

紫外激光作用下四甲基硅的 MPI 光谱 和 TOF 质谱研究*

施德恒

熊永建

(空军第一航空学院基础部, 信阳 464000)

(信阳师范学院物理系, 信阳 464000)

陆庆正 余枝广 马兴孝 孔繁敖**

(中国科技大学近代化学系, 合肥 230026)

提要 本文利用平行板电极装置及飞行时间质谱仪相结合的方法对四甲基硅进行了多光子电离(MPI)光谱及飞行时间(TOF)质谱的研究。得到了激光激发波长在 383~373 nm 内的多光子电离光谱, 获得了某些波长点处的飞行时间质谱, 并据此讨论了该分子可能的 MPI 机理。

关键词 四甲基硅, 多光子电离, A 类光化学行为, B 类光化学行为

1 引 言

四甲基硅是进行化学气相沉积的一种重要材料, 在化学气相沉积制备高纯硅中研究和应用得较为广泛; 同时由于它的分子结构与其它用于化学气相沉积中的一般金属有机化合物又十分相似, 具有一定代表性。因而研究这个分子的多光子解离和电离过程以弄清它的光物理和光化学性质, 在理论和实践上都有重要意义。

二十多年来, 人们对四甲基硅的远紫外和真空紫外吸收谱进行了越来越细致的研究^[1~3], 但直到 1982 年, Gedanken 等人^[4]才报道四甲基硅在 395~371 nm 内的多光子电离(MPI)光谱, 基本上是一个随染料增益曲线变化的连续谱, 上面显示一些弱的峰, 得出了这个分子的 MPI 机理为 A 类光化学行为的结论; 后来, Brewer^[5]报道了这个分子在 410~404 nm 及 457~453 nm 二个波长区域内的 MPI 光谱, 同时也报道了前一段内的双光子激光诱导荧光(LIF)光谱, 标识为硅原子的双光子共振峰, 得出了四甲基硅的 MPI 机理为 B 类光化学行为的结论; 我们^[6]报道了四甲基硅在 402~392 nm 内较低能量的紫激光作用下的 MPI 光谱及某些波长点处的飞行时间(TOF)质谱, 得到了该分子在这一波段内的 MPI 机理为 B 类光化学行为的结论。本文报道在 383~373 nm 内对这个分子的 MPI 光谱及飞行时间(TOF)质谱的研究结果。

* 国家自然科学基金资助项目。

** 现在中国科学院化学研究所, 北京 100080。

收稿日期: 1993 年 4 月 9 日, 收到修改稿日期: 1993 年 5 月 24 日

2 实 验

测定四甲基硅 MPI 光谱的实验装置如图 1 所示。光源是准分子(308 nm)泵浦的染料激光器(FL2002, Lambda Physik), 光束($0.8 \sim 1.8$ mJ/pulse, 20 ns, 0.16 cm⁻¹)经石英透镜($f = 5$ cm)聚焦于二平行板电极中间(二电极相距为 2 cm, 面积为 3.6×1.65 cm², 加偏压至 -150 V)。计算机(FL582A, Lambda Physik)控制染料激光器进行激光波长的扫描时, 利用电极装置出光口的光经光电转换后去同步触发 Boxcar(EG & G, 162 & 165, Lambda Physik)和示波器。离子信号经电流放大(增益 $\sim 10^9$)后送入 Boxcar 中平均, 最后至 X-Y 记录仪中记录。

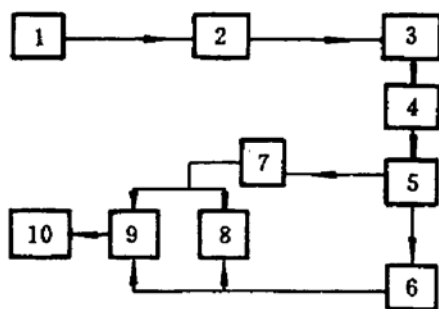


Fig. 1 Schematic diagram of MPI spectra experimental arrangement

1 — XeCl excimer laser; 2 — dye laser; 3 — quartz reflection mirror; 4 — quartz lens; 5 — parallel plate ionization cell; 6 — photoelectric transformation apparatus; 7 — current amplifier; 8 — oscilloscope; 9 — boxcar averager; 10 — X-Y chart recorder

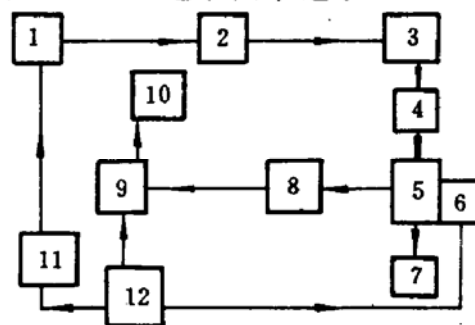


Fig. 2 Schematic diagram of the TOF mass spectra experimental arrangement

1 — XeCl excimer laser; 2 — dye laser; 3 — quartz reflection mirror; 4 — focusing lens; 5 — TOF mass spectra apparatus; 6 — pulse nozzle; 7 — energy meter; 8 — voltage amplifier; 9 — digit deposit oscilloscope; 10 — X-Y chart recorder; 11 — photoelectric isolation instruments; 12 — triggered signal controller

利用超声分子束技术检测四甲基硅 TOF 质谱的实验装置如图 2 所示。触发信号控制器产生的脉冲信号, 一方面去触发进样脉冲喷嘴(脉宽 1 ms); 另一方面经 600 μ s 的延迟后去触发数字存贮示波器(Philips PM3311)及准分子激光器, 其输出激光去泵浦染料激光器, 染料激光束($0.6 \sim 1.8$ mJ/pulse, 20 ns, 0.16 cm⁻¹)经石英透镜($f = 5$ cm)聚焦于分子束中心, 光电离产生的离子碎片由推斥极(加 +300 V 电压)和引出极(加 -300 V 电压)送入飞行区, 自由飞行 100 cm 后到达微通道板(增益 $\sim 10^6$, 加 -2.2 kV 高压), 由微通道板输出的信号经电压放大后送至数字存贮示波器中记录, 最后由 X-Y 记录仪画出质谱图。

四甲基硅样品为分析纯(上海化学试剂研究所制), 标称不低于 98%。使用前进行了多次冷冻、抽气和融化的循环操作, 但未作纯度分析。

3 实验结果

3.1 四甲基硅的 MPI 光谱

我们在 396.04 nm 处试验了 $13 \sim 4 \times 10^2$ Pa 范围内的气体压力与离子信号强度之间的关系, 发现气体压力为 40 Pa 左右时信号最强。383~373 nm 内的 MPI 光谱基本上都是在这一压力下测试的。

接着对 Si(CH₃)₄ 气体样品进行激光波长的扫描, 测得的 MPI 光谱如图 3 所示, 共得到七个较明显的共振跃迁谱峰。在 380.9, 379.0 及 378.5 nm 等处, 我们还测量了 Si(CH₃)₄ 的 MPI 激

光光强指数,依次分别为 2.0, 2.1 和 2.0, 最小二乘法拟合的相关系数都在 0.99 和 0.98 之间, 说明确实存在着双光子共振。

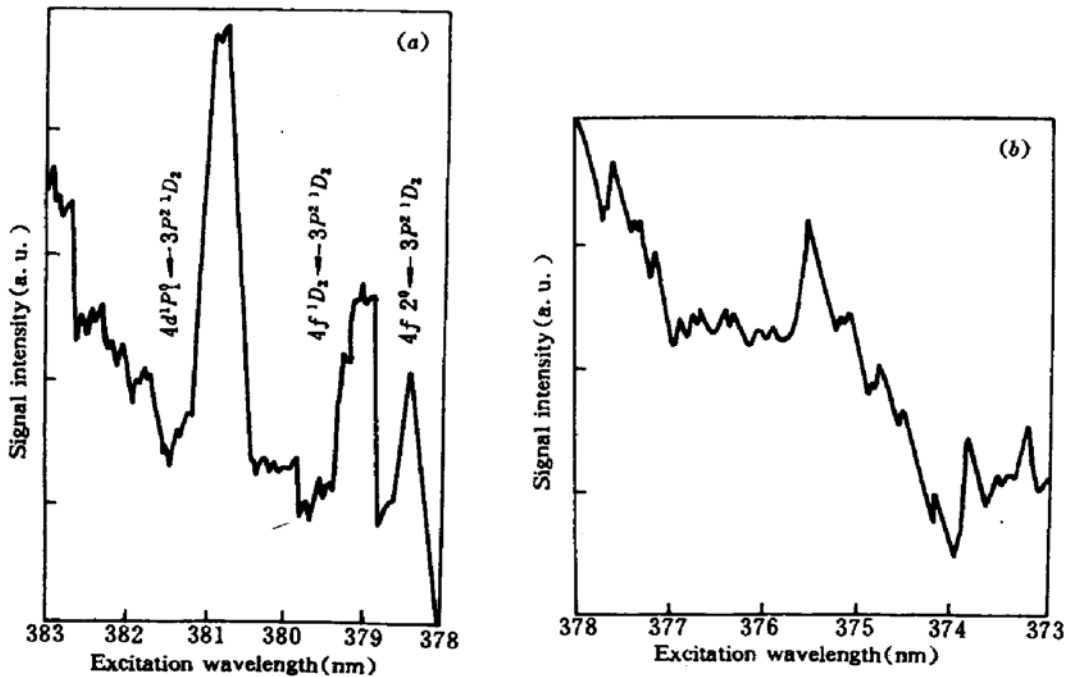


Fig. 3

(a) MPI spectra of $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ in the 383~378 nm wavelength range. Especially, three peaks (380.9, 379.0 and 378.5 nm) could be assigned to the resonant transitions of silicon atoms according to the selection rules for two-photon electric-dipole transitions in atoms; (b) MPI spectra of $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ in the 378~373 nm wavelength range. Four transition lines (377.6, 375.6, 373.8 and 373.2 nm) couldn't be assigned so far

3.2 四甲基硅的 TOF 质谱

根据 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 的 MPI 光谱, 我们分别在七个共振峰处对离子的 TOF 质谱进行了检测。结果表明, Si^+ 是始终出现的, C_2^+ 几乎始终出现, 而 $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$ 只在能量稍高(约 1 mJ/pulse 以上)时才出现, 此外基本没有其它离子峰, 部分结果如图 4 所示。这些质谱峰都是用 CS_2 蒸气在同样的实验条件下, 于激光波长 393.2 nm 处的 MPI 产物 $^{12}\text{C}^+$ 和 $^{32}\text{S}^+$ 对其进行标定的。遗憾的是, 由于电干扰较严重, 无法检测是否有飞行时间较短的 C^+ 及 CH_3^+ 等的存在。

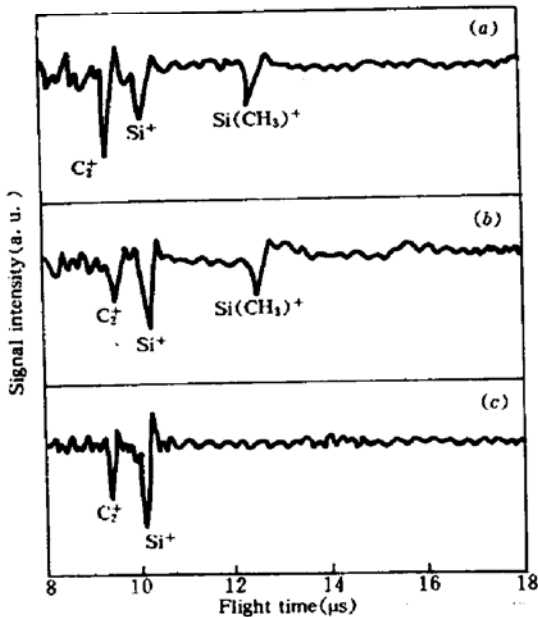


Fig. 4 MPI mass spectra distribution of $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$

Laser wavelength: (a) 380.95 nm; (b) 378.56 nm;

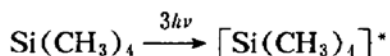
(c) 375.61 nm

Laser energy: (a) 1.54 mJ; (b) 1.02 mJ; (c) 0.66 mJ

4 讨 论

下面根据 MPI 光谱及 TOF 质谱结果来讨论 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 分子在 383~373 nm 内的紫外激光作用下所发生的 MPI 过程。

由四甲基硅的远紫外和真空紫外吸收谱可以看到,在真空远紫外区存在着三个连续的吸收带,尤其是在波长短于 139 nm 内的真空远紫外区还存在着强烈的吸收带^[3],383~373 nm 内的三光子能量正好落在这一吸收带内。因而四甲基硅进行 MPI 的第一步,很可能是发生三光子的共振吸收过程,形成激发态的四甲基硅:

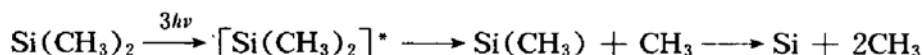


在 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 分子中, Si—C 键的离解能只有 $326 \pm 17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (约 3.36 eV)^[5]; 在 383~373 nm 内, 一个光子的能量在 3.24~3.33 eV 之间, 故激发态的 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 分子能够打开 Si—C 键, 解离成质量较小的中性碎片:



尽管激发态的 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 分子只需吸收一个光子的能量就超过其电离势 (93900 cm^{-1} , 约 11.7 eV^[3]), 但由于在 TOF 质谱中未检测到 $\text{Si}(\text{CH}_3)^{n+}$ ($n=2, 3, 4$) 等质量较大的离子碎片, 因而我们几乎能够排除该分子继续吸收一个光子进而发生 (3+1) 电离的可能性, 因此我们认为, 处于激发态的 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 分子若继续吸收光子, 也只可能是打开 Si—C 键, 形成质量较小的中性碎片。

虽然在 383~373 nm 内染料激光的单脉冲能量不高, 但由于透镜的焦距较短, 所以焦点处的光子数密度仍较大 (约 $1.5 \times 10^{29} \text{ photons/m}^2 \cdot \text{s}$), 因而由四甲基硅解离产生的中性碎片, 有一部分还可以吸收光子发生进一步的解离直至产生硅原子, 如



由于在 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 分子中 Si—C 键的离解能只有 $326 \pm 17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[5], 而在 CH_3 中 C—H 键的离解能为 $410 \pm 17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[6], 因此可以判断在 MPI 过程中, Si—C 键总是先被打断。

在我们的实验中, 正如前面所指出的, 透镜焦点处的光子数密度是较高的; 而硅原子的电离势只有 65743.0 cm^{-1} (约 8.15 eV)^[8], 是较低的, 故前述由四甲基硅及其多种中性碎片解离生成的硅原子, 有一部分可以继续吸收光子发生 (2+1) 电离, 形成本文光谱测量中检测到的硅原子的共振跃迁及质谱测量中检测到的 Si^+ 碎片。

由于我们实验中所用的分子束不是严格意义上的超声分子束, 其中仍存在着碰撞复合过程。我们认为, 这种碰撞复合过程是形成 TOF 质谱中检测到的 C_2^+ 碎片的原因。

我们认为, $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$ 的产生可能有两个通道: 一是由 $\text{Si}(\text{CH}_3)^{n+}$ ($n=2, 3, 4$) 等较大离子解离掉一个或多个 CH_3 产生; 二是由中性碎片 $\text{Si}(\text{CH}_3)$ 自电离产生。但在我们的实验条件下, TOF 质谱中始终未检测到 $\text{Si}(\text{CH}_3)^{n+}$ ($n=2, 3, 4$) 等质量较大的离子, 因而我们判断, $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$ 很可能是由中性碎片吸收数个光子发生自电离产生的, $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$ 只在能量稍高时才出现, 说明这一自电离过程与激光能量还有密切关系。

综上所述, 在 383~373 nm 内, 四甲基硅的 MPI 机理为 B 类光化学行为, 即四甲基硅或直接解离产生, 或经由许多中性碎片解离最终产生硅原子, 然后硅原子发生 (2+1) 电离生成 Si^+ , 而 $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$ 则可能是由中性碎片的自电离生成的。

致谢 在 TOF 质谱检测中, 盛六四、王冬青及陈旻等同志给予了许多技术上的帮助, 在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- 1 Y. Harada, J. N. Murrell, H. H. Sheona. *Chem. Phys. Lett.*, 1968, 1: 595
- 2 A. G. Alexander, O. P. Strausz, R. Pottier *et al.*. *Chem. Phys. Lett.*, 1972, 13(6): 608
- 3 R. Roberge, C. Sandorfy. *J. Chem. Phys.*, 1978, 69(11): 5105
- 4 A. Gedanken, M. B. Robin, N. A. Kaebler. *J. Phys. Chem.*, 1982, 86(21): 4096
- 5 P. D. Brewer. *Chem. Phys. Lett.*, 1987, 136(6): 557
- 6 施德恒, 朱梦霞, 孔繁敖 等. 光学学报, 1994, 14(1): 45~49
- 7 李频, 高孝恢 编著. 性能-结构-化学键. 北京: 高等教育出版社, 1987, 12
- 8 冶金工业部科技情报产品标准研究所 编译. 光谱线波长表. 北京: 中国工业出版社, 1971, 810

UV Laser MPI Spectra and TOF Mass Spectra of Tetramethylsilane

Shi Deheng

(Department of Foundation, The First Aeronautical College of Air Force, Xinyang 464000)

Xiong Yongjian

(Department of Physcis, Xinyang Teachers College, Xinyang 464000)

Lu Qingzheng Yu Zhiguang Ma Xingxiao Kong Fanao

(Department of Modern Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract It was studied that the MPI spectra and the TOF mass spectra of tetramethylsilane with parallel plate vacuum cell and supersonic molecular beam system with UV laser radiation in the wavelength range of 383~373 nm. In experiments, seven strong peaks of MPI spectra were gained but only three were assigned to $(2+1)$ ionization of Si atoms. TOF mass spectra showed that Si^+ and C_2^+ constantly appeared. A general conclusion was gained that the MPI mechanism of tetramethylsilane was class B photochemical process.

Key words tetramethylsilane, multiphoton ionization, class A photochemical process, class B photochemical process