

# 化合物半导体材料的激光消融微区质谱特性的实验研究\*

彭慰先 蒋占魁

(吉林大学物理系 长春 130023)

**提要** 采用一台  $Q$  开关 Nd·YAG 脉冲激光器的四倍频输出(266 nm)作为消融激光,用反射型飞行时间质谱仪分析探测由激光与靶相互作用产生的离子,从得到的质量谱研究激光与半导体材料的相互作用。报告了这种相互作用的阈值特性、离子产额、质量分辨率等与激光通量密度的关系,给出了典型 AlGaAs 和 InP 材料的激光消融微区质谱。InP 的离子质谱表明非金属元素磷的二聚物离子  $P_2$  的离子峰总是占优势的。

**关键词** 半导体, 激光消融, 质谱

## 1 引言

激光消融已被证明是一种非常好的样品原子化技术<sup>[1~3]</sup>,它与质谱技术或荧光技术相结合可以用于分析和测量任何固体样品材料。本文主要介绍它与质谱技术相结合的一些实验研究。用于样品消融的激光,其功率密度通常在  $3.5 \text{ TW/m}^2$  数量级。这样高的功率密度可以产生大量的离子。离子的组份代表固体样品的组份。因此,通过测量离子的种类及产额可以确定固体材料的组成。以激光为基础的质谱技术有许多种,但无论哪种技术都必须首先研究材料的消融特性。这些质谱技术中最简单的一种方法是消融微区质谱(只有一束激光入射到样品上极其微小的区域),虽然它的灵敏度不如 PAI 和 RIMS<sup>[5]</sup>,但它却有其独特的优点:(1) 这种方法只需要一台激光器,因而节省费用;(2) 它可以用于多种元素的同时分析;(3) 便于研究激光消融的基本特性;(4) 是研究气相合成材料的有力工具。

激光消融微区质谱方法已被广泛地用在金属、半导体、地质样品和无机材料的分析工作中<sup>[6]</sup>。本工作旨在了解和研究化合物半导体材料的激光消融的特性,并为进一步的分析研究奠定基础。

## 2 实验装置

整个实验系统是由一台反射型飞行时间质谱仪,一台  $Q$  开关 Nd·YAG 脉冲激光器和一套数据处理系统组成的。图 1 为实验系统的原理图。样品装在球形真空室中的一个  $XYZ\theta$  四

\* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1998-12-21; 收到修改稿日期: 1999-02-04

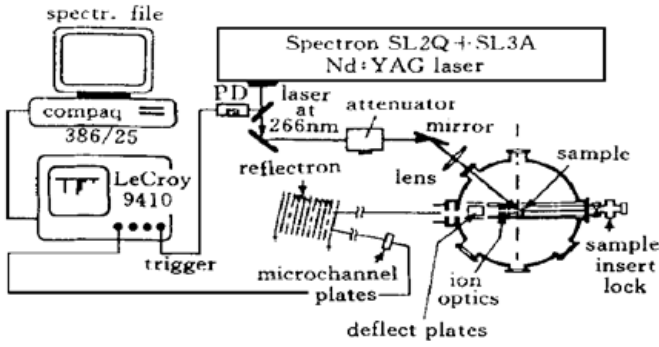


图 1 实验装置(水平平面视图)

Fig. 1 Experimental setup (plan view)

维可移动支架上。系统的真空度由涡轮分子泵和扩散泵维持在  $1.33 \times 10^{-7}$  Pa, 更换样品只需要 10 min。Nd·YAG 脉冲激光器的四倍频输出(266 nm)运行在 TEM<sub>00</sub> 模式, 脉宽为 5 ns 的激光束经一焦距为 26 cm 的透镜聚焦后, 以 45°角入射到样品上, 光斑的直径为  $(0.6 \sim 1.0) \times 10^{-4}$  m。激光的通量密度在  $(0.8 \sim 4.0) \times 10^{12}$  Wm<sup>-2</sup> 之间变化。飞行时间质谱仪的总长度为 3 m。一根直径为 0.05 mm 的细丝布于离子飞行路径上以增强离子传输效率。一台数字存储示波器和一台微机组成了数据获取系统。这个数据获取系统, 既可以记录单脉冲质谱也可以记录多次平均值。波长为 226 nm 的激光脉冲的能量用能量计来监测。通常采用的激光脉冲的能量为  $(0.65 \sim 2.0) \times 10^{-4}$  J。

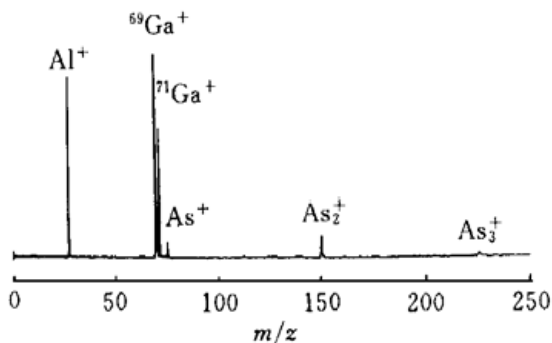
### 3 测量和结果

#### 3.1 Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As 样品质谱的测量

在对要研究的样品进行测试分析之前, 用已知高纯锰样品(<sup>55</sup>Mn 含量为 99.99%) 对质谱仪进行了标定。为了得到好的质量谱, 在取数据之前先用激光对样品表面进行清洁处理, 即用激光脉冲将样品某一小区域的表面层蒸发掉, 然后开始测量。

用能量为  $8 \times 10^{-5}$  J (相当于  $0.8 \times 10^{12}$  Wm<sup>-2</sup>) 的激光脉冲入射样品清洁过的微小区域测得如图 2 所示的典型的高纯 Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As 材料的质谱。从图 2 不难看出, 金属元素总是以原子离子的形式脱附出来, 而非金属元素 As 不仅有原子离子 As<sup>+</sup>, 而且也有二聚物 As<sub>2</sub><sup>+</sup>, 三聚物 As<sub>3</sub><sup>+</sup>。<sup>69</sup>Ga<sup>+</sup> 和 <sup>71</sup>Ga<sup>+</sup> 离子产额比大致反映了同位素的丰度比。

图 3 是 Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As 样品产生的 Al<sup>+</sup> 和 Ga<sup>+</sup> 产额对激光功率密度的依赖关系。由图可见,

图 2 激光波长为 266 nm 时 Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As 材料的激光消融质谱Fig. 2 A mass spectrum of Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As with ablation laser operated at 266 nm

一根直径为 0.05 mm 的细丝布于离子飞行路径上以增强离子传输效率。一台数字存储示波器和一台微机组成了数据获取系统。这个数据获取系统, 既可以记录单脉冲质谱也可以记录多次平均值。波长为 226 nm 的激光脉冲的能量用能量计来监测。通常采用的激光脉冲的能量为  $(0.65 \sim 2.0) \times 10^{-4}$  J。

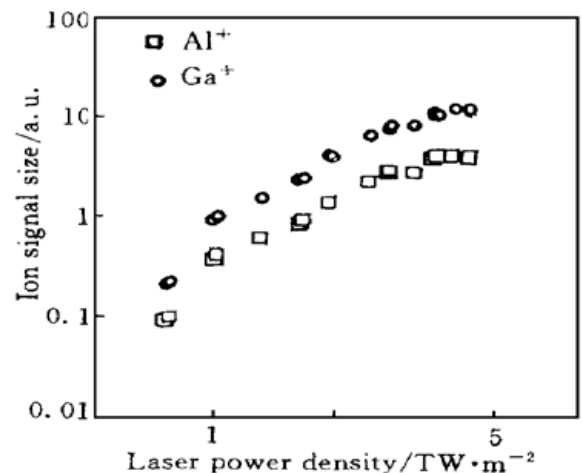


图 3 铝和镓离子产额对激光功率密度的关系

Fig. 3 Al<sup>+</sup> and Ga<sup>+</sup> yield versus laser power density

存在一阈值功率密度, 在此阈值以下, 没有离子从样品表面脱附出来。这个阈值与每一种材料的化学性质有关。由图 3 还可以看出, 当激光通量密度增加到一定值时, 离子产额达到饱和。在饱和通量密度下, 飞行时间质谱变坏, 质量峰加宽很严重, 并且谱不稳定。这是由于在高通量密度情形下产生的大量离子的空间电荷屏蔽了部分加速电场造成的。

图 4 显示了 $^{69}\text{Ga}^+$  和 $^{71}\text{Ga}^+$  质量峰位移对激光脉冲能量的依赖关系。飞行时间向长方向移动的原因是由于样品前方分布的致密的电子云减小了对正离子的加速电场, 结果使离子动能变小, 从而飞行时间加长。

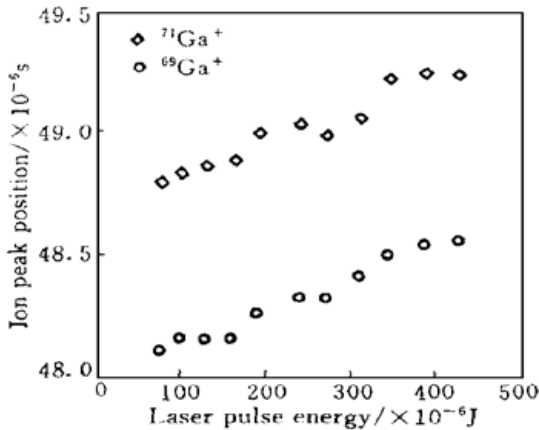


图 4 离子峰位置与激光脉冲能量的关系

Fig. 4 Ion mass peak position versus laser energy per pulse

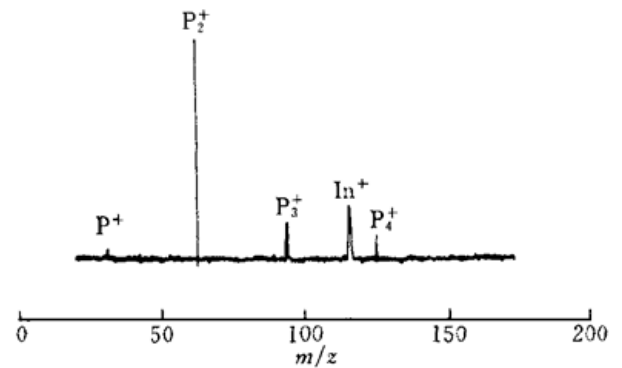


图 5 InP 材料的激光消融质谱

Fig. 5 An ablation mass spectrum of InP at laser wavelength of 266 nm

### 3.2 簇团的形成

以 InP 为例通过测量质谱研究了在激光消融过程中簇团(Cluster)的形成。

通常, 化合物半导体  $\text{MX}$  ( $M$ : 金属元素,  $X$ : 非金属元素) 经激光跨带隙激发后, 中性和离子形式的簇团会出现, 即  $\text{MX} \xrightarrow{\text{laser}} \text{M} + \text{X}_1 + \text{X}_2$ 。在高通量情况下,  $\text{X}_3$  和  $\text{X}_4$  也可以观察到, 图 5 即是这种情形。该图显示了高纯 InP 的质谱。非金属元素 P 的原子离子  $\text{P}^+$  及簇团离子  $\text{P}_2^+$ ,  $\text{P}_3^+$  和  $\text{P}_4^+$  以不同强度出现, 其中  $\text{P}_2^+$  总是占绝对优势。二聚物离子  $\text{P}_2^+$  占绝对优势说明非金属元素的二聚物化在激光消融过程中起重要作用。文献[7]提出了一个模型解释四面体型键材料的激光消融的机制, 这个模型叫做“在电子-空穴等离子体中二聚物增强的相变”。在此相变过程中, 二聚物化相互作用发生在非金属元素之间。

## 4 结 论

用 266 nm 激光研究了化合物半导体的激光消融质谱特性。实验表明, 在激光功率密度阈值附近, 质谱质量最好(稳定、高分辨、飞行时间误差小)。实验发现, 即使假定激光运行在  $\text{TEM}_{00}$  模式, 也还有几个热斑在空间分布轮廓内出现。这些热斑是随时间变化的。因此, 在做质谱测量时, 激光束的直径应限制在一个稳定的空间范围内。实验结果表明, 激光消融是一种使半导体样品原子化的理想工具。它与飞行时间质谱仪相结合, 分析灵敏度可达百万分之一的数量级。即可分析探测到掺杂半导体样品中大约( $10^{19} \sim 10^{20}$ )/ $\text{m}^3$  个痕量原子。

致谢 感谢英国格拉斯哥大学物理和天文系 K. W. D. Ledingham 教授的友好帮助。

### 参 考 文 献

- 1 S. S. Alimpiev, M. E. Belov, S. M. Nikiforov. Laser ablation technique for trace element analysis. *Anal. Chem.*, 1993, **65**: 3194~ 3198
- 2 J. K. Gibson. Clusters directly formed from laser ablation of ytterbium oxide  $\text{Yb}_3\text{O}_4$  and  $\text{Yb}_6\text{O}_8$ . *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**(24): 6063~ 6067
- 3 Z. S. Li, S. Svanberg, E. Biemont *et al.*. Lifetime measurements in odd-parity Rydberg series of neutral lead by time-resolved laser spectroscopy. *Phys. Rev. A*, 1998, **57**(5): 3443~ 3449
- 4 I. S. Borthwick, K. W. D. Ledingham, R. P. Singhal *et al.*. Diagnostic and analytical study of post ablation ionization of neutral atoms of major and minor constituents from a low alloy steel. *Spectrochimica Acta Part B*, 1996, **51**: 127~ 137
- 5 A. Duckworth, R. S. Adrain, B. A. Tozer. Detection of laser-ablated caesium atoms with resonance ionization and time-of-flight mass spectrometry. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1991, **24**(11): 1925~ 1932
- 6 A. Vertes, R. Gijbels, F. Adams. Laser Ionization Mass Analysis. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1993.
- 7 K. Ichge, Y. Matsumoto, A. Namiki. Laser-induced desorption from compound semiconductors. *Nucl. Instr. And Meth. B*, 1988, **33**: 820~ 823

## Laser Ablation Mass Spectroscopy Analysis of Compound Semiconductor Materials

Peng Weixian Jiang Zhankui

(Physics Department, Jilin University, Changchun 130023)

**Abstract** A quadrupled output of a Q-switched Nd:YAG laser (266 nm) was used for ablating semiconductor materials. The ions formed during ablating were analyzed by using a reflective time of flight mass spectrometer. Some characteristics of laser ablation of semiconductor materials, such as ion yields versus laser power, the threshold of laser irradiance, the laser power dependence of the resolution of mass spectra and the shift of peak positions were reported. Experimental results showed that  $\text{P}_2^+$  dimer dominates in all mass spectra of InP. Typical mass spectra of  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  and InP are shown.

**Key words** semiconductor, laser ablation, mass spectrometry