

# InCl 分子 $C^1\Pi_1$ 态光谱研究\*

李云静 林美荣 邹文利 张包铮 陈文驹

(南开大学现代光学研究所, 教育部光电信息技术科学开放研究实验室, 天津 300071)

**摘 要** 采用激光诱导荧光技术对 InCl 分子  $C^1\Pi_1 \rightarrow X^1\Sigma^+$  荧光光谱进行了分析和归属, 在发射谱中探测到  $v' = 1$  向下的跃迁, 证明  $C$  态预离解只能发生在  $v' = 1$  之上。并对  $C^1\Pi_1 \rightarrow X^1\Sigma^+$  的荧光衰变曲线进行了观测, 得到 InCl 分子  $C^1\Pi_1(v' = 1)$  态的无碰撞辐射寿命  $\tau_0 \approx 11$  ns 及电子跃迁矩  $|R_e|^2 \approx 5.95D^2$ 。

**关键词** 激光诱导荧光, 无碰撞寿命, 电子跃迁矩, 预离解。

## 1 引 言

InCl 分子以其独特的物理、化学性质一直吸引着众多研究工作者<sup>[1~6]</sup>。特别是高科技的发展对半导体材料、光电材料及激光介质等新型材料的日益增长的需求, 更激发了人们的研究兴趣。在微电子器件的制备中, 半导体卤素刻蚀是基本过程之一。化学气相淀积外延是半导体工业中的重要技术, 而 InCl 是上述过程中的重要中间产物及反应碎片。特别是它的光化学特性所给出的光谱信息, 已发展成为一种有效的光谱诊断技术, 广泛地应用于检测复杂的反应过程, 给出重要反应信息。而光化学、光物理特性又与分子的荧光反应动力学密切相关, 尤其是分子激发态的荧光衰变, 对于研究分子的态之间相互作用过程及化学反应过程的机理, 都有十分重要的意义。

InCl 分子  $C^1\Pi_1 \rightarrow X^1\Sigma^+$  跃迁是分子预离解现象的一个十分典型的例子, 因此一直是一个研究热点。Grotrian<sup>[1]</sup>早在 1922 年利用吸收法对 InCl 的  $C-X$  跃迁 (265~ 282 nm) 进行过报道。1934 年 Wehrli 和 Miescher<sup>[2]</sup>采用吸收谱的方法对 InCl 分子  $\Pi_1 - \Sigma_0^+$  跃迁进行了研究, 首次报道了  $C$  态的离解能, 并揭示了预离解机制。1947 年 Froslic 等人<sup>[3]</sup>首次发现  $\Pi_1 - \Sigma_0^+$  跃迁的  $(0, v'')$  带具有转动结构,  $(1, v'')$  带具有尖锐的带头, 但无转动结构,  $(2, v'')$  带不仅无转动结构, 而且是弥散的带, 此谱带是上电子态预离解的典型例子。此现象由于发射谱带只观测到  $(0, v'')$  带所确认。1985 年 Perumalsamy<sup>[4]</sup>对 InCl 分子  $C^1\Pi_1 \rightarrow X^1\Sigma^+$  跃迁进行了研究。由于谱线较弱, 在记录光谱时, 时间长达 60 多个小时。在发射谱中, 仅观察到  $(0, 0)$  和  $(0, 1)$  谱带, 而在吸收谱中, 不仅观察到  $(0, 0)$  和  $(1, 0)$  谱带而且还观察到  $(2, 0)$  和  $(3, 0)$  谱带。由于在发射谱中观察不到  $(1, 0)$  和  $(2, 0)$  跃迁, 因此他认为, 完全的预离解并不是像原来人们认为的那样发生在  $(2, 0)$  而是发生在  $(3, 0)$  能级。1986 年 Perumalsamy

\* 国家自然科学基金 (69878010) 资助项目。

收稿日期: 1999-04-26; 收到修改稿日期: 1999-06-14

和 Rai 等人<sup>[5]</sup>对  $C \rightarrow X(0, 0)$  带的转动谱进行了分析, 首次发现在  $v = 0$  的  $J = 73$  转动能级有预离解发生。Jones 等人<sup>[6]</sup>在 1991 年, 采用微波放电技术对 InCl 分子进行了高分辨研究, 测得  $C$  态振动能级  $v'$  高达 6 并得到了更为精确的转动常数。

从上面的分析可以看到, 对 InCl 分子的研究尚存在许多问题亟待解决。关于  $C$  态预离解的确切能级位置至今仍不确定; 关于在  $C$  态势阱内究竟有几个振动能级也无统一说法; 记录  $C$  态谱线的时间很长, 有的竟高达 60 多个小时, 在方法上能否改进等等问题均需进一步深入研究。而激光光谱技术的发展为进一步研究此分子提供了可能。

本工作采用激光诱导荧光技术对 InCl 分子  $C^1\Pi_1 \rightarrow X^1\Sigma^+$  跃迁的荧光光谱进行了归属, 在发射谱中探测到  $v' = 1$  向下的跃迁, 证明  $C$  态预离解只能发生在  $v' = 1$  之上。并测量了在不同气压下分子  $C$  态( $v' = 1$ ) 的荧光寿命, 得到分子  $C(v' = 1)$  态的无碰撞辐射寿命及电子跃迁矩。

## 2 实验装置

实验装置已在文献 [7] 中介绍过, 在此做一简要说明。Nd:YAG (Quantel YG580) 调  $Q$  脉冲激光器产生的四倍频激光 266 nm 作为激发光, 脉冲宽度为 4 ns, 重复频率为 10 Hz, 单脉冲能量为 1 mJ。光束经分束镜后分为两束。其中一束弱光被光电二极管接收作为 Boxcar 积分器的触发信号, 另一束强光经  $f = 13$  cm 石英透镜聚焦进入四端热管炉中心。

炉中样品通过炉体外部中心部位缠绕的镍铬合金丝进行加热, 炉温用精密温度控制仪 (WP-C80) 控制, 误差为  $\pm 1^\circ\text{C}$ 。用镍铬-镍硅热电偶测温, 实验温度为 250~290 $^\circ\text{C}$ 。系统真空度为  $5 \times 10^{-3}$  Pa。

垂直于激发光方向观测样品荧光。荧光由  $f = 5$  cm 透镜聚焦在 0.5 m 单色仪 (WDG500-2A 型) 的入射狭缝中心, 狭缝宽度为 200  $\mu\text{m}$ , 光信号由响应时间 2 ns 的 R456 型光电倍增管接收并送入 Boxcar (Stanford, SRS250/240/200), 250 Boxcar 积分器的采样门宽为 3 ns, 灵敏度为 50 mV, 240 Boxcar 放大倍率为 125。计算机通过 RS232 通讯线与 Boxcar SRS245 计算机接口相连, 直接控制 Boxcar 数据采集。

InCl 蒸气分子是由过量的金属铟 (纯度为 99.999% 上海生产) 与三氯化铟 (纯度为 99.99% 上海生产) 反应生成。

## 3 原 理

### 3.1 无碰撞辐射寿命 $\tau_0$ 及弛豫速率常数 $k_Q$ 测量原理

分子的无碰撞辐射寿命  $\tau_0$  及弛豫速率常数  $k_Q$  与辐射寿命  $\tau$  的关系如下<sup>[8]</sup>:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + k_Q P. \quad (1)$$

为得到分子的无碰撞辐射寿命  $\tau_0$  及弛豫速率常数  $k_Q$ , 需对不同压强下的荧光寿命  $\tau$  进行测量。根据关系式(1), 可得到  $\tau$  与  $P$  的关系曲线, 即 Stern-Volmer 曲线。将此曲线外推, 即求得无碰撞辐射寿命  $\tau_0$  及弛豫速率常数  $k_Q$ 。

由于测量仪器时间响应的影响, 实验得到的曲线是样品的真实衰变曲线与仪器响应函数的卷积, 称为表观荧光衰变曲线。为了消除仪器响应对测量结果的影响, 需对所测荧光衰变

曲线进行解卷积处理。解卷积原理见文献 [9]。

### 3.2 电子跃迁矩 $|R_e|^2$ 计算原理

电子跃迁矩是表征电子态与态之间跃迁的一个重要的物理参量。激发电子态上某振动态  $\nu'$  的寿命  $\tau_{\nu'}$  与自发辐射几率  $A_{\nu'\nu''}$  相关, 表示为

$$\frac{1}{\tau_{\nu'}} = \sum_{\nu''} A_{\nu'\nu''}, \quad (2)$$

跃迁几率  $A_{\nu'}$  为<sup>[10]</sup>

$$A_{\nu'} = \frac{64\pi^4}{3h} \sum_{\nu''} |\text{Re}(r_{\nu'\nu''})|^2 q_{\nu'\nu''}^3 \nu_{\nu'\nu''}^3, \quad (3)$$

式中,  $\nu$  和  $q_{\nu'\nu''}$  分别表示跃迁频率和  $\nu' - \nu''$  跃迁的夫兰克-康登因子,  $|R_e|^2$  为电子跃迁矩平方。由于  $|R_e|^2$  与  $\nu' - \nu''$  跃迁的矩心  $r$  有关, 而矩心  $r$  又与振动数  $\nu'$  和  $\nu''$  有关, 但对于大多数分子来说, 它们之间的确切关系尚不清楚。由于矩心  $r$  随不同振动序列变化范围很小, 因此通常认为从上态某一固定振动态到不同振动下态的  $|R_e|^2$  是一常数<sup>[10]</sup>, 因此

$$\frac{1}{\tau_{\nu'}} = \frac{64\pi^4}{3h} |R_e|^2 \sum_{\nu''} q_{\nu'\nu''}^3 \nu_{\nu'\nu''}^3. \quad (4)$$

在已知  $\nu$ 、 $q_{\nu'\nu''}$  和  $\tau$  的情况下,  $|R_e|^2$  即可求得。

## 4 结果与讨论

### 4.1 $C^1\Pi_1 \rightarrow X^1\Sigma^+$ 跃迁激光诱导荧光光谱

图 1 为 266 nm 激光激发 InCl 得到的  $C^1\Pi_1 \rightarrow X^1\Sigma^+$  跃迁激光诱导荧光光谱图。图中 7 个较强谱带的波长分别为 268.4 nm、270.7 nm、273.0 nm、275.4 nm、277.7 nm、280.2 nm、282.5 nm。

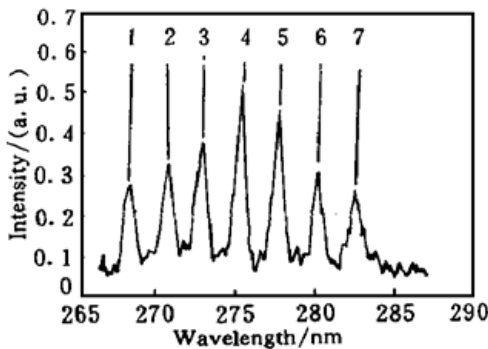


Fig. 1 The laser induced fluorescence spectrum of InCl molecule by 266 nm

分子共振激发上态粒子数布居不仅与下态粒子数布居、上下态跃迁的夫兰克-康登因子有关, 还与激发光频率相关。首先 InCl 分子是重分子, 按照麦克斯韦-玻尔兹曼分布, 在 290°C 条件下, InCl 分子基态布居:  $\nu'' = 0$ , 57.6%;  $\nu'' = 1$ , 25.7%;  $\nu'' = 2$ , 11.5%;  $\nu'' = 3$ , 5.2%。表明基态粒子数布居在  $\nu'' = 0$  振动能级占绝对优势。其次  $X^1\Sigma^+ \rightarrow C^1\Pi_1$  跃迁的夫兰克-康登因子为<sup>[5]</sup>: (0, 1), 0.2964; (1, 2), 0.2594; (2, 3), 0.0133。可见 (2, 3) 跃迁几率远小于 (0, 1) 和 (1, 2)。

再者根据 InCl 分子能级<sup>[11]</sup>可以看出, 266 nm 单光子能量为  $h\nu = 37594 \text{ cm}^{-1}$  恰与 InCl 分子的  $X^1\Sigma^+(\nu'' = 0) \rightarrow C^1\Pi_1(\nu' = 1)$  跃迁发生共振, 而比  $\nu'' = 1 \rightarrow \nu' = 2$  跃迁高出  $200 \text{ cm}^{-1}$ 。因此, 分子主要被激发到  $\nu' = 1$  能级上。根据 Jones<sup>[6]</sup> 给出的光谱常数和电子-振动公式<sup>[12]</sup>, 图 1 中强峰分别对应 InCl 分子  $C^1\Pi_1 \rightarrow X^1\Sigma^+$  (1-1)、(1-2)、(1-3)、(1-4)、(1-5)、(1-6)、(1-7) 跃迁。InCl 分子谱带归属见表 1。据已发表文献可知, 在发射谱中观测到的是  $\nu'' = 1$  至  $\nu'' = 1-7$  跃迁的前进带组。从观察到的谱带表明,  $C^1\Pi_1$  态预离解只能发生在  $\nu' = 1$  之上。

Table 1. The band assignment of InCl

| No. | band position/nm<br>(observed) | band position/nm<br>(calculated) <sup>[6]</sup> | assignment<br>$C^1\Pi_1 \rightarrow X^1\Sigma_0$ |
|-----|--------------------------------|---|--|
| 1   | 268. 4                         | 268. 48   | (1, 1)   |
| 2   | 270. 7                         | 270. 75   | (1, 2)   |
| 3   | 273. 0                         | 273. 05   | (1, 3)   |
| 4   | 275. 4                         | 275. 38   | (1, 4)   |
| 5   | 277. 7                         | 277. 73   | (1, 5)   |
| 6   | 280. 2                         | 280. 11   | (1, 6)   |
| 7   | 282. 5                         | 282. 51   | (1, 7)   |

4. 2  $C^1\Pi_1(v' = 1)$  态动力学参数测量

为得到  $C^1\Pi_1(v' = 1)$  态无碰撞辐射寿命  $\tau_0$ , 测量了  $C^1\Pi_1(v' = 1) \rightarrow X^1\Sigma^+(v'' = 4)$  谱带 275. 4 nm 在不同气压下的荧光寿命  $\tau$ 。在不同温度 (温度范围: 熔点~ 沸点) 下 InCl 蒸气压可由 Robert 的公式获得<sup>[13]</sup>:

$$\log P = AT^{-1} + D,$$

式中  $A = -4640$ ,  $D = 8.03$ 。250~ 290°C InCl 分子的蒸气压见表 2。

Table 2. The lifetime of the band  $C^1\Pi_1(v' = 1) \rightarrow X^1\Sigma^+(v' = 4)$  under different pressures

| temperature/°C | 250    | 260    | 270    | 280    | 290    |
|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $P$ /Pa        | 19. 20 | 28. 13 | 40. 66 | 58. 13 | 81. 86 |
| lifetime/ns    | 12     | 10     | 10     | 12     | 11     |

图 2 中实线为 290°C 时 InCl 分子的荧光衰变曲线。为了消除仪器时间响应对寿命测量的影响, 根据解卷积原理<sup>[9]</sup>, 对所测得的荧光衰变曲线进行解卷积处理。图 2 中虚线为解卷积后的曲线。实验观测寿命  $\tau = 17$  ns, 解卷积后寿命为  $\tau = 12$  ns, 因此, 系统时间响应影响不可忽略。表 2 为 250~ 290°C 范围温度时的荧光寿命值。在本实验精度范围内, 250~ 290°C 寿命差别不可区分。因此, InCl 分子  $C$  态无碰撞辐射寿命  $\tau_0 \approx (11 \pm 1)$  ns。

根据 (4) 式, 将  $C^1\Pi_1 \rightarrow X^1\Sigma^+$  跃迁的弗兰克-康登因子和相应参数代入, 得到  $C^1\Pi_1 \rightarrow X^1\Sigma^+$  跃迁的电子跃迁矩  $|R_e|^2 \approx 5.95D^2$ 。

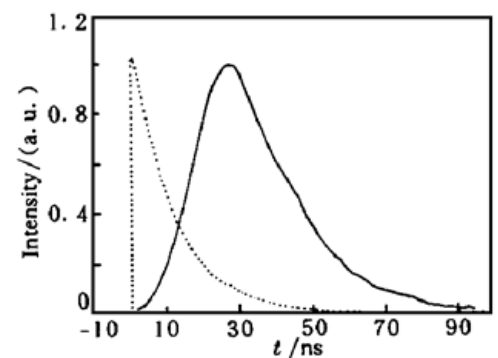


Fig. 2 Observed and deconvoluted fluorescence decay curves for InCl at 290°C. — observed fluorescence decay curve, ..... deconvoluted fluorescence decay curve

## 参 考 文 献

- [1] Grotrian W. Ultraviolet absorption des indiumchlorids. *Zeit. f. Physik.*, 1923, **12**: 229~ 233
- [2] Wehrli M, Miescher E. Spectroskopische untersuchung dampfformiger indiumhalogenide. *Helvetica Physica Acta.*, 1934, **7**: 298~ 330
- [3] Froslic H M, Winans J G. The absorption spectrum of InCl. *Phys. Rev.*, 1947, **72** (2) : 481~ 491
- [4] Perumalsamy K, Rai S B, Upadhy K N *et al.*. Study of indium monochloride molecule. *Phys. (C)*, 1985, **132** (1) : 122~ 140
- [5] Perumalsamy K, Rai S B, Upadhy K N. On the  $C^1\Pi_1 \rightarrow X^1\Sigma^+$  system of the indium monochloride molecule and its dissociation energy. *Phys. (C)*, 1986, **141** (3) : 315~ 322

- [6] Jones W E, Mclean T D. Spectroscopic investigation of InCl in the ultraviolet: The  $C^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma$  system. *J. Mol. Spec.*, 1991, **150** (1) : 195~ 200
- [7] Li Yunjing, Lin Meirong, Zhang Baozheng *et al.*. Lifetime measurement of the  $A^3\Pi_0$  electronic state of InCl by laser induced fluorescence. *Mole. Phys.*, 1999, **97** (5) : 607~ 609
- [8] Martinez E, Lopez M R, Ortiz de Zarate A. Laser induced fluorescence measurement of radiative lifetimes of the BiBr  $A^3\Pi(0^+)$  state. *J. Mole. Stru.*, 1995, **349** (3) : 261~ 264
- [9] 陈文驹, 林美荣, 姜宏丽等. 用解卷积方法测量亚毫微秒荧光寿命. 光学学报, 1985, **5** (10) : 905~ 909
- [10] Heaven M C. Fluorescence decay dynamics of the halogens and interhalogens. *Chem. Soc. Rev.*, 1986, **15** (4) : 405~ 448
- [11] Cool T A, Koffend J B. Two-photon excitation of indium atoms by photodissociation of InCl and InBr. *J. Chem. Phys.*, 1981, **74** (4) : 2287~ 2292
- [12] 赫兹堡 G. 分子光谱与分子结构. 第一卷, 双原子分子光谱, 王鼎昌译. 北京: 科学出版社, 1983. 113
- [13] Kubaschewski O, Evans E L. *Metallurgical thermochemistry*. London: Perga Press LTD 1955.

## Spectroscopic Study of $C^1\Pi_1$ State of Molecule InCl

Li Yunjing    Lin Meirong    Zou Wenli    Zhang Baozheng    Chen Wenju  
(*Institute of Modern Optics, Opto-Electronic Information Science and Technology Laboratory, EMC., Nankai University, Tianjin 300071*)

(Received 26 April 1999; revised 14 June 1999)

**Abstract** The laser induced fluorescence spectrum of the  $C^1\Pi_1 \rightarrow X^1\Sigma^+$  for InCl molecule has been analyzed and assigned. The state  $C^1\Pi_1(v' = 1)$  is observed in emission spectrum, which proved that the predissociation of  $C^1\Pi_1$  only occur above the  $v' = 1$ . The fluorescence decay of the  $C^1\Pi_1 \rightarrow X^1\Sigma^+$  has been measured at different pressures. The collision-free fluorescence radiative lifetime of  $\tau_0 \approx 11$  ns and the electronic transition moment  $|R_e|^2 \approx 5.95D^2$  for  $C^1\Pi_1$  are obtained.

**Key words** laser induced fluorescence, collision-free lifetime, electronic transition moment, predissociation.