

SF₂ 自由基 4s 和 \tilde{C} 态的共振增强 多光子电离研究

周晓国 李全新 张 群 俞书勤 苏 宜 陈从香 马兴孝

(中国科学院选键化学开放研究实验室, 化学物理系, 合肥 230026)

(1999 年 5 月 22 日收到)

利用六氟化硫和氩气混合样品直流脉冲放电产生 SF₂ 自由基, 观测得到 320—365 nm 波长范围内 SF₂ 自由基的 (2+1) 共振增强多光子电离 (REMPI) 光谱. 经分析, 该 REMPI 谱对应于 SF₂ 自由基的 4s (\tilde{B}^1B_1) Rydberg 态和 \tilde{C} 态的共振双光子吸收, 获得了二个态的全对称伸缩振动模 (ω'_1) 和 OPLA 模 (ω'_2) 的振动频率值. 初步澄清了 \tilde{C} 态的带源及振动属性, 并对 \tilde{C} 态附近 SF₂ 自由基的解离行为进行了讨论.

PACC : 3380E ; 3320N

1 引 言

SF₂ 自由基是以 SF₆/O₂ 混合气为等离子体源的半导体蚀刻过程中的重要中间物. 1969 年, 微波谱^[1-3]的研究表明 SF₂ 自由基具有 C_{2v} 构型, 其 F—S—F 键角为 98.2°. 随后, 气相^[2-4]和基质隔离^[5,6]研究给出了 SF₂ 自由基基态三个振动模的振动频率值. 1989 年, Glinski 等^[7]报道了 550—780 nm 范围内 SF₂ 自由基的发射光谱, 并标识为最低价键态 \tilde{A}^1B_1 (带源为 18200 cm⁻¹). 同年, Hudgens 小组^[8]研究了 SF₂ 在 330—370 nm 范围内的振动分辨共振增强多光子电离 (REMPI) 激发谱, 确认为 SF₂ 由电子基态 (\tilde{X}^1A_1) 到 4 s Rydberg 态 (\tilde{B}^1B_1) 及价键态 \tilde{C} 的双光子跃迁, 得到了 4 s Rydberg 态的带源 ($\nu_{O-O} = 54433$ cm⁻¹) 和振动频率 $\omega'_1(a_1, \text{sym str}) = (991 \pm 12)$ cm⁻¹, $\omega'_2(a_1, \text{bend}) = (361 \pm 24)$ cm⁻¹. 但可能由于 SF₂ 自由基产率较低, 过高的激光强度导致的非共振增强 MPI 信号对激发谱的干扰严重, 造成光谱结构复杂, 未能对 \tilde{C} 态加以标识.

1998 年, 我们利用研制的直流脉冲放电方法产生 SF₂ 自由基, 结合 REMPI 技术, 获得了 SF₂ 自由基的 REMPI 激发谱^[9]. 其中, 在 320—365 nm 范围内, 虽观测到了 4 s (\tilde{B}^1B_1) Rydberg 态和 \tilde{C} 态的双光子共振跃迁, 但与 Hudgens^[8]相同, 由于大量非共振

增强 MPI 信号和无规共振峰的干扰, 无法给出理想的振动带分析. 最近, 我们采用溢流分子束直流脉冲放电产生 SF₂ 自由基, 同时以长聚焦 ($f = 30$ cm) 代替短聚焦 ($f = 6$ cm), 减小了非共振增强 MPI 信号的干扰, 获得了较为干净清晰的 REMPI 激发谱, 给出了合理的标识, 得到了相应态的带源值 (ν_{O-O}), 量子亏损值 (δ) 及被激发振动模频率值 (ω'_1 和 ω'_2). 并结合其他实验结果, 对 \tilde{C} 态附近 SF₂ 自由基的解离行为加以讨论澄清.

2 实 验

实验装置由激光光源, 放电系统, 飞行时间 (TOF) 质谱仪和信号检测系统组成, 具体运作详见文献[10]. 滞止压力为 1.01×10^5 Pa 的 SF₆/Ar (1:1) 混合气经溢流喷嘴进入脉冲直流放电腔, 经辉光放电产生 SF₂ 自由基. 在电离室被聚焦的激光 (透镜焦距为 $f = 30$ cm) 作用, 经 REMPI 过程生成 SF₂⁺ 离子 ($m/z = 70$). 离子信号由 MCP 检测, 经微机采集处理. 放电产生的背景离子对 REMPI 信号的干扰的消除方法见文献[10].

激光光源为 YAG 抽运染料激光经倍频, 最大输出为 2 mJ/pulse, 在 320—365 nm 范围内激光输出能量基本保持在 1.5 mJ/pulse. 信号经 20 次激光脉冲平均采集.

3 实验结果与分析

3.1 320—360 nm 范围内 SF₂ 的 REMPI 激发谱

实验表明^[9]在 320—365 nm 范围内,仅当放电和激光共存时,才能观察到 SF₂⁺($m/z = 70$)离子信号.此外,本文获得的 SF₂⁺光谱与文献[8]基本符合.据此,可认为该离子信号是由气体放电产生的 SF₂ 自由基经 REMPI 产生的.

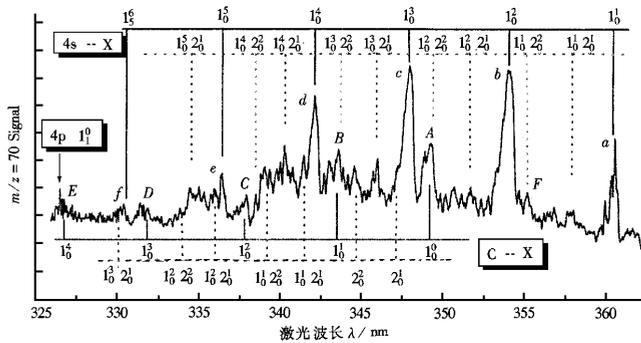


图 1 320—365 nm 波长范围内 SF₂ 自由基(2+1)REMPI 激发谱

由于本实验中溢流分子束直流脉冲放电产生 SF₂ 自由基浓度较大,同时以长聚焦($f = 30$ cm)代替短聚焦($f = 6$ cm),大大减少了光谱中因过高光子流密度造成的非共振增强多光子电离(MPI)信号对激发谱的干扰,获得了规律性较强的 $4s \leftarrow X$ 双光子激发跃迁的主振动带系 10^0 ($n = 1-6$)及合频带系 $10^0 20^m$ ($n = 1-5, m = 1, 2$).同时 \tilde{C} 态也表现出较清晰的 10^0 ($n = 0-4$) 20^0 ($n = 1, 2$)和 $10^0 20^m$ ($n = 1-3, m = 1, 2$)振动序列,具体标识结果见表 1.

由上可知,我们获得的 $4s$ Rydberg 态的振动频率($\omega'_1 = (981 \pm 34) \text{ cm}^{-1}$, $\omega'_2 = (373 \pm 26) \text{ cm}^{-1}$)及外推带源($\nu_{O-O} = 54484 \text{ cm}^{-1}$)与 Hudgens 小组^[8]所得数据($\omega'_1 = (991 \pm 12) \text{ cm}^{-1}$, $\omega'_2 = (361 \pm 24) \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{O-O} = 54433 \text{ cm}^{-1}$)符合较好,与离子基态的 ω'_1 值($(935 \pm 40) \text{ cm}^{-1}$)^[11]十分接近,表明其构型与离子实构型近乎一致.

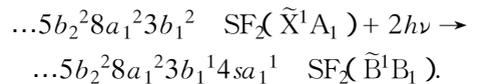
根据 Rydberg 公式,

$$\nu_{O-O} = IPa - 109737/(n - \delta)^2, \quad (1)$$

其中 ν_{O-O} 为 Rydberg 态带源, IPa 为绝热电离势, m

图 1 示出 320—365 nm 波长范围内 SF₂ 自由基的 REMPI 光谱.光电子谱的测量给出了 SF₂ 的绝热电离势约为 10.08 eV (81301 cm^{-1})^[11].在我们实验的波长范围内, SF₂ 至少需吸收三个光子才能电离.对比 Hudgens 小组^[8]报道的 $4s$ Rydberg 态 REMPI 光谱,我们将该段光谱标识为 \tilde{B} 态($4s, \nu = 1-6$)及 \tilde{C} 态($\nu = 0-4$)的(2+1)REMPI 光谱.因缺少适当的倍频晶体,位于红端的 $4s$ 的 Rydberg 态带源^[8]未给出.

为主量子数, δ 为量子亏损值.对于以硫原子为中心的物种, ms, mp, md 及 nf 的 Rydberg 态的 δ 值分别位于 2.00, 1.60, 0.08, 0.06 附近^[12].由此不难得到 $n = 4, \delta = 1.98$ (即 $4s$ Rydberg 态)是合理取值,其双光子激发过程为



Hudgens 小组^[8]虽未观测到 \tilde{C} 态的有规振动带系,但较为肯定地指出 \tilde{C} 态应发端于 350 nm 附近.通常,对于 $C_{2v} \leftarrow C_{2v}$ 对称性之间的跃迁,带源对应的 Franck-Condon 因子较大.因此,在我们的激发谱中,以较强的 A 峰(349.22 nm)作为 \tilde{C} 态的带源.由 Rydberg 公式(1)知: SF₂ 自由基的 $3p, 4p$ 及 $3d$ 的 Rydberg 态带源应分别位于 25313, 62249 及 68431 cm^{-1} 附近.显然, \tilde{C} 态(带源为 57270 cm^{-1})不是 Rydberg 态,但获得的两个振动频率($\omega'_1 = (975 \pm 38) \text{ cm}^{-1}$, $\omega'_2 = (362 \pm 25) \text{ cm}^{-1}$)与 $4s$ 的 Rydberg 态十分接近,表明其构型与离子实构型相似.因此, \tilde{C} 态与 $4s$ 的 Rydberg 态间可能存在较强的相互作用,是一个有 Rydberg 特性的价键态.

表 1 320—365 nm 波长范围内 SF₂ 自由基
(2+1) REMPI 共振峰位置及标识

标识	λ/nm	$2h\nu/\text{cm}^{-1}$	相对带源的能 量 E/cm^{-1}	ω_1'/cm^{-1}	ω_2'/cm^{-1}
$4s \leftarrow \tilde{X}$					
1_0^1	360.61	55462	0		
$1_0^1 2_0^1$	358.08	55853	391	391	
$1_0^1 2_0^2$	355.36	56281	819	410	
1_0^2	354.10	56481	1019	1019	
$1_0^2 2_0^1$	351.70	56867	1405	1014	386
$1_0^2 2_0^2$	349.25	57266	1804	985	399
1_0^3	347.97	57476	2014	995	
$1_0^3 2_0^1$	345.80	57837	2375	970	361
$1_0^3 2_0^2$	343.60	58207	2745	941	370
1_0^4	342.17	58450	2988	974	
$1_0^4 2_0^1$	340.26	58779	3317	942	329
$1_0^4 2_0^2$	338.28	59123	3661	916	344
1_0^5	336.48	59439	3978	990	
$1_0^5 2_0^1$	334.43	59803	4341	1024	363
1_0^6	330.88	60445	4983	1005	
$\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$					
0_0^0	349.22	57270	0		
2_0^1	347.09	57622	352	352	
2_0^2	344.93	57983	713	361	
1_0^1	343.59	58209	939	939	
$1_0^1 2_0^1$	341.46	58572	1302	950	363
$1_0^1 2_0^2$	339.12	58976	1706	993	404
1_0^2	338.01	59170	1900	961	
$1_0^2 2_0^1$	335.96	59531	2261	959	361
$1_0^2 2_0^2$	333.87	59904	2634	928	373
1_0^3	332.18	60208	2938	1038	
$1_0^3 2_0^1$	330.42	60529	3259	998	321
1_0^4	326.66	61226	3956	1018	

3.2 在 330—350 nm 波长范围内 SF₂ 自由基解离行为的讨论

在实验中,还测量了 SF⁺ ($m/z = 51$) 离子信号的分质量谱.当激光波长由 350 nm 向紫端扩展时,开始出现较强的 SF⁺ 离子信号,且在 338—342 nm 间达到最大.图 2 同时列出了 SF₂⁺ 和 SF⁺ 的 REMPI 激发谱,Hudgens^[8]分析了在 330—350 nm 范围内 SF₂ 的解离行为,讨论了 \tilde{C} 态对应的可能电子组

态.由于缺乏确凿的证据,仅对内机理给出了推断,可能为 REMPID 过程,即 SF₂ 自由基由基态吸收二个光子到达 \tilde{C} 态($\dots 5b_2^2 8a_1^2 3b_1^1 6b_2^1; A_2$),同时吸收另一个光子电离为 SF₂⁺ 离子,而后 SF₂⁺ 离子再吸收一个光子解离为 SF⁺ 离子碎片.

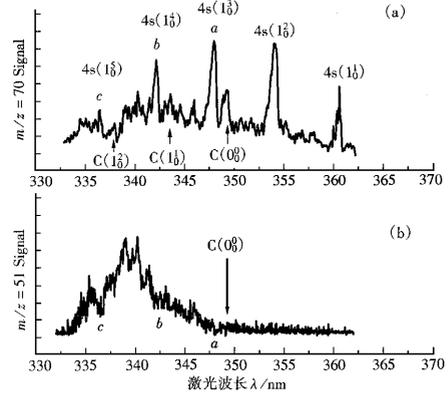


图 2 在 330—365 nm 波长范围内(a) SF₂⁺ ($m/z = 70$) (b) SF⁺ ($m/z = 51$) (2+1) REMPI 激发谱

我们的实验结果显示:SF⁺ 信号随波长的变化规律与 SF₂ 自由基 $4s \leftarrow X$ 的双光子跃迁带系无关,并且该离子信号恰好从 $C \leftarrow X$ 跃迁带源(349.22 nm)开始出现.考虑到 \tilde{C} 态和 $4s$ 的 Rydberg 态能级非常接近,但在 330—350 nm 波长范围内, SF₂ 自由基 $4s \leftarrow X$ 双光子跃迁的 $4s 1_0^1$ ($n=3 A 5$, 即 a, b, c) 峰在 SF⁺ 谱中无反映,而且 $\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$ 双光子跃迁的 1_0^1 ($n=3 A$) 非常弱,在其紫端观察不到 1_0^1 之后的振动峰,说明 \tilde{C} 态势阱较浅,在较低的振动能级 SF₂ 即发生预解离.据此,与 Hudgens^[8] 的推测相反,我们则倾向于 REMPDI 机理,即 SF₂ 自由基基态通过双光子共振到达 \tilde{C} 态,由于 \tilde{C} 态势阱较浅,带有预解离特性,而解离为 SF 碎片, SF 碎片再经过多光子电离产生 SF⁺ 离子.需要补充说明的是,由 SF₂ 自由基 $4p$ Rydberg 态附近光解离行为的研究^[13] 知: SF₂⁺ 离子发生解离的能级位置处于绝热电离势以上约 15116 cm^{-1} , 即 SF₂ 自由基电子基态以上 96417 cm^{-1} 左右的能量位置.在本实验的波长范围内,三光子能量不可能达到 SF₂⁺ 离子基态的解离位置,即 (2+1) REMPI 过程不能解释 SF₂⁺ 的解离行为.由于存在其他 (2+2) 和 (2+3) REMPI 过程的可能性,仍需通过进一步的实验和理论计算,才能完全

澄清 SF₂ 的解离特性.

4 结 论

用分子束混合气的直流脉冲放电产生 SF₂ 自由

基. 研究了在 320—365 nm 波长范围内 SF₂ 自由基的(2+1)REMPI, 观测了 4 s Rydberg 态和 \tilde{C} 态的共振序列, 分别给以标识, 得到相应的振动模(ω'_1 和 ω'_2)频率值, 并讨论分析了 \tilde{C} 态附近的 SF₂ 自由基的解离行为.

- [1] D. R. Johnson, F. X. Powell, *Science*, **164**(1969), 950.
- [2] W. H. Kirchhoff, D. R. Johnson, F. X. Powell, *J. Mol. Spectrosc.*, **48**(1973), 157.
- [3] Y. Endo, S. Saito, E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.*, **77**(1979), 222.
- [4] J. C. Deroche, H. Burger, P. Schulz, H. Willner, *J. Mol. Spectrosc.*, **89**(1981), 269.
- [5] A. Hass, H. Willner, *Spectrochim. Acta.*, **34A**(1978), 541.
- [6] H. Z. Willner, *Anorg. Allg. Chem.*, **481**(1981), 117.
- [7] R. J. Glinski, *Chem. Phys. Lett.*, **155**(1989), 511.
- [8] R. D. Johnson III, J. W. Hudgens, *J. Phys. Chem.*, **94**(1990), 3273.
- [9] Q. X. Li, J. N. Shu, Q. Zhang *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **102A**(1998), 7233.
- [10] Q. Zhang, J. N. Shu, Q. X. Li, *Acta Physica Sinica*, **47**(1998), 1776 [in Chinese] [张 群, 束继年, 李全新等, *物理学报*, **47**(1998), 1776].
- [11] D. M. De Leeuw, R. Mooyman, C. A. De lange, *Chem. Phys.*, **34**(1978), 287.
- [12] S. T. Manson, *Phys. Rev.*, **182**(1969), 97.
- [13] Q. Zhang Ph. D. Thesis (University of Science and Technology of China, Hefei, 1999) [in Chinese] [张 群, 博士学位论文 (中国科学技术大学, 合肥, 1999)].

STUDY ON THE RESONANCE-ENHANCED MULTI-PHOTON IONIZATION OF THE 4s AND \tilde{C} STATES OF SF₂ RADICAL

ZHOU XIAO-GUO LI QUAN-XIN ZHANG QUN YU SHU-QIN
SU YI CHEN CONG-XIANG MA XING-XIAO

(Laboratory of Bond-Selective Chemistry, Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(Received 22 May 1999)

ABSTRACT

The SF₂ radical was generated by using a pulsed dc discharge in the mixture of SF₂/Ar. The (2+1) resonance-enhanced multiphoton ionization (REMPI) spectroscopy of SF₂ radical was observed at 320—365 nm. The analysis shows that the observed spectra can be assigned to the resonant excitation of SF₂ (4s Rydberg and \tilde{C} states). The spectroscopic parameters ω'_1 and ω'_2 were obtained. And we try to clarify the band origin, the vibrational properties and the dissociative characteristics of the \tilde{C} state.

PACC : 3380E ; 3320N