

# CO<sub>2</sub> 激光气相合成团簇及实时检测

张为俊

(中国科学院安徽光机所激光光谱开放实验室, 合肥 230031)

M. Ehbrecht H. Ferkel F. Huisken

(Max-Planck-Institut Für Strömungsforschung, Bunsenstrasse 10, 37073 Göttingen, Germany)

**提要** 详细介绍了 CO<sub>2</sub> 激光气相产生团簇及实时检测这一新技术,它是激光气相合成和飞行时间质谱技术相结合的产物。应用该技术产生了碳、硅团簇以及碳-硅、氮-硅混合团簇。

**关键词** 团簇, 激光气相合成, 飞行时间质谱

## 1 引 言

团簇是几个乃至上千个原子、分子或离子通过物理或化学结合力组成相对稳定的微观和亚微观聚集体。由于其既不同于原子、分子又不同于大块固体,而是它们之间物质结构的新层次,所以具有独特的结构和物理化学性质。对团簇的研究不仅为固体物理、表面物理和原子、分子物理等基础学科的研究提供了一种新的强有力的手段,而且对寻找新材料以及化学、化工等应用领域的发展有着不可估量的推动作用。因此,近年来团簇科学越来越引起人们的重视,其方法和概念覆盖了多种研究领域,从而逐步形成了一门全新的交叉学科<sup>[1]</sup>。

虽然团簇广泛存在于自然界之中,但是人工制备和检测团簇则是研究团簇的基础。目前,团簇产生的方法基本可分为二类:物理制备法和化学合成法。其中常用的方法通常有溅射、热蒸法和激光蒸发等产生原子气,通过绝热气体膨胀或惰性气体冷凝得到团簇<sup>[1,2]</sup>。

本文介绍一种产生团簇及实时检测的新技术,它是激光气相合成和飞行时间质谱技术相结合的产物。利用连续或脉冲 CO<sub>2</sub> 激光振动激发气体流动反应池中的 SF<sub>6</sub>,其快速传能与之混合且具有较低解离阈值的气相反应物(如 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>),诱导其解离、聚集而生成团簇(碳团簇)。通过将反应池置于真空系统之中,并且在反应区加入锥形分离器(skimmer),所产生的团簇便形成束流被引进高真空室,从而可用飞行时间质谱仪进行产物的实时监测。本文还将报道应用该技术产生碳、硅团簇以及碳-硅、氮-硅混合团簇的初步实验结果。

## 2 实验装置

实验装置由气体流动反应池、分子束真空系统以及飞行时间(TOF)质谱仪组成,如图 1 所示。其中流动反应池如图 2 所示。预混合的反应气体(如 SF<sub>6</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)和惰性气体(如 Ar)分别通

过同轴的不锈钢内、外管道进入反应池(内、外管道直径分别为 3 mm 和 12 mm)。惰性气体一方面用来约束反应气体形成束流;另一方面用来冲刷流动反应池各窗片以保持清洁。各气体的配比通过气体流量计(MKS 1159C)来控制。反应池连接一个 4.5 m<sup>3</sup>/h 的机械泵,在它们之间加上针阀和过滤系统。通过调节此阀,可以控制反应池中压强大小,而过滤系统则可用来收集团簇粉末以备事后分析。

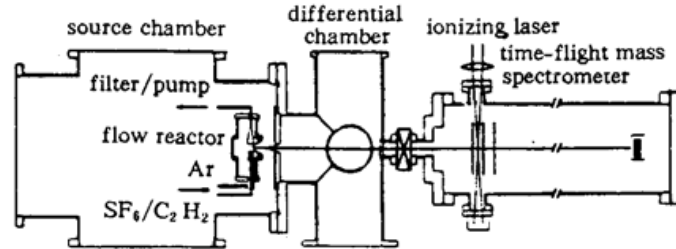


Fig. 1 Schematic view of experimental setup

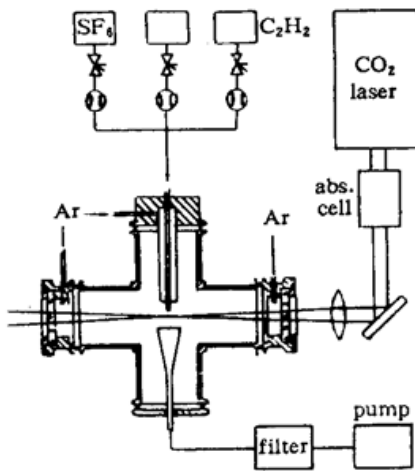


Fig. 2 Scheme of flow reactor

脉冲(Uranit ML 140/50)或连续(自制)CO<sub>2</sub>激光经吸收池衰减后,用焦距为 250 mm 的透镜聚焦,垂直交叉作用于反应气体流。调节吸收池中丙烯的浓度可以连续改变 CO<sub>2</sub> 激光的能量。当 CO<sub>2</sub> 激光波长调至反应气体(如 SF<sub>6</sub>)最大吸收处附近时,在反应中心将出现火焰,碳团簇也同时产生。这是因为振动激发的 SF<sub>6</sub> 通过碰撞迅速传能至 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 导致 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 燃烧、解离,并在惰性气体环境中聚合生成碳团簇。

为了获得团簇束流,将流动反应池置于分子束真空系统的源室(Source Chamber)中,并在反应区垂直于 CO<sub>2</sub> 激光和反应气体束流方向加入孔径为 0.2 mm、长 25 mm 的锥形漏斗(skimmer),被引出的团簇束流飞行 26 mm 后,通过第二个孔径为 0.6 mm 的 skimmer 进入差分室(Differential Chamber),然后飞行 370 mm 到达探测室的电离区,使用波长为 193 nm 的 ArF 准分子激光(Lambda Physik EMG 201E)或倍频的 Nd:YAG 激光(Quantel NY81)电离中性团簇束流,产生的离子离开电离区自由飞行 1.35 m 后,由一对微道板检测,并由快速示波器(Tektronix TDS520)记录离子飞行时间而得到相应的质谱。这里,真空系统中的源室和差分室分别连接抽速为 6000 L/s 和 1200 L/s 的扩散泵,探测室则连续 2 个抽速分别为 150 L/s 和 330 L/s 的分子泵。源室、差分室和探测室的背景气压分别为  $2 \times 10^{-6}$  mbar,  $3 \times 10^{-6}$  mbar 和  $3 \times 10^{-9}$  mbar,典型工作气压分别为  $2 \times 10^{-3}$  mbar,  $3 \times 10^{-5}$  mbar 和  $2 \times 10^{-7}$  mbar。此外,电离激光对 CO<sub>2</sub> 激光的延时可调,激光器的工作频率为 20 Hz。在进行硅团簇实验时,为了实现同位素分辨,我们将质谱仪改建成高分辨率的反射式飞行时间质谱仪。

### 3 结果和讨论

在此装置上,我们有效地产生了碳、硅团簇,并进行了碳-硅、氮-硅混合团簇的初步研究。

### 3.1 碳团簇

图 3 是用该方法产生团簇的典型飞行时间(TOF)质谱图。反应气体选择 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 和 SF<sub>6</sub>, 它们和惰性气体 Ar 的流量分别为 300 sccm(standard cm<sup>3</sup>/min)、100 sccm 和 2300 sccm, 反应池的总压强保持在 350 mbar, CO<sub>2</sub> 激光的输出波长调为 10 μm P22 线, 能量为 300 mJ/pulse, 电离激光为倍频的 Nd:YAG 激光(λ = 532 nm), 脉冲能量为 50 mJ/pulse。该图和 Rohlfing 等人<sup>[3]</sup>采用激光蒸发石墨产生的碳团簇的结果非常相似。在低质量区, 所有的 C<sub>n</sub>(n = 1 ~ 19) 都出现在质谱图上, 其中 n = 4k + 3(k = 0 ~ 4) 的离子较强。在高质量区(n > 32), 只有 n 为偶数的离子峰出现, 它们被归于富勒苯(fullerenes)。不难看出, n = 36, 44, 50 和 60 是特别稳定的分子或离子。由于使用 200 mm 焦距的透镜, 电离激光聚焦点大约为 50~100 μm, 相应的光功率密度较大, 因此在我们的实验中产物离子的解离不可避免<sup>[4]</sup>。图 4 展示了质谱随电离激光能量变化的系列谱图。这里 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub> 和惰性气体 He 的流量分别为 100 sccm, 50 sccm 和 600 sccm, 反应池总压力为 300 mbar, CO<sub>2</sub> 激光能量为 400 mJ/pulse, ArF 电离激光的能量从 1 mJ/pulse 变化至 10 mJ/pulse。从谱图明显可以看出: 在低光强区(1 mJ), 仅出现 C<sub>60</sub> 和 C<sub>70</sub>, 随着电离激光能量的提高, 谱图中的质量包络曲线向低质量方向移动, 这表明较小的 fullerenes 是较大 fullerenes 碎裂之产物。

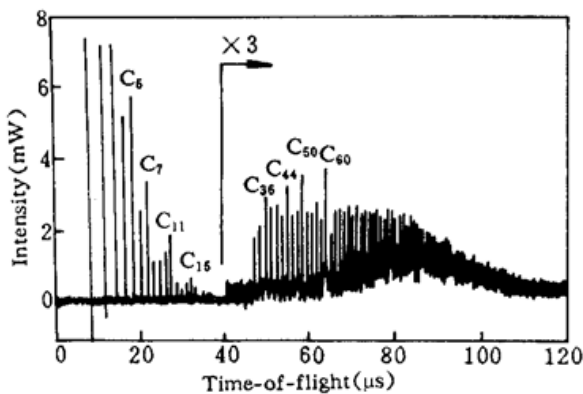


Fig. 3 TOF mass spectrum of a carbon cluster beam produced by pulsed CO<sub>2</sub>-laser-driven decomposition of a C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> gas mixture

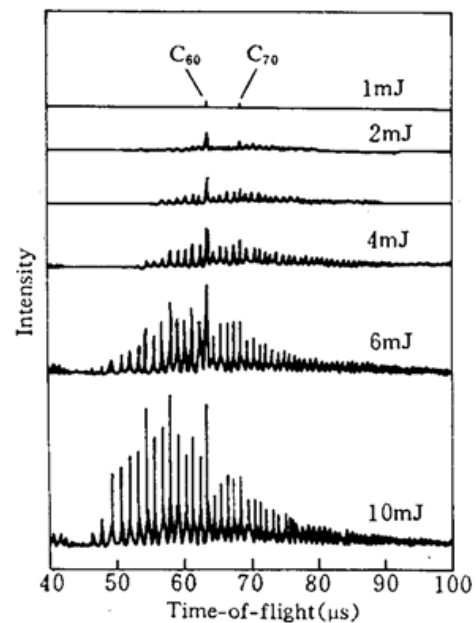


Fig. 4 TOF mass spectra recorded at different ionizing ArF laser pulse energies

通过改变电离激光对 CO<sub>2</sub> 激光的延时, 可以得到所产生的脉冲团簇束流强度随时间变化的关系, 同时也可粗略了解 CO<sub>2</sub> 激光作用反应气体后反应池中团簇产生的过程, 实验结果如图 5 所示。这里, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> = 100 sccm, SF<sub>6</sub> = 50 sccm, He = 600 sccm, CO<sub>2</sub> 和 ArF 激光的能量分别为 400 mJ/pulse 和 4 mJ/pulse。该图在一定程度上反映了团簇产生随时间变化的过程, 当延时(t<sub>d</sub>) 小于 400 μs, 大于 1500 μs 时, 检测不到产物, 因此脉冲团簇的宽度大约为 1100 μs; 当 t<sub>d</sub> = 900 μs 时, 团簇束流强度最大。从该图还可以看出, 随着延时的变大, 质谱分布向较大团簇方向移动, 这表明产生较大团簇需要较长的时间。

考察反应池诸参数对团簇产生的影响是我们十分关注的问题。为此, 我们系列地进行了有关实验。图 6 显示了碳团簇的质量分布和反应物(SF<sub>6</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) 浓度的变化关系。这里 SF<sub>6</sub> 固定

为 100 sccm, 而  $C_2H_2$  则从 100 sccm 变化至 290 sccm。可以明显看出, 随着  $C_2H_2$  组份的增加, 对产生大质量的团簇有利。此外, 我们还用  $C_2H_4$  和  $C_6H_6$  分别取代  $C_2H_2$  进行实验, 但所得结果变化不大。

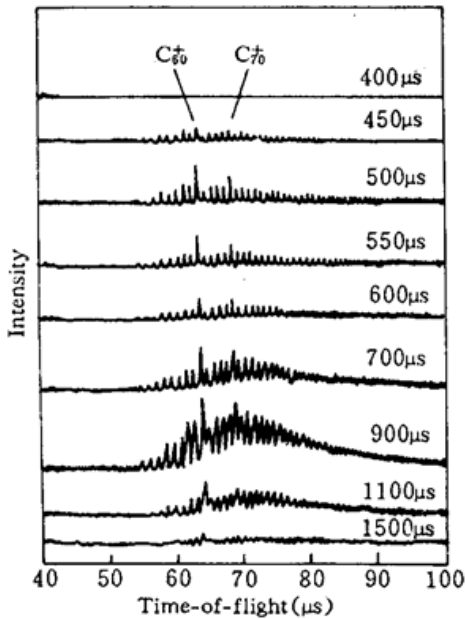


Fig. 5 Fullerene mass spectra at different delays between  $CO_2$  and ArF lasers

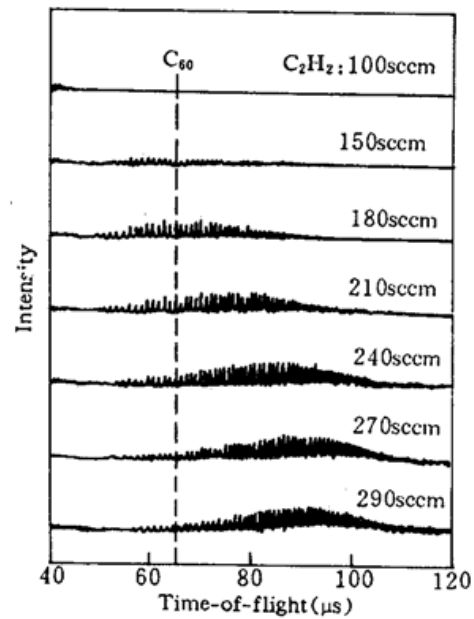


Fig. 6 Dependence of the fullerene size distribution on the concentration of the reactants

对于  $CO_2$  激光, 发现随着激光能量的增加, 生成的团簇强度随之增大, 但整个包络外形, 也就是说碳团簇的质量分布基本不变。在  $10 \mu m$   $P$  支内改变其波长, 产生的质谱图变化也不大。同时我们还用连续  $CO_2$  激光取代脉冲激光, 似乎有利于产生较大团簇, 但其它结果基本类似<sup>[5]</sup>。

在我们的实验中, 由于产生的碳团簇束流很强, 以致于第一级 skimmer 很快被堵塞, 因此我们不得不同时使用 YAG 激光聚焦到 skimmer 小孔处保证其畅通。当然, 这也从另一方面说明它是一种有效产生碳团簇的方法。我们还对过滤系统中收集到的粉末进行事后分析, 拉曼谱表明它们是碳团簇<sup>[5]</sup>。

### 3.2 硅团簇

由于  $SiH_4$  是  $CO_2$  激光强的吸收体, 因此对于产生硅团簇, 我们不需要  $SF_6$ , 仅使用  $SiH_4$  作为反应物。图 7 是产生硅团簇  $Si_n (n \leq 11)$  的典型质谱图。这里  $SiH_4 = 40$  sccm,  $He = 1100$  sccm,  $CO_2$  和 ArF 激光的能量分别是 40 mJ/pulse 和 4 mJ/pulse。由于硅团簇很容易碎裂<sup>[6]</sup>, 所以电离激光没有聚集以降低光功率密度。比较图中较大的  $Si_n (n = 6 \sim 11)$  和较小的  $Si_n (n = 1 \sim 5)$ , 不难看出前者具有明显的亚稳展开, 这表明它们是由更大的硅团簇碎裂生成。在高质量区, 我们得到的是较宽、不可分辨的质谱峰, 如图 8 所示。在硅晶体模型下, 可以估计该质谱峰中心  $Si_{800}$  的直径大约为 3 nm。

为了判断产生的硅团簇是否含有 H, 我们将 TOF 质谱仪升级为高分辨的反射式 TOF 质谱仪。硅具有 3 个同位素  $^{28}Si$ ,  $^{29}Si$  和  $^{30}Si$ , 它们的自然丰度分别为 92.2%, 4.7% 和 3.1%。由于我们实验所得的高分辨率质谱 ( $n \leq 11$ ) 和理论精确计算的同位素质谱分布完全一致, 因此可以断定产生的  $Si_n (n \leq 11)$  不含 H。并且如上所述,  $Si_n (n = 6 \sim 11)$  是大的团簇碎裂之产物, 所

以可以推知大的团簇也不含 H。另一方面,比较 Heath 等人<sup>[7]</sup>用激光蒸发高纯硅棒产生硅团簇和我们的实验结果,它们的完全类似也表明该方法产生的是纯的硅团簇。

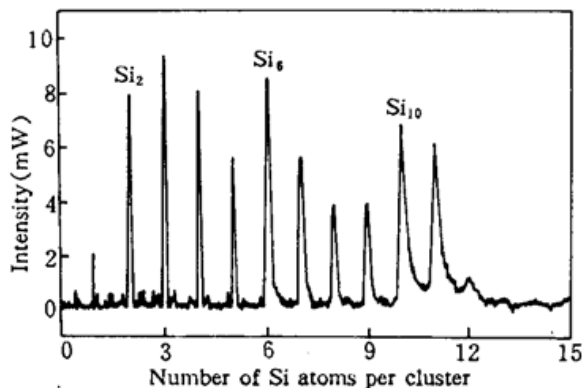


Fig. 7 TOF mass spectrum of silicon clusters  $Si_n (n \leq 11)$  produced by pulsed CO<sub>2</sub>-laser-driven decomposition of SiH<sub>4</sub>

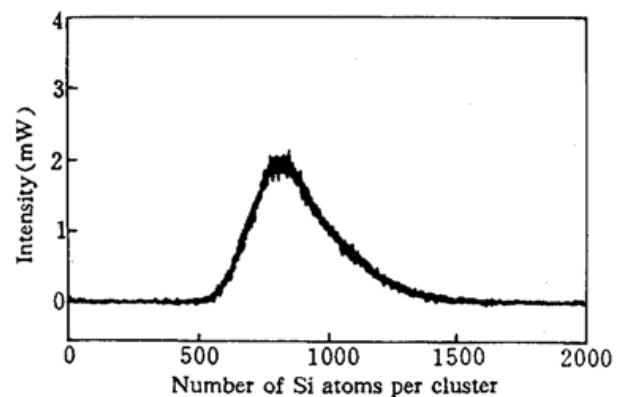


Fig. 8 TOF mass spectrum of nano-sized silicon clusters ( $\phi = 3 \text{ nm}$ )

由此可以得出结论,这种激光气相合成技术可以产生大到纳米尺寸的高纯硅团簇。

### 3.3 碳-硅、氮-硅混合团簇

我们使用 SiH<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 作为反应物(混合比例为 1 : 1),其中 SiH<sub>4</sub> = 40 sccm, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> = 40 sccm, He = 2000 sccm, CO<sub>2</sub> 激光能量为 100 mJ/pulse,得到了碳-硅混合团簇 Si<sub>m</sub>C<sub>n</sub>,这里  $m = 1 \sim 3$ ,  $n = 1 \sim 3$ 。按大小顺序,较强的质谱峰是 SiC<sup>+</sup>, SiC<sub>2</sub><sup>+</sup>, Si<sub>2</sub>C<sup>+</sup> 和 Si<sub>2</sub>C<sub>2</sub><sup>+</sup>。实验中尚未发现较大的碳-硅混合团簇。

我们还使用 SiH<sub>4</sub> 和 NH<sub>3</sub> 作为反应物,在 SiH<sub>4</sub> = 40 sccm, NH<sub>3</sub> = 40 sccm, He = 1100 sccm, CO<sub>2</sub> 激光能量为 40 mJ/pulse 的条件下,产生了氮-硅混合团簇 Si<sub>m</sub>N<sub>n</sub>( $m = 1 \sim 3$ ,  $n = 1$ ),其中质谱峰强度大小顺序为 Si<sub>2</sub>N<sup>+</sup> > SiN<sup>+</sup> > Si<sub>3</sub>N<sup>+</sup>。这里也没有得到诸如 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 等较大的混合团簇。由于这些仅仅是产生混合团簇的初步实验结果,因此欲知确切的原因尚需进一步的实验探讨。

## 4 结 论

综上所述,激光气相产生团簇及实时检测技术和目前其它方法相比,有着独特的优点:(1) 由于是通过气相反应物产生团簇,所以易于控制,因为通过改变气体浓度和许多其他参数,在飞行时间质谱中便可直接观察到生成团簇变化的结果;(2) 可以产生强的连续或脉冲团簇束流;(3) 可以产生大到纳米尺寸高纯团簇;(4) 易于产生具有特殊组份混合团簇,例如可以选择金属羰基化合物<sup>[8]</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> 等作为反应物,产生和研究具有较大应用背景的金属-碳-金属、氮-金属、金属-金属等混合团簇。此外,该技术能够很容易和诸如共振多光子电离质谱等其他激光光谱学方法相结合,得到所产生气相团簇的电子结构信息。

## 参 考 文 献

- 1 王广厚. 团簇物理的新进展. 物理学进展, 1994, 14(2): 121
- 2 T. D. Mark. Cluster ions; production, detection and stability. *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Processes*, 1987, 79: 1
- 3 E. A. Rohlfing, D. M. Cox, A. Kaldor. Production and characterization of supersonic carbon cluster beams. *J. Chem. Phys.*, 1984, 81(7): 3322
- 4 S. C. O'Brien, J. R. Heath, R. F. Curl *et al.*. Photophysics of buckminsterfullerene and other carbon cluster

- ions. *J. Chem. Phys.*, 1988, **88**(1) : 220
- 5 M. Ehbrecht, M. Faerber, F. Rohmund *et al.*. CO<sub>2</sub>-laser-driven production of carbon clusters and fullerenes from gas phase. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **214**(1) : 34
- 6 K. Fuke, K. Tsukamoto, F. Misaizu *et al.*. Near threshold photoionization of silicon clusters in the 248~146 nm region; ionization potentials for Si<sub>n</sub>. *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**(10) : 7807
- 7 J. R. Heath, Y. Liu, S. C. O'Brien *et al.*. Semiconductor cluster beams; one and two color ionization studies of Si<sub>n</sub> and Ge<sub>n</sub>. *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**(11) : 5520
- 8 T. Majima. Laser synthesis of ultrafine particles. *Rev. Laser Eng.*, 1989, **17**(5) : 358

## CO<sub>2</sub>-Laser-Driven Production of Clusters from the Gas Phase and on-Line Detection

Zhang Weijun

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Hefei 230031)

M. Ehbrecht H. Ferkel F. Huisken

(Max-Planck-Institut Für Strömungsforschung, Bunsenstrasse 10, 37073 Göttingen, Germany)

**Abstract** This paper introduces a newly developed technique, which is the combination of laser-driven gas-phase synthesis of clusters and on-line time-of-flight mass spectrometer. By using this method, carbon, silicon, carbon-silicon and nitrogen-silicon clusters were produced and analyzed.

**Key words** cluster, laser-driven gas-phase synthesis, time-of-flight mass spectrometer