

四甲基硅多光子电离的光谱研究

施德恒 李继芳

摘 要 本文利用平行板电离池研究了四甲基硅(TMS)的共振多光子电离(REMPI), 得到了激光激发波长在371.00~410.00 nm范围内的平行板电离池条件下的 REMPI谱。首次观察到了激光激发波长在371.00~410.00 nm范围内的多光子电离光谱具有明显的共振结构, 首次获得了平行板电离池条件下9个波长处相对粒子信号强度与激光能量之间的关系以及393.04 nm处TMS气体的压力与相对离子信号强度之间的关系, 主要讨论了TMS的REMPI机理, 得出了TMS的解离/电离机理主要为B类光化学行为的结论。

关键词 TMS REMPI光谱 REMPI机理 B类光化学行为

1 前言

TMS的第一电离电势为 93900 cm^{-1} , C—Si键的平均离解能约有 $73 \pm 4\text{ Kcal/mol}$, 由于它是进行CVD (Chemical Vapor deposition) 研究的一种重要材料, 在硅的CVD [1-4] 制备半导体材料中应用十分广泛, 同时由于它与其它用于CVD中的半导体等的化合物在结构上又十分相似 [5], 因而研究TMS的光化学行为具有十分重要的意义。

从六十年代开始, Y·Harada [6] 等人, A. G. Alexander [7] 等人以及 Roberge [8] 等人都先后分别研究了TMS的真空紫外吸收谱, 但直到1982年, 才由 A·Gedanken [9] 等人首次报道在370.00~395.00 nm范围内TMS的REMPI工作, 但得到的REMPI谱的主要部分是随染料增益的变化而变化的连续谱。因而, A·Gedanken 等人认为, TMS的REMPI机理属于A类光化学行为。后来, Peter. D. Brewer [10] 对TMS的多光子电离进行了细致的研究, 报道了400.00~412.00 nm及453.00~457.00 nm二个波段内的REMPI谱, 同时也报道了400.00~412.00 nm范围内由TMS电离产生的硅原子的LIF, 得出了TMS的REMPI机理属于B类光化学行为的结论。关于TMS的其它波段的多光子电离等进一步的工作, 都尚未见有报道。

2 实验装置

用平行板电离池测定TMS的REMPI谱的实验装置图如图1所示,由Xecl准分子激光器(输出波长308nm)泵浦染料激光器(FL2002, Lambda Physik)。染料激光经一石英全反射镜反射后进入平行板电离池的进光筒,进光筒中装有一个 $f=4\text{ cm}$ 的石英透镜,将染料激光器输出的激光聚焦于二平行板电极中间,二平行板电极相距2cm,面积 $3.6\times 1.65\text{ cm}^2$,所加偏压为150V。进行激光波长的扫描时,利用电离池出光口的光作为光源经光电转换器转换后去同步触发Boxcar (PRINCETON APPLIED RESEARCH, MODEL 162 & 165, EG & G)和示波器(COS 5021 OSCILLOSCOPE, 20 MHz),从电离池出来的离子流信号经电流放大器放大后送入Boxcar中平均,同时用示波器监测波形,平均后的信号送至X-Y记录仪,计算机(FL 582A, Lambda Physik)控制染料激光器进行激光波长的扫描。整个实验中准分子激光器的重复频率均为3 Hz,电离池的背景压力为 $3\times 10^{-6}\text{ Torr}$,样品气体的压力在300mTorr~3 Torr之间由MKS Baratron监测。

用平行板电离池做光强指数时的装置示意图如图2所示,在这里,我们使用瞬态记录仪(EG & G, MODEL 4203 SIGNAL A VERAGER)记录单次信号强度,同时在平行板电离池出光口处用能量计监测能量,瞬态记录仪用石英全反镜的一部分杂散光经光电转换器(PET)转换后去触发。

所用样品TMS是由上海化学试剂研究所生产的,纯度不低于98%,在每次实验之前,都进行了5次冷冻——抽气纯化——解冻的循环过程加以纯化,纯化后的样品未作进一步的纯度鉴定。

3 结果与讨论

在平行板电离池中于410.00nm~371.00nm的区域对TMS气体样品进行激光波长的扫描,所得的MPI谱如图3~7所示,出现的吸收峰已列于表1及表2中,它们大部分都可归结为硅原子的共振跃迁^[11]。

在396.04nm处测得的样品气体的压力对电离信号强度的影响,如图8所示,由此图可知,在样品压力为0.3Torr时,电离信号强度为最大。

在中等强度的激光作用下, $(n+m)$ 的REMPI过程的电离信号强度(S)与脉冲光强(I)之间存在着 $\log S = n \log I$ 的关系。为此,在TMS样品压力为0.3Torr时,分别在9个共振峰或共振峰附近测定了不同激光能量下对应的峰的面积,线性回归后得到的光强指数(n)及相关系数如表3所示。

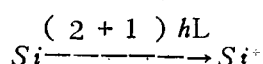
在我们的实验条件下,在410.00~404.00nm范围内,从表1可以看出我们的工作与Peter.D.Brewer^[10]的工作重复得很好,表明我们的光谱工作是可靠的。

下面我们根据上面的实验结果,来讨论TMS的REMPI机理。

在371.00~410.00nm这一范围内,我们观察到了由TMS离解所形成硅原子的明显共振谱,因而我们推测,在这个波段范围内,TMS的多光子电离的可能机理之一,是由TMS首先吸收几个光子到达某一吸收带的某一电子态,形成激发态的TMS,紧接着激发态的TMS发生解离形成碎片或继续吸收光子而最终解离出硅原子。

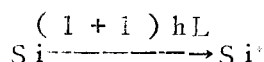
从平行板谱中观察到的TMS解离后形成的五种状态的硅原子,即 $Si(^3P_0)$ 、 $Si(^3P_1)$ 、 $Si(^3P_2)$ 、 $Si(^1S_0)$ 及 $Si(^1O_2)$ 这一事实,证实了上述解离机理的存在。

接着,硅原子吸收三个光子而发生双光子共振三光子的电离过程形成 Si^+ :



所观察到的 Si 原子的共振谱及光强指数近似为2等事实,证实了上述双光子共振过程的存在。

特别地,在390.60nm处,TMS吸收五个光子后离解而形成的 Si 原子可以处于 $Si(^1S_0)$ 态,由于 $Si(^1S_0)$ 态的能量较高,因而只需吸收三个光子即可发生单光子共振(到 $3S^23P4S$ 构型的 1P_1 态)双光子电离过程形成 Si^+ :



在平行板电离池中测得此处的光强指数近似为1,也证实了上述单光子共振过程的存在。

此外从光谱图中我们还可以看出,在有些范围内甚至几个nm的长度均无共振谱出现,因而我们推测,TMS的多光子电离机理除了上面所讨论的B类光化学行为外,还可能存在着其它机理,如A类光化学行为及中性碎片的自电离等等。这需要进一步的实验来证实。

4 结论

a、在371.00~410.00nm范围内TMS的REMPI机理,主要是B类光化学行为。即TMS经由许多中性碎片的解离通道而最终形成 Si 原子,然后 Si 原子发生 $(2+1)$ 或 $(1+1)$ 过程形成 Si^+ 。

b、在371.00~410.00nm这一范围内,除了上述机理外,还可能存在着A类光化学行为及中性碎片的自电离等机理,这需要进一步的实验(如TOF质谱)来证实。

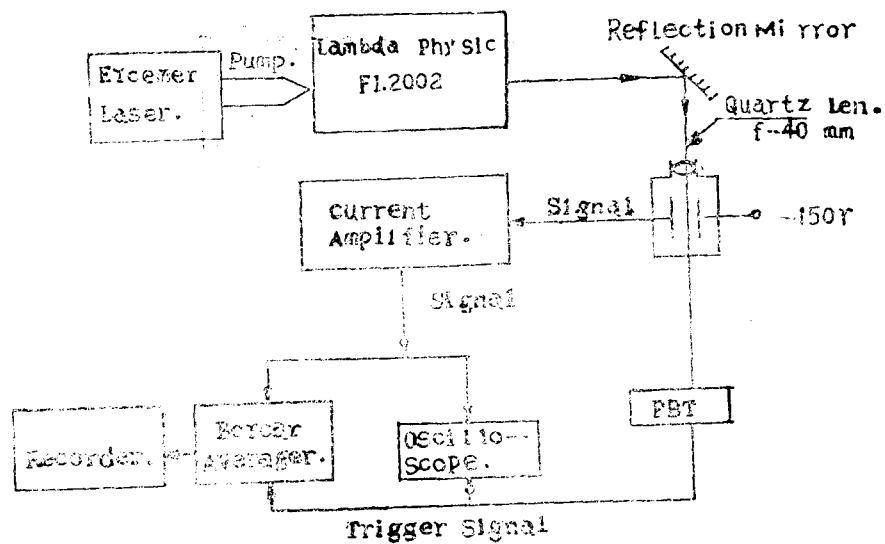


Fig. 1 experimental apparatus of parallel plate ionization cell spectrometer.

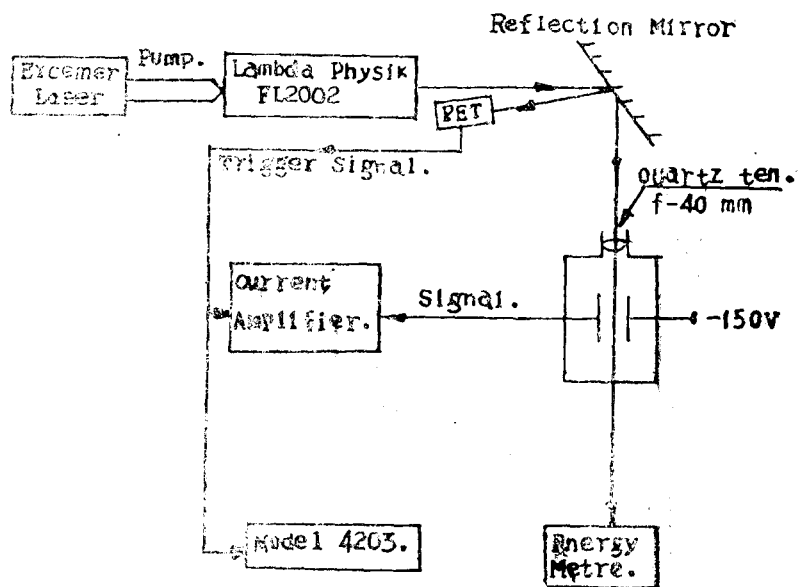


Fig. 2 experimental apparatus of dependence of ionic signal on laser intensity

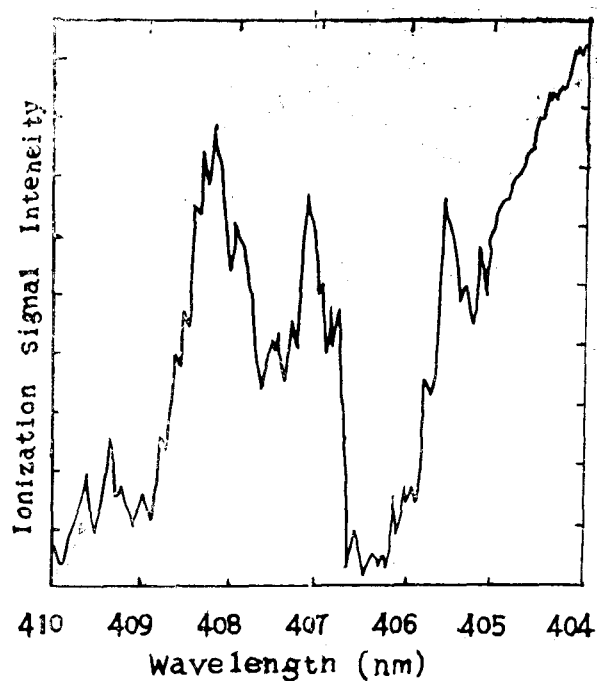


Fig. 3 "2 + 1" multiphoton ionization of Si atoms from multiphoton dissociation of TMS at a pressure of about 3 Torr. Lines are labelled in the following table 1 according to two-photon transition rules.

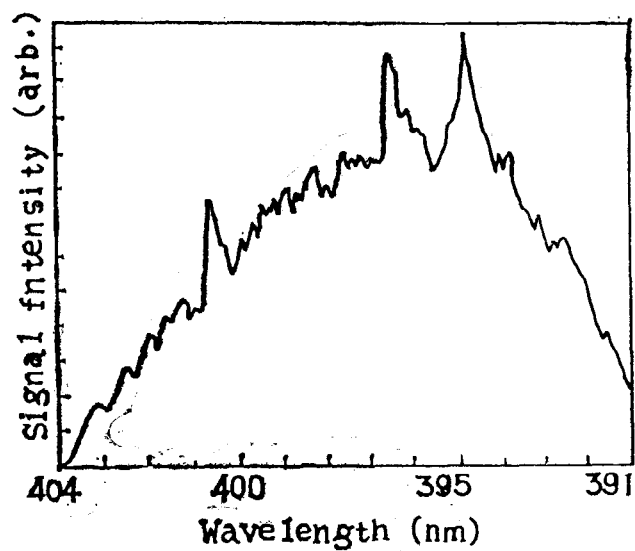


Fig. 4 Multiphoton dissociation / ionization spectrum of TMS in 404.00–391.00 nm region.

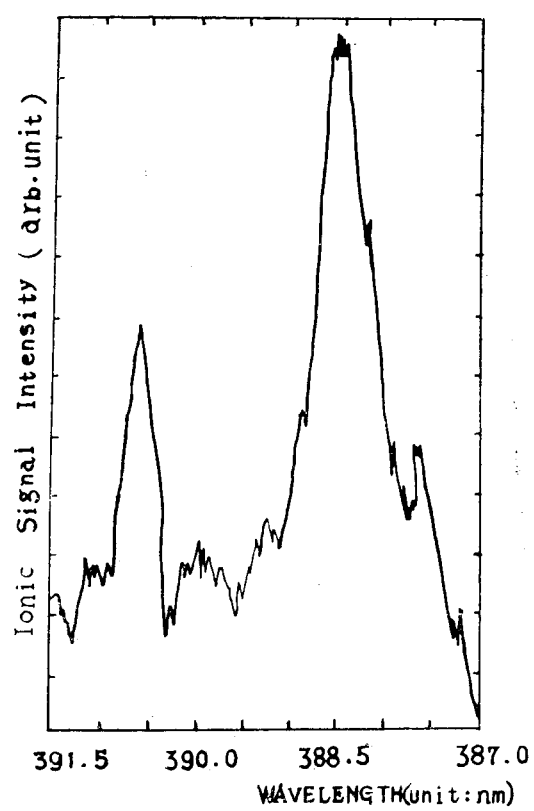


Fig. 5 Multiphoton Dissociation / Ionization
Spectrum of TMS in the 391.50—387.00 nm Region

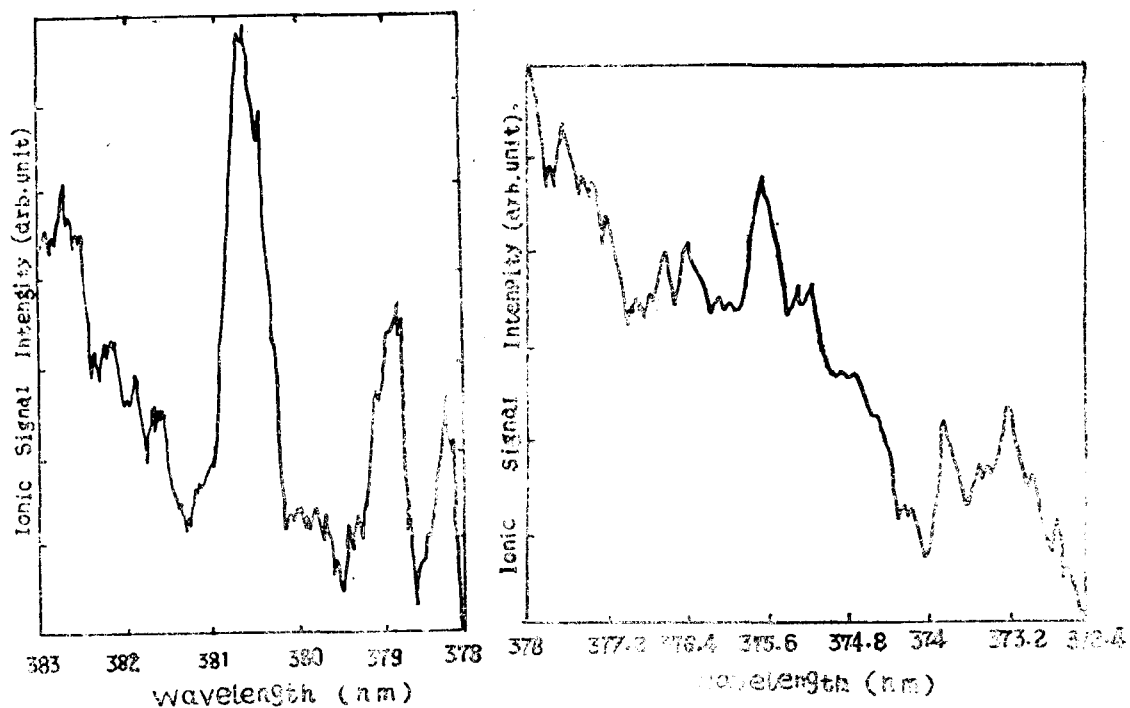


Fig. 6 Multiphoton Dissociation / Ionization
Spectrum of TMS in The 383.00~372.40 nm Region

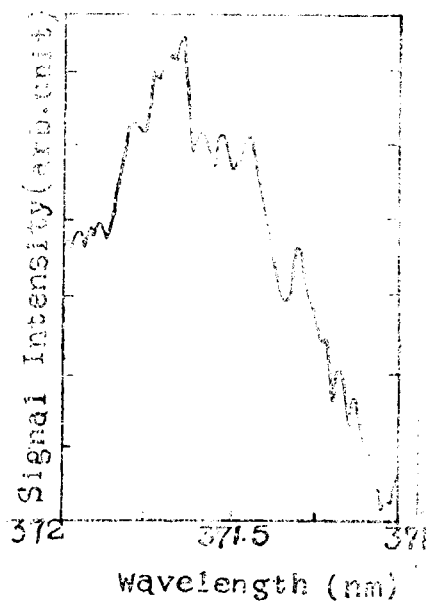


Fig. 7 Multiphoton Dissociation / Ionization Spectrum of TMS in
The 372.00—371.00 nm Region

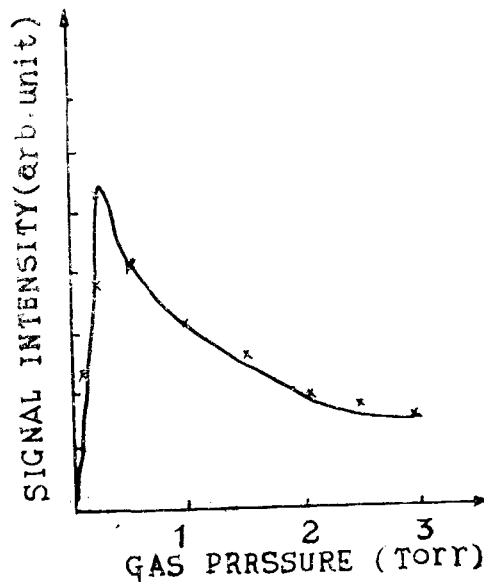


Fig. 8 Pressure Effect of Signal
Intensity at 306.04 nm Peak,
Pulse Energy=1.2mJ

Table 1. Transition lines of multiphoton ionization of silicon atoms from

multiphoton dissociation of TMS according to two-photon transition

selection rules.

Theoretical Transition Wavelength (nm)	Initial Term	State Level (cm^{-1})	Final Term	State Level (cm^{-1})	P.D.Brewer Work (10) (nm)	This Work (nm)
409.877	3P_2	233.157	3P_0	49028.294	409.722	409.750
409.606	3P_2	233.157	3P_1	46060.601	409.445	409.500
408.535	3P_2	233.157	3P_2	49118.617	408.445	408.403
408.301	3P_1	77.115	3P_1	49060.901	408.167	408.335
407.928	3P_0	0.000	3P_0	49028.294	407.839	408.080
407.237	3P_1	77.115	3P_2	49118.617	407.222	407.210
407.178	3P_0	0.000	3P_2	49118.617	406.689	406.914
406.787	3P_2	233.157	3S_1	49399.670	406.611	406.800
405.494	3P_1	77.115	3S_1	49399.670	405.445	405.492
						406.700
						05.128

Table 2. Transition lines of multiphoton ionization/dissociation of TMS according to two-photon transition selection rules.
(All the distinguished lines belong to resonant multiphoton ionization of silicon atoms.)

Initial Term	State Level (cm ⁻¹)	Final Term	State Level (cm ⁻¹)	Theoretical Transition Wavelength (nm)	This Work (nm)
¹ D ₂	6498.850	¹ P ₁	56780.427	396.18	396.10
³ P ₁	77.115	³ P ₁	50566.396	396.12	
³ P ₀	0.000	³ P ₂	50499.838	396.04	
¹ S ₀	15394.370	¹ P ₁	0991.884	390.66	399.60
¹ D ₂	6298.850	¹ P ₁	58801.529	380.993	380.85
¹ D ₂	6298.850	¹ P ₃	58839.400	388.268	
					400.20
					394.30
					388.50
					379.00
					378.60
					377.59
					375.61
					373.85
					373.20
					371.61

Table 3. Dependence of ionization signal on laser intensity

Wavelength (unit: nm)	Power Dependence	Relevant Coefficient	Imitating Lines
400.049	2.3	0.96	$\log S = 2.3 \times \log I + 0.93$
394.250	2.1	0.98	$\log S = 2.1 \times \log I + 0.91$
390.779	1.3	0.98	$\log S = 1.3 \times \log I + 0.97$
388.288	2.3	0.98	$\log S = 2.3 \times \log I + 0.90$
380.933	2.0	0.99	$\log S = 2.0 \times \log I + 0.95$
379.118	2.1	0.98	$\log S = 2.1 \times \log I + 0.96$
378.554	2.0	0.98	$\log S = 2.0 \times \log I + 0.94$
377.543	2.2	0.98	$\log S = 2.2 \times \log I + 0.85$
373.847	2.1	0.98	$\log S = 2.1 \times \log I + 0.94$

参 考 文 献

- 1 N.Washida, U.Matsumi et al, J.Chem.Phys., 83 (1985) 2769
- 2 P.A.Longeway in: Semiconductors and Semimetals, Vol. 21A, et. (Academic Press, New York, 1984), P179
- 3 D.W.Squire, C.S.Dulcey and M.C.Lin, Chem.Phys.Lett., 131 (1986) 112
- 4 "Handbook of Chemicals", Press of Science and Technology of Shanghai, 1985 P1195
- 5 S.A.Mitchell and P.A.Hackett, J.Chem.Phys., 79 (1983) 4815
- 6 Y.Harada, J.N.Murrell and H.H.Sheena, Chem.Phys.Lett., 1 (1968) 595
- 7 A.G.Alexamder et al., Chem.Phys.Lett., 13 (1972) 608
- 8 R.Roberge, C.Sandorfy, J.I.Matthews and D.P.Strausz, J.Chem.Phys., 69 (1978) 5105
- 9 A.Gedanken, M.B.Rubin and N.A.Kuebler, J.Phys.Chys., 88 (1982) 4096
- 10 Peter D.Brewer, Chem.Phys.Lett., 133 (1987) 557
- 11 C.E.Moore, Atomic Energy Level NSROS--NBS, Vol. (US Govt. Printing office, Washington, 1971)

Spectrum study on Tetramethylsilane Multiphoton Ionization

Shi Deheng Li Jifang

Abstract

In this paper, parallel plate ionization cell is used to investigate resonant multiphoton ionization (TMS). REMPI spectra are gained at the laser excitation wavelength in the 371.00—410.00 nm region under the condition of parallel plate ionization cell. first we have a conclusion that multiphoton ionization (MPI) spectra have obvious resonant structures at the laser excitation wavelength in the 371.00—410.00 nm region; We first gain the dependence of relative ionic signal intensity on laser energy at nine wavelengths and the dependence of relative ionic signal intensity on TMS gas pressure at 393.04 nm under parallel plate ionization cell. REMPI of TMS is discussed in this paper and the conclusion is gained that TMS multiphoton dissociation/ionization mechanism is mainly B photon—chemistry behaviour.