

文章编号: 0258-702X(2002)03-0218-05

355 nm 激光作用下 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 分子的 MPI 质谱研究

刘玉芳¹, 施德恒^{1, 2}, 孙金锋¹

(¹ 河南师范大学物理系, 河南新乡 453002; ² 空军第一航空学院基础部, 河南信阳 464000)

提要 在 355 nm 的激光作用下, 利用扩散分子束技术和四极质谱装置相结合研究了气相 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 分子多光子电离 (MPI) 质谱分布。测量了 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4^+$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2^+$, $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$ 及 Si^+ 离子的激光光强指数, 检测了这 5 种碎片离子的信号强度占总信号强度的分支比随光强的变化关系。据此, 讨论了该分子 MPI 过程可能经历的通道, 得到了 Si^+ 主要来自于母体分子的多光子解离—硅原子的电离, $\text{Si}(\text{CH}_3)_n^+$ ($n=1, 2, 3$) 主要来自于中性碎片 $\text{Si}(\text{CH}_3)_n$ ($n=1, 2, 3$) 的自电离, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4^+$ 来自于母体分子的 $(3+1)$ 电离的结论。

关键词 四甲基硅, 多光子解离电离, 多光子电离解离, 反应动力学, 质谱

中图分类号 O 657.63 文献标识码 A

Multiphoton Ionization Mass Spectra Study of Tetramethylsilane at 355 nm Laser Radiation

LIU Yu-fang¹, SHI De-heng^{1, 2}, SUN Jin-feng¹

(¹ Department of Physics, Henan Normal University, Xinxiang 453002
² Department of Foundation, The First Aeronautical College of Air Force, Xinyang 464000)

Abstract Multiphoton ionization (MPI) mass spectra distributions of tetramethylsilane in gaseous phase are investigated using a quadrupole mass spectrometer and a pulsed molecular beam at 355 nm laser radiation. The dependence of the signal intensity of the ions $\text{Si}(\text{CH}_3)_n^+$ ($n=1, 2, 3, 4$) and Si^+ on laser power is measured. The fractions of signal $\text{Si}(\text{CH}_3)_n^+$ ($n=1, 2, 3, 4$) and Si^+ vs. laser intensity are obtained. According to these, the possible MPI channels and the chemical kinetics mechanisms of this molecule are discussed. The conclusion is gained that Si^+ ions might be mainly produced via a sequential photo-dissociation to form Si atoms first and followed by a multiphoton ionization of Si atoms, $\text{Si}(\text{CH}_3)_n^+$ ($n=1, 2, 3$) ions might be mainly produced from self-ionization of neutral fragments $\text{Si}(\text{CH}_3)_n$, and the $\text{Si}(\text{CH}_3)_4^+$ ions might be produced from $(3+1)$ ionization of parent molecules.

Key words tetramethylsilane, multiphoton dissociation followed by multiphoton ionization, multiphoton ionization followed by multiphoton dissociation, chemical kinetics, mass spectra

1 引言

在半导体生产中常用化学气相沉积方法制备高纯硅。所用的硅化合物中, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 是很重要的一种。与其他种类相比, 它不象硅甲烷那样易爆, 又不象卤代硅烷那样有腐蚀性, 化学性质是比较稳定的; 另一方面, 它的分子结构与一般有机金属化合物相

似, 具有一定的代表性。因此研究这个分子的解离和电离过程, 以及其光物理与光化学性质, 在应用及学术方面都是有价值的。

$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 在短于 180 nm 的远紫外区和真空紫外区有吸收, A. G. Alexander 等^[1]及 R. Roberge 等^[2]先后获得过它的较好的吸收谱。1982 年, A. Gedanken 等^[3]在 370 ~ 395 nm 波长范围内观测过这

个分子的多光子电离(MPI)光谱,基本上是一个随激光染料增益曲线变化的连续谱,上面显示一些弱的峰,但未作强度分析;1987年,P. D. Brewer^[4]在400~412 nm以及453~457 nm两个波长范围内得到了 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 的MPI光谱,以及前一段内的双光子激光诱导荧光(LIF)光谱,认证为硅原子的双光子共振峰;1994至1995年间,作者等^[5-8]报道了373~410 nm波长范围内 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 的MPI光谱,也报道了该分子在这一波段内若干个波长点处的飞行时间质谱分布,得出了该分子在较低能量的激光作用下,其MPI过程主要是解离—电离、在较高能量的激光作用下可能同时存在电离—解离过程的结论。在较高能量的激光作用下, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 的MPI过程究竟是不是以解离—电离为主,这是一个有待研究且较有意义的问题。为此,本文利用扩散分子束技术和四极质谱装置相结合,在较高能量的355 nm激光作用下,对该分子的MPI质谱进行了进一步的研究。

2 实 验

测定四甲基硅MPI质谱的实验装置如图1所示。信号发生器产生的脉冲信号,一方面经由脉冲控制阀去触发脉冲喷嘴(脉宽1 ms),另一方面经500 μs 的延迟后去触发Nd:YAG激光器,其输出激光(脉宽10 ns,线宽 0.16 cm^{-1})经三倍频后再经一石英全反镜反射入真空电离室并由石英透镜($f = 50 \text{ mm}$)聚焦于分子束中心。聚焦后的激光束和分子束垂直交叉,焦点处产生的光电离信号由四极质谱仪(ZP-4001型)探测并经放大后送入Boxcar(M162型)中积分,最后至X-Y记录仪中绘出质谱图。实验中,电离室的背景真空优于 10^{-4} Pa ,工作气压约 10^{-3} Pa ,使用涡轮分子泵(FB-450型)抽达;Nd:YAG激光器的重复频率为3 Hz,其输出激光的单脉冲能量约60~70 mJ,三倍频后的单脉冲能量约10 mJ,激光能量的改变是通过更换衰减片实现的。进行MPI质谱测量时,用石英全反镜的部分杂散光经光电转换后触发Boxcar及观察用的示波器。

$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 样品为分析纯,标称不低于98%。使用前进行了多次冷冻、抽气除 O_2 和融化的循环操作,但未作纯度分析。

采用在较高能量的激光作用下得到的 CS_2 的MPI质谱结果对实验结果进行标定。因为在较高能量激光作用下, CS_2 的MPI质谱中仅有 S^+ 及 C^+ 离子。

3 实验结果

在不同能量激光作用下,获得了多幅四甲基硅的MPI质谱图。实验中观察到,当激光的单脉冲能量较高(约2.3 mJ/pulse以上)时, $\text{Si}(\text{CH}_3)_n^+$ 的MPI质谱中都出现了 CH_3^+ 、 C_2^+ 、 Si^+ 以及 $\text{Si}(\text{CH}_3)_n^+$ ($n = 1, 2, 3, 4$)等离子的信号,甚至出现了 SiC_3^+ 、 SiC_2^+ 等离子的信号;当激光的单脉冲能量较低(约1.5 mJ/pulse以下)时,只有 CH_3^+ 、 CH_2^+ 、 Si^+ 及 $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$ 等离子的信号,甚至只有 Si^+ 的信号(约0.9~0.8 mJ/pulse以下)。同时发现,随着激光能量的增加, $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$ 首先出现,其次是 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2^+$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ 和 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4^+$ 。部分典型结果如图2、3所示。

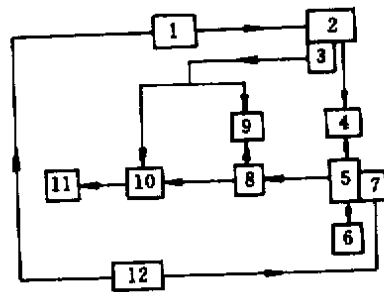


图1 MPI质谱实验装置方框图

1: Nd:YAG激光器; 2: 石英全反镜; 3: 光电转换器; 4: 石英透镜; 5: 四极质谱仪; 6: 能量计; 7: 脉冲喷嘴; 8: 电流放大器; 9: 示波器; 10: Boxcar平均器; 11: X-Y记录仪; 12: 触发信号控制器

Fig.1 Schematic diagram of MPI mass spectra experimental arrangement

1: Nd:YAG; 2: quartz reflection mirror; 3: photoelectric transformation apparatus; 4: quartz focusing lens; 5: quadrupole mass spectrometer; 6: energy metre; 7: pulse nozzle; 8: current amplifier; 9: oscilloscope; 10: Boxcar averager; 11: X-Y recorder; 12: triggered signal controller

实验中还观察到,随着激光能量的增加, $\text{Si}(\text{CH}_3)_n^+$ ($n = 1, 2, 3, 4$)的出现是有规律的。即,出现 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2^+$ 时,必有 $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$ 碎片存在;出现 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ 时,必有 $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2^+$ 碎片存在等等。只是当激光能量介于1~2 mJ/pulse范围内时,有时在稍高的激光能量下不出现 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2^+$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ 碎片,甚至在个别质谱中不出现 $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$ 碎片;有时在稍低的激光能量下即出现 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2^+$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ 的信号。不过总体上讲,在稍高的激光能量作用下出现较大的碎片离子的情况比在稍低的激光能量作用下出现较大的碎片离子的情况普遍得

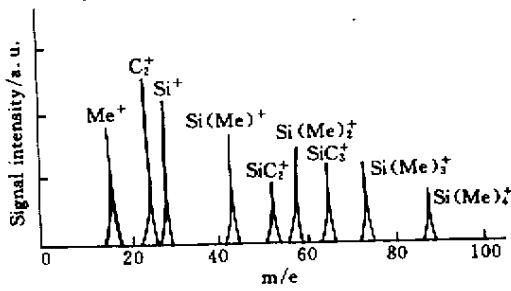


图 2 较高能量的激光作用下四甲基硅的 MPI 质谱分布 (符号 Me 表示 CH₃)

Fig.2 MPI mass spectra distribution of tetramethylsilane at higher laser energy
laser energy :3.81 mJ ;The symbol Me represents CH₃ radical

3.1 相关系数都在 0.99 ~ 0.98 之间,是相当好的。

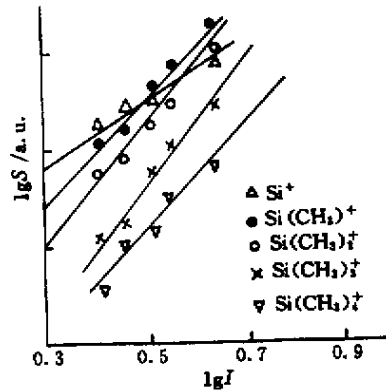


图 4 离子信号强度随激光光强的变化
Fig.4 Dependence of ionization signal on laser intensity at 355 nm

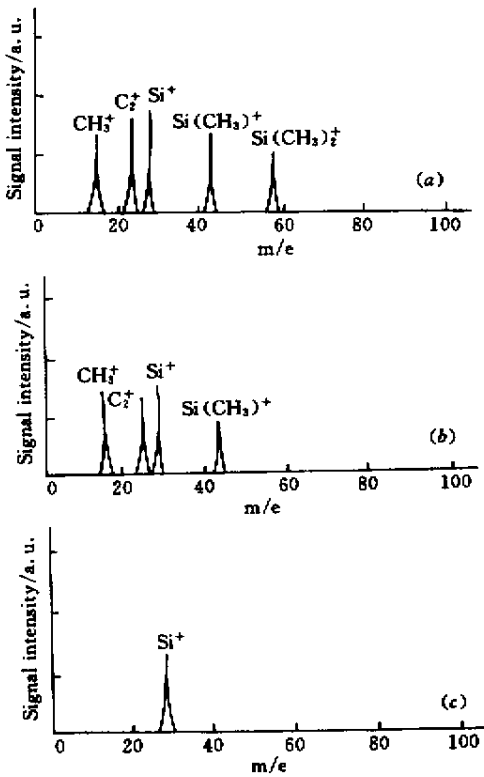


图 3 较低能量激光作用下四甲基硅的 MPI 质谱分布
Fig.3 MPI mass spectra distribution of tetramethylsilane at lower laser energy
laser energy : (a) 1.85 mJ ; (b) 1.12 mJ ; (c) 0.75 mJ

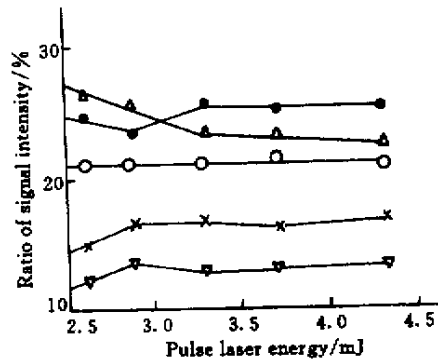


图 5 离子信号强度占总离子信号强度的分支比随激光光强的变化
Fig.5 Fraction of Si⁺ (△), Si(CH₃)⁺ (●), Si(CH₃)₂⁺ (×), Si(CH₃)₃⁺ (▽) and Si(CH₃)₄⁺ (○) vs laser energy at 355 nm

多。
对于 Si⁺, Si(CH₃)⁺, Si(CH₃)₂⁺, Si(CH₃)₃⁺ 及 Si(CH₃)₄⁺ 这 5 种产物,作者等还测量了在中等强度的激光作用下其信号强度随激光光强的变化,图 4 是根据测量结果作出的双对数曲线,相应的最小二乘法拟合得到的直线斜率分别是 2.1, 3.2, 3.4, 3.3 和

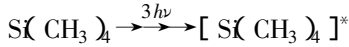
为进一步分析 Si⁺ 及 Si(CH₃)_n⁺ (n = 1, 2, 3, 4) 各离子信号强度间的关系,将 2.5 ~ 4.5 mJ/pulse 内获得的若干幅 MPI 质谱图作以下处理:首先把每幅质谱图中这 5 种离子的质谱峰强度计算出来,并进行记录仪灵敏度等方面的校正,其次把各峰强度相加,作为信号总强度,计算出该脉冲能量下各离子信号强度占总强度的百分比,即可绘制出各离子信号强度占总信号强度的分支比随激光光强的变化关系,如图 5 所示。

4 讨论

一般说来,对 MPI 过程的描述主要有三种模型^[3] (a) 母体分子电离—解离模型 (b) 母体分子

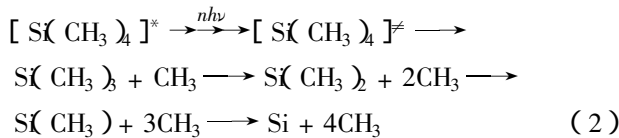
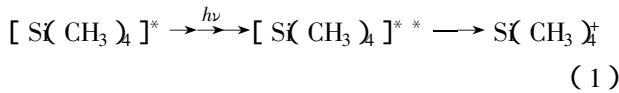
解离—中性碎片电离模型 (c) 自由离模型。

结合 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 的远紫外和真空紫外吸收谱^[1,2], 以及其飞行时间质谱^[5~8]的研究结果, 我们认为, 在 118.3 nm 附近, 即对应于 3 个 355 nm 光子的能量时, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 分子进行 MPI 的第一步, 应首先是共振吸收三个光子而形成激发态的四甲基硅^[5,7,8]:



4.1 较低能量激光作用下 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 的 MPI 机理

在同一激光脉冲内, 处于激发态的四甲基硅可能继续吸收一个光子进而发生(3+1)电离^[7], 也可能继续吸收一个或多个光子解离成中性碎片^[5,6], 二者之间存在着竞争^[7,8]



从本文的实验结果看, 在较低能量激光作用下, 由于仅观察到了 Si^+ , $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$ 等的信号, 甚至仅观察到了 Si^+ 的信号, 因此可能只存在反应通道 (b)。据此推断, 在较低能量的激光作用下, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 的 MPI 机理只能用母体分子解离—中性碎片电离的模型来描述。

4.2 较高能量激光作用下 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 的 MPI 机理

$\text{Si}(\text{CH}_3)_4^+$ 的形成。当激光的单脉冲能量足够高时, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 的质谱产物中出现了 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4^+$ 离子的信号, 且随着激光能量的进一步增加, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4^+$ 信号的强度也在增大。据此并结合 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 的真空紫外吸收谱^[2]和本文测得的 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4^+$ 的激光光强指数大约为 3 这一实验结果, 几乎可以肯定, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4^+$ 是经由通道 (a), 即经由一个(3+1)电离过程形成的。这与以前^[7,8]得到的结论是相同的。

$\text{Si}(\text{CH}_3)_n^+$ ($n=1, 2, 3$) 的形成。 $\text{Si}(\text{CH}_3)_n^+$ ($n=1, 2, 3$) 的来源主要有两个: 一是由母体分子离子或较大的碎片离子, 如 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4^+$ 或 $\text{Si}(\text{CH}_3)_n^+$ ($n=1, 2, 3$) 等解离而来, 另一是由中性碎片 $\text{Si}(\text{CH}_3)_n^+$ ($n=1, 2, 3$) 自电离而来。下面以 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ 离子的产生为例进行分析。① 若 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ 主要是由母体分子离子经离解掉一个 CH_3 基团产生的, 则随着 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4^+$ 信号的增强或减弱, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ 的信号强度占总离子信号强度的分支比应有明显的减弱或增

强, 但图 5 没有显示出这种明显的变化; ② 若 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ 主要是由母体分子离子解离掉一个 CH_3 基团形成的, 则应该先有 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4^+$, 然后才会有 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$, 但在 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 的 MPI 质谱产物中, 有时当有 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ 信号出现时, 却根本观测不到母体分子离子的信号。因此根据 ①, ② 可以推断, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ 的主要部分不是来自于反应通道 (a), 即, 不来自于母体分子的电离—解离这一通道。同样的分析也适用于 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2^+$ 及 $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$ 离子。

值得一提的是, 在较低能量激光作用下, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 的 MPI 质谱产物中仅有 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2^+$ 及 $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$, 甚至只有 $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$ 的信号, 而没有较大的碎片离子出现。当只有 $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$ 离子的信号出现时, 由较大的离子碎片 $\text{Si}(\text{CH}_3)_n^+$ ($n=4, 3, 2$) 解离掉一个或多个 CH_3 基团产生 $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$ 的可能性极小。因此, $\text{Si}(\text{CH}_3)_n^+$ ($n=1, 2, 3$) 主要是由中性碎片 $\text{Si}(\text{CH}_3)_n$ ($n=1, 2, 3$) 电离产生的。

另一方面, 本文已测得 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2^+$ 及 $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$ 诸碎片离子的激光光强指数大约为 3, 说明 $\text{Si}(\text{CH}_3)_n^+$ ($n=1, 2, 3$) 的形成可能经历了一个三光子的共振过程, 这也从一个侧面支持了上述推断。

当然, 当激光的单脉冲能量较高时, 也不排除可能会有一部分 $\text{Si}(\text{CH}_3)_n^+$ ($n=1, 2, 3$) 离子是由较大的碎片离子解离掉一个或多个 CH_3 基团形成的, 但根据图 5 推断, 在本文的实验条件下, 这一电离—解离通道所占的通道比应很小。

文献 8 [利用文献 9] 中给出的方法, 通过对四甲基硅多光子电离飞行时间质谱的峰型峰宽进行分析, 得出了与上述相似的结论。这从另一个侧面支持了上述分析结果的正确性。

Si^+ 的形成。类似上述分析过程进行分析, 并结合以前得到的飞行时间质谱结果^[5~7]可以推断, 在较高能量激光作用下, Si^+ 应主要来自于 Si 原子的电离。不过图 5 还显示出, 在较高能量激光作用下, 随着激光能量的进一步增加, Si^+ 离子的信号强度占总信号强度的百分比缓慢减少, $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$ 离子的信号强度所占的百分比则有所增加, 这一不很明显的变化说明, 有一小部分 Si^+ 离子可能是由 $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$ 解离产生的。

5 结 论

本文利用不同于文献 5~8 的实验装置, 研究

了 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 分子在 355 nm 紫外激光作用下的 MPI 机理 结论如下:

(1) Si^+ 主要来自于母体分子解离—硅原子的电离。由 $\text{Si}(\text{CH}_3)_n^+$ ($n = 1, 2, 3, 4$) 解离掉一个或多个 CH_3 基团产生 Si^+ 的通道所占的通道比应较小;

(2) $\text{Si}(\text{CH}_3)_4^+$ 来自于母体分子的(3+1)电离;

(3) $\text{Si}(\text{CH}_3)_n^+$ ($n = 1, 2, 3$) 主要来自于 $\text{Si}(\text{CH}_3)_n$ ($n = 1, 2, 3$) 的自电离, 由较大的碎片离子解离掉一个或多个 CH_3 基团产生较小的碎片离子的通道所占的通道比应很小。

参 考 文 献

- 1 A. G. Alexander, O. P. Strausz, R. Pottier *et al.*. The vacuum ultraviolet spectra of methylated silanes [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1972, **13**(6) 608 ~ 609
- 2 R. Roberge, C. Sandorfy, J. I. Matthews *et al.*. The far ultraviolet and HeI photoelectron spectra of alkyl and fluorine substituted silane derivatives [J]. *J. Chem. Phys.*, 1978, **69**(11) 5105 ~ 5112
- 3 A. Gedanken, M. B. Robin, N. A. Kuebler. Nonlinear photochemistry in organic, inorganic, and organometallic systems [J]. *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**(21) 4096 ~ 4107
- 4 P. D. Brewer. Two-photon laser-induced fluorescence and “2 + 1” multiphoton ionization of silicon atoms [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1987, **136**(6) 557 ~ 561
- 5 Shi Deheng, Xiong Yongjian, Lu Qingzheng *et al.*. UV laser MPI spectra and TOF mass spectra of tetramethylsilane [J]. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1994, **A21**(1) 44 ~ 48 (in Chinese)
- 6 Shi Deheng, Zhu Mengxia, Kong Fanao *et al.*. Multiphoton ionization spectroscopy and mass spectral study of tetramethylsilane with violet laser radiation [J]. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1994, **14**(1) 45 ~ 48 (in Chinese)
- 7 Shi Deheng, Xiong Yongjian, Lu Qingzheng *et al.*. Violet laser TOF mass spectra study on multiphoton ionization of tetramethylsilane [J]. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1994, **14**(2) 154 ~ 158 (in Chinese)
- 8 Shi Deheng, Lu Qingzheng, Kong Fanao *et al.*. Multiphoton ionization and dissociation of tetramethylsilane at 410 ~ 373 nm laser radiation [J]. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1995, **A22**(1) 45 ~ 48 (in Chinese)
- 9 Li Shutao, Qian Yile, Liu Houxiang *et al.*. Resonance enhanced multiphoton ionization induced by two-color-lasers in $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [J]. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1990, **10**(7): 610 ~ 617 (in Chinese)