

文章编号: 1000-324X(2006)06-1496-05

脉冲激光轰击法连续制备金掺杂的 YBCO 杂化材料研究

林 珊¹, 章文贡²

(1. 福建农林大学材料工程学院, 福州 350001; 2. 福建师范大学化学与材料学院高分子研究所, 福州 350007)

摘 要: 采用聚焦脉冲激光轰击浸于流动 YBCO 前体氧化物水溶胶中的金靶, 连续制备了金掺杂的 YBCO 前体氧化物水溶胶, 进而煅烧获得金掺杂的 YBCO 杂化材料. TEM 和 XRD 结果表明金掺杂使 YBCO 杂化材料粒径和晶化程度变小, 能谱扫描测得金掺杂前后 YBCO 杂化材料中的 Y、Ba 和 Cu 相对含量未发现明显偏差, 但金只在其中个别区域检测到, 表明在煅烧过程中金发生了团聚.

关 键 词: YBCO; 金; 掺杂; 激光; 溶胶 - 凝胶

中图分类号: O484 **文献标识码:** A

1 引言

自从 Ogale S. B. 报告脉冲激光轰击浸于液体中的固体靶可制得亚稳态物质后^[1,2], 郑兰荪等^[3]采用脉冲激光作用于水或丙酮中的碳靶制备出不同形态的纳米碳; 章文贡等^[4~8]提出采用脉冲激光轰击浸于流动液相中转动固体靶 (PLA-IT/SFL: Pulsed Laser Ablation at the Interface of Target Submerged in Flowing Liquid) 的新方法, 连续制备得到许多种金属、金属氧化物及无机物的有机或无机纳米溶胶. 我们发现由于采用该法生成纳米溶胶的同时发生了表面原位修饰, 从而易得到尺寸均一, 分散稳定的低纳米甚至团簇尺寸产物, 尤其令人感兴趣的是由于脉冲激光轰击浸于流动液相中固体靶表面时在产生高温、高压、高密度和超高冷却速率微区的特殊条件下生成的纳米材料可具有高度非晶化或其他方法难以获得的亚稳相或新相结构因而可能具有新特性.

纳米材料因量子效应而具有特殊的光学、电学和磁学等性质, 可以预期超导材料的纳米化也将使其原有性质发生奇妙变化, 这无疑对寻找新超导材料和超导理论的研究有重要价值, 因而吸引越来越多研究者的关注. 至今对纳米超导材料已陆续有报道^[9~11], YBCO 作为高温超导体的典型代表, 至今对其纳米形态的研究已有不少报道^[12~16], 如 T. Raittila 等^[12]和 X. L. Xu 等^[13]用溶胶 - 凝胶法制备了 T_c 为 80K 的超导 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 纳米粉体, J. M. Huijbregtse 等^[14]用脉冲激光沉积法 (PLD) 在 (100) SrTiO_3 基底上沉积了沿 c 轴取向的, 厚度分别为 10、35、70、140 和 490nm 的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜, 此外 Song Han 等^[15]

收稿日期: 2005-11-21, 收到修改稿日期: 2006-03-06

基金项目: 国家自然科学基金 (50272014); 福建省自然科学重大基金项目 (2001F005); 福建省纳米重大专项 (2005HZ01-5)

作者简介: 林 珊 (1982-), 女, 硕士研究生. 通讯联系人: 章文贡. E-mail: wgzhang@fjnu.edu.cn

制备了 YBCO 纳米线, Y. F. Zhang 等^[16] 用激光消融氧气中的块状高 T_c 超导体 YBCO 制备了直径在 18 96nm 之间而长达几毫米的 YBCO 纳米棒.

迄今 YBCO 晶格的异原子掺杂已研究得相当详尽, Zn^[17]、Ca^[18]、Ag^[19] 等元素过量晶格异原子掺杂因钉扎有效因而有提高 J_c 或 I_c 的作用. 鉴此, 我们考虑选择适当金属以低纳米或团簇尺寸形态对纳米 YBCO 的巨大表面进行修饰或与纳米 YBCO 生成杂化材料.

基于以上考虑本研究采用脉冲激光轰击浸于流动 YBCO 前体水溶胶中的金靶, 连续制备得到金掺杂的 YBCO 前体氧化物水溶胶, 经煅烧获得金掺杂的 YBCO 杂化材料, 以期了解 PLA-IT/SFL 法特殊条件下生成的高度非晶化金纳米或团簇粒子对纳米 YBCO 粒子表面的修饰或与之杂化后对 YBCO 性质的影响.

2 实验部分

2.1 原料与试剂

金: 纯度 99.99%, 福建紫金矿业股份有限公司提供; 碳酸钡: 化学纯, 含量 >99%, 松江泗联化工厂产; 氧化铜: 含量 99.99%, 广东西陇化工厂; 氧化钇: 含量 99.99%, 福建师范大学化学系产; 柠檬酸: A.R, 上海试剂一厂产; 乙二醇: A.R, 南京化学试剂厂产.

2.2 仪器

美国 Spectra Physics Inc. 公司的 DCR-3G 型脉冲 (Nd:YAG) 固体激光器, 采用 KTP 非线性倍频晶体实现波长 532nm 激光束输出, 脉宽 8ns, 重复频率 10Hz. 激光合成反应器为本课题组自行研制组装的脉冲激光轰击连续制备纳米溶胶装置^[20].

2.3 金掺杂的纳米 YBCO 杂化材料的制备

用柠檬酸溶胶-凝胶法^[5] 制备得到 YBCO 前体氧化物溶胶, 以蒸馏水稀释 6 倍得到的 YBCO 前体氧化物水溶胶 (a) 作为流动相, 在脉冲激光轰击连续制备装置中, 控制以 0.02mL/s 流速流过金靶片表面, 保持液面淹没过金靶片表面厚度约 2mm. 将激光器输出 532nm 的脉冲激光束聚焦于金靶表面的液固界面处, 调节光斑直径为 1.0mm 左右, 反应器中通高纯氮气保护, 累积激光轰击金靶 30min. 收集流出的金掺杂 YBCO 前体氧化物水溶胶 (b) 60mL, 根据金靶轰击前后减重估计其固体产物中金含量约为 0.01%, 于旋转蒸发仪减压蒸去水分得凝胶浓缩物, 加热至约 300°C 自燃得到 YBCO 粉末, 在空气中 880°C 烧结 8h 得到金掺杂的 YBCO 杂化材料 (c), 以制备未掺杂金的 YBCO (d) 作为对照.

2.4 表征方法

透射电子显微镜: 溶胶样品系经超声波分散后点于无喷碳的镀膜铜网上, 采用日本理学电机 JEOL-2000 EX 型透射电镜观察溶胶样品中的纳米粒子形貌、粒径大小及分布情况; X 射线衍射: 采用荷兰 Philips X'Pert-MPD 型 XRD 测试仪; 环境扫描电子显微镜: 采用 XL-30E 型 SEM、EDAX PHOENIX - 60 型能谱仪对样品进行选区元素扫描.

3 结果和讨论

3.1 透射电子显微镜分析

图 1 为 YBCO 前体氧化物水溶胶 (a) 与其掺金的前体氧化物水溶胶 (b) 的透射电镜照片, 两种水溶胶样品粒子呈球状或近球状, 且分散性好. (a) 水溶胶粒径约在 40nm 左右,

而流动相 YBCO 前体氧化物溶胶经激光轰击掺金后 (b) 中粒子粒径约在 20nm 以下, 显然金团簇掺杂对 (b) 中 YBCO 前体氧化物溶胶粒子增长有一定的抑制作用.

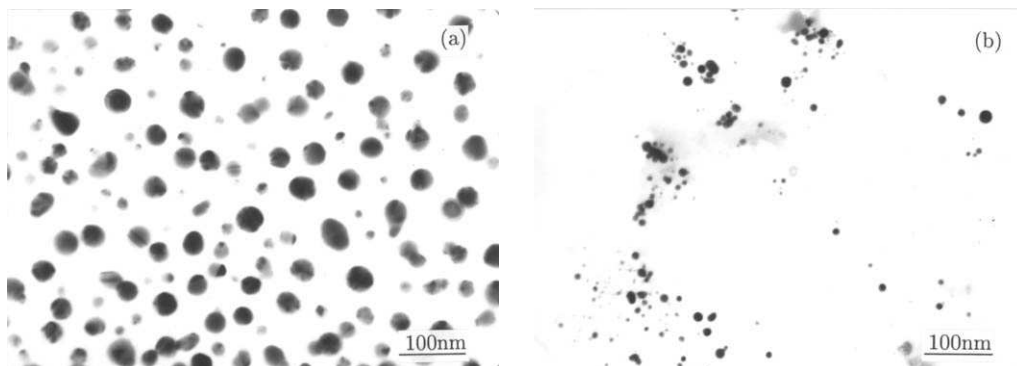


图 1 YBCO 前体氧化物水溶胶 (a) 和金团簇掺杂 YBCO 前体氧化物水溶胶 (b) 的 TEM 照片

Fig. 1 TEM photographs of YBCO precursor-water sol (a) and YBCO precursor-water sol doped with Au clusters (b)

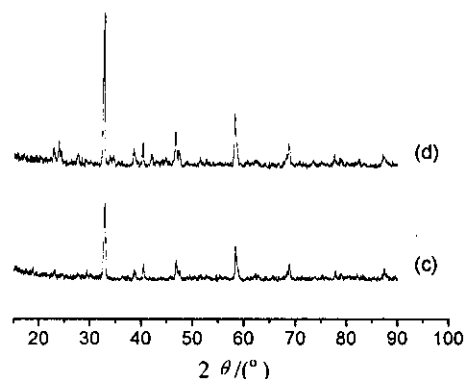


图 2 金团簇掺杂的 YBCO 粉末 (c) 和 YBCO 粉末 (d) 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of YBCO hybrid materials with Au clusters (c) and micro-powders of pure YBCO (d)

3.2 XRD分析

金团簇掺杂 YBCO 杂化材料 (c) 与 YBCO 微粉末 (d) 的 XRD 图谱如图 2 所示. 由曲线 (d) 可见样品 (d) 为正交 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 相, 与文献 [5] 一致. 比较曲线 (c) 与 (d), 两者的衍射峰位大致相同, 但 (c) 的衍射峰强度比 (d) 有一定的下降. 显然在脉冲激光轰击浸于流动 YBCO 前体氧化物溶胶中金靶时, 在具有高温、高压、高密度和急剧冷却特殊条件的微区中, 微量金团簇掺杂 YBCO 使其晶化程度略有下降.

3.3 XRD环境扫描电子显微镜分析

图 3 分别是柠檬酸溶胶 - 凝胶法制得的 YBCO 前体氧化物粉末烧结后得到的 YBCO 粉末 (d) 及金掺杂 YBCO 杂化材料 (c) 的 ESEM

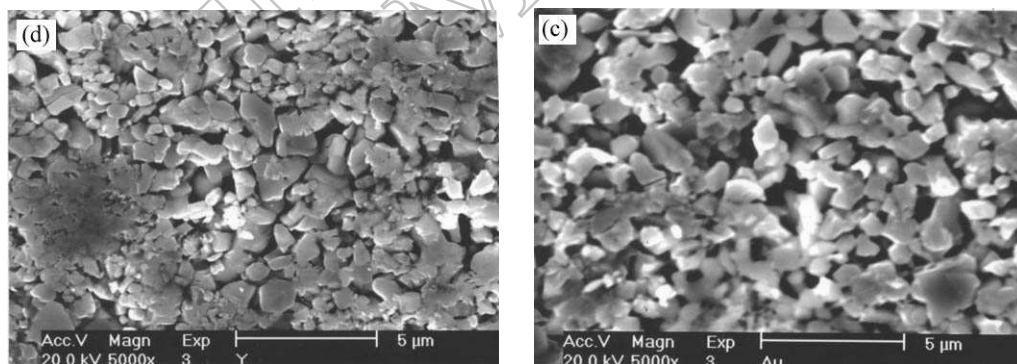


图 3 YBCO 粉末 (d) 和金团簇掺杂 YBCO 粉末 (c) 的环境扫描电镜照片

Fig. 3 SEM photos of micro-powders of pure YBCO (d) and YBCO hybrid materials with Au clusters (c)

形貌照片. 对应 (c) 和 (d) 样品的选区能谱扫描结果分别如表 1 和 2 所示. 发现在 (d) 和 (c) 中主要探测到 Y、Ba、Cu 和 O 四种主要元素, 由表 1 和 2 数据可计算出 (c) 和 (d) 中的 Y:Ba:Cu 分别为 1:2.54:3.54 和 1:2.31:3.40, 可见两者中的 Y、Ba、Cu 和 O 的相对含量未发生明显偏差, 但我们注意到 (c) 中只在其中个别区域探测到金元素, 且竟占选区样品重量的 2.11%, 显然是样品 (c) 经高温烧结时金团簇发生聚集形成较大粒子, 因此其选区能谱扫描结果不能反映样品 (c) 中金的平均含量.

表 1 YBCO 粉末 (d) 的能谱分析结果

Table 1 EDX analysis results of YBCO powders (d)

Elem	wt%	at%	K-ratio	Z	A	F
O K	8.99	35.62	0.0315	1.2445	0.2815	1.0005
Y L	12.15	8.66	0.0679	0.9851	0.5663	1.0023
BaL	47.54	21.95	0.4347	0.9011	1.0066	1.0081
CuK	30.73	30.66	0.3065	1.0560	0.9446	1.0000
Total	100.00	100.00				

表 2 金团簇掺杂 YBCO 杂化材料 (c) 的能谱数据

Table 2 EDX analysis results of YBCO powders with Au-cluster dopant (c)

Elem	wt%	at%	K-ratio	Z	A	F
O K	8.96	35.83	0.0305	1.2449	0.2738	1.0005
Y L	12.65	9.11	0.0716	0.9857	0.5732	1.0021
BaL	45.08	21.01	0.4095	0.9015	0.9997	1.0080
CuK	30.76	30.98	0.3079	1.0569	0.9458	1.0015
AuL	2.11	0.69	0.0172	0.8243	0.9851	1.0026
Total	100.00	100.00				

4 结论

采用 PLA-IT/SAF 法容易实现低纳米或团簇尺寸形态对纳米 YBCO 的巨大表面进行修饰或与纳米 YBCO 生成杂化材料, 该法同样适用于其他超导体. TEM 和 XRD 结果表明金掺杂使 YBCO 杂化材料粒径变小, 晶化程度变小; 能谱扫描测得金掺杂前后 YBCO 杂化材料中的 Y、Ba 和 Cu 相对含量未发现明显偏差, 但金只在其中个别区域探测到, 表明在煅烧过程中金发生团聚.

参考文献

- [1] Ogale S B, Patil P P, Phase D M, *et al. Phys. Rev. B*, 1987, **36**(16): 8237–8250.
- [2] Ogale S B, Polman A F, Quentin O P, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1987, **50**(3): 138–140.
- [3] 王育煌, 余荣清, 刘朝阳, 等. 高等学校化学学报, 1997, **18**(1): 124–126.

- [4] Zhang W G, Zhang Y, Tang J Y, *et al.* In: International Conference on Materials for Advanced Technologies, Singapore, 2001, 232.
- [5] Zhang Wengong, Zhang Yi, Tang Jieyuan, *et al.* *Thin Solid Films*, 2002, **417**: 43–46.
- [6] 章 仪, 陈文哲, 章文贡, 化学学报, 2003, **61(1)**: 141–145.
- [7] 章 仪, 陈文哲, 章文贡, 高等学校化学学报, 2003, **24(2)**: 337–339.
- [8] Zhang W G, Jin Z G. *Science in China*, 2003, **33(6)**: 527–533.
- [9] Lu R T, Yan S L, Fang L, *et al.* *Physica C*, 2003, **399**: 43–47.
- [10] Marković N, Lau C N, Tinkham M. *Physica C*, 2003, **387**: 44–48.
- [11] Zhukov A A, Filby E T, Ghanem M A, *et al.* *Physica C*, 2004, **404**: 455–459.
- [12] Raittila T, Huhtinan H, Paturi P, *et al.* *Physics C*, 2002, **371**: 90–96.
- [13] Xu X L, Guo J D, Wang Y Z, *et al.* *Physics*, 2002, **371**: 129–132.
- [14] Huijbregtse J. Dam M B, Klaassen F C, *et al.* *Physica C*, 2000, **341–348**: 1985–1986.
- [15] Han Song, Li Chao, Liu Zuqin, *et al.* *Nano. Letters.*, 2004, **4(7)**: 1241–1246.
- [16] Zhang Y F, Tang Y H, Duan X F, *et al.* *Chemical Physics Letters*, 2000, **323**: 180–184.
- [17] Zhou Y X, Lo W, Tang Tong B, *et al.* [*J.*]. *Supercond Sci. Technol.*, 2002, **15**: 722–726.
- [18] Hammerl G, Schmehl A, Schulz R R, *et al.* *Nature*, 2000, **407**: 162–164.
- [19] 唐福龙, 袁润章, 袁启华 (Tang Fu-Long, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1994, **9(2)**: 191–196.
- [20] 章文贡, 章 仪, 中国实用新型专利, ZL02255143, 2003.

Preparation of YBCO Hybrid Materials with Au Dopant by Pulsed Laser Ablation

LIN Shan¹, ZHANG Wen-Gong²

- (1. College of Materials Engineering of Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350001, China;
- 2. College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: The YBCO precursor oxide-water sol adulterated with Au clusters was successively prepared by pulsed laser ablation at the interface of Au target submerged in flowing YBCO precursor oxide-water sol, YBCO precursor oxide-water sol with Au clusters dopant was first obtained, then YBCO hybrid materials were obtained after calcination in air. The sol was characterized by TEM and the hybrid materials were characterized by XRD and SEM with an EDX analysis. The TEM and XRD results show that the size of YBCO hybrid materials doped with Au clusters is smaller and its crystallization degree is obviously reduced. EDX analysis indicates that there's no evidence showing the deviation of Y, Ba and Cu in the YBCO hybrid materials, but Au clusters are detected only in a few regions, which indicates that Au clusters may agglomerate during high temperature calcination.

Key words YBCO; gold; adulterate; pulsed laser ablation; sol-gel