $[M_nO_m]^{-1}$  ( $M=Ru, Ta$ ), 未发现氧原子数目与金属原子相同的团簇负离子. 从实验获得的团簇负离子种类来看, 在  $RuO_2^-$  和  $RuO_5^-$  中分别呈+3价和+5价; 而在  $Ru_2O_6^-$  中则呈+4价, 并与一个  $O_2^-$  反应形成团簇离子. 无论团簇离子中包含一个或两个 Ru 原子, 具有奇数氧原子种类的相对强度要大大地高于具有偶数个氧原子种类(图 2). 另外, 钨氧化物团簇的递增规律是基于不同基团的  $O_2$  的增加, 可能是中性氧分子的吸附之故.

一个显著的实验现象是未出现以钨氧化物为团簇递增单元的团簇种类, 而在小质量数的范围内产生大量钨氧化物及与其它碎片的复合离子, 这是由于钨原子在团簇离子的形成过程中呈现不同的价态, 难以形成具有相同价态的中性分子复合体, 且容易与氧发生反应或被吸附, 形成大量的各类氧化物团簇.

2.2 奇偶性 奇偶性代表了团簇离子生成几率的大小. 以往的研究表明<sup>[7-9]</sup>, 对于团簇离子, 丰度谱的奇偶性表征了团簇中各组分的电子结构性质对团簇结构稳定性影响的程度, 其大小取决于参与形成过程的价电子的数目、价态间电子交换行为和组分间的键合方式. 过渡金属原子团簇一般不具有奇偶性<sup>[10]</sup>.

当钨原子数一定时, 含奇数个氧原子的团簇具有较强的质谱丰度(图 2). 从各种团簇离子伴随尺寸增加的相对丰度变化关系(图 3)可见, 当团簇离子以  $Ta_2O_5$  或  $Pb_2Ta_2O_7$  为递增单元时, 其相对丰度单调递减; 而以 PbO 为递增单元时, 则出现相当明显的奇偶振荡, 当团簇离子具有偶数个 PbO 分子时, 其相对丰度远大于奇数值.

对于钨氧化物团簇离子, 钨原子的电子结构是  $4d^75s^1$ , 具有多种氧化态. 对于本实验的多晶材料, 钨原子主要存在于  $Pb_2Ru_2O_7$  中, 其价态为+5. 因此, 在获得的一级质谱中, 奇数个 O 原子团簇离子的基团  $RuO_5^-$  具有较强的丰度; 而呈+3价的  $RuO_2^-$  是偶数氧原子团簇的基团, 其丰度小得多. 因此, 对于 Ru 氧化物团簇

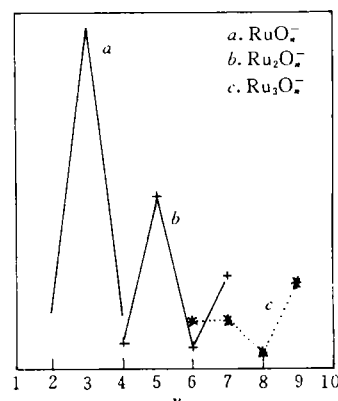


Fig. 2 The odd-even variation of negative cluster ions of Ru oxide

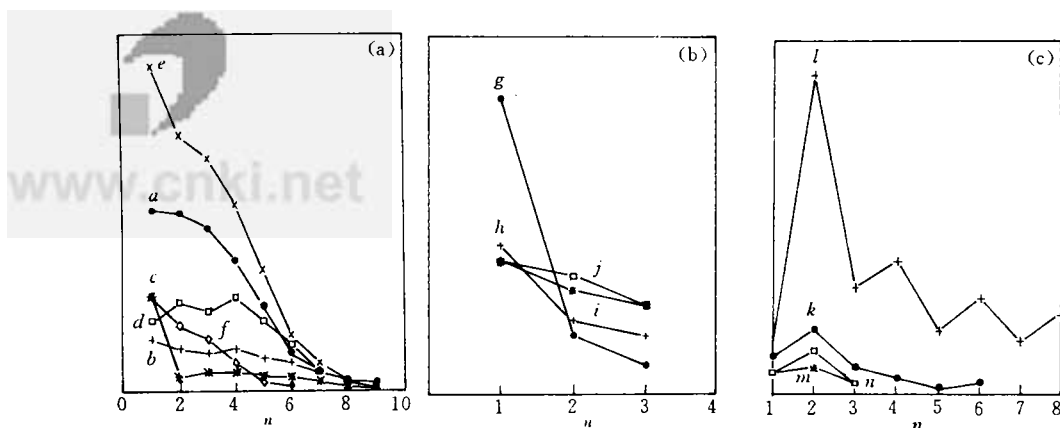


Fig. 3 The odd-even variation of negative multi-elements cluster ions

- a.  $Ta_{2n+1}Ru_2O_{5n+6}$ ; b.  $Ta_{2n+1}RuO_{5n+4}$ ; c.  $(Ta_2O_5)_n$ ; d.  $Ta_{2n}Ru_2O_{5(n+1)}$ ; e.  $Ta_{2n+1}O_{5n+3}$ ;  
 f.  $PbRu_2Ta_2O_{5(n+1)}$ ; g.  $Pb_2Ta_2O_{7n+5}$ ; h.  $Pb_{2(n+1)}Ta_{2n+1}O_{7(n+1)}$ ; i.  $Pb_{2n+1}Ru_2Ta_2O_{7n+5}$ ;  
 j.  $Pb_{2n}Ta_{2n+5}O_{7n+5}$ ; k.  $Pb_nTaO_{n+3}$ ; l.  $Pb_nRu_2O_{n+5}$ ; m.  $Pb_nTaO_{n+5}$ ; n.  $Pb_nRu_2O_{n+7}$ .

离子, 其奇偶性可能源于基团的强弱. 对于以 PbO 为递增单元的 4 种团簇离子, 它们的负离子芯的质谱丰度均很高, 且均为 Ta 和 Ru 氧化物分子, 金属原子表现为 +5 价, 或是与氧原子结合形成负离子后, 再吸附 1~2 个氧分子形成稳定复合分子. 由于该体系十分复杂, 因此, 认为其奇偶性源于金属原子的电子结构是不合理的, 对此目前尚无有效的解释.

### 参 考 文 献

- Inokuma T. ; *Denki Kagaku*, 1983, **51**: 721
- Boonstra A. H. , Mutsaers C. A. H. A. ; *Thin Solid Film*, 1980, **67**: 13
- Inokuma T. *et al.* ; *IEEE Trans. CHMT-8*, 1985, **3**: 372
- Carcia P. F. *et al.* ; *J. Appl. Phys.* , 1982, **53**: 5282
- JU Xin(巨 新) *et al.* ; *Acta Electronica Sinica(电子学报)*, 1993, **5**: 96
- GAO Zhen(高 振) *et al.* ; *Chinese J. Chem. Phys.(化学物理学报)*, 1993, **5**: 343
- Hortig G. , Muller M. ; *Z. Phys.* , 1969, **221**: 119
- Joyes P. ; *J. Phys. ; Chem. Solid*, 1971, **32**: 1269
- Joyes P. , Leleyter M. ; *C. R. Acad. Soc.* , 1972, **B274**: 751
- Leleyter M. , Joyes P. ; *Sur. Sci.* , 1985, **156**: 800

## A Study of Cluster Negative Ions Produced by the Laser Ablation of $Pb_2(Ta_x, Ru_{1-x})O_{6+\delta}$

JU Xin\*, YANG Jian-Hong, SHI Chao-Shu

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

ZHANG Nan, GAO Zhen, KONG Fan-Ao, ZHU Qi-He

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

**Abstract** The properties of formation of cluster negative ions produced by the laser ablation of  $Pb_2(Ta_x, Ru_{1-x})O_{6+\delta}$  were investigated in Tandem TOF spectrometer. The varieties of cluster negative ions were exactly identified, and the influence of chemical bonding and the unit of coordination on the formation of cluster ions was qualitatively discussed.

**Keywords** Cluster ion, Laser ablation, Parity

(Ed. : Y, X)