

光声法研究 C_2H_5OH 的红外多光子 离解产物 C_2H_4 的增长规律

张泽渤 朱文森 朱沛然 赵玉英 徐积仁

(中国科学院物理研究所)

朱 昌 吴振球

(河北大学)

1981年5月6日收到

近年来,光声光谱技术由于它的高灵敏度及装置简单等优点而得到了广泛的应用^[1].我们利用光声法研究了 C_2H_5OH 的多光子离解产物 C_2H_4 , 提供了测定 C_2H_4 产物增长速率的简单可靠的方法. Danen 曾用红外光谱及气相色谱法检测了 C_2H_5OH 的离解产物^[2], 但因灵敏度有限, 只能通过较高的气压条件下多次辐照后才能探测出生成物的含量. 因此, 用上述方法研究 C_2H_4 产物的增长规律是很困难的. 如果用光声法, 采用 CW CO_2 激光器做光源, 就可以方便地检测到每次激光辐照后 C_2H_4 生成物的单次产额、相对浓度及 C_2H_4 增长规律等数据, 为研究红外多光子离解提供了一个有用的手段.

实验装置如图1所示. 光栅调频 TEA CO_2 激光器^[3]为强红外离解光源, 脉冲能量可达 2J, 主峰宽度为 80ns, 有 2 μ s 的拖尾, 其能量比为 3:2, 光束发散角为 1mrad, 经 $f = 8.5$ cm 的 KCl 透镜聚焦于样品池中心. 用烧蚀法测量焦点光斑直径为 1.6mm. 用光栅调频 CW CO_2 激光器做为光声检测光源, 可手动或马达驱动调频, 输出功率约为 1W. 玻璃光声池直径为 25mm, 长为 110mm, 两端为 KCl 窗口, 中间有一无油充气阀门和电容式微音器, 采用机械斩光器对 CW CO_2 激光器输出进行方波调制, 用钽酸锂功率计对 CW CO_2 激光器的功率输出进

行监视. 光声信号经前置放大及 FS1 锁相放大后送到 XY 函数记录仪记录. 由于 C_2H_5OH 分子的最佳离解线在 CO_2 激光 9 μ m 带的 P(24) 线附近, 而生成物 C_2H_4 的强吸收峰远离该频率, 再加上 C_2H_4 分子离解阈值大于 $10^8 W/cm^2$ ^[4], 因此 C_2H_4 在辐照过程中不会被离解. 我们用 CW CO_2 激光的 10 μ m 带的 P(26) 线检测 C_2H_4 在低气压下的增长, 这是由于 C_2H_4 分子在不同

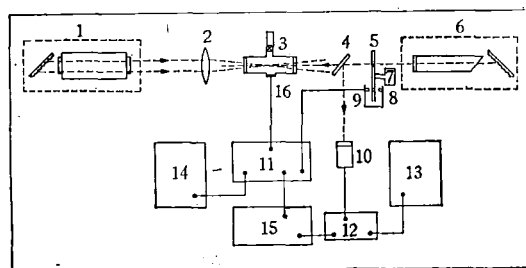


图1 实验装置

1. TEA CO_2 激光器; 2. KCl 透镜; 3. 光声样品池; 4. KCl 分光镜; 5. 斩光器; 6. CW CO_2 激光器; 7. 直流力矩电机; 8. 直流灯泡; 9. 3DU 光电二极管; 10. 钽酸锂功率计; 11. FS1 锁相放大器; 12. 放大器; 13, 14. 示波器; 15. XY 函数记录仪; 16. 电容式微音器

气压下其最强吸收峰不同. 我们经大量实验证明 C_2H_4 分子在气压低于 40Torr 条件下, 用 CO_2 激光器做光源, 其强吸收峰在 CO_2 激光的 10 μ m 带 P(26) 线, 波数为 $938.5cm^{-1}$, 而在高压下强吸收峰在 10 μ m 带的 P(14) 线, 波数为 $949.5cm^{-1}$. 图 2 给出了 C_2H_4 分子在用 N_2

做填充气体, 相对浓度均为 6.8ppm 的标准样品, 分别在 15Torr 和 200Torr 气压下所做出的光声光谱图。从图中可清楚地看出在低气压条

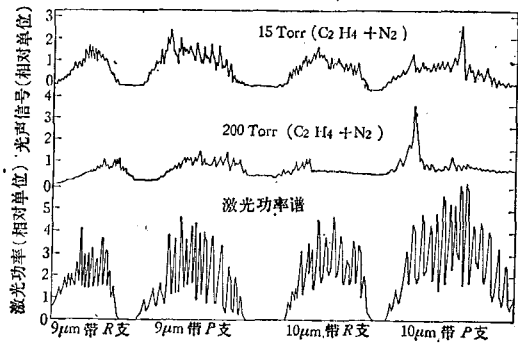


图2 C₂H₄ 的光声光谱

件下 P(26) 线有一强吸收, 这与 Tukumi^[5] 的脉冲激光下的吸收谱相似。我们用 CW CO₂ 激光器作光源, 在低气压条件下所测得的红外吸收谱, 也得到了同样的结果。一般在做红外多光子离解实验时都是在低气压下进行, 因此, 对 C₂H₅OH 的多光子离解产物 C₂H₄ 的监测中, 用 CW CO₂ 激光器的 P(26) 线做为光声检测的光源。实验中该线输出为 0.8 W, 斩光频率为 22Hz, 占空比为 1:1。

4 Torr 纯 C₂H₅OH 的红外多光子离解产物 C₂H₄ 的检测结果见表 1 和图 3。其中均已扣

除了背景噪声信号。因光声信号与气压有关^[6], 且比较复杂, 一般均由实验进行校准。根据光声信号与总气压的关系曲线(图 4), 可以看出光声信号在低于 6Torr 时, 基本上以 0.14/Torr 随气压增加, 大于 6Torr 时变化不大。在激光多次辐照后通过红外光谱仪分析和气压计测

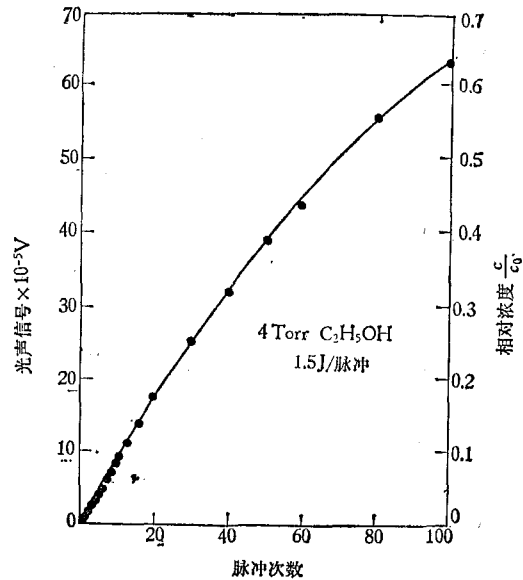


图3 C₂H₄ 相对浓度与脉冲次数的关系

量, 得知总气压约上升到 6.5Torr。用上面的结果对记录到的光声信号逐点校正到同一气压条

表 1 C₂H₄ 的生成与辐照脉冲次数的关系

脉冲次数 (次)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14
光声信号 (× 10 ⁻⁵ V)	0.35	1.11	2.05	3.0	3.6	4.7	6.2	6.8	6.9	8.0	9.2	11.3
校正后光声信号 (× 10 ⁻⁵ V)	0.63	1.42	2.6	3.8	4.7	6.0	7.9	8.6	8.8	9.8	11.8	14.3
C ₂ H ₄ 的相对浓度 ($\frac{c}{c_0} \times 10^{-3}$)	6.0	14	25	37	46	58	76	83	86	95	110	140
脉冲次数 (次)	16	18	20	25	30	35	40	50	60	80	100	
光声信号 (× 10 ⁻⁵ V)	13.2	14.6	15.7	19.3	23.3	29.8	32.8	38.3	45.3	57.3	65.3	
校正后光声信号 (× 10 ⁻⁵ V)	16.5	18.0	22.3	24	28	35	38	43.6	49	57.3	65.3	
C ₂ H ₄ 的相对浓度 ($\frac{c}{c_0} \times 10^{-3}$)	160	170	210	230	270	340	370	420	480	560	630	

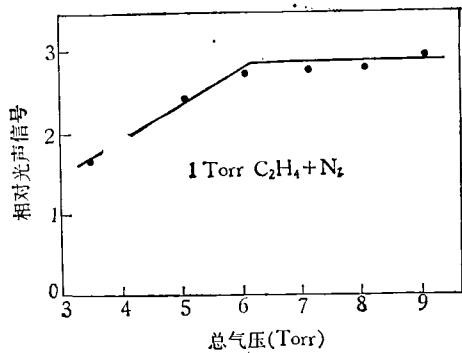


图4 光声信号与总气压的关系

件下的光声信号。因为光声信号与 C_2H_4 的浓度成正比关系，经定标后可将光声信号转算成 C_2H_4 的浓度。若令 c 为 C_2H_4 的光声信号， c_0 为 C_2H_3OH 经无穷多次辐照后的光声信号， K 为 C_2H_4 的增长速率， t 为激光辐照次数。实验结果发现， C_2H_4 的浓度变化很好地符合单分子反应规律 $c = c_0(1 - e^{-Kt})$ 。图3中圆点为实验值，实线为 $c = c_0(1 - e^{-Kt})$ 的计算值。在4Torr 纯 C_2H_3OH 经 1.5J/脉冲辐照的条件下， C_2H_4 的增长速率为 $K = 9.9 \times 10^{-3}$ 。经定标后得到第一个脉冲辐照后 C_2H_4 的产额约为 1.6×10^{16} 个分子。

C_2H_4 的增长速率与 C_2H_3OH 的浓度有关，

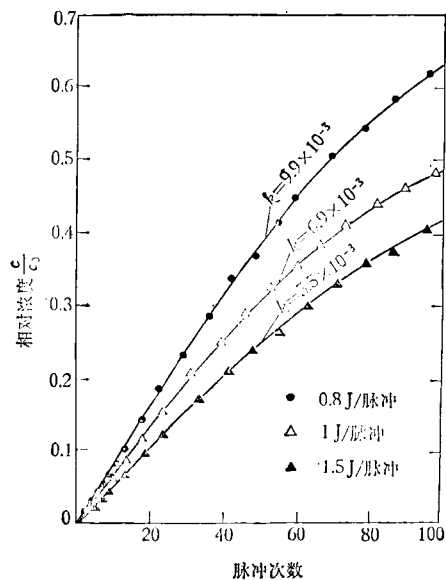


图5 C_2H_4 的生成与脉冲能量的关系

也与辐照脉冲能量有关。对同样4Torr C_2H_3OH 样品，用脉冲能量分别为 1.5J, 1.0J 和 0.8J 进行辐照得到三条 C_2H_4 增长规律曲线，如图5所示。同样，用同一脉冲能量 1J，对 C_2H_3OH 的浓度分别为 0.5 Torr, 2Torr 和 4Torr 进行辐照，得到三条 C_2H_4 增长规律曲线，如图6所示。实验结果表明，它们除都很好符合单分子反应规律外， K 值随脉冲能量增加和 C_2H_3OH 的气压增加而增大。

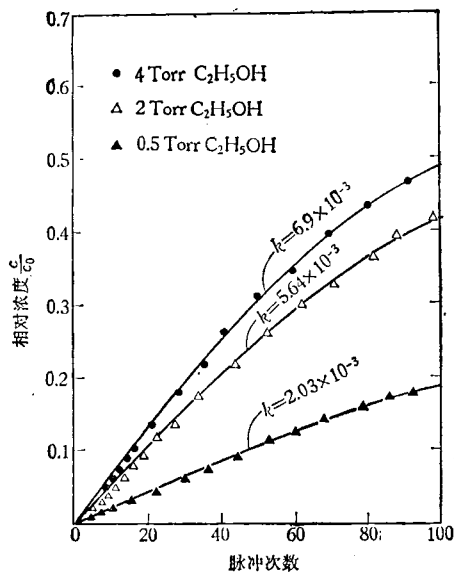


图6 C_2H_4 的生成与 C_2H_3OH 气压的关系

在测量 0.5 Torr C_2H_3OH 的红外多光子离解时，即使经过百次以上的脉冲辐照，红外光谱也很难测出 C_2H_4 的产额。但采用光声法很容易进行测量。其方法是将经过百次辐照后的样品用纯 N_2 进行冲淡至 200 Torr 标准气压，再用 200 Torr 气压下 C_2H_4 标准含量的定标光声信号曲线确定出 C_2H_4 分子的浓度。再依据实验曲线，如图6中的曲线，即可求出每个脉冲辐照后 C_2H_4 的产额。依上述方法，用激光单个脉冲能量为 1J 对 0.5 Torr C_2H_3OH 进行辐照，得到第一个脉冲辐照后， C_2H_4 的产额约为 3.6×10^{14} 个分子。考虑到由于光源的波动引起的误差，对 TEA CO_2 激光器的能量进行多次测量，其平均波动约 5%；由 CW CO_2 激光器

功率的波动引起的光声信号的波动, 经长时间记录, 其平均波动也约在 5%, 因此, 总测量误差约 10%.

上述实验结果表明, 光声法能方便地、准确地测量出多光子离解产物, 具有灵敏度高、速度快及可原位测量等优点. 若采用更好的微音器和锁相放大器, 工作气压可降至 10mTorr^[7]. 因此, 光声光谱技术可广泛得到应用, 特别是研究动态过程中微量成份的变化时, 它是一个特别有用的手段.

作者感谢中国科学院物理研究所分子光谱组的大

力支持.

参 考 文 献

- [1] 鹭尾邦彦, 分光研究, 27-2(1978), 89.
- [2] W. C. Danen, *J. Am. Chem. Soc.*, 101(1979), 1187.
- [3] 朱文森等, 激光, 7-11 (1980), 61.
- [4] V. N. Bagratashvili et al., *Opt. Commun.*, 18 (1976), 525.
- [5] T. Fukumi, *Opt. Commun.*, 30(1979), 351.
- [6] D. R. Wake et al., *Appl. Phys. Lett.*, 34(1979), 379.
- [7] A. D. Lieto et al., *Opt. Commun.*, 31(1979), 25.

用液相外延法制备 $\text{InSb}(\text{:Zn})n^+ \text{-p}$ 材料

吴长树 李 焱¹⁾

(昆明物理研究所)

1981年3月4日收到

官尾、亘池等人^[1]采用滑动液相外延技术, 在掺 Ge 的 P 型 InSb 衬底片上, 生长重掺 Te 的 n^+ 型外延层. 由于 n^+ 层的简并所呈现的伯恩斯坦-莫斯 (Burster-Moss) 位移效应^[2,3], 使入射光内 3—5 μm 大气窗口波段的红外部分能透过 n^+ 层而无损耗地抵达耗尽层和 P 型基片, 在体内产生光生载流子而引起高效率的光生伏特效应. n^+ 层载流子浓度和透过的红外光短波一侧的截止波长 λ_{eff} 之间的关系为^[1,3]

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_0 \ln \left(\frac{n_0}{n} \right), \quad (1)$$

式中 $\lambda_0 = 0.65 \mu\text{m}$, $n_0 = 2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ (80K)

入射的红外光被 P 型层吸收后, 产生的光电流为

$$I_0 = (1 - R)q\eta N_0 \left[1 - \frac{\exp(-\alpha d)}{\alpha L_n + 1} \right], \quad (2)$$

式中 R 为 n^+ 层表面的光反射率, q 为电子电荷, η 为量子效率, N_0 为入射光子数, α 为 P 区的光吸收系数, d 为空间电荷区的厚度, L_n 为 P 区的电子扩散长度.

作者采用杂质浓度为 $1 \times 10^{14} \text{—} 1 \times 10^{16}$

cm^{-3} 的掺 Zn InSb P 型片子作衬底, 通过液相外延技术, 生长一层掺 Te 的 n^+ 层 InSb 薄膜, 其浓度为 $1 \times 10^{18} \text{—} 1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, 采用这种片子制备红外探测器, 响应波长在 3—5 μm 波段 (77K), 单元器件在直径为 1.2—2.0 mm 时, 其零偏压阻抗大于 10k Ω , 峰值探测率 $D_p^*(\lambda_p, 680$

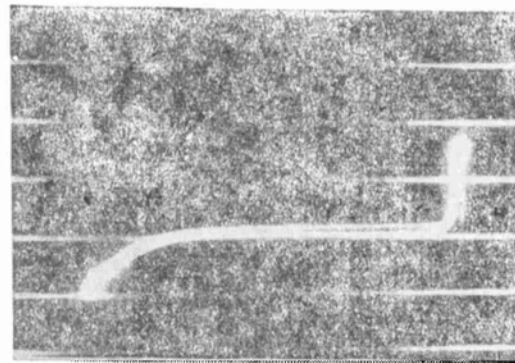


图 1 $n^+ \text{-p}$ 结红外探测器的伏安特性

π) 大于 $6 \times 10^{10} \text{cmHz}^{1/2}/\text{W}$. 这类器件的伏安特性如图 1 所示, 在零偏压下, 噪声为极小.

1) 参加本工作的还有周家富、唐跃祖、张光华、何永成等同志.