151 ~ 154

DOI: 10.11895/j. issn. 0253-3820.140355

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法分析 Cr: ZnSe 晶体中掺杂元素 Cr 的含量和分布

朱 燕¹ 陈 敏¹ 屈海云^{* 1} 周 慧^{1 2} 李 青¹ 邹慧君¹ 陈奕睿² 汪 正^{* 1} (中国科学院上海硅酸盐研究所,上海 200050) ²(华东理工大学,上海 200237)

摘 要 采用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)法研究激光晶体材料 Cr: ZnSe 晶体中掺杂元素铬(Cr)的含量和分布。利用镀膜扩散掺杂方法,制备不同掺杂浓度的 Cr: ZnSe 晶体标准样品作为固体标准物质 实现 Cr: ZnSe 晶体中 Cr 的定量分析。LA-ICP-MS 法研究自制标准样品中 Cr 的分布均匀性,电感耦合等离子体光谱法测定其准确含量。通过激光点剥蚀和线扫描剥蚀采样,获得 Cr 元素的点位和含量分布信息,实现晶体中 Cr 的原位微区分析。标准工作曲线相关系数 0.9992 检出限 0.08 mg/kg。本方法可为不同生长条件下 Cr: ZnSe 晶体中 Cr 的统计分布分析提供有效检测手段。

关键词 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱; Cr. ZnSe 晶体; 掺杂

1 引 言

作为在常温下可调谐中红外固体激光材料 Cr^{2+} : ZnSe 晶体具有较宽的吸收和发射带宽、较高的激光增益 在环境监测、大气遥感、医疗、激光通信等领域有着广泛的应用前景 $[1^{-4}]$ 。 Cr^{2+} 掺杂浓度及其均匀性是评价晶体性能的重要指标。半导体材料中过渡族金属(TM) 掺杂的一个典型特征是 TM 离子几种电荷状态共存[5]。在 Cr 掺杂 ZnSe 晶体中 Cr 以 Cr^{1+} 、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 形式共存 其中 Cr^{2+} 为主要稳定电荷状态(>95%) 其浓度正比于总 Cr 浓度[6]。因此 准确测定 Cr^{2+} 或总 Cr 浓度及其分布情况对晶体制备及性能评价意义重大。目前 Cr 掺杂浓度测定主要采用电感耦合等离子体原子吸收光谱(ICP-AES) 法和近红外吸收光谱法[7]。但这两种方法均无法表征晶体的均匀性 从而影响掺杂元素浓度的准确测定。

激光剥蚀电感耦合等离子质谱(LA-ICP-MS) 技术,已成为现代固体材料中元素组成分布和同位素分析的最有用方法之一^[8 9],广泛应用于地球化学、考古、环境科学、材料科学、生命科学等领域^[10~16]。 LA-ICP-MS 直接固体进样分析,没有繁琐的样品预处理和复杂的数据处理过程,且样品几乎是无损的,可用于样品的整体分析和微区原位分析,获得某一特定位置的元素组成和分布特征信息。LA-ICP-MS 应用于中红外固体激光晶体材料中掺杂元素含量分析鲜有报道。 Gruhl 等^[17]研究了 $ZnS_{1-x}Se_x$ 半导体材料中主量元素 Se 的 LA-ICP-MS 定量分析和校正方法。由于样品的物理化学性质差异影响激光的剥蚀行为 校正问题一直是 LA-ICP-MS 法准确定量分析的难点。固体标准物质发展相对缓慢 难以找到完全与固体样品基体相匹配的标准物质。本实验采用 CVD 晶体生长和镀膜扩散掺杂方法,研制了不同掺杂浓度的 Cri ZnSe 晶体标准物质,优化 LA-ICP-MS 参数,并用于实际样品分析,取得较为满意的结果。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

LSX-213 Nd: YAG 激光剥蚀系统(美国 Cetac 公司); Thermo X Series Ⅱ 电感耦合等离子体质谱仪 (美国 Thermo Fisher 公司); Varian Vista 电感耦合等离子体光谱仪(瓦里安公司); HNO₃ 为优级纯试剂 (Sigma Aldrich 公司); A210 型 Milli-Q 超纯水装置(美国 Millipore 公司)。LA-JCP-MS 仪器参数见表 1。

2.2 Cr: ZnSe 晶片标准样品的制备

Cr: ZnSe 多晶采用目前最为成熟、应用最为广泛的扩散法制备 其中 ZnSe 基质材料采用 CVD 方法

²⁰¹⁴⁻⁰⁶⁻⁰³ 收稿; 2014-07-20 接受

本文系中国科学院上海硅酸盐研究所创新重点项目资助(No. Y37ZC4140G)

^{*} E-mail: quhaiyun@ mail. sic. ac. cn , wangzheng@ mail. sic. ac. cn

表 1 LA-JCP-MS 仪器参数

Table 1 Operation parameters of laser ablation (LA) -ICP-MS

ICP-MS 工作参数 Operation parameters of ICP-MS	数值 Value	LA 系统工作参数 Operation parameters of LA	数值 Value
射频功率 RF power	1200 W	激光波长 Laser wavelength	213 nm
采样深度 Sampling depth	150	激光能量 Laser energy	40%
样品气流 sampling gas flow	0.86 L/min	剥蚀孔径 Ablation spot size	100 μm
辅助气流速 Auxiliary gas flow	0.80 L/min	脉冲频率 Laser frequency	20 Hz
冷却气流速 Coolant gas flow	13 L/min	扫描速率 Scan rate	$50 \ \mu m/s$
信号采集方式 Signal acquisition mode	时间分辨(TRA)	测定同位素 Testing isotope	⁵² Cr

生长得到。扩散掺杂过程包含镀膜和扩散两个过程。首先利用磁过滤离子镀膜(Filter arc deposition , FAD) 方法在基质表面沉积一层厚度均匀、致密并与基体结合良好的 Cr 膜 然后将材料封装在真空石英管中($<10^{-2}Pa$) 在高温(950 $^{\circ}C$) 下扩散 2 周获得掺杂均匀的材料(81)。样品经抛光后厚度约 5 mm。

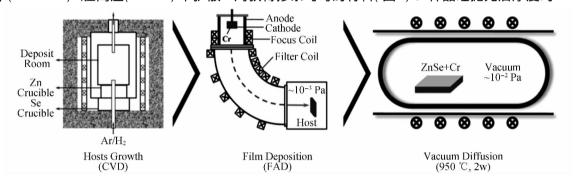


图 1 扩散法制备 Cr2 : ZnSe 晶体

Fig. 1 Preparation of Cr²*: ZnSe crystal by diffusion

2.3 实验方法

- **2.3.1 ICP-AES** 法测定 **Cr**: **ZnSe** 晶片标准样品 用去离子水对 Cr: ZnSe 晶片标准样品表面进行清洗 烘干备用。样品经粉碎后精确称取 0.05~g 于洁净的聚四氟乙烯烧杯中,加入 3~mL 王水,置于电热板上低温加热。待样品完全溶解后用去离子水定容到 30~mL。各称取 2~60 份样品进行平行分析。优化 ICP-AES 工作参数后测定样品中 Cr 浓度。
- **2.3.2** LA-ICP-MS 分析 采用线扫描激光剥蚀取样: (1) 预剥蚀 采用激光斑束为 $100 \, \mu m$ 、剥蚀速度 $50 \, \mu m/s$ 的剥蚀条件对 Cr: ZnSe 晶体进行线扫描预剥蚀 清除样品表面污染; (2) 样品剥蚀和信号采集 在预剥蚀采样处 以与预剥蚀相同的剥蚀条件进行样品剥蚀。每次剥蚀 空白计数 $10 \, s$ 后进行线扫描剥蚀 停止剥蚀后继续吹扫一段时间。ICP-MS 信号采集方式为时间分辨,即信号强度随时间变化曲线。

3 结果与讨论

3.1 Cr: ZnSe 晶片标准样品的均匀性

实验制备 3 种不同掺杂浓度的 Cr: ZnSe 晶片 ,其中 Cr: ZnSe 0 为空白 ,未掺杂 Cr ,Cr: ZnSe 1 和 Cr: ZnSe 2 中分别加入较低和较高浓度 Cr。 Cr 离子掺杂浓度不同 ,Cr: ZnSe 晶片颜色不同。未掺杂的 Cr: ZnSe 0 晶片为桔色 ,掺杂浓度越大 晶片颜色越深。

差较小 满足作为标准样品的基本要求。

3.2 Cr: ZnSe 晶片标准样品中 Cr 的掺杂浓度

Cr 掺杂浓度测定主要有电感耦合等离子体原子吸收光谱(ICP-AES) 法和近红外吸收光谱法。ICP-AES 法通过酸消解方法把样品处理成溶液后测定总 Cr 浓度。近红外吸收光谱法通过测定透过率,计算获得 Cr²+的浓度。在保证样品均匀性的基础上,这两种方法获得的结果才有意义。但 ZnSe 晶体在掺杂 Cr 过程中,不同区域 Cr 元素的分布可能存在不一致,从而影响掺杂元素浓度的准确测定。

实验经 LA-ICP-MS 考察晶片标准样品的整体均匀性后,通过湿法预处理,ICP-AES 法分析

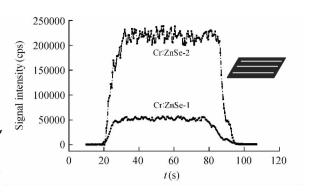


图 2 Cr: ZnSe 晶体中铬(Cr) 的 LA-ICP-MS 响应信号 Fig. 2 LA-ICP-MS response signal of Cr in Cr: ZnSe crystal

Cr: ZnSe-1 和 Cr: ZnSe-2 晶片标准样品中 Cr 的掺杂浓度 分别为 0.134 和 0.522 mg/g。

3.3 Cr 定量分析的校正方法

激光剥蚀通过激光与物质相互作用 样品表面吸收激光能量后熔融、溅射、蒸发 剥蚀过程受样品物理化学性质、表面形态等多种因素影响。基体性质的差异致使分析元素的产生不同的剥蚀行为。固体标准物质发展相对缓慢 难以找到与固体样品基体相匹配的标准物质[18,19]。本实验制备了不同掺杂浓度的 Cr: ZnSe 晶体标准样品作为固体标准物质 样品与标准物质基体匹配 解决 LA-JCP-MS 定量分析 ZnSe 晶体中 Cr 时的校正问题。

根据晶片标准样品中 Cr 的 LA-ICP-MS 分析响应信号强度和浓度之间的关系 ,绘制 52 Cr 的工作曲线 ,线性方程为 y=423971. 7x=1686. 48 ,相关系数达 0.9992 表明实验制得的 Cr: ZnSe 晶片标准样品可用于样品的定量分析。连续采集载气空白信号值 11 次 ,并以 3 倍的空白信号标准偏差所对应的含量

作为元素的检出限 Cr 的检出限 0.08 mg/kg。

3.4 Cr: ZnSe 样品分析

通过打点剥蚀采样的方式,对某一 Cr: ZnSe 晶体样品扩散面(截面)上 Cr 离子的浓度梯度进行了分析。由于晶片较薄(2.8 mm),截面部分无法垂直固定于样品池中,故把晶片封装在树脂底座中,截面向上。图 3 为某个 Cr: ZnSe 晶片 Cr 扩散面中 Cr 含量分布情况,箭头所示为采样位置(沿扩散方向定点采样,采样间隔约400 μm)。从图 3 可见,此晶片中 Cr 含量从样品表面到内部呈明显的梯度分布,不同厚度处含量差别较大。

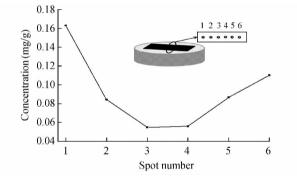


图 3 某 Cr: ZnSe 晶片中 Cr 含量分布

Fig. 3 Concentration distribution of Cr in Cr: ZnSe crystal

样品的物理化学性质差异导致不同激光的剥蚀行为 校正问题一直是 LA-ICP-MS 分析面临的主要挑战。目前尚无与 Cr: ZnSe 晶体基体相匹配或接近的标准物质。本实验制备了 Cr: ZnSe 晶片标准样品 整体均匀性较好 ,以 LA-ICP-MS 法分析Cr: ZnSe 晶片中 Cr 含量及分布 ,简单易行、且定量结果令人满意。结果表明 , LA-ICP-MS 法能很好表征样品中元素的浓度及其分布情况 ,从而为晶体的生长和性能变化提供有效的数据支撑。

References

- 1 Davarcioglu B , Baysal M B. Internatioal Journal of Modern Engineering Research , 2012 , 2: 288 296
- 2 Sorokin E , Sorokina I T. Appl. Phys. Lett. , 2002 , 80: 3289 3291
- 3 Ndap J O , Chattopadhyay K , Adetunji O O , Zelmon D E , Burger A. J. Cryst. Growth , 2002 , 240: 176 184
- 4 Su C H , Feth S , Volz M P , Maty R , George A M , Burger A , Lehoczky S L. J. Cryst. Growth , 1999 , 207: 35 42

- 5 Burger A , Chattopadhyay K , Ndap J O , Ma X , Morgan S H , Rablau C I , Su C H , Feth S , Page R H , Schaffers K I , Payne S A. J. Cryst. Growth , 2001 , 225: 249 256
- 6 Vallin J T , Slack G A , Roberts S. Physical Review B , 1970 , 3: 4313 4333
- 7 LIU Chang-You , JIE Wan-Qi , ZHANG Bin-Bin , ZHA Gang-Qiang , WANG Tao , GU Zhi. J. Synthetic Crystals , 2011 , 40(6): 1382-1386
 - 刘长友,介万奇,张滨滨,查钢强,王涛,谷智.人工晶体学报,2011,40(6):1382-1386
- 8 Sabine B J. Spectrochimica Acta Part B , 2002 , 57: 1805 1820
- 9 Pisonero J, Fernandezb B, Gunther D. J. Anal. At. Spectrom., 2009, 24: 1145 1160
- 10 Kroslakova I , Gunther D. J. Anal. At. Spectrom. , 2007 , 22: 51 62
- 11 Becker J. Susanne, Lobinskia R, Becker J. Sabine. Metallomics, 2009, 1: 312-316
- 12 Pickhardt C, Becker J. Sabine, Dietze H J. Fresenius J. Anal. Chem., 2000, 368: 173-181
- WANG Qi , ZHANG Wen , WANG Li-Yun , LIU Yong-Sheng , HU Sheng-Hong , HU Zhao-Chu. Spectroscopy and Spectral Analysis , 2011 , 31(12): 3379 – 3383
 - 汪 奇,张文,王立云,刘勇胜,胡圣虹,胡兆初. 光谱学与光谱分析,2011,31(12):3379-338
- 14 Resano M , Esperanza G R , Vanhaecke F. Mass Spectrometry Reviews , 2010 , 29: 55 78
- 15 ZHOU Hui , WANG Zheng , ZHU Yan , LI Qing , CHEN Yi–Rui , QU Hai–Yun , ZOU Hui–Jun , DU Yi–Ping , HU Hui–Lian. Chinese J. Anal. Chem. , 2014 , 42(1): 123 126
 - 周 慧,汪正,朱燕,李青,陈奕睿,屈海云,邹慧君,杜一平,胡慧廉. 分析化学, 2014, 42(1): 123-126
- 16 HuS H, Zhang S C, Hu Z C. Anal. Chem., 2007, 79(3): 923 929
- 17 Gruhl S, Vogt C, Vogt J, Hotje U, Binnewies M. Microchim. Acta, 2005, 149: 43-48
- 18 CHEN Yu-Hong, WANG Hai-Zhou. *Metallurical Analysis*, **2009**, 29(2): 1-7 陈玉红, 王海舟. 冶金分析, **2009**, 29(2): 1-7
- 19 LUO Yan , HU Sheng-Hong , LIU Sheng-Yong , GAO Shan , LIN Shou-Lin. Chinese J. Anal. Chem. , 2001 , 29 (11) : 1345 – 1352

罗彦,胡圣虹,刘勇胜,高山,林守麟. 分析化学,2001,29(11): 1345-1352

Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Method for Determination of Cr Content and Distribution in Cr-doped ZnSe Crystals

```
ZHU Yan<sup>1</sup>, CHEN Min<sup>1</sup>, QU Hai-Yun<sup>* 1</sup>, ZHOU Hui<sup>1 2</sup>, LI Qing<sup>1</sup>, ZOU Hui-Jun<sup>1</sup>, CHEN Yi-Rui<sup>1</sup>, WANG Zheng<sup>* 1</sup>

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

(East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)
```

Abstract Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) was applied for the determination of doping element chromium (Cr) content and distribution in Cr: ZnSe crystals. Several different Cr: ZnSe crystals were prepared by diffusion method as reference material to solve the problem of accurate quantization. The homogeneity of Cr in these samples was characterized by LA-ICP-MS and the concentrations achieved by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). With signal pot and line scan sampling, the present method provided effective position and content distribution information of Cr in ZnSe crystals, achieved the in situ analysis. The correlation coefficient of Cr in calibration curve was 0.9992 and the detection limit was 0.08 mg/kg. It could provide effective means for the distribution statistics of doping element in different growth condition crystals.

Keywords Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry; Chromium-doped Zine selenide crystals; Doping