

紫激光作用下四甲基硅的光谱和质谱研究*

施德恒

(空军第一航空学院基础部, 信阳 464000)

朱梦霞

(信阳师范学院物理系, 信阳 464000)

孔繁敖** 陆庆正 余枝广 马兴孝

(中国科学技术大学近代化学系, 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402~392 nm内的多光子电离光谱, 获得了某些波长处的飞行时间质谱, 并据此讨论了该分子在这个区域内可能的MPI机理.

关键词 多光子电离光谱, 飞行时间质谱, 四甲基硅.

1 引 言

四甲基硅是进行化学气相沉积(CVD)的一种重要材料, 在CVD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CVD中的一般金属有机化合物又十分相似^[1], 因而研究这个分子的多光子解离和电离过程以及它的光物理和光化学性质, 在生产和学术上都具有十分重要的意义.

文献[2, 3, 4]曾报道过四甲基硅的真空远紫外吸收谱; 文献[5]报道过四甲基硅在395~371 nm区域内的MPI光谱, 基本上是一个随染料增益曲线变化的连续谱, 因而得出了这个分子的MPI机理为A类光化学行为的结论; 文献[6]报道了它在410~404 nm及457~453 nm二个波长范围内的MPI光谱, 同时也报道了前一波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, 得出了四甲基硅的MPI机理为B类光化学行为的结论. 本文报道在402~392 nm内对这个分子的MPI光谱及飞行时间质谱的研究结果.

2 实验装置

在平行板电极装置中测定四甲基硅的MPI光谱时, 用XeCl准分子激光器(308 nm)泵浦染料激光器(FL2002, Lambda Physik), 染料激光经一石英全反镜反射入平行板电极装置的进

收稿日期: 1992年10月26日; 收到修改稿日期: 1992年12月24日

* 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

光筒,筒中所装的石英透镜($f=5\text{ cm}$)将染料激光聚焦于二平行板电极中间(二电极相距 2 cm , 面积 $3.6\times 1.65\text{ cm}^2$,加偏压 -150 V).进行激光波长的扫描时,利用电极装置出光口的光作为光源经光电转换后去同步触发 Boxcar 和示波器.离子信号经电流放大器(增益 $\sim 10^9$)放大后送入 Boxcar 中平均,最后至 X-Y 记录仪.计算机(FL582A, Lambda Physik)控制染料激光器进行波长的连续扫描.实验中准分子激光器的重复频率为 3 Hz ,输出激光的单脉冲能量为 $50\sim 70\text{ mJ}$;染料激光器所用染料为 PBBO,染料增益曲线峰值处单脉冲能量约 2 mJ .

利用超声分子束技术在 TOF 质谱计中检测四甲基硅的 TOF 质谱时,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 $600\text{ }\mu\text{s}$ 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(FL3002, Lambda Physik),染料激光束经石英透镜($f=5\text{ cm}$)聚焦于分子束中心,光电离产生的离子碎片由推斥极(加 $+300\text{ V}$ 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.实验中准分子激光器的重复频率为 2 Hz ,输出激光的单脉冲能量为 $80\sim 90\text{ mJ}$;染料激光器所用染料为 QUI,峰值处的单脉冲能量约 2.50 mJ .

3 结果与讨论

3.1 四甲基硅的 MPI 光谱

先在平行板电极装置中测试了 13 至 $4\times 10^2\text{ Pa}$ 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.以下的 MPI 光谱,基本上都是保持在这一压力下测试的.

接着在平行板电极装置中重复文献[6]给出的 $410\sim 404\text{ nm}$ 内的光谱测量,所得结果如图 1 所示.参照硅原子的原子能级数据[7],把这些谱峰认证为起始于 3^3P_J 的 $(2+1)$ 电离,相应的跃迁已标注在图中,这些结果与文献[6]基本一致.

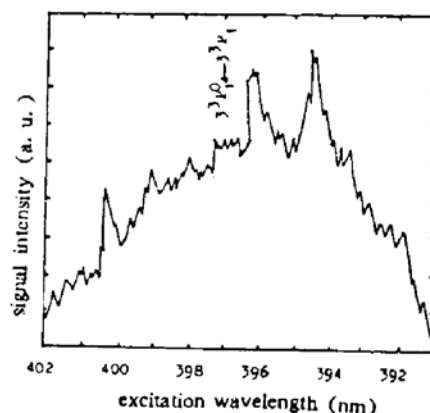
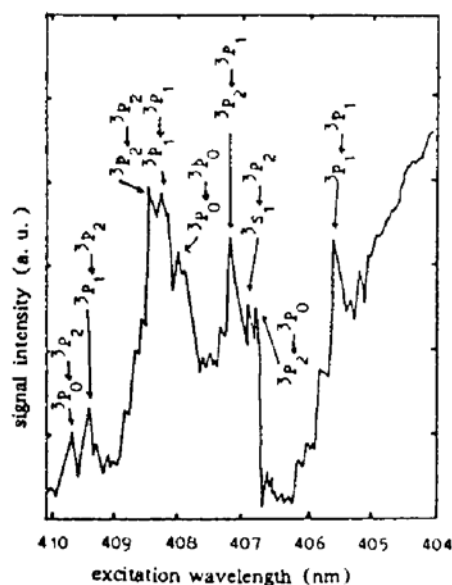


Fig. 1 $(2+1)$ MPI spectra of silicon atoms from the multiphoton dissociation of $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. Lines were assigned to $4^3P_J \leftarrow 3^3P_J$ ($J' \neq J'' = 1, 2, 3$) and $4^3S_1 \leftarrow 3^3P_J$ transitions according to their two-photon transition selection rules

Fig. 2 MPI spectrum of $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$

于 402~392 nm 内对四甲基硅气体样品进行激光波长扫描,测得的 MPI 光谱结果如图 2 所示.共得到三个较明显的峰,根据原子跃迁的一般选择定则及双光子跃迁的附加定则^[6],可以把 396.1 nm 处的一条谱峰归属为硅原子的 $3^3P_0 \leftarrow 3^3P_1$ 跃迁.

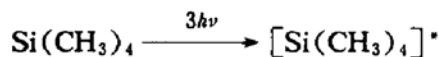
还测量了 400.2, 396.1 及 394.3 nm 的 MPI 激光光强指数,分别为 2.3, 2.1 和 2.1,最小二乘法拟和的相关系数分别为 0.96, 0.98 和 0.98,这也说明确实存在着双光子共振,但尚不能找出与 400.2 及 394.3 nm 两处谱峰相对应的双光子跃迁的能级.

3.2 四甲基硅的 TOF 质谱

根据四甲基硅的 MPI 光谱,选了若干个较为典型的波长对离子的 TOF 质谱进行检测,结果表明,在 402~392 nm 区域内, Si^+ 及 C_2^+ 是始终出现的, $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$ 在染料激光的单脉冲能量较高时有出现,此外基本没有其它离子峰,部分结果如图 3 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,无法在 TOF 质谱中检测是否飞行时间较短的 C^+ 及 CH_3^+ 等的存在.

下面根据 MPI 光谱及 TOF 质谱来讨论四甲基硅在 402~392 nm 的紫激光作用下所发生的 MPI 过程.

由四甲基硅的真空远紫外吸收谱可以看到,在真空远紫外区存在着几个连续的吸收带,尤其是在波长小于 139.4 nm 的真空远紫外区还存在着强烈的连续吸收带^[4],这正好对应于 404~392 nm 内的三光子波长,表明四甲基硅进行多光子电离的第一步,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 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 的分子中, $\text{Si}-\text{C}$ 键的离解能^[6]只有 $326 \pm 17 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (约 3.36 eV);在 402~392 nm 内,一个光子的能量最小也有 3.09 eV,故吸收三个光子后的 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 能够打开 $\text{Si}-\text{C}$ 键形成中性碎片:



由于在 TOF 质谱测量中未检测到 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2^+$ 等质量较大的离子碎片,因而几乎能够排除吸收三个光子后处于激发态的 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 继续吸收一个光子发生 (3+1) 电离的可能性.因此吸收三个光子后处于激发态的四甲基硅若继续吸收光子,也只可能是打开 $\text{Si}-\text{C}$ 键形成质量较小的中性碎片甚至直接产生硅原子.

虽然在 402~392 nm 内染料激光的单脉冲能量不高 (0.8~1.9 mJ),但由于透镜的焦距较短,所以焦点处的光子数密度仍较大,因而由四甲基硅解离生成的中性碎片,还有一部分可以继续吸收光子发生进一步的解离,直到产生硅原子.如:

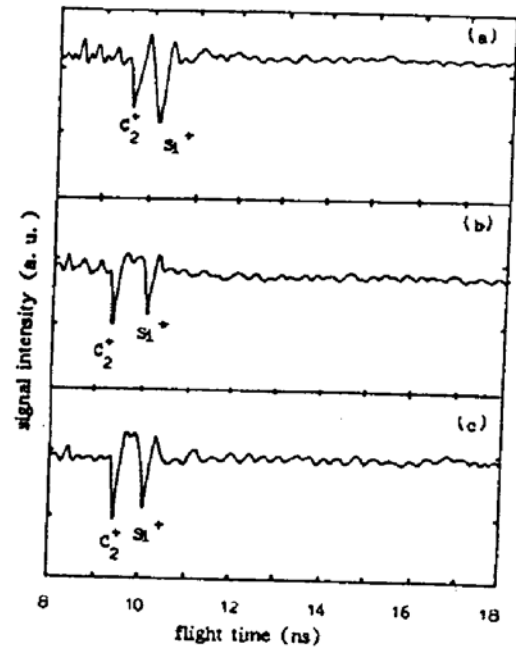
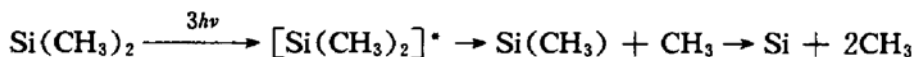
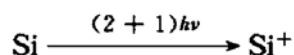


Fig. 3 MPI mass spectra distribution of $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ at (a) laser wavelength: 398.83 nm, laser energy: 0.75 mJ; (b) laser wavelength: 396.04 nm, laser energy: 1.23 mJ; (c) laser wavelength: 394.30 nm, laser energy: 1.87 mJ



由于在 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 分子中 Si-C 键的离解能^[6]只有 $326 \pm 17 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而在 CH_3 中 C-H 键的离解能约 $410 \pm 17 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 因此可以判断在 MPI 过程中 Si-C 键总是先被打断. 在本文的波长区域, 四个 Si-C 键全部被打断至少需要吸收五个光子的能量.

由于透镜焦点处的光子数密度是较高的; 而硅原子的第一电离电势^[7]只有 8.149 eV , 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, 可以继续吸收光子发生 $(2+1)$ 电离:



这就是本文在 MPI 光谱测量中检测到的硅原子的共振跃迁及在 TOF 质谱测量中检测到的 Si^+ 离子的形成原因, 这种四甲基硅 MPI 光谱明显的共振结构也正是本文得出与文献[5]不同结论的重要依据之一.

作者推测, $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$ 可能是由中性碎片的自电离产生的. 这是因为, 第一, 由于 $\text{Si}(\text{CH}_3)$ 碎片最多吸收两个光子便可打开 Si-C 键产生 Si 原子, 而产生 $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$ 需要吸收更多的能量, 故在较低的脉冲激光能量下检测不到 $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$ 信号. 当染料激光的单脉冲能量增大时, $\text{Si}(\text{CH}_3)$ 吸收多个光子的几率增大, $\text{Si}(\text{CH}_3)$ 被电离的可能性也随之增大, 因而在染料激光的单脉冲能量较高时, 有时能检测到 $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$ 信号; 第二, 若 $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$ 是由 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2^+$ 等较大质量的离子碎片解离产生的, 那末首先应产生 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2^+$ 等较大质量的离子碎片, 然后才打开 Si-C 键产生 $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$, 这需要吸收比较多的光子. 而实验所用的染料激光的单脉冲能量只有 $0.8 \sim 1.9 \text{ mJ}$, 所以由 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2^+$ 等碎片解离产生 $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$ 的可能性不大. 实际上, 在本文的实验条件下于 TOF 质谱中也没有检测到 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2^+$ 等较大质量的碎片离子信号.

由于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, 可以认为, 这种碰撞复合过程是形成 TOF 质谱中始终能检测到的 C_2^+ 碎片的原因.

综上所述, 在 $402 \sim 392 \text{ nm}$ 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 $(2+1)$ 电离形成 Si^+ ; 而 $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$ 则可能是由中性碎片的自电离生成的.

中国科学技术大学近代化学系的张家龙同志在准分子激光器修复过程中给予了种种帮助; 陈旻、盛六四、王冬青等同志在 TOF 质谱检测中给予了许多技术上的帮助, 在此一并表示感谢.

参 考 文 献

- [1] S. A. Mitchell, P. A. Hackett, Pulsed visible laser photolysis of $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$, $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$: Multiphoton ionization spectra of Al, Ga, and Ln atoms. *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**(10): 4815~4822
- [2] Y. Harada, J. N. Murrell, H. H. Sheena, *Chem. Phys. Lett.*, 1968, **1**: 595
- [3] A. G. Alexander, O. P. Strausz, R. Pottier *et al.*, The vacuum ultraviolet spectra of methylated silanes. *Chem. Phys. Lett.*, 1972, **13**(6): 608~609
- [4] R. Roberge, C. Sandorfy, J. I. Matthews *et al.*, The far ultraviolet and HeI photoelectron spectra of alkyl and fluorine substituted silane derivatives. *J. Chem. Phys.*, 1978, **69**(11): 5105~5112
- [5] A. Gedanken, M. B. Robin, N. A. Kuebler, Nonlinear photochemistry in organic, inorganic, and organometallic systems. *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**(21): 4096~4107

- [6] P. D. Brewer, Two-photon laser-induced fluorescence and "2+1" multiphoton ionization of silicon atoms. *Chem. Phys. Lett.*, 1987, 130(6): 557~561
- [7] C. E. Moor, Atomic Energy Level, *Atomic Energy Level*, NSROS NBS 35, 1, US Govt. Printing Office, 1971

Multiphoton ionization spectroscopy and mass spectral study of tetramethylsilane with violet laser radiation

Shi Deheng

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

Zhu Mengxia

(Department of Physics, Xinyang Teacher College, Xinyang, 464000)

Kong Fanao Lu Qingzheng Yu Zhiguang Ma Xingxiao

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

(Received 26 October 1992; revised 24 December 1992)

Abstract

We studied the multiphoton ionization (MPI) spectra and the time of flight (TOF) mass spectra of tetramethylsilane with a parallel plate vacuum cell and ultrasonic molecular beam system radiated by violet laser of 402~392 nm. In our experiments, three strong peaks of MPI spectra were obtained but only one could be assigned to (2+1) ionization of Si atoms. It is concluded that the MPI mechanism of tetramethylsilane could be the class B photochemical process.

Key words multi-photon ionization spectra, time of flight mass spectra, tetramethylsilane.