

SF₂ 自由基 3d, 5s 里德伯态的实验确认^{*}

张 群 束继年 谢鲤荔 戴静华 张立敏 李全新[†]

(中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026;

中国科学院选键化学开放研究实验室, 合肥 230026)

(1998 年 3 月 20 日收到)

利用自行研制的脉冲直流放电装置产生 SF₂ 自由基, 结合共振增强多光子电离 (REMPI) 技术, 研究了 272—294 nm 范围内 SF₂ 自由基(2+1)REMPI 激发谱, 获得了 SF₂ 自由基 3d, 5s 里德伯态相应的带源及被激活的对称伸缩振动模的振动频率, 并估算了这些态的量子亏损值.

PACC: 3380E; 3320N

1 引 言

半导体工业中由 SF₂/O₂ 混合气生成的反应性等离子体可使电路蚀刻到硅片上的速率大大提高^[1]. 在这一过程中, SF₂ 自由基起着重要作用^[2]. 到目前为止, 有关 SF₂ 自由基的光谱(尤其电子激发态)和动力学数据还不够丰富.

SF₂ 自由基早期曾被认为是一种稳定的分子, 多个小组报道了它的合成^[3]. 直到 1969 年微波谱^[4]和质谱^[5]研究才确认 SF₂ 自由基是一种化学上不稳定的瞬态自由基. 微波谱的数据分析指出 SF₂ 具有 C_{2v} 构型, 其 F—S—F 的键角为 98.2°^[4,6,7]. 随后在气相^[7,8]和基质隔离^[9,10]中研究给出了 SF₂ 自由基基态三个振动模的振动频率: $\omega_1''(a_1, \text{对称伸缩振动}) = 838.53 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_2''(a_1, \text{弯曲振动}) = 357 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_3''(b_1, \text{反对称伸缩振动}) = 813.04 \text{ cm}^{-1}$.

1989 年 Glinksi 等人报道了由 F₂ 与 CS₂ 反应生成的 SF₂ 自由基在 550—780 nm 范围内的发射光谱, 并认为此发射可能来自最低价键态 A¹B₁(带源 T₀ 约为 18200 cm⁻¹)^[11]. 这是首篇关于 SF₂ 自由基电子激发态光谱的报道. 1990 年 Hudgens 等人用 F₂ 微波放电产生的 F 与 SF₆/He 或 H₂S/He 反应生成 SF₂ 自由基, 研究了 SF₂ 在 295—495 nm 范围内(2+1), (2+2)和(3+1)REMPI 激发谱^[12]. 该文给出了 SF₂ 自由基 4s, 4p 里德伯态的振动分析, 获得 4s 里德伯态的 T₀ = 54433 cm⁻¹, $\omega_1'(a_1, \text{对称伸缩振动}) = 991(12) \text{ cm}^{-1}$, $\omega_2'(a_1, \text{弯曲振动}) = 361(24) \text{ cm}^{-1}$, 4p 里德伯态的 T₀ = 62015 cm⁻¹, $\omega_1'(a_1, \text{对称伸缩振动}) = 931(59) \text{ cm}^{-1}$, $\omega_2'(a_1, \text{弯曲振动}) = 383(42) \text{ cm}^{-1}$.

^{*} 国家自然科学基金(批准号:29603008)和国家“九五”攀登计划资助的课题.

[†] 通讯联系人.

本文采用对 SF₆/Ar 混合气进行脉冲直流放电的方法产生 SF₂ 自由基, 结合 REMPI 探测技术, 测得 SF₂ 在 272—294 nm 范围内的 REMPI 激发谱, 并给出新的光谱数据.

2 实 验

实验装置主要包括脉冲直流放电腔、时间飞行质谱计(TOF)、激光器系统和数据采集系统(见图 1). 放电装置由 0—250 V 电源、可控硅控制的直流高压脉冲电源和两排与气束方向垂直的放电针组成.

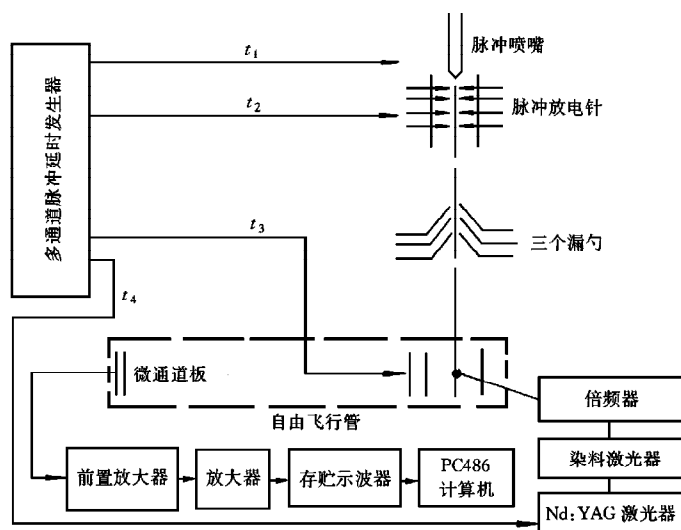


图 1 实验装置示意图

滞止压力为 $(0.8—1.2) \times 10^5$ Pa 的样品气(SF₆:Ar=1:3)经一直径为 0.2 mm 的脉冲喷嘴射入放电腔, 间距 1 mm 的钨制放电针在喷嘴下游 6 mm 处引发放电, 进而在一对铜制平行板电极间形成稳定而均匀的辉光放电(SF₆/Ar 混合气放电时, 脉冲峰值电压约为 3000 V, 可见到红色辉光). 放电产生的自由基与母体分子及其他碎片组成的束流继续飞行 2 cm 后, 经过三个平行放置的直径均为 1 mm 的漏勺进入光电离室. 大部分放电产生的离子在刚刚产生时已被放电板间的电场偏转而离开气束中心, 以致不能通过漏勺的小孔(少量通过的离子也被两对漏勺间的电场排除).

腔体静态真空为 2.7×10^{-4} Pa, 光电离室的动态真空为 2.7×10^{-2} Pa, 微通道板(MCP)所在的离子探测室的动态真空为 2.7×10^{-3} Pa. Nd:YAG 激光器(Spectra Physics, Model GCR-170)输出的三倍频光(355 nm)抽运染料激光器(Lumonics, HT-500), 染料为 C540A 和 R590. 经倍频器(Lumonics, HT-1000)倍频后的染料激光由焦距为 30 cm 的透镜聚焦于光电离区的中心. 输出的激光脉冲能量为 2 mJ/pulse, 脉宽为 10 ns, 重复频率为 4 Hz. 经 REMPI 过程产生的光离子由 TOF 系统的脉冲电场引出光电离区并加速. 光离子沿自由飞行管飞行一段时间后到达 MCP. MCP 接受到离子信号后输出电子流信号, 经电

子倍增器放大输出的电子流信号再经前置放大器(NF Electron Corp.; BX231A)进一步放大后输入 100 M 数字存储示波器(Kikusui; 710A), 由 PC486 计算机采集和处理, 得到质谱和分质量谱数据. 示波器的采样由激光触发, 喷嘴、放电、激光和脉冲引出场之间的延时由一台多路脉冲发生器控制. 样品气 SF_6 纯度为 99.99% (无锡特种气体公司).

利用这套实验装置, 我们已获得与 Hudgens 小组一致且分辨更好的关于 SF_2 自由基的 4s, 4p 里德伯态振动激发 REMPI 谱. 本实验得以成功的关键在于我们自行设计的放电产生自由基装置有效地克服了放电不稳定性及放电离子对 REMPI 离子信号的强烈干扰.

3 结果与讨论

3.1 光谱载体的确定

SF_2 自由基由 SF_6 气体放电产生, 放电过程中不可避免地会产生大量背景离子(包括 SF_2^+), 通过多级偏转电场和漏勺限束的联合作用, 在我们的实验条件下已将它们基本消除. 图 2 是在不同条件下采集的质谱, 其中谱线 a 为只有放电而没有激光作用时的质谱, 谱线 b 为不对气体放电, 只有激光作用时的质谱, 谱线 c 为对气体放电后, 再在激光作用下采集的质谱. 以上三种情形的各种相关延时是一致的, 作用于气束上的激光波长为 286.15 nm (272—294 nm 范围内其他波长下 a, b, c 三种情形不变). 实验表明, 在 272—294 nm 范围内, 仅在情形 c 下才能观察到质荷比 $m/z=70$ 的离子信号, 此信号被指认为 $^{32}\text{SF}_2^+$ 离子的贡献. 光谱分析表明, 在我们实验条件下检测到的 SF_2^+ 是由 SF_6 放电产生 SF_2 自由基(主要是其基态 X^1A_1), 再经 REMPI 过程形成的.

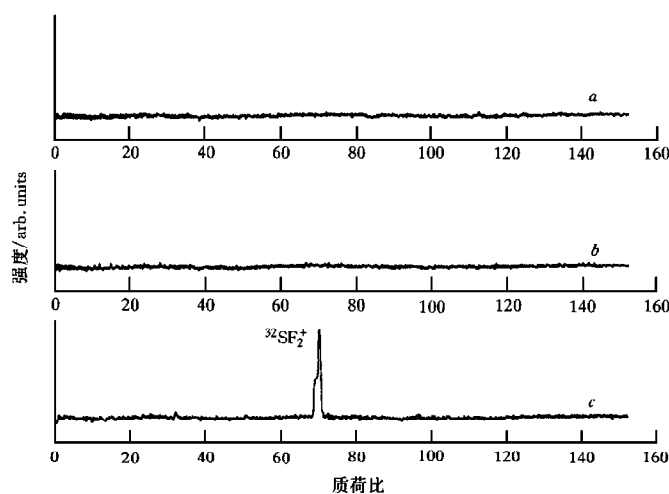


图 2 不同实验条件下采集的质谱

3.2 REMPI 机制的确定

SF_2 自由基的绝热电离热 (IP_a) 为 10.08 eV^[13], 在 272—294 nm 波长范围内,

SF₂(X¹A₁)需吸收三个光子才能电离.考虑到至今未见有关 SF₂ 激光诱导荧光(单光子激发所致)报道,且对所获光谱的分析(包括带源及振动带间隔分析)也不能与单光子共振机理符合,我们排除(1+2)或(1+1+1)共振机制.通过对这段光谱的试探性标识发现,唯(2+1)共振机制方能较完满地解析此谱,故作者认为本文观察到的 REMPI 激发谱来源于下面这一过程:SF₂(X¹A₁, v'')→SF₂(里德伯态)→SF₂⁺(X²B₁).

3.3 3d, 5s 里德伯态的指认

图 3 是 272—294 nm 范围内 SF₂ 自由基的 REMPI 激发谱.该分质量谱给出质量门定在 $m/z=70$ 处离子流信号强度随激发激光波长的变化关系(图中激光波长已经特征原子线校正).

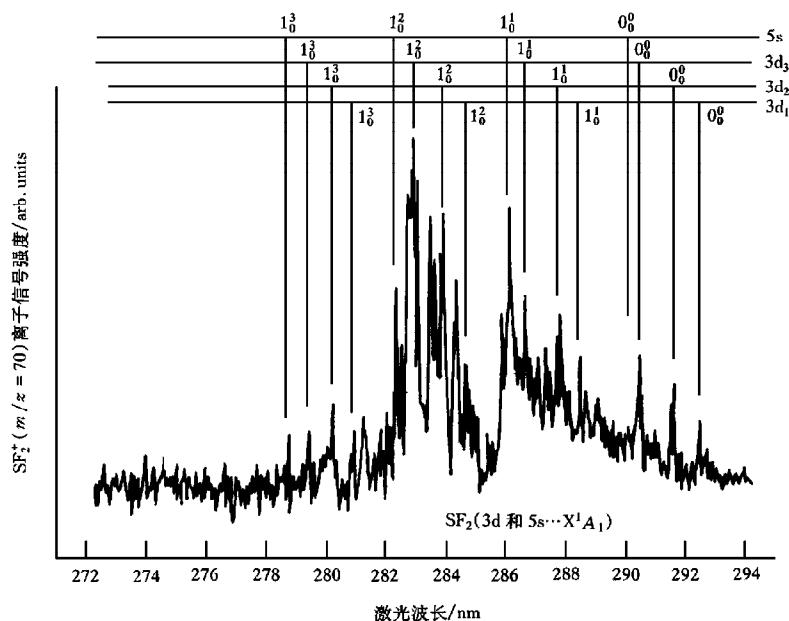


图 3 272—294 nm 范围内 SF₂ 自由基的 REMPI 激发谱

通过对图 3 所示 REMPI 激发谱的分析,得到 4 个较完整的共振峰序列(见图 3 中标,带源 0₀⁰表示基态(0,0,0)到里德伯态(0,0,0)的跃迁,1₀¹表示基态(0,0,0)到里德伯态(1,0,0)的跃迁,余类推),其中每一序列的共振峰之间的双光子能量间隔均在 920—950 cm⁻¹之间,与 4s, 4p 里德伯态对称伸缩振动模的振动频率 ω_1' 值(分别为 991(12)和 931(59)cm⁻¹)^[12]十分接近.考虑到里德伯态可被视为一个带正电的离子实携一个在很大且弥漫的轨道上运动的里德伯电子,此电子与离子实之间的联系十分松散,故里德伯态的性质十分接近于其所收敛的离子态的性质.据此,我们认为 272—294 nm 范围内的 REMPI 激发谱很可能暗示着这一波段所对应双光子能量区域内存在着类似于 4s, 4p 这样收敛于 SF₂⁺ 离子基电子态(X²B₁)的里德伯态.我们知道,里德伯态轨道类型的判别应根据著名的里德伯公式:

$$T_0(\text{cm}^{-1}) = IP_a - 109737/(n - \delta)^2,$$

其中 T_0 为里德伯态的带源(谱中以 0_0^0 标记), IP_a 为自由基基态到自由基离子基态的绝热电离热, n 为主量子数, δ 为量子亏损值. 另外, 以 S 原子为中心的物种(如 SF_2 , SCL_2 等)的 ns , np , nd 里德伯态的 δ 值应分别在 2.0, 1.6, 0.08 附近^[14]. 结合里德伯公式及 SF_2 各种类型里德伯态所允许的 δ 取值, 且注意到对于具有 C_{2v} 对称性的物种而言, 在玻恩-奥本海默近似下, 双光子振动跃迁选律为 $\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ (对全对称振动模而言), $\Delta v = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$ (对反对称振动模而言), 我们将图 3 中 4 个明显振动峰序列分别归属为三个由不同对称性的 3d 里德伯态(因就目前谱上所获信息, 尚无法确定对称性, 姑且按带源项值由低到高分别记作 $3d_1, 3d_2, 3d_3$) 和一个 5s 里德伯态的全对称伸缩振动模 ω_1 的激活. 标识结果和自由基光谱常数示于表 1 和表 2.

表 1 272—294 nm 波长范围内 SF_2 自由基的 (2+1) REMPI 激发谱的标识结果

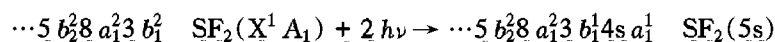
标识	谱峰位置 $\lambda_{\text{air}}/\text{nm}$	双光子 能量值 $/\text{cm}^{-1}$	相对于 $3d_1 0_0^0$ 的能量值 $/\text{cm}^{-1}$	相对于 $3d_2 0_0^0$ 的能量值 $/\text{cm}^{-1}$	相对于 $3d_3 0_0^0$ 的能量值 $/\text{cm}^{-1}$	相对于 $5s 0_0^0$ 的能量值 $/\text{cm}^{-1}$	ω_1' $/\text{cm}^{-1}$
$3d_1 0_0^0$	292.49	68378	0				
$3d_2 0_0^0$	291.67	68571		0			
$3d_3 0_0^0$	290.50	68847			0		
$5s 0_0^0$	290.06	68951				0	
$3d_1 1_0^1$	288.59	69362	948				948
$3d_2 1_0^1$	287.74	69507		936			936
$3d_3 1_0^1$	286.63	69776			929		929
$5s 1_0^1$	286.15	69893				942	942
$3d_1 1_0^2$	284.69	70252	1874				926
$3d_2 1_0^2$	283.90	70447		1876			940
$3d_3 1_0^2$	282.84	70711			1864		935
$5s 1_0^2$	282.36	70832				1881	939
$3d_1 1_0^3$	280.92	71195	2817				943
$3d_2 1_0^3$	280.18	71383		2812			936
$3d_3 1_0^3$	279.15	71646			2799		935
$5s 1_0^3$	278.64	71777				2826	945

表 2 SF_2 自由基 3d 和 5s 里德伯态的光谱常数和量子亏损值

	$3d_1$	$3d_2$	$3d_3$	5s
T_0/cm^{-1}	68378	68571	68847	68951
$\overline{\omega_1'}/\text{cm}^{-1}$	939(12)	936(4)	933(4)	942(3)
δ	0.086	0.064	0.032	2.01

按此标识, 我们由这 4 个里德伯态的带源项值 (T_0 对应表 1 中 4 个 0_0^0 的双光子能量值) 和 $IP_a = 81301 \text{ cm}^{-1}$ (10.08 eV), 按里德伯公式可估算出 $3d_1, 3d_2, 3d_3$ 和 5s 的量子亏

损值 δ 分别约为 **0.086, 0.064, 0.032** 和 **2.01**, 与它们各自的允许取值符合较好(我们发现它们标为其他里德伯态都不能自洽), 同时也反证了所定带源的正确性. 此外, 虽然三个 d 型里德伯态的对称性无法确定, 但 5s 的对称性可由下面过程:



确定为 B_1 (因 $b_1 \otimes a_1 = b_1$).

值得一提的是谱中尚有一些峰未标识(但均能很好重复), 我们试图以 ω_2' 与 ω_1' 的和频激发或热带标识, 均不能得到理想结果, 故暂不标识, 有待今后进一步研究.

4 结 论

本文报道采用自行研制的具有很好稳定性的脉冲直流放电系统和多级消除放电背景离子技术, 结合成熟的 REMPI 探测手段, 获得了 272—294 nm 波长范围内 SF₂ 自由基的 (2+1) 共振增强多光子电离激发谱. 对该范围呈现的有规律的振动序列分析, 基本确定了 SF₂ 自由基 3d, 5s 里德伯态的带源项值、被激活的伸缩振动模的振动频率和相应量子亏损值.

衷心感谢林鸿发和高辉同志在实验装置的正常运作上所给予的大力帮助.

- [1] R. d'Agostino, D. L. Flamm, *J. Appl. Phys.*, **52**(1981), 162.
- [2] K. R. Ryan, I. C. Plumb, *Plasma Chem. Plasma Proc.*, **8**(1988), 263.
- [3] F. Seel, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **16**(1974), 297.
- [4] D. R. Johnson, F. X. Powell, *Science*, **164**(1969), 950.
- [5] F. Seel, E. Heinrich, W. Gombler *et al.*, *Chimia*, **23**(1969), 73.
- [6] W. H. Kirchhoff, D. R. Johnson, F. X. Powell, *J. Mol. Spectrosc.*, **48**(1973), 157.
- [7] Y. Endo, S. Saito, E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.*, **77**(1979), 222.
- [8] J. C. Deroche, H. Burger, P. Schulz *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.*, **89**(1981), 269.
- [9] A. Haas, H. Willner, *Spectrochim. Acta*, **34A**(1978), 541.
- [10] H. Z. Willner, *Anorg. Allg. Chem.*, **481**(1981), 117.
- [11] R. J. Glinks, *Chem. Phys. Lett.*, **155**(1989), 511.
- [12] R. D. Johnson III, J. W. Hudgens, *J. Phys. Chem.*, **94**(1990), 3273.
- [13] D. M. De Leeuw, R. Mooyman, C. A. De Lange, *Chem. Phys.*, **34**(1978), 287.
- [14] S. T. Manson, *Phys. Rev.*, **182**(1969), 97.

DETERMINATION OF 3d AND 5s RYDBERG STATES OF SF₂ RADICAL *

ZHANG QUN SHU JI-NIAN XIE LI-LI DAI JING-HUA ZHANG LI-MIN LI QUAN-XIN

(*Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026;*

Laboratory of Bond-Selective Chemistry, Academia Sinica, Hefei 230026)

(Received 20 March 1998)

ABSTRACT

A pulsed dc discharge in a pulsed supersonic beam has been developed as an efficient source of producing free radicals. Spectra of the SF₂ radical were observed between 272 and 294 nm by (2 + 1) resonance-enhanced multiphoton ionization (REMPI) spectroscopy. Vibrational progressions associated with 3d and 5s Rydberg states were assigned. The spectroscopic values ω_1' (a_1 , symmetric stretching), band origin T_0 and quantum defect δ of these Rydberg states were reported.

PACC: 3380E; 3320N

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 29603008) and by the National 95-Climbing Program of China.