

## 激光作用磷化铟所产生的负离子质谱及其分析

张鹏 黄荣彬 李文莹 苏剑瑞 郑兰荪\*

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

关键词: 磷化铟 激光等离子体质谱 原子簇

以激光蒸发结合超声分子束膨胀, 近年来已成为产生与研究原子簇的一种重要手段<sup>[1]</sup>。在以这一方式产生的  $Ga_xAs_y$  的光电离质谱中, 发现含奇数个原子的簇离子的信号强度相对较高<sup>[2]</sup>。最近我们在自制的装置上, 于高真空中直接以脉冲激光作用于 GaAs, GaP, InP 等多种半导体材料, 在所记录的负离子质谱中也观察到类似的奇强偶弱的现象, 其中尤以  $In_xP_y^-$  最为显著。

实验用的激光离子源飞行时间质谱计的构造已有另文详细介绍<sup>[3,4]</sup>。该装置通过朝相反方向分别加速正负离子而可同时记录激光等离子体的正负离子质谱。实验采用  $Nd^{3+}:YAG$  激光器的调 Q 倍频输出 (532nm), 聚焦后作用于样品表面的激光功率密度约为  $10^8 W \cdot cm^{-2}$ 。质谱计的加速电压 1kV, 正负离子的无场漂移长度约 1.15m, 数据的模数转换速度为  $2 \times 10^7 s^{-1}$ 。

实验所用的磷化铟是片状的高纯度半导体材料。在正离子质谱中仅观察到  $In^+$  和很少量的  $In_2^+$ , 图 1 则是负离子的飞行时间质谱, 由连续 100 次采集的信号平均而成。

我们在实验中未引入任何气体, 所以观察到的各种大小的离子主要经由离子-分子反应产生, 因而在图 1 所示的质谱中, 可以观察到负离子的信号强度随所含原子数的增加而逐渐降低。分析图 1 后可看出: 在含相同原子数的负离子中,  $x$  与  $y$  值相近的  $In_xP_y^-$  的信号相对较强, 如同样含 4 个原子的  $In_2P_2^-$  的信号强度就明显高于  $InP_3^-$  和  $In_3P^-$ ; 而且  $y > x$  的  $In_xP_y^-$  的信号也明显强些, 如  $In_2P_3^-$  明显强于  $In_3P_2^-$ 。此外,  $P_n^-$  在质谱中出现而  $In_n^-$  则不出现, 而且在我们对磷单质原子簇负离子的研究中也发现,  $P_2^-$  具有很高的丰度。由此我们认为, 在样品中 P 比 In 较易蒸发。类似的 As 比 Ga 易蒸发的现象在 Smalley 等对砷化镓的研究中也曾观察到<sup>[2]</sup>。

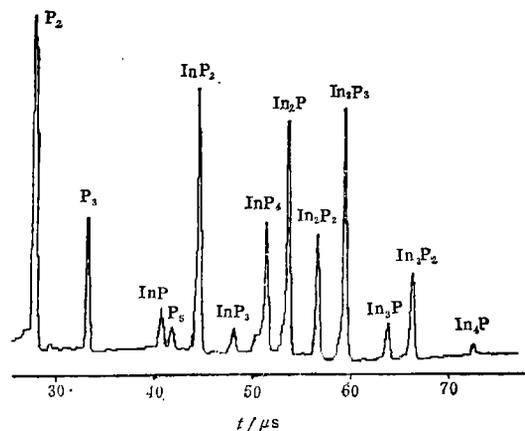


图 1 磷化铟的激光负离子飞行时间质谱  
Fig.1 Time-of-Flight mass spectrum of negative InP cluster ions

图 1 中最显著的特征是所有含奇数个原子的负离子 (即偶数个电子) 的信号都明显较

强,而且这一特征仅与离子中所含原子总数的奇偶有关,与其中磷或铟原子数的奇偶无关。如 $\text{InP}_2^-$ 的信号高于 $\text{InP}^-$ 和 $\text{InP}_3^-$ , $\text{In}_2\text{P}_3^-$ 峰也高于 $\text{In}_2\text{P}_2^-$ 峰( $\text{In}_2\text{P}_4^-$ 未观察到)。这只能说明离子中的所有价电子都已参与成键,没有自由基存在,因而所有含偶数个电子的离子其结构较稳定。可以想象,不同大小与组分的 $\text{In}_x\text{P}_y^-$ 的几何构型肯定会有所差别,但它们却都服从这一奇强偶弱的规律,说明电子构型对结构稳定性的影响超过了几何构型。

更有趣的是,在我们所记录的 $\text{InP}$ 、 $\text{GaP}$ 、 $\text{GaAs}$ 的负离子质谱中,都观察到这一离子信号强度交替变化的现象,而且和产生这些离子的实验条件无关。这三种物质恰恰都是半导体材料。目前在半导体研究中应用较多的能带理论强调研究对象中所有价电子均参与成键。但我们实验观察到的离子只含几个原子,难以想象它也具有同样的特性。在我们及其他研究小组所记录的单质元素原子簇的正负离子质谱中,只发现 I A 和 I B 族元素的原子簇离子有这种奇偶交替的效应。由于这些元素都只有一个外层的 s 电子,出现这样的效应是易于理解的<sup>[5]</sup>。其他如仅由 III A 或 V A 族元素 Ga、In、P、As 等的原子簇,以及也是半导体材料的 Si、Ge 等原子簇都不具有这种效应,而由 III A 与 V A 族元素组成的 $\text{In}_x\text{P}_y$ 、 $\text{Ga}_x\text{P}_y$ 、 $\text{Ga}_x\text{As}_y$ 却能显示出与 I A 和 I B 族元素原子簇相同的效应。是否 III A 与 V A 族元素组成的化合物原子簇都具有这种特性,抑或这些化合物还必须是半导体材料才具有这种特性?我们的观点更倾向于后者,并正试图以更进一步的实验与理论研究加以证明。

#### 参 考 文 献

- [1] Powers, D.E., *Diss. Abstr. Int. B*, 1983, 44(2), 511
- [2] O'Brien, S.C., Liu, Y.Zhang Q., *et al*, *J.Chem. Phys.*, 1986, 84, 4074
- [3] 郑兰荪, 黄荣彬, 王光国等, *分析仪器*, 1990, 2, 12
- [4] 郑兰荪, 黄荣彬, 李文莹等, *分析仪器*, 待发表
- [5] Zheng, L.-S., Karner, C.M., Brucat, P.J. *et al*, *J.Chem. Phys.*, 1986, 85, 1681

## MASS SPECTROMETRY OF LASER GENERATED NEGATIVE InP CLUSTER IONS

Zhang Peng Huang Rongbin Li Wenying Su Jianruui Zheng Lansun\*  
(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

#### ABSTRACT

Both positive and negative InP cluster ions were generated on a self-built laser probe time-of-flight mass spectrometer. The negative mass spectra showed an alternation of the cluster ion intensities with the odd/even total number of atoms in the clusters. This result is attributed to that all the valence electrons in the clusters of odd atom number are paired, thus stable. It is proposed that, based on the above result, the stability of such cluster ions depends more on their electronic structures than on their geometric structures. Further studies on both theoretical computation and experimentation are being carried on.

**Keywords:** Indium phosphide, Laser plasma Mass Spectrometry, Cluster