

## 团簇离子 $\text{In}_x\text{P}_y^+$ 激光蒸发的产生\*

巨 新<sup>1)2)</sup> 施朝淑<sup>1)</sup> 唐孝威<sup>1)2)</sup>

1)(中国科学技术大学近代物理系,合肥 230026)

2)(中国科学院高能物理研究所,北京 100039)

张 南 高 振 孔繁敖 朱起鹤

(中国科学院化学研究所,北京 100080)

(1993 年 10 月 28 日收到)

用激光蒸发方法产生了大量  $\text{In}_x\text{P}_y^+$  团簇离子,并在串级飞行时间质谱仪(tandem TOF-MS)进行了检测.发现团簇离子的质谱强度呈现奇偶性,当簇内原子总数为奇数时为极大.对  $\text{In}_x\text{P}_y^+(y=1-3)$  的 DV-X $\alpha$  方法的理论计算表明:其相对结合能曲线与团簇离子的形成规律是符合的.还讨论了特殊团簇离子的可能存在的“幻数”效应.

PACC: 3640;3520X;4260K

### 1 引 言

迄今为止,有关包含两个种类原子以上的中性半导体团簇的研究还很少,特别对 III-V 族半导体,可以看到的实验和理论的工作多集中于  $\text{Ga}_x\text{As}_y$ ,  $\text{Al}_x\text{N}_y$  等<sup>[1-3]</sup>.实验方法是研究它们的光碎裂过程,决定了中性和离子团簇的碎裂通道和分支比,获得了母体和子体相对稳定性的信息.

有关 InP 团簇的工作则更为少见.Mandich 等<sup>[4,5]</sup>用激光蒸发方法产生了中性和离子 InP 团簇,并对其进行了红外、近红外和可见光范围内的吸收光谱的研究,获得了微团簇和固体材料间光学行为相互关联的信息.国内郑兰荪等人<sup>[6]</sup>也通过直接激光蒸发产生了 InP 的团簇负离子,对其质谱特性做了研究.因此,本工作的出发点是获得 InP 的团簇正离子质谱,结合 DV-X $\alpha$  方法的计算,对其质谱特性予以较为深入的解释.

### 2 实验条件的选择及样品

本工作在国家分子反应动力学重点实验室的串级飞行时间质谱仪<sup>[7]</sup>上完成.实验装置和方法如下:将固体样品置于真空度为  $10^{-6}$ Torr 的样品室中,用于蒸发产生团簇离子

\* 国家自然科学基金资助的课题.

的激光系统为  $\text{Nd}^{3+}$ :YAG 两级放大脉冲激光器,重复频率为 10Hz,激光束直接聚焦在固体靶上,所产生的团簇离子由 1.2kV 的脉冲电压加速进入长 3.5m 的自由飞行区,然后由串接的双微通道板获取离子信号,经瞬态记录仪输入计算机,累积至 1000 个以上激光脉冲获得一级质谱。

本实验采用的样品是中国科学院半导体研究所制备的 InP 晶体,未经任何处理直接装入样品室,在 532nm,  $20\text{mJ}/\text{cm}^2$  的激光功率条件下蒸发产生团簇离子。由于晶体样品明显不同于通常采用的粉末样品,蒸发激光在样品表面产生的等离子体浓度较低,且所产生的离子束流未经超声分子束装置予以冷却,所以,难以形成较大的团簇离子,即使在一级质谱中观察到了较大的团簇离子,也不能保证稳定的离子强度。因此,在实验中,我们采用了较高的激光功率密度,以保证产生大的  $\text{In}_x\text{P}_y^+$ 。这样,使一级质谱中小质量数区段本底增加。激光功率密度的调试是每增加一个步长,记录相应产生的一级质谱。从中发现,并非激光功率密度越高,产生的团簇离子尺寸越大,而是仅在适当的条件下,才可观察到较大的团簇离子。当功率密度未升至我们的选定值时,团簇离子的尺寸和种类不断增加,但当功率密度达到  $\sim 30\text{mJ}/\text{cm}^2$  时,仅有几种单体和二聚体离子出现。

### 3 $\text{In}_x\text{P}_y^+$ 的质谱丰度奇偶性

图 1 示出实验获得的一级质谱,并示出  $\text{In}_x\text{P}_y^+, x_{\text{max}} = 5, y_{\text{max}} = 7$ 。

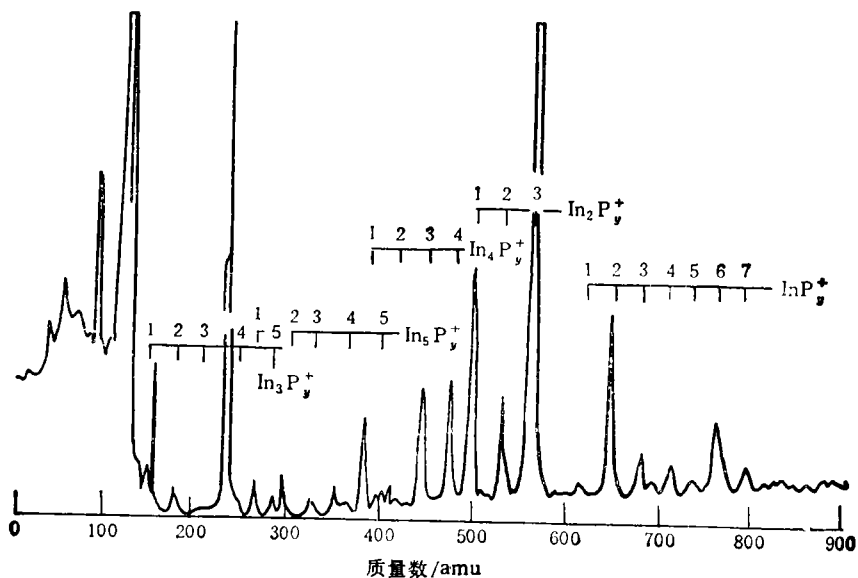
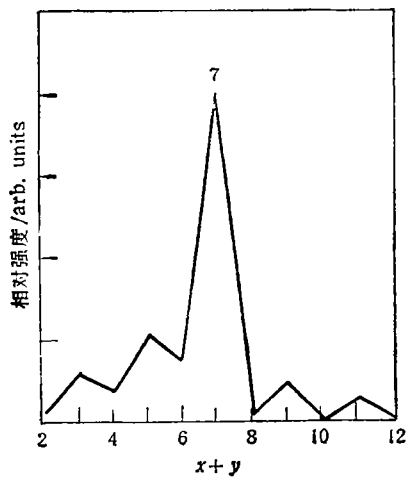
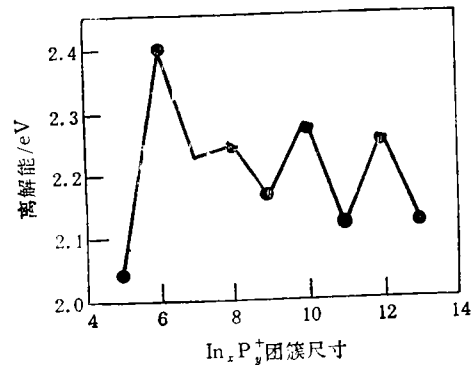


图 1  $\text{In}_x\text{P}_y^+$  的一级质谱图

对于单纯金属团簇,过去的研究<sup>[9]</sup>曾在电子结构的胶体球模型中引入“电子对效应”,成功地描述了团簇离子电离能和相对强度与电子成对效应之间的关联。从图 1 提供的实验结果看,  $\text{In}_x\text{P}_y^+$  的相对丰度显示了依赖于该离子所包含原子数的奇偶性,拥有奇数个原子的团簇离子丰度总是强于邻近拥有偶数个原子的团簇 ( $\text{In}_3\text{P}_y^+$  是个例外),我们同样可

以将这种性质归结为“电子对”效应,即由于离子簇中所有的电子都要配对,而每个 In 和 P 都有三个价电子,当它们构成离子簇时,又必须失去一个电子,所以需要  $x+y$  是奇数,团簇离子中的每个电子都可产生配对,构成比较稳定的电子结构.这种变化也可以通过观察给定 In 原子的数目,离子相对丰度伴随 P 原子数目增减的变化趋势得到.但是,在本实验中,这种方法可能受到较小尺寸的团簇离子极强的信号和具有不同 In 原子数目的团簇离子系列互相重叠的影响而变得不甚清晰.图 2 示出质谱的峰高度与团簇离子总原子数的函数关系.发现尽管存在具有相同原子总数  $N$ ,但具有不同 In:P 原子比的团簇离子中形成的键特性上的差别,但是,仍然可以清楚地看到质谱丰度在整个尺寸范围内的奇偶性变化.对于团簇正离子而言,簇内原子总数为奇数时,质谱丰度取极大,这种奇偶性显然意味着偶数中性团簇具有更好的稳定性,RRKM 离解模型<sup>[4]</sup>获得的  $\text{In}_x\text{P}_y$  的平均离解能与团簇总原子数的函数关系可以说明这一点(图 3),离解能的奇偶性与在质谱中观察到的团簇丰度的变化趋势相符合.另一个有关在不同激发能量(0.9—1.4eV)下测量团簇离子平均缺陷(即吸收截面)的实验<sup>[2]</sup>也证明了这种奇偶性的存在.

图 2  $\text{In}_x\text{P}_y^+$  的奇偶性图 3  $\text{In}_x\text{P}_y$  的平均离解能

在实验上,对在化学性质上与  $\text{In}_x\text{P}_y$  类似的  $\text{Ga}_x\text{As}_y$ ,也观察到了电离能和电子亲和能上的相似的奇偶性<sup>[9]</sup>.正如  $\text{In}_x\text{P}_y$ ,这些性质的奇偶变化仅依赖于团簇离子所包含的原子数目而不是 Ga:As 的原子配比.

至今尚未看到有关 InP 半导体团簇的几何和电子性质的理论计算结果.但是,从有关与之化学性质上类似的  $\text{Al}_3\text{P}$  和  $\text{Ga}_3\text{As}_3$ ,  $\text{Ga}_4\text{As}_4$ ,  $\text{Ga}_4\text{As}_5$  和  $\text{Ga}_5\text{As}_5$  的基态电子结构理论计算结果<sup>[9-11]</sup>可以大致判断一些有关  $\text{In}_x\text{P}_y$  的信息内含.所有上述具有偶数原子的团簇的基态是封闭式壳层结构的单态,而唯一的奇数原子团簇  $\text{Ga}_4\text{As}_5$  则是开式壳层结构的三重态.在对其他 III-V 族小团簇的计算中同样发现其基态是  $^3\Sigma^-$ <sup>[10]</sup>.或许我们可以得到这样一个判断,上述各种二元混合团簇组间电负性差值的区别很小,因此,它们有相似的结构性质.已知 In 和 P 之间的 Pauling 电负性差是 0.41,而 Ga 和 As 是 0.37<sup>[12]</sup>,我们可能期望  $\text{In}_x\text{P}_y$  和  $\text{Ga}_x\text{As}_y$  具有十分相似的性质.

综上所述,在团簇离子丰度中观察到了奇偶性变化; $\text{In}_n\text{P}_y$ 团簇的物理性质强烈地受到电子统计性质的影响,而且这种性质对团簇离子特性的影响强于 $\text{In}_n\text{P}$ 中组分变化的影响.结合有关的理论计算,这种奇偶性可能归结为偶数原子团簇有一个封闭式壳层结构单态而奇数原子团簇是开式壳层结构的多重态.

#### 4 团簇离子的稳定性

在质谱中可以看到几种拥有异常丰度的团簇离子,它们是 $\text{In}_3\text{P}_3^+$ , $\text{In}_4\text{P}^+$ , $\text{In}_4\text{P}_3^+$ 和 $\text{In}_5\text{P}_2^+$ ,且其中 $\text{In}_3\text{P}_3^+$ 不符合奇偶变化规律.这究竟是什么原因,以下我们将进行定性的讨论.

实验中 $\text{In}_3\text{P}_3$ 显示的质谱丰度不符合奇偶规律,而对于其他6原子团簇中则无特殊现象.由RRKM模型模拟获得的该团簇的离解能是2.80eV,远大于其他团簇之值(2.0—2.4eV),且该团簇有着与“幻数”团簇 $\text{Si}_6$ 相同的原子数和价电子数,也许可以期望它具有特殊的,相对稳定的结构.在最近对 $\text{Ga}_3\text{As}_3$ 基态结构的理论研究<sup>[12]</sup>中发现三角 $\text{Ga}$ “帽”双棱锥结构是相当稳定的,并相似于 $\text{Si}_6$ 的基态结构<sup>[13,14]</sup>.我们将 $\text{In}_3\text{P}_3$ 的性质与 $\text{Si}_6$ 比较, $\text{Si}_6$ 是一个代表了结构稳定性加强的“幻数”,反应在质谱上是强的丰度,高离解能,高电离势和低电子亲和能,而 $\text{In}_3\text{P}_3$ 在 $\text{InP}$ 团簇种类中也有相似的情况,我们知道,大的团簇丰度导致高的稳定性, $\text{In}_3\text{P}_3^+$ 是 $\text{In}_n\text{P}_y^+$ 实验质谱中最强峰之一,其电离势也大于相近尺寸团簇的值<sup>[4]</sup>,因此,我们倾向于判断 $\text{In}_3\text{P}_3$ 采取如图4所示的类 $\text{Si}_6$ 结构.

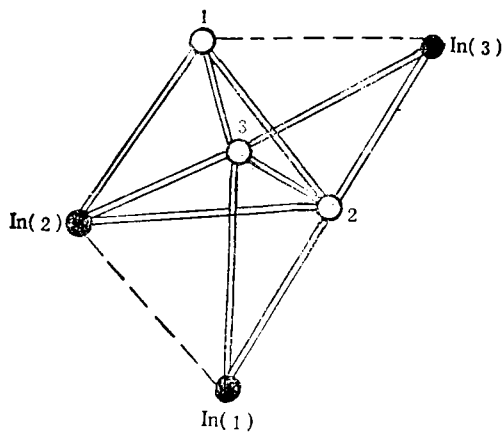


图4  $\text{In}_3\text{P}_3^+$ 的构型

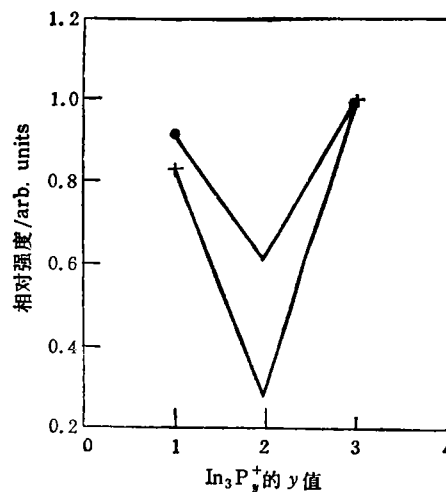


图5  $\text{In}_3\text{P}_n^+$ ( $n=1-3$ )的相对结合能为原子结合能;+为相对丰度

有关其它几种团簇离子,我们未进行比较和验证.但是,簇内总原子数为7的团簇离子的异常强丰度提供给我们一个信息,在 $\text{In}_n\text{P}_y^+$ 团簇离子中可能存在稳定的“幻数”.

同时,我们采用DV- $X\alpha$ 方法计算了 $\text{In}_3\text{P}_y^+$ ( $y=1-3$ )电子总能量和原子平均结合能.计算获得的如图5相对结合能曲线表明: $\text{In}_3\text{P}$ 和 $\text{In}_3\text{P}_3$ 具有较大的结合能,可以形成较稳定的团簇离子,而 $\text{In}_3\text{P}_2$ 的结合能远低于上述两种团簇离子,因此,表现在质谱

上的特征是强度非常小。由此看来,理论与实验结果是符合的。

## 5 $\text{In}_x\text{P}_y^+$ 的 In 富集现象

在实验中,我们发现具有理想化学配比的团簇种类非常少,而且多数呈 In 富集状态,即  $x \geq y$ 。这种现象也许可以从晶体样品的蒸发产生团簇离子的过程获得一些信息。

已知 InP 晶体的蒸发过程是极不稳定的,获得 In 原子所需的温度<sup>[15]</sup>(2.5eV) 低于获得  $\text{P}_2$ (3.1eV) 或 P(4.1eV) 的值<sup>[16]</sup>,对于后两种产物的反应过程为



实际上,上述值是离解产物的上限。在蒸发过程产生的大量激光诱导等离子体中,团簇离子的形成倾向于较低能量区间中较高浓度原子间复合,这样,在这个区间内, P 原子附加过程的发生几率明显小于 In 附加过程,有利于 In 富集团簇的形成。另外,还可从配位角度来考虑,在用第一性原理方法对  $\text{Ga}_x\text{As}_y$  的计算<sup>[13]</sup>中发现当团簇温度增加时,As 原子明显地游离于团簇之外,且比较 Ga 原子具有较低的平均配位数。由于激光蒸发过程产生了极高的局域温度,因此可以认为:  $\text{In}_x\text{P}_y$  有着和  $\text{Ga}_x\text{As}_y$  相似的键特性,即 P 原子处在较高的能量状态,有利于在等离子体而不是团簇离子中存在。

## 6 结 论

综上所述,可以得到如下结论:

从 InP 团簇正离子质谱中发现了其丰度的奇偶性与簇内原子总数有关。当总数为奇数时,质谱强度出现极大值,簇内原子总数为 7 时,可能对应团簇离子的“幻数”结构,对  $\text{In}_x\text{P}_y^+(y = 1-3)$  的理论计算表明:其结合能曲线与团簇离子的形成规律基本符合。另外,由于  $\text{In}_x\text{P}_y^+$  具有与  $\text{Si}_n^+$  相同的原子数和价电子数,因此,它的异常稳定性可能意味着其结构类似于  $\text{Si}_n^+$  的“幻数”结构。

- [1] O. Cheshnovsky *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **138**(1987), 119.
- [2] Y. Liu *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **85**(1986), 7434.
- [3] K. Raghavachari and C. M. Rohlfing, *Chem. Phys. Lett.*, **143** (1988), 428.
- [4] K. D. Kolenbrander and M. L. Mandich, *J. Chem. Phys.*, **92** (1990), 4759.
- [5] K. D. Rinnen *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **96** (1992), 4088.
- [6] 郑兰荪等,化学物理学报,**4**(1991),456.
- [7] 高振等,化学物理学报,**5**(1992),343.
- [8] W. A. Deheer *et al.*, *Solid State Phys.*, **40** (1987), 93.
- [9] L. Lou *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **94** (1991), 8015.
- [10] M. Al-Laham *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **187** (1991), 13.
- [11] See Balasubramanian, *Chem. Rev.*, **90** (1990), 93.
- [12] *Handbook of Chemistry and Physics*, 61st ed., edited by R.C. Weast (Chemical Rubber Company, Boca Raton, 1981).
- [13] K. Raghavachari and V. Logovinsky, *Phys. Rev. Lett.*, **55** (1985), 2853.
- [14] K. Raghavachari and C. M. Rohlfing, *J. Chem. Phys.*, **89** (1988), 2219.
- [15] K. J. Bachmann and E. Buehler, *J. Electrochem. Soc.*, **121** (1974), 835.

[16] A. I. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 17(1961), 215.

## FORMATION OF CLUSTER IONS $\text{In}_x\text{P}_y^+$ BY LASER ABLATION

JU XIN<sup>1)2)</sup> SHI CHAO-SHU<sup>1)</sup> TANG XIAO-WEI<sup>1)2)</sup>

<sup>1)</sup> (Department of Modern Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

<sup>2)</sup> (Institute of High Energy Physics, Academia Sinica, Beijing 100039)

ZHANG NAN GAO ZHEN KONG FAN-AO ZHU QI-HE  
(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

(Received 28 October 1993)

### ABSTRACT

Laser ablation of indium phosphorus was investigated in tandem TOF mass spectrometer. The odd-even rule related to the P atoms was observed, the mass spectra of cluster ions exhibits a maximum when the number of P atom is odd. Theoretical calculation for  $\text{In}_x\text{P}_y^+$  ( $y = 1-3$ ) with DV-X $\alpha$  method indicated that the cluster formation rule was in accordance with the conjugation energy curve. The structure of special cluster ions with "magic number" was also discussed.

RACC: 3640;3520X;4260K