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¹² 李 青¹ 邹慧君¹ 陈奕睿² 汪 正^{*1} ¹(中国科学院上海硅酸盐研究所,上海 20050) 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 ,Cr²⁺: 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]。Cr²⁺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 Cr¹⁺、Cr²⁺、Cr³⁺形式共存,其中 Cr²⁺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 Cr²⁺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 Cr: 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-ICP-MS 仪器参数见表 1。

2.2 Cr: ZnSe 晶片标准样品的制备

Cri 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-ICP-MS 仪器参数

| Table 1 Operation parameters of laser al | olation (LA) -ICP-MS | | |
|--|-----------------------|----------------------------|------------------|
| ICP-MS 工作参数 | 数值 | LA 系统工作参数 | 数值 |
| Operation parameters of ICP-MS | Value | Operation parameters of LA | 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 µm/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(<10⁻²Pa) 在高温(950 ℃) 下扩散 2 周获得掺杂均匀的材料(图1)。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 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 μm、剥蚀速度 50 μm/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。

固体样品研究中,一般须在多个不同点位进行剥蚀分析,以保证结果具有代表性。本实验利用 LA-ICP-MS,对晶片中 Cr 含量的整体均匀性进行了分析(图2),选择的测定同位素为⁵²Cr。晶片标准样 品是最大边长为5 mm 的长方形,厚度约0.5 mm。实验在晶片表面进行线扫描剥蚀,扫描时间约1 min, 并在晶片不同位置多次扫描剥蚀采集信号。空白晶片 Cr: ZnSe-0 中,⁵² Cr 的信号强度低于200 cps, Cr: ZnSe-1和 Cr: ZnSe-2 中 Cr 的信号强度均在 10⁴ cps 以上,且具有较好的稳定性(RSD < 10)。分析结 果表明,掺杂元素 Cr 的浓度在晶片标准样品中不同几何位置分布均匀,不同分析位点浓度相对标准偏 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-4 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-ICP-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^{s2} 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。







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
- 13 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 Yan¹, CHEN Min¹, QU Hai-Yun^{*1}, ZHOU Hui¹², LI Qing¹, ZOU Hui-Jun¹, CHEN Yi-Rui¹, WANG Zheng^{*1}

¹ (Shanghai Institute of Ceramics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200050 , China)

² (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