

硅甲烷 CARS 光谱的研究

虞海平 金耀根 周萍 李郁芬 吴征铠
(复旦大学物理系)

提 要

测量和分析了硅甲烷(SiH_4) ν_1 带和 ν_3 带的 CARS 光谱,并采用偏振 CARS 技术,解除了 ν_1 带的影响,获得了完全的 ν_3 带的 CARS 谱。偏振测量和理论模拟计算给出了 ν_1 带和 ν_3 带 Q 支峰值间的频率位移及两者喇曼跃迁截面平方的比值。

关键词: 相干反斯托克斯喇曼光谱学; 硅甲烷; 分子光谱学; 偏振技术。

一、引 言

近年来,用 SiH_4 RF 分解沉积制备硅薄膜已广泛应用于微电子工业。为有效地控制薄膜质量,对其沉积过程的研究引起了人们的重视。相干反斯托克斯喇曼光谱(简称 CARS)技术由于其信号的类激光特性和高的空间分辨率,以及受光亮背景的干扰较小,已被应用于 CVD 过程的诊断^[1,2]。为了正确地运用 CARS 技术研究 SiH_4 的分解过程,我们测量和研究了 SiH_4 的 CARS 光谱。由于 SiH_4 的 ν_1 带喇曼跃迁很强,诊断多用 ν_1 带。但理论和实验对 CH_4 ^[3,4]、 CD_4 ^[5]、 GeH_4 ^[6] 和 SiH_4 ^[6] 分子的研究表明其全对称 $\nu_1(A_1)$ 振动态还受到频率相近的振动模的微扰,相互作用涉及 ν_1 、 ν_3 、 $2\nu_3$ 、 $2\nu_1$ 和 $\nu_2 + \nu_4$ 等。由于在 CH_4 中 $\nu_3 - \nu_1 = 102 \text{ cm}^{-1}$, ν_1 、 ν_3 的微扰较弱,而在 SiH_4 中, $\nu_3 - \nu_1 = 2.3 \text{ cm}^{-1}$, 微扰就强。结果明显地导致选择定则限制的放宽,全对称的 $\nu_1(A_1)$ 也产生了红外跃迁^[7]。 SiH_4 、 GeH_4 的 ν_1 带高分辨率 CARS 谱^[8,9], 自发喇曼谱^[6,10,11] 及 ν_3 带高分辨红外(简称 IR)谱^[7,8] 都已有报道。从高分辨的 CARS 谱和 IR 谱中,能清楚地观察到振转能级 J 中不同子能级 τ 之间的分裂。本文对 SiH_4 的 ν_1 带, ν_3 带 CARS 谱进行了测量和分析,并采用偏振 CARS 技术获得了 ν_3 带 CARS 谱,从而对谱作了不同于文献[2]的分析。偏振测量和理论模拟给出了 ν_1 和 ν_3 带 Q 支峰值间的频率位移及两者喇曼跃迁截面平方的比值。

二、实 验

CARS 是一种相干喇曼技术。当泵浦光束 ω_1 和斯托克斯光束 ω_2 在相位匹配的条件下同时入射到样品中时,由于三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 的作用,产生了频率为 $2\omega_1 - \omega_2$ 的 CARS 信号:

$$P_{\text{CARS}} \propto |\chi^{(3)}|^2 P_1^2 P_2, \quad (1)$$

这里 P_1 、 P_2 分别为泵浦光束 ω_1 和斯托克斯光束 ω_2 的功率, 扫描 ω_2 , 就可测得样品的 CARS 谱。由于 $\chi^{(3)}$ 正比于样品中待测分子的粒子密度, 故 CARS 信号正比于粒子数密度的平方。当样品分子被分解时, CARS 信号逐渐减弱, 此衰减曲线正好反映了分解速率, 这正是应用 CARS 测量浓度、样品分子分解速率的基础。

实验装置如图 1 所示。以 Nd:YAG-染料激光系统作为实验光源, 部分 YAG 倍频光作为泵浦光束 ω_1 , 由倍频光泵浦的若丹明 610 和若丹明 640 混合染料溶液产生的染料激光作为斯托克斯光束 ω_2 , 其调谐范围在 595~607 nm。两光束经一双色镜耦合, 共线地通过样品池, 产生的 CARS 信号经空间滤波后由光电倍增管接收, 送 BOXCAR 平均器积分后, 再由 X-Y 绘图仪记录。YAG 激光器的重复率为 10Hz, 光谱在室温下记录。实验所用样品是浙江大学生产的含 SiH_4 10% 的 SiH_4/H_2 混合气体。样品池长度为 10 cm, 气压由硅油栓和真空表监测。为了保证光谱不受到畸变, CARS 过程和接收系统均应避免饱和, 使之工作在线性区内。

偏振 CARS 的实验装置和上述相同, 其主要问题是确保入射激光的完全偏振和两光束偏振方向间的配置角度。一般激光器输出的激光, 并不完全严格线偏振, 因而, 在 YAG 倍频光和染料光进入样品池前, 各需放置一起偏器, 以确保严格偏振, 然而再用检偏器检测以保证两入射激光偏振状态的角度配置。在我们的偏振 CARS 实验中, 一种是 ω_1 、 ω_2 光束的偏振互相平行, 则 CARS 信号的偏振也与 ω_1 、 ω_2 平行, 这称为 (iii) 配置; 另一种是 ω_1 、 ω_2 的偏振互相垂直, 则 CARS 信号的偏振与 ω_2 偏振平行, 也即垂直于 ω_1 偏振, 这称为 (ijj) 配置, $i \perp j$ 。偏振 CARS 的配置简单示意于图 2。

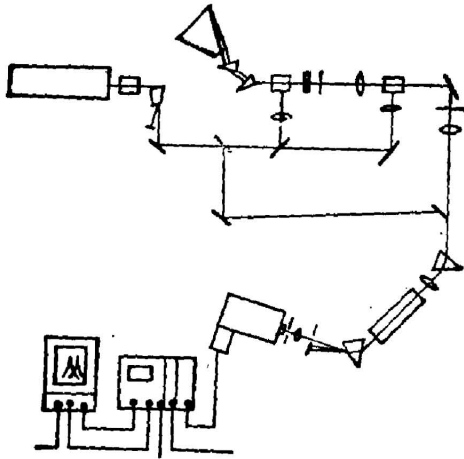


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup of CARS

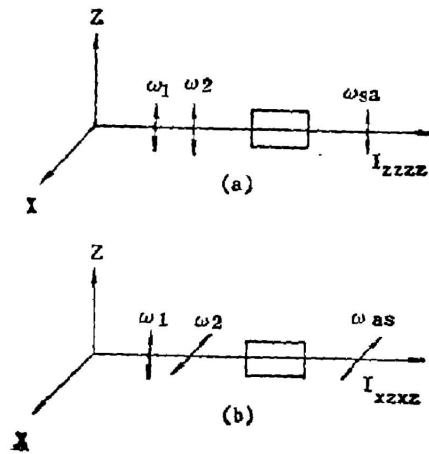


Fig. 2 The simple schematic for two polarization CARS configurations (a) (iii) ; (b) (ijj)

三、实验结果及光谱的分析

SiH_4 分子具有四面体对称性, 属 T_d 点群, 它有 9 个振动模, 其中全对称伸缩模为 ν_1 (A_1) = 2187 cm^{-1} , 二重简并弯曲模 ν_2 (E) = 972 cm^{-1} , 三重简并反对称模 ν_3 (T_2) = 2189

cm^{-1} , 三重简并弯曲模 $\nu_4(F_2) = 913 \text{ cm}^{-1}$ 。按照喇曼选择定则, ν_1 带只存在 Q 支, ν_3 带有 O、P、Q、R、S 5 支。由于振轴耦合 $R = J + I$, 使 ν_3 能级分裂成 F_2^+ 、 F_2^0 、 F_2^- 三组, 对应 $R = J + 1, J, J - 1$, 其简并度分别为 $2J + 3, 2J + 1, 2J - 1$, 而跃迁对 F_2^+, F_2^0, F_2^- 没有限制, 故 ν_3 带共有 15 支谱线。本文只研究 $\nu_1(A_1)$ 带和 $\nu_3(F_2)$ 带的 CARS 光谱。

A. $\text{SiH}_4 \nu_1 - \nu_3$ 带的实验谱及其计算模拟

典型的 $\text{SiH}_4 \nu_1$ 带 CARS 谱如图 3 所示。入射激光 ω_1 和 ω_2 的线宽分别为 $\Delta\omega_1 = 1.5 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\Delta\omega_2 = 0.6 \text{ cm}^{-1}$ 。强峰的位置在 $\omega_2 = 602 \text{ nm}$, 对应喇曼位移为 ν_1 的 2187 cm^{-1} 。强峰喇曼位移低频侧是 Q 支的各 J 支跃迁谱。由于激光线宽的卷积加宽, Q 支各 J 支跃迁不能分辨。在强峰喇曼位移高频侧有一个小峰, 这不能归属于 ν_1 带, 将在下面详细讨论。M. Hanabusa 等人用 CARS 技术研究 SiH_4 在 CO_2 激光照射下的分解过程时, 也获得了类似图 3 的 CARS 谱^[2], 认为此小峰是由 ν_2, ν_4 和 ν_1 的耦合而产生的。在 CO_2 辐照后, 此小峰的强度有明显增强, 但是没有给出有力的证据和进一步的分析。

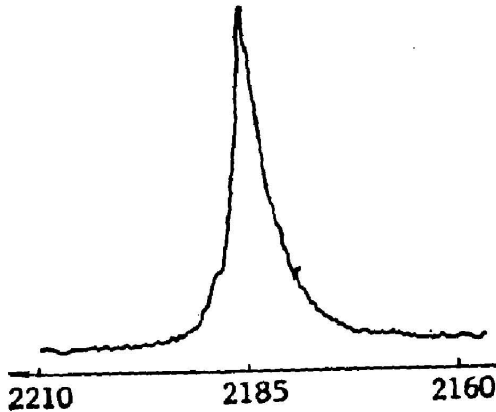


Fig. 3 The experimental CARS spectrum of the ν_1 Q-branch of SiH_4 $\Delta\omega_1 = 1.5 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\omega_2 = 0.6 \text{ cm}^{-1}$

为了减少激光线宽的卷积加宽, 我们用线宽为 $\Delta\omega_1 = 0.2 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\omega_2 = 0.25 \text{ cm}^{-1}$ 的两束激光获得了较高分辨率的 CARS 谱, 使 Q 支各 J 支跃迁谱线的结构明显地展现出来, 见图 4(a)。另外, 小峰也展现了支线结构。按照 CARS 理论, 我们计算了 $\text{SiH}_4 \nu_1$ 带和 ν_3 带(只计及 F_2^+, F_2^0, F_2^- 的 Q 支) Q 支跃迁, 获得了理论模拟谱, 见图 4(b)。有关 CARS 谱模拟计算及激光线宽的卷积, 可参考文献[12]。模拟计算 ν_1, ν_3 和 ν_1, ν_3 的叠加谱(图 5)表明实测谱(图 3)是 SiH_4 的 ν_1 带和 ν_3 带 Q 支跃迁产生的。从两谱中, 我们获得了 ν_1, ν_3 两峰值之间频率差为 3.2 cm^{-1} , 两者的截面平方比为 3.4。通常激光器输出的激光偏振度还是好的, 故此截面平方比值也可认为是在 $(\hat{e}\hat{e}\hat{e})$ 偏振配置下获得的。

为了进一步揭示高频侧小峰的归属, 我们进行了偏振谱的测量, 因为 $\nu_1(A_1)$ 与 $\nu_3(F_2)$ 的偏振特性应完全不同。另外, 由于 ν_1 带和 ν_3 带靠得很近, 故要研究 ν_3 带, 必须解除强的 ν_1 带的影响, 这也可利用两个带的偏振特性不同, 采用偏振技术来达到。对于象 SiH_4 的 Td 点群分子来说, ν_1 带的跃迁是 $A_1 \rightarrow A_1$, 其退偏度接近于零; 而对于 ν_3 带跃迁 $A_1 \rightarrow F_2$, 则退偏度远偏离零 ($\sim 3/4$), 故两者有完全不同的偏振特性。按照偏振 CARS 理论, CARS 信号为:

B. SiH_4 的偏振 CARS 谱

其中

$$P^{(3)}_{\text{CC}} |\chi^{(3)} : E_1 E_1 E_2|^2 = (\chi_{\text{CARS}}^{(3)})^2 e_{\text{CARS}} P_1^2 P_2, \quad (2)$$

其中

$$\chi_{\text{CARS}}^{(3)} e_{\text{CARS}} = 6\chi_{1122}^{(3)} e_1 (e_1 \cdot e_2) + 3\chi_{1221}^{(3)} e_2, \quad (3)$$

$e_1, e_2, e_{\text{CARS}}$ 分别为 ω_1, ω_2 激光和 CARS 信号光偏振方向的单位矢量。

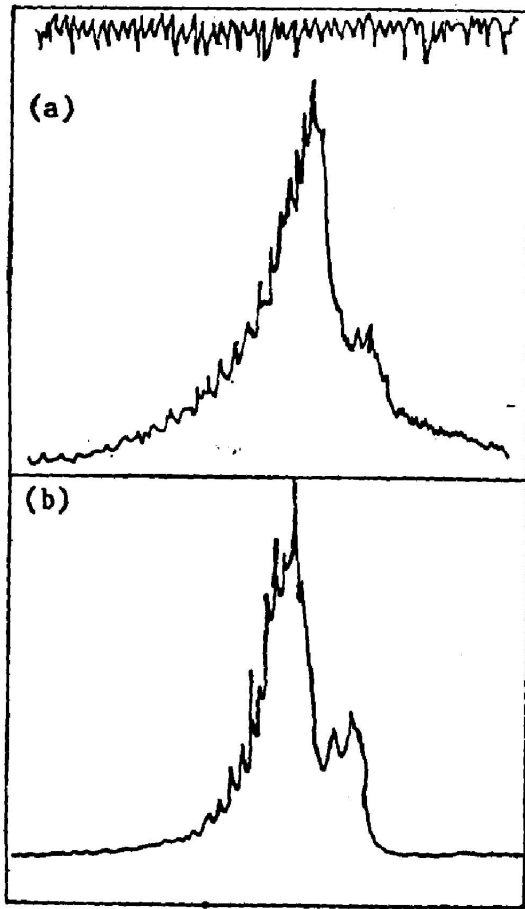


Fig. 4

- (a) The CARS spectrum of the ν_1 Q-branch of SiH_4 , $\Delta\omega_1=0.2 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\omega^2=0.25 \text{ cm}^{-1}$
- (b) The computer-simulated CARS spectrum of the Q-branches ν_1 and ν_3 of SiH_4

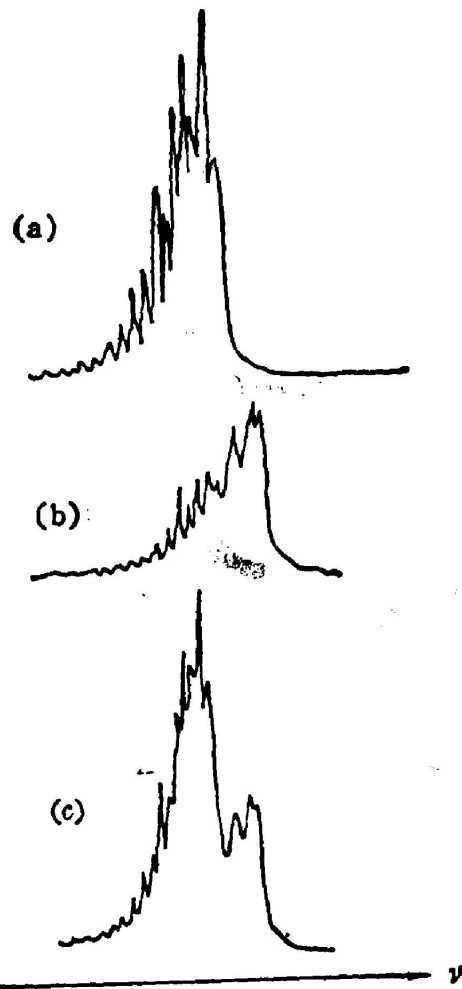


Fig. 5 The computer-simulated CARS spectra of (a) ν_1 ; (b) ν_3 ; (c) ν_1 and ν_3 of SiH_4

如果入射激光 ω_1, ω_2 偏振互相平行, $e_1=e_2$, 则 $e_{\text{CARS}}=e_1$ 。即 CARS 信号也与入射光具有相同的偏振方向, 那么

$$\chi_{\text{CARS}}^{(3)} = 6\chi_{1122}^{(3)} + 3\chi_{1221}^{(3)} - 3\chi_{1111}^{(3)} \quad (4)$$

对各向同性介质有:

$$\chi_{1111}^{(3)} = 3\chi_{1221}^{(3)} = 3\chi_{1122}^{(3)} \quad (5)$$

这是 $(iiii)$ 偏振配置;

如果入射激光 ω_1, ω_2 偏振互相垂直, $e_1 \perp e_2$, 则 $e_{\text{CARS}}=e_2$, 即 CARS 信号与斯托克斯光 ω_s 的偏振方向一致, 那么

$$\chi_{\text{CARS}}^{(3)} = 3\chi_{1221}^{(3)} \quad (6)$$

这是 $(ijj\bar{i})$ 偏振配置, $\bar{i} \perp j$ 。

由此可知, 当入射激光偏振均为 i 时, CARS 信号偏振也为 \bar{i} , 那么 $(iiii)$ 配置的 CARS 谱反映了 ν_1 模和 ν_3 模的信息; 当入射激光偏振分别为 i 和 j 时, 且 $\bar{i} \perp j$, 则 CARS 信号偏

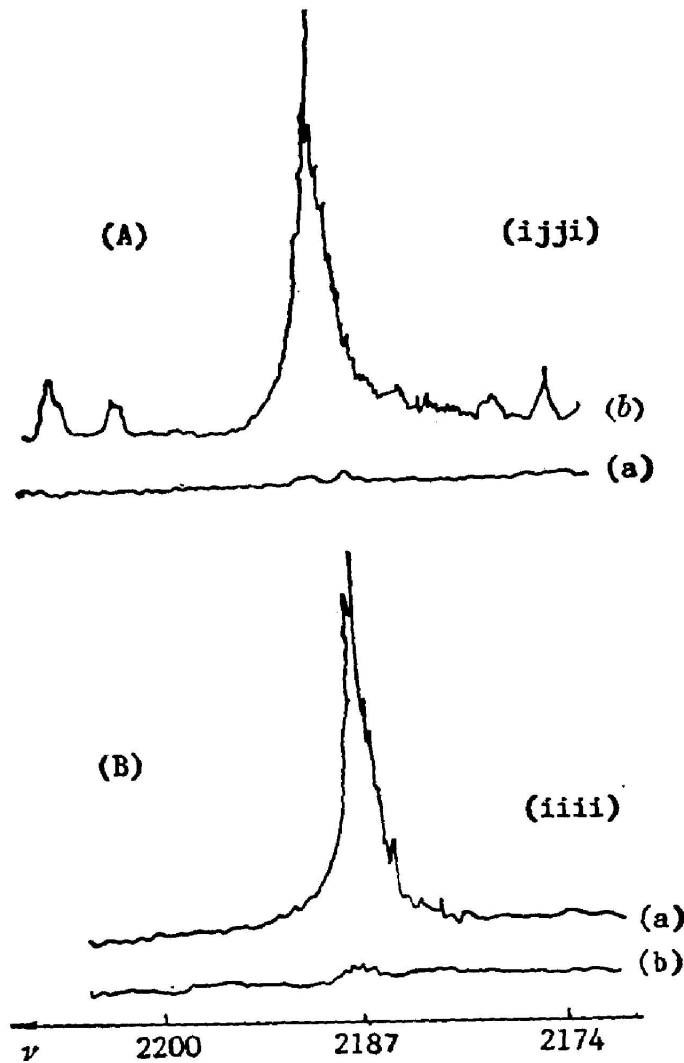


Fig. 6 The Q-branch CARS spectra under different polarization configurations

A. Analyzer at (a) i , (b) j in (ijji)

B. Analyzer at (a) i , (b) j in (iiii)

振为 j , 那么 $(ijji)$ 配置的 CARS 谱只包含了 ν_3 模的跃迁, 因 ν_1 模的退偏度接近于零。通过检偏器后获得的 CARS 光谱完全证实了上述情况, 见图 6。通过偏振 CARS 技术, 我们获得了完整的 ν_3 模 CARS 谱, 明显地包含了 O 、 P 、 Q 、 R 、 S 诸支的跃迁, 见图 7。

从图 7 中可以看到, 喇曼位移在 2189cm^{-1} 处的宽强峰是 ν_3 模中 Q^+ 、 Q^0 、 Q^- 的叠加, 显然未被分辨, 而 Q 支两边的结构分别只看到两组跃迁, 即是 S^+ 、 R^+ 和 O^- 、 P^- , 较强的是 S^+ 和 O^- , 较弱的是 R^+ 和 P^- 。而按照选择定则, 共有 15 支, 这是因为各支跃迁具有不同的强度造成的。在一级近似下, 即不考虑 J 能级中离心子能级 τ 之间的分裂, 各支谱线的强度比为^[3],

$$S^+ : S^0 : S^- = O^- : O^0 : O^+ = 15 : 5 : 1, \quad (7a)$$

$$R^+ : R^0 : R^- = P^- : P^0 : P^+ = 10 : 8 : 3, \quad (7b)$$

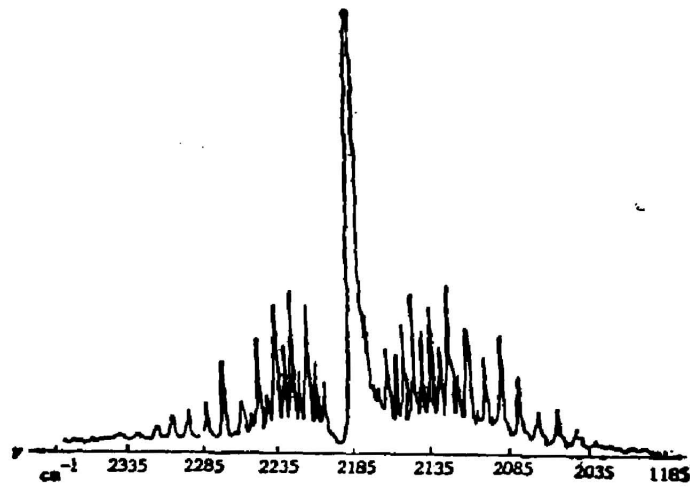


Fig. 7 The pure ν_3 CARS spectrum obtained by polarization CARS method with $i \perp j$

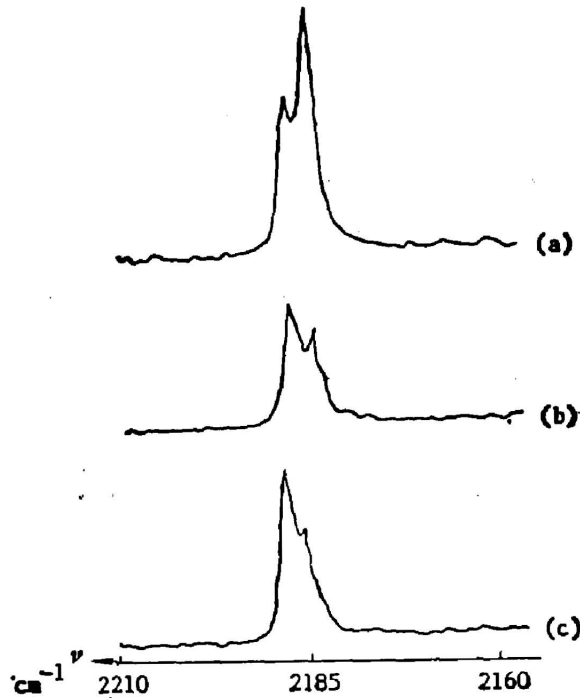


Fig. 8 The polarization CARS spectra with (i, j)
(a) 85° ; (b) 87° ; (c) 89° and there is no polarizer in front of cell

$$Q^+ : Q^0 : Q^- = 6 : 9 : 6. \quad (7c)$$

在偏振 CARS 实验 (i, j, k) 中, 如果入射激光的偏振性不完全或角度配置并非严格垂直, 则由于 $\nu_1(A_1)$ 大的喇曼截面, 另一偏振方向漏过去的激光会产生 $\nu_1(A_1)$ 模的 CARS 信号, 而且其强度完全可以和 ν_3 模的 Q 支跃迁相比较, 甚至更大。图 8 正是反映了这种情况, 这对获得纯 ν_3 模的 CARS 谱当然是不利的, 但却用来测量 ν_1 、 ν_3 两强峰间的频率位移。图 8 给出了位移为 3.1 cm^{-1} , 与前面图 4 从较高分辨率中测得的数据 3.2 cm^{-1} 相同。

偏振 CARS 方法使我们获得了完全 ν_3 模的 CARS 谱, 从而证明了我们的分析, 即图 3 中出现在强峰高频侧的小峰主要是由 ν_3 带的 Q 支跃迁产生的。M. Hanabusa^[2]等人认为此峰是由 ν_2 、 ν_4 和 ν_1 的耦合所产生, 而没有考虑 ν_3 的贡献显然是不合理, 至少是不全面的。他们的工作是以监测 SiH₄ CARS 谱强度来研究 CO₂ 激光对 SiH₄ 的分解反应的作用。在没有 CO₂ 激光辐照下, 他们测得的 SiH₄ 光谱和图 3 相同; 至于在 CO₂ 激光辐照下 SiH₄ 的 CARS 谱, 我们还未进行测量。

四、结 论

研究了 SiH₄ $\nu_1(A_1)$ 模和 $\nu_3(F_2)$ 模的 CARS 光谱, 运用偏振 CARS 技术, 解除了 ν_1 模的影响, 获得了完全的 $\nu_3(F_2)$ 模的 CARS 谱, 并对 ν_1 和 ν_3 模 Q 支进行了初步的理论模拟计算, 分析表明 ν_1 谱高频侧的小峰主要来自 ν_3 模的 Q 支跃迁。实验测量和模拟计算给出了两模 Q 支峰值间的频率位移和两者的喇曼截面平方的比值。

感谢吕诚哉先生和钱士雄先生的启发和帮助。

参 考 文 献

- [1] M. Hanabusa *et al.*; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1983, **32**, No. 1 (Nov), L712.
- [2] M. Hanabusa *et al.*; in "Laser Processing And Diagnostics" (ed. by D. Bäuerle, Springer-Verlag, N. Y. 1984), 197.
- [3] D. N. Kozlov *et al.*; *J. Mol. Spectrosc.*, 1979, **77**, No. 1 (July), 21.
- [4] J-E Lolck & A. G. Bobiette; *Chem. Phys. Lett.*, 1979, **64**, No. 2 (July), 195.
- [5] L. Ya. Baranov *et al.*; *JETP*, 1980, **79**, 46.
- [6] A. Cabana *et al.*; *J. Mol. Spectrosc.*, 1977, **66**, No. 1 (Jan), 174.
- [7] A. Cabana *et al.*; *Mol. Phys.*, 1978, **36**, No. 5 (Nov.), 1503.
- [8] G. Ya. Zueva *et al.*; *Opt. Commun.*, 1980, **35**, No. 2 (Nov), 218.
- [9] D. N. Kozlov *et al.*; *JETP Lett.*, 1980, **32**, No. 1 (July), 34.
- [10] D. V. Willetts *et al.*; *J. Mol. Spectrosc.*, 1975, **55**, No. 1~3 (March), 200.
- [11] H. W. Kattenberg & A. Oskam; *J. Mol. Spectrosc.*, 1974, **49**, No. 1 (Jan), 53.
- [12] 虞海平等,《中国激光》,待发表。

An investigation on CARS spectra of silane

YU HAIPING, JIN YAOPEN, ZHOU PING, LI YUFEN AND WU ZHENGKAI

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)

(Received 5 June 1987)

Abstract

The CARS spectra of ν_1 and ν_8 vibrational modes of silane (SiH_4) have been measured and analyzed. By means of the polarization CARS technique, the spectrum of ν_8 band is separated from that of ν_1 band and so the CARS spectrum of pure ν_8 band has been obtained. The frequency shift between the Q-branch peaks at ν_1 and ν_8 as well as the ratio of their Raman cross-sections square have been determined from polarization CARS spectrum and by computer simulation.

Key words: CARS (coherent anti-Stokes Raman spectroscopy); silane; molecular spectroscopy; polarization technique.