

# ЗБУДЖЕННЯ ЕМІСІЙ МОЛЕКУЛЯРНОГО ІОНА $\text{CF}_4^+$ ЕЛЕКТРОННИМ УДАРОМ

М.М. Чаварга

Ужгородський національний університет, 88 000, ул. Підгірна, 46.

У спектральному діапазоні 50–800 нм в умовах однократності зіткнень методом газової комірки проведено дослідження процесів взаємодії електронів з молекулами  $\text{CF}_4$ . Виміряно пороги збудження і функції збудження емісій у діапазоні енергій від порогу збудження до 300 еВ. Ототожнено спостережувані раніше, але не ототожнені, емісії. Виміряно абсолютні значення перерізів збудження.

## ВСТУП

Актуальність задачі з дослідження процесів збудження, що відбуваються при зіткненнях електронів з молекулами  $\text{CF}_4$ , визначається в першу чергу їх застосуванням у плазмових технологіях сухого травлення в мікроелектроніці, у різного виду розрядах [1, 2]. До теперішнього часу дослідження збудження молекул  $\text{CF}_4$  контрольованим електронним ударом проводились у роботах [3–6], однак ці дослідження мають фрагментарний характер. Крім того, у різних авторів спостерігаються істотні розбіжності в отриманих значеннях порогів і перерізів збудження емісій. Розбіжності в значеннях порогів збудження настільки істотні (більше 12 еВ для окремих емісій), що роблять утрудненим аналіз експериментальних даних. Внаслідок цього ряд спостережуваних широких емісій і, відповідно, елементарних процесів, залишалися до теперішнього часу не ототожненими. У зв'язку з цим, метою даної роботи було провести систематичні дослідження процесів збудження молекул  $\text{CF}_4$  контрольованим електронним ударом.

## ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА МОЛЕКУЛИ $\text{CF}_4$ І МОЛЕКУЛЯРНОГО ІОНА $\text{CF}_4^+$

Електронна структура молекул  $\text{CF}_4$  вивчалась у цілому ряді робіт як експериментально, так і теоретично. Фотоаб-

сорбційні спектри молекул  $\text{CF}_4$  вивчались у роботах [7–9]. Коливної структури, яка могла б свідчити про те, що збуджені стани молекули  $\text{CF}_4$  зв'язані, не було виявлено, але було встановлено наявність коливної структури для  $\tilde{C}$  стану молекулярного іона  $\text{CF}_4^+$ . У фізиці молекул символом X прийнято позначати основний стан нейтральної молекули, символом A – перший збуджений, символом B – другий і т.д. Аналогічно позначають і стани молекулярного іона, тільки символами з тильдою.

Оптично дозволені переходи з основного стану вивчались методом спектроскопії втрат енергії електронів [10]. Автори також не зафіксували збуджених зв'язаних станів  $\text{CF}_4$  в області Франка-Кондона.

Спектри фотолюмінесценції  $\text{CF}_4$  у вакуумному ультрафіолеті вивчались у роботі [7], але авторам не вдалося ототожнити емісії. Дослідження були продовжені у роботі [9]. Зареєстровані емісії ототожнені такими, що належать нейтральним фрагментам  $\text{CF}_3$ , які утворюються в процесах дисоціативного збудження  $\text{CF}_4$ . Результат можна вважати достовірним, оскільки ототожнення виконано шляхом порівняння отриманих спектрів зі спектрами фотолюмінесценції молекул  $\text{CF}_3\text{X}$  (X=H, Cl, Br).

Фотоелектронні спектри  $\text{CF}_4^+$  були отримані з використанням як газорозрядних джерел [6, 11], так і синхротронного випромінювання [12, 13]. Результати досліджень добре узгоджуються між собою,

у всіх роботах виявлено п'ять станів молекулярного іона  $CF_4^+$  ( $\tilde{X}$ ,  $\tilde{A}$ ,  $\tilde{B}$ ,  $\tilde{C}$ ,  $\tilde{D}$ ).

У дослідженнях фотоелектронної та фотоіонної спектроскопії [14] показано, що тільки  $\tilde{C}$  і  $\tilde{D}$  стани  $CF_4^+$  зв'язані, а інші, в тому числі й основний, дисоціюють на різні фрагменти. Нестабільність основного стану  $CF_4^+$  підтверджується також у теоретичних [15] і мас-спектро-метричних дослідженнях [16, 17].

Дослідження емісій, що утворюються при бомбардуванні  $CF_4$  електронним ударом, проводились в ряді робіт. Автори [18] дослідили емісійні спектри в діапазоні 130-350 нм і виміряли радіаційні часи життя емісій з максимумами при  $\lambda$  160 нм і  $\lambda$  290 нм, які виявилися рівними 2.1 нс і 9,0 нс, відповідно. Результати були отримані при відносно великому тиску  $\sim 1 \cdot 10^{-2}$  Торр, тобто без дотримання умов однократності зіткнень, що призводить до заниження величини часу життя збуджених станів.

Емісійні спектри  $e+CF_4$  взаємодії в діапазоні 185-800 нм вивчались у роботі [3]. Вимірний час життя емісії з максимумом при 290 нм, який в умовах однократності зіткнень виявився рівним  $16,5 \pm 0,5$  нс, суттєво відрізняється від [18]. Для  $\tilde{C}$  стану виявлено компоненту з часом життя  $\tau = 180 \pm 20$  нс, який зменшується зі збільшенням тиску і зникає при  $\sim 1 \cdot 10^{-2}$  Торр. Серія дискретних емісій в області 360 – 450 нм ототожнена приналежною до  $\tilde{D}-\tilde{C}$  переходів  $CF_4^+$ .

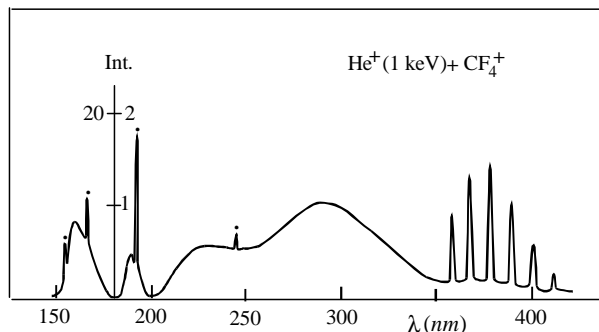


Рис. 1. Емісійні спектри при бомбардуванні молекул  $CF_4$  іонами  $He^+$  [14].

Найбільш детально емісійні спектри  $CF_4^+$  (150-450 нм) були вивчені в роботах [5, 19]. Емісії збуджувались електронним

та іонним ударами. Спостерігались безструктурні емісії при  $\lambda$  160, 189, 230, 290 і 400 нм, рис. 1. На основі співставлення результатів вимірювання порогів збудження емісій з даними фотоелектронної спектроскопії [6, 11-13] було зроблено припущення, що емісії  $\lambda$  230 і  $\lambda$  290 нм обумовлені переходами із  $\tilde{C}$  стану  $CF_4^+$ , а емісії  $\lambda$  160 нм і  $\lambda$  189 нм – переходами із  $\tilde{D}$  стану  $CF_4^+$ . Автор [5] звернув увагу на неспівпадіння експериментальних положень максимумів інтенсивностей смуг, які приписуються  $\tilde{C}-\tilde{X}$ ,  $\tilde{C}-\tilde{A}$ , і  $\tilde{C}-\tilde{B}$  переходам з розрахованими їх положеннями за результатами фотоелектронної спектроскопії [6, 11-13], у той час, як для  $\tilde{D}-\tilde{A}$ ,  $\tilde{D}-\tilde{B}$ , і  $\tilde{D}-\tilde{C}$  переходів наявне хороше співпадіння, табл. 1.

Таблиця 1

Перехід	$\lambda$ експ., нм	$\lambda$ розрах., нм
$\tilde{D}-\tilde{X}$	—	139
$\tilde{D}-\tilde{A}$	$160 \pm 1$	161
$\tilde{D}-\tilde{B}$	$189 \pm 1$	187
$\tilde{C}-\tilde{X}$	230	209
$\tilde{C}-\tilde{A}$	290	263
$\tilde{C}-\tilde{B}$	—	342
$\tilde{D}-\tilde{C}_{v=0}$	$361,3 \pm 0,1$	359
$v=1$	$371 \pm 0,1$	369
$v=2$	$381,5 \pm 0,1$	379
$v=3$	$392,4 \pm 0,1$	390
$v=4$	403,95	402
$v=5$	415,6	414
$v=6$	—	426

Вказане неспівпадіння розрахованих положень максимумів для переходів із  $\tilde{C}$  стану з їх експериментальними положеннями було основною причиною того, що смуги  $\lambda$  230, 290 і 400 нм залишались не ототожненими до теперішнього часу.

В роботі [19] проведено дослідження обертової структури групи дискретних емісій в області 350–400 нм, збуджуваних електронним і іонним ( $He^+$ ) ударами. Емі-

сії були приписані зв'язано-зв'язаним  $\bar{D}-\bar{C}$  переходам  $\text{CF}_4^+$ .

### ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Наші дослідження проводились методом газової комірки, який забезпечує, з одного боку, коректне вимірювання концентрації мішеней, а з іншого – мінімальні витрати досліджуваного газу. При цьому електронний пучок формується поза газовою коміркою, що є дуже важливим для дослідження хімічно активних газів.

Оскільки досліджувані об'єкти випромінюють в широкому спектральному діапазоні, в нашій установці використовувались два монохроматори – ВУФ-монохроматор схеми Сейя-Наміока 0,5 м, 1200 штр/мм, 17 Å/мм, спектральний діапазон 50-300 нм) і монохроматор берта-Фасті (1200 штр/мм, 20 Å/мм, спектральний діапазон 250-800 нм). В якості приймачів випромінювання для ВУФ-області використовувались ВЭУ-6 (50-120 нм) і ФЭУ-142 (115-300 нм); для видимої області використовувався ФЭУ-106 (250-800 нм). Випромінювання з області зіткнень виводилось у вакуумний монохроматор крізь прорізани в стінці газової комірки щілину розміром  $0,2 \times 6 \text{ мм}^2$ . На протилежній стінці газової комірки закріплювалося сапфірове віконце, через яке випромінювання виводилось в монохроматор для видимої області спектру.

Реєстрація випромінювання здійснювалася в режимі підрахунку окремих фотоелектричних імпульсів, запис спектрів – на стрічці самописця через інтенсиметр. Наявність двох ідентичних систем реєстрації фотоелектричних імпульсів дозволяє проводити вимірювання функцій збудження в двох оптичних каналах одночасно, що є важливим для калібрування енергетичної шкали пучка електронів.

Електронний пучок формувався гарматою з трьома анодами, при цьому третім анодом є газова комірка. Катод гармати виготовлено з вольфрамової фольги. Енергія електронів змінювалася від порогу збудження емісій до 300 еВ. Густина

струму електронного пучка порядку  $0 \text{ А/мм}^2$ , розкид електронів по енергіях  $\sim 1 \text{ еВ}$  для 90% електронів. Тиск у газовій комірці порядку  $3 \cdot 10^{-3} \text{ Торр}$ .

Основна експериментальна трудність, яка виникає при дослідженнях процесів взаємодії електронного пучка з фторвмісними газами, пов'язана з їх хімічною активністю. У цьому випадку на анодах електронної гармати утворюється діелектрична плівка, на якій осідають електрони, які своїм полем впливають на параметри електронного пучка, змінюючи при цьому енергію електронів, розподіл електронів за енергіями і форму пучка. У результаті цього спотворюються як результати вимірювання порогів збудження і іонізації, так і форми функцій збудження. Для захисту анодів (виготовлених з нержавіючої сталі) від дії на них фтору, аноди гармати були захищені графітом високої очистки, що не вирішує проблеми до кінця, але суттєво покращує повторюваність результатів.

Калібрування чутливості установки здійснювалося у видимій області (400-800 нм) по випромінюванню спектральної лампи СИ 8-200 У, в ультрафіолетовій області (250-400 нм) – по перерізах збудження емісій азоту, в вакуумному ультрафіолеті – за результатами для інертних газів, водню і молекули  $\text{SF}_6$ . Помилки визначення перерізів збудження емісій у видимій області не перевищують 50%, в ультрафіолетовій області – 60% і у вакуумному ультрафіолеті – порядку 70%.

### РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ. ЕМІСІЙНІ СПЕКТРИ ВЗАЄМОДІЇ $e+\text{CF}_4$

У наших дослідженнях процесів збудження молекул  $\text{CF}_4$  електронним ударом в області 50-120 нм зареєстровано тільки резонансні лінії FI і слід резонансної лінії іона атома фтору FII. В області 110–250 нм зареєстровано резонансні лінії атома вуглецю CI та групу широких безструктурних смуг, що перекриваються, рис. 2.

Пороги збудження емісій вказують на імовірну приналежність їх зв'язано-

незв'язаним переходам молекулярного іона  $\text{CF}_4^+$ , тобто наші дослідження підтверджують висновки [5]. Можна також відмітити добре узгодження форми наших спектрів з результатами [5], див. рис.1, хоча там спектр отримано при взаємодії молекул  $\text{CF}_4$  з іонами  $\text{He}^+$ . Стрілками на рисунку показано ті положення в спектрі, де за даними фотоелектронної спектроскопії очікувалось спостереження емісії  $\tilde{D}-\tilde{X}$  (140 нм) і  $\tilde{D}-\tilde{B}$  (189 нм) переходів, на що звернув увагу автор [5]. Як видно, електронним ударом ці емісії збуджуються неефективно, і в спектрі спостерігаються тільки їх сліди, тобто емісії, інтенсивність яких знаходиться на рівні фонового випромінювання. У довгохвильовій частині цієї ділянки спектра зареєстровано без-

структурні емісії, які із вказаними вище застереженнями приписуються  $\tilde{C}-\tilde{X}$  і  $\tilde{C}-\tilde{A}$  переходам  $\text{CF}_4^+$ .

На рисунку 3 приведено спектр в області 250-600 нм. Найбільш інтенсивна емісія при 290 нм із згаданими вже вище застереженнями також приписується  $\tilde{C}-\tilde{A}$  переходам  $\text{CF}_4^+$ . Зменшення інтенсивності смуги в короткохвильовій області пояснюється зменшенням чутливості установки на цій ділянці спектра, обумовлене ефективним поглинанням атмосферним повітрям ВУФ-випромінювання. В області 350-400 нм на безструктурній емісії  $\tilde{C}-\tilde{B}$  переходів  $\text{CF}_4^+$  спостерігається спектральне накладання емісій зв'язано-зв'язаних  $\tilde{D}-\tilde{C}$  переходів  $\text{CF}_4^+$ .

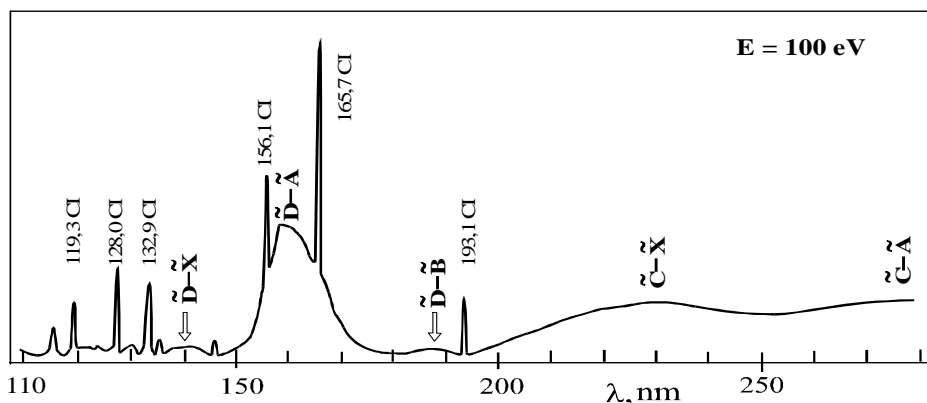


Рис. 2. Емісійний спектр взаємодії в області 110-280 нм.

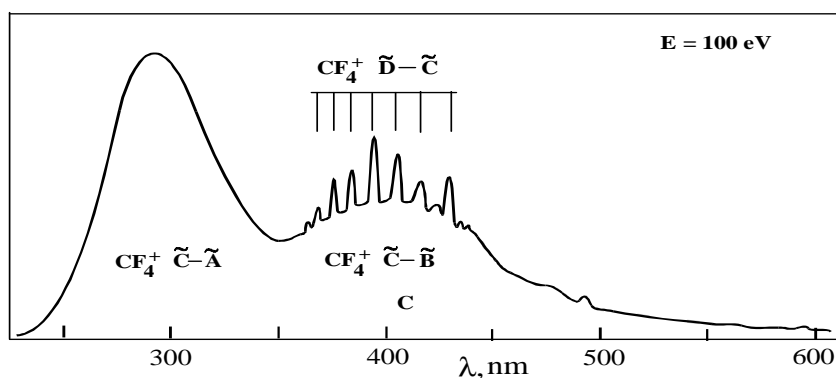


Рис. 3. Емісійний спектр взаємодії  $e+\text{CF}_4$  в області 250-600 нм.

У довгохвильовій області спектра (600-800 нм) зареєстровано тільки лінії атомарного фтору, що відповідають  $p^{2,4}S, P, D - 3s^{2,4}P$  переходам  $\text{FI}$ , а також край смуги  $\tilde{C}-\tilde{B}$  переходу (на рисунку не показано). Єдина інтеркомбінаційна лінія  $\text{FI}$   $\lambda$  657,0

нм, що спостерігається на цій ділянці спектра, має інтенсивність лише трохи більшу за фонове випромінювання.

Таким чином, на ділянці спектра від 50 нм до 800 нм в емісійному спектрі  $e + \text{CF}_4$  взаємодії спостерігаються емісії зв'язано-

незв'язаних (широкі неперервні смуги) і зв'язано-зв'язаних (наявна коливна структура в районі 400 нм) переходів  $CF_4^+$ , а також лінії атомів фтору і вуглецю. З іншого боку, треба відмітити відсутність у спектрах емісій нейтральної молекули  $CF_4$  та іонів атомів фтору і вуглецю. Відзначимо, що поява в спектрі ліній атома вуг-

лецю свідчить про повний розпад вихідної молекули під дією електронного удару.

Проведені нами дослідження показують, що всі безструктурні емісійні смуги мають практично однакову форму функцій збудження, рис 4. Функції мають пологий максимум при 80-90 еВ. Одночасні

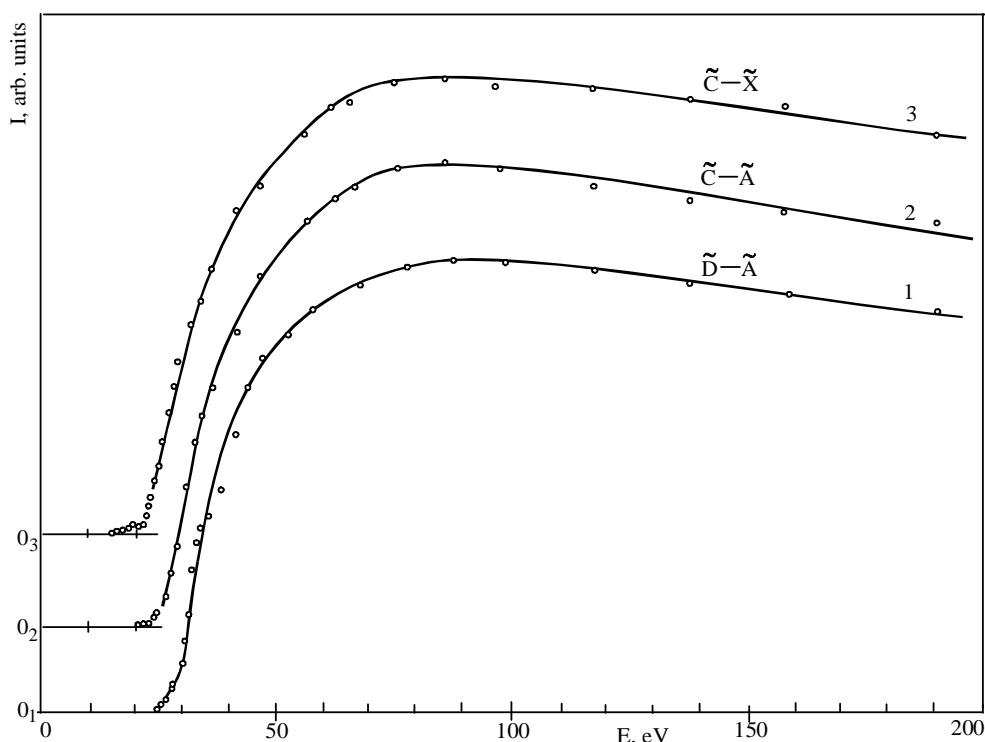


Рис.4. Функції збудження смуг  $CF_4^+$ , що утворюються при взаємодії електронів з молекулами  $CF_4$ . 1 –  $\lambda = 160$  нм, 2 –  $\lambda = 290$  нм, 3 –  $\lambda = 230$  нм.

вимірювання в різних оптичних каналах функцій збудження ліній HeI  $\lambda 58,5$  нм і смуги  $\lambda 290$  нм, рис 5, підтверджують результати непрямих вимірювань іонним ударом [5] порогу збудження смуги  $\lambda 290$  нм, який виявився рівним  $21,8 \pm 1$  еВ.

Дослідження припорогової ділянки функції збудження смуги  $\lambda 230$  нм, рис. 6, показують, що на емісію  $\tilde{C}-\tilde{X}$  переходу  $CF_4^+$  накладаються емісії  $2A_1'-1A_2''$  переходів  $CF_3^*$ .

Одночасні вимірювання припорогових ділянок функцій збудження смуг  $\lambda 160$  нм і  $\lambda 290$  нм вказують на різницю в порогах їх збудження, яка приблизно дорівнює 3 еВ, що підтверджує ототожнення смуги  $\lambda$

160 нм належною  $\tilde{D}-\tilde{A}$  переходам  $CF_4^+$ , виконане в роботі [5].

Абсолютні значення перерізів збудження неперервних емісій разом з наявними літературними даними, а також емісій зв'язано-зв'язаних  $\tilde{D}-\tilde{C}$  переходів при енергії електронів 100 еВ представлені в таблиці 2.

У зв'язку з тим, що емісійні смуги зв'язано-незв'язаних переходів як з  $\tilde{C}$  стану, так і з  $\tilde{D}$  стану спектрально не розділені, ми не можемо встановити внесок кожного переходу в переріз збудження емісій, однак, судячи з виду спектрів див. рис. 2 і 3) можна зробити припущення, що переходи в  $\tilde{A}$  стан, як з  $\tilde{D}$ , так і з  $\tilde{C}$  станів,

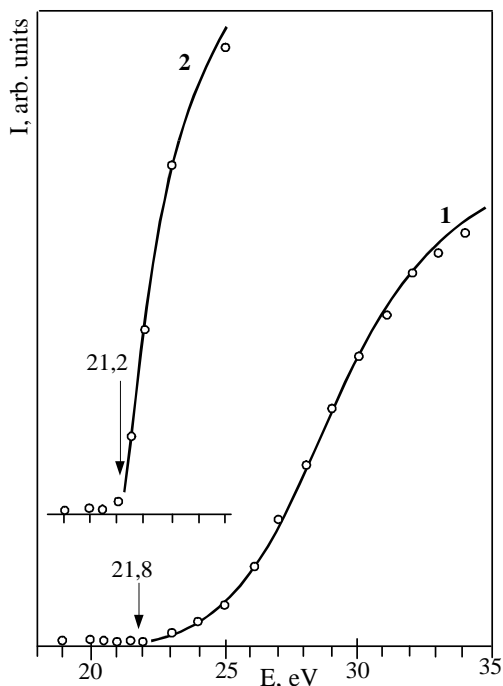


Рис.5. Результати одночасних вимірювань припорогової ділянки функцій збудження смуги  $CF_4^+$ ,  $\lambda$  290 нм, крива 1, і лінії HeI,  $\lambda$  58,4 нм, крива 2.

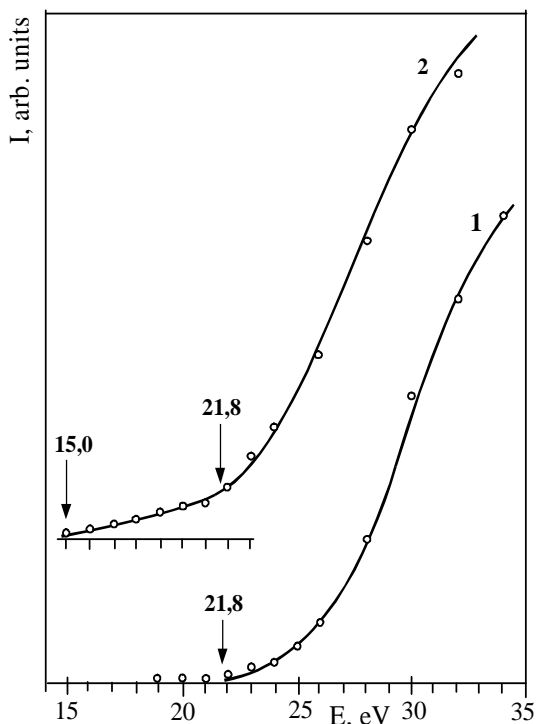


Рис. 6. Результати одночасних вимірювань функцій збудження смуги  $CF_4^+$ ,  $\lambda$  290 нм, перехід  $\tilde{C}-\tilde{A}$ , крива 1, і  $\lambda$  230 нм, перехід  $\tilde{C}-\tilde{X}$ , крива 2.

Таблиця 2.

$\lambda$ max, нм	Перехід	Поріг, еВ	$Q \cdot 10^{-19}$ , $cm^2$	
			1	2
230	$\tilde{C}^2T_2-\tilde{X}^2T_1$	$21,8 \pm$	590	400
290	$\tilde{C}^2T_2-\tilde{A}^2T_2$			
400	$\tilde{C}^2T_2-\tilde{B}^2E$			
139	$\tilde{D}^2A_1-\tilde{X}^2T_1$	$25 \pm 1$	53	50
160	$\tilde{D}^2A_1-\tilde{A}^2T_2$			
189	$\tilde{D}^2A_1-\tilde{B}^2E$			
361,5	$\tilde{D}^2A_1-\tilde{C}^2T_2$ v=0		0,1	—
371,5	v=1		0,3	—
381,5	v=2		0,3	—
392,5	v=3	0,5	—	
403,5	v=4	0,4	—	
415,5	v=5	0,3	—	
428,5	v=6	0,3	—	

1 – дані наших досліджень,  
2 – дані роботи [5].

здійснюються більш ефективно, ніж переходи в  $\tilde{X}$  стан. Очевидно також, що перехід збудження стану  $\tilde{C}$  в таблиці 2 трохи завищено в зв'язку з накладанням емісій зв'язано-незв'язаних переходів фрагмента  $CF_3^*$ .

### АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

Виміряні нами пороги збудження неперервних емісій  $\lambda\lambda$  230, 290 и 400 нм (21,8) еВ підтверджують дані досліджень [5]. Ці пороги співпадають з енергією  $\tilde{C}$  стану молекулярного іона  $CF_4^+$ , однак питання причини суттєвих розходжень між спостережуваними положеннями максимумів інтенсивностей смуг і положеннями, розрахованими за даними фотоелектронної спектроскопії, залишається відкритим. Крім того, енергетично смуги можуть належати і фрагменту  $CF_3^{+*}$ .

У нашій роботі [17] на мас-спектрометрі МІ1201 з метою ототожнення неперервних емісій проводились дослідження процесів іонізації молекул  $CF_4$  електронним ударом. Основну увагу при цьому приділяли вимірюванням порогів появи фрагментарних іонів, особливо  $CF_3^+$ , як можливого джерелу неперервних

емісій  $\lambda\lambda$  230, 290 і 400 нм, табл. 3. У таблиці приведено пороги появи (ПП), відносні ефективності утворення фрагментів ( $I_{\text{відн}}$ ) і маси фрагментів в атомних одиницях, а.о. За 100% прийнято значення повного іонного струму. Як видно з таблиці, пороги появи фрагментів і ефективності їх утворення вказують на те, що фрагменти  $\text{CF}_2^+$ ,  $\text{CF}^+$ ,  $\text{CF}_3^{++}$  і  $\text{CF}_2^{++}$  не можуть бути джерелами вказаних емісій. Фрагменти  $\text{F}^+$  і  $\text{C}^+$ , як атомарні об'єкти, можуть бути джерелами лише лінійчастих спектрів.

У роботі [9] приведено значення порогів утворення фрагментів дисоціативного збудження  $\text{CF}_4$  фотонним ударом, табл. 4. Як видно з таблиці, пороги появи нейтральних фрагментів  $\text{CF}^*$ ,  $\text{CF}_2^*$  і  $\text{CF}_3^*$  вказують на те, що вони також не можуть бути джерелами випромінювань  $\lambda\lambda$  230, 290 і 400 нм. Таким чином, крім  $\text{CF}_4^{+*}$ , не виключеним з розгляду претендентом на джерело неперервних смуг залишається тільки фрагмент  $\text{CF}_3^{+*}$ .

Таблиця 3. Результати мас-спектрометричних досліджень  $e+\text{CF}_4$  взаємодії при енергії електронів 100 еВ.

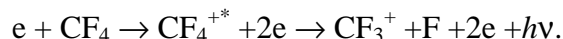
	Фрагменти						
	$\text{CF}_3^+$	$\text{CF}_2^+$	$\text{CF}^+$	$\text{F}^+$	$\text{C}^+$	$\text{CF}_3^{++}$	$\text{CF}_2^{++}$
Маса, а.е.	69	50	31	19	2	34,5	25
ПП, еВ	15,6	21,5	30	37	40	43	45
I, відн. од.	84,5	7,5	0,8	1,1	0,8	1,5	4,1

Таблиця 4.

№	Процес	Поріг, еВ
1	$h\nu + \text{CF}_4 \rightarrow \text{CF}_4^* \rightarrow \text{CF}_3^* + \text{F}$	11,65
2	$\rightarrow \text{CF}_2^* + \text{F}_2$	13,73
3	$\rightarrow \text{CF}_2^* + 2\text{F}$	15,29
4	$\rightarrow \text{CF}^* + 3\text{F}$	20,69
5	$\rightarrow \text{CF}_3^* + \text{F}^+$	27,85
6	$\rightarrow \text{CF}_2^* + \text{F}_2^+$	28,04

Якщо допустити, що неперервні емісії належать фрагменту  $\text{CF}_3^{+*}$ , то, оскільки поріг збудження їх (21,8 еВ) є мінімальною енергією, необхідною для утворення збудженого фрагмента  $\text{CF}_3^+$ , здатного емітувати короткохвильову частину емісій (200 нм, 6,2 еВ), див. табл. 3, емісійні переходи повинні здійснюватися в основний стан  $\text{CF}_3^+$  (21,8 – 6,2 = 15,6 еВ), який, як показують мас-спектрометричні дослідження, є зв'язаним. Це означає, що в спектрі на довжині хвилі  $\lambda$  200 нм повинні спостерігатись емісії зв'язано-зв'язаних переходів у вигляді нешироких смуг, що мають коливну структуру. Насправді ми спостерігаємо емісії зв'язано-незв'язаних переходів, рис. 2 і 3. Таким чином, прихо-

димо до висновку, що неперервні емісії  $\lambda\lambda$  230, 290 і 400 нм треба приписати переходам із зв'язаного  $\tilde{C}$  стану  $\text{CF}_4^+$  у відштовхувальні  $\tilde{X}$ ,  $\tilde{A}$ ,  $\tilde{B}$  стани в процесі



Залишається тільки пояснити причину розходження зафіксованих в оптичних спектрах положень максимумів інтенсивностей смуг з розрахованими їх положеннями за даними фотоелектронної спектроскопії. Для цього скористаємося чотирма експериментально знайденими фактами.

По-перше, всі смуги, для яких встановлено хороше співпадіння максимумів, приписуються переходам з  $\tilde{D}$  стану, оскільки їхні пороги збудження співпадають.

По-друге, всі смуги, для яких зафіксовано неспівпадіння максимумів, можна приписати переходам з  $\tilde{C}$  стану  $\text{CF}_4^+$ , оскільки пороги появи і форми функцій збудження цих емісій співпадають.

По-третє, всі експериментальні положення максимумів смуг, відносно яких припускається, що вони належать переходам з  $\tilde{C}$  стану, знаходяться при більших довжинах хвиль, аніж це виходить із роз-

рахунків за даними фотоелектронної спектроскопії. При цьому енергетичний зсув для всіх смуг приблизно однаковий.

По-четверте, в роботі [5] показано, що радіаційний час життя  $\bar{C}$  стану відносно великий ( $180 \pm 20$  нс). Це означає, що для  $CF_4^+$ , як молекулярного іона, що має великий ефективний заряд, релаксація по коливних рівнях збудженого електронного стану може бути ефективною [20].

Оскільки  $\bar{C}$  і  $\bar{D}$  стани  $CF_4^+$  зв'язані, логічно припустити, що вони утворюються при видаленні з молекулярної оболонки  $CF_4$  антизв'язуючого електрона. Видалення з молекули антизв'язуючого електрона призводить до збільшення притягання атомів, а тому рівноважні між'ядерні віддалі зв'язаних збуджених станів з великою імовірністю можуть виявитися меншими, ніж для основного стану нейтральної молекули  $CF_4$ , або такими ж.

Той факт, що положення розрахованих і зафіксованих експериментально максимумів смуг переходів з  $\bar{D}$  стану співпадають, плюс наявність коливної структури на емісіях  $\bar{D}-\bar{C}$  переходів, див. рис. 3, дозволяє висунути припущення, що рівноважна віддаль  $\bar{D}$  стану така ж, як і в основного стану нейтральної молекули  $CF_4$ . В цьому випадку ефективно збуджуватиметься тільки перший коливний рівень  $\bar{D}$  стану, а емісійні переходи з нього здійснюватимуться по центру області Франка-Кондона вихідної молекули, тобто по лінії  $d \rightarrow c, b, a, x$ , рис. 7. Якщо тепер допустити, що  $\bar{C}$  стан  $CF_4^+$  має між'ядерну відстань меншу, ніж у основного стану  $CF_4$ , то в області Франка-Кондона нахил потенціальної кривої  $\bar{C}$  стану виявиться позитивним. У такому випадку, враховуючи відносно великий час життя  $\bar{C}$  стану та імовірну при цьому коливну релаксацію, переходи з  $\bar{C}$  стану будуть здійснюватися переважно з нижніх коливних рівнів, при між'ядерних відстанях менших, ніж для центра області Франка-Кондона молекули  $CF_4$ . На діаграмі станів  $CF_4^+$  це відповідає переходам по лінії  $c' \rightarrow b', a', x'$ .

Оскільки в запропонованій моделі потенціальних кривих  $CF_4^+$  хід кривої  $\bar{C}$  стану в області Франка-Кондона, з одного боку, та кривих  $\bar{X}, \bar{A}, \bar{B}$  станів, з другого, мають протилежні нахили, переходам по лінії  $c' \rightarrow b', a', x'$  відповідають емісійні смуги з максимумами інтенсивностей при більших довжинах хвиль, ніж переходам по центру області Франка-Кондона, тобто по лінії  $c \rightarrow b, a, x$ . Таким чином, ми отримали фізичне пояснення причини неспівпадіння максимумів інтенсивностей молекулярних смуг, поріг збудження яких співпадає з енергетичним положенням  $\bar{C}$  стану  $CF_4^+$ .

Що стосується кількісної сторони питання, то виявляється, що достатньо допустити, що точка  $c'$  знаходиться всього на 0,25 еВ нижче точки  $c$ , а точки  $b', a', x'$  на ті ж 0,25 еВ вище відповідних їм точок  $b, a, x$ , і тоді співпадіння зафіксованих експериментально і розрахованих нами з урахуванням коливної релаксації положень максимумів інтенсивностей смуг переходів з  $\bar{C}$  стану виявиться практично повним, таблиця 5.

Узгодження між собою результатів обчислень і даних експерименту для всіх трьох переходів  $\epsilon$ , з одної сторони, хорошим аргументом на користь запропонованої моделі потенціальних кривих збуджених станів  $CF_4^+$ , а з іншого боку свідчить про те, що в області Франка-Кондона відштовхувальні стани  $\bar{X}, \bar{A}, \bar{B}$  мають приблизно однаковий нахил. Наявні невеликі розходження у положеннях максимумів для смуги  $\bar{C}-\bar{A}$  переходу можна спробувати пояснити дещо крутішим ходом кривої  $\bar{A}$  стану.

Таким чином, виходячи з того, що енергетично єдиним кандидатом на роль верхнього рівня емісій  $\lambda 230, \lambda 290$  і  $\lambda 400$  нм є  $\bar{C}$  рівень молекулярного іона  $CF_4^+$ , виходячи із запропонованого вище механізму утворення вказаних емісій (що базується в першу чергу на даних про великий час



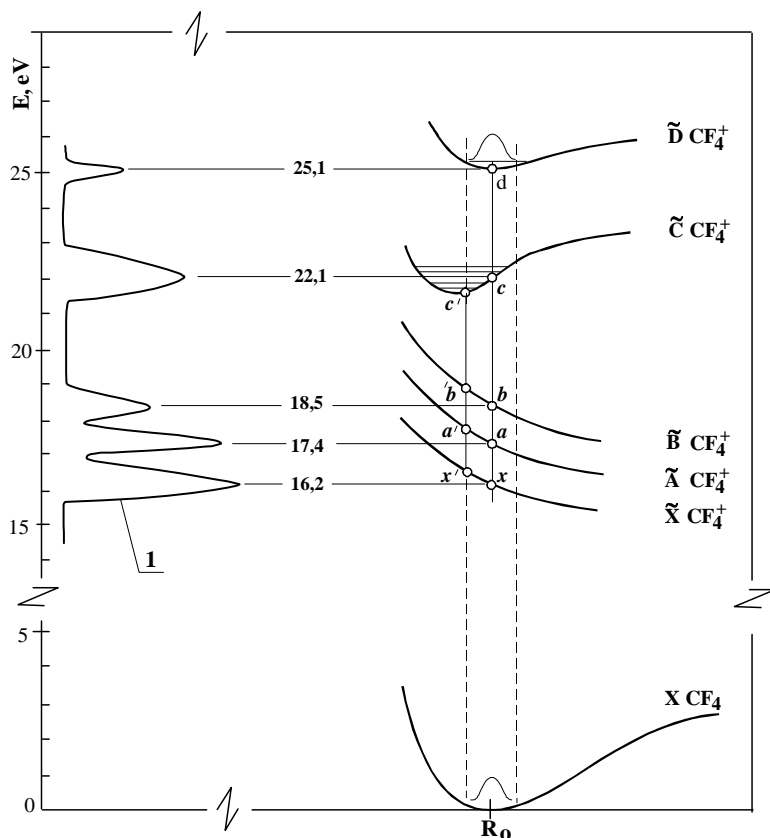


Рис.7. Потенціальні криві молекулярного іона  $\text{CF}_4^+$  і фотоелектронний спектр при  $h\nu = 60$  еВ. Крива 1 – дані роботи [6].

Таблиця 5. Експериментально зафіксовані і розраховані з урахуванням коливної релаксації положення максимумів інтенсивностей смуг  $\tilde{C} \rightarrow \tilde{X}, \tilde{A}, \tilde{B}$  переходів  $\text{CF}_4^+$ .

Перехід	Верхній рівень, еВ	Нижній рівень, еВ	Розрах. $\lambda_{\text{max}}$ , нм	Експ. $\lambda_{\text{max}}$ , нм
$\tilde{C} - \tilde{X}$	21,85	16,45	229,6	230,0
$\tilde{C} - \tilde{A}$	21,85	17,65	295,0	290,0
$\tilde{C} - \tilde{B}$	21,85	18,75	400,0	400,0

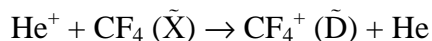
життя  $\tilde{C}$  стану іона  $\text{CF}_4^+$ ), а також із практично повного узгодження результатів спостереження положень максимумів емісій з результатами обчислень на основі даних фотоелектронної спектроскопії для всіх переходів з  $\tilde{C}$  стану, табл. 5, ми приходимо до однозначного висновку, що неперервні емісії  $\lambda$  230,  $\lambda$  290 і  $\lambda$  400 нм належать переходам із зв'язаного  $\tilde{C}$  стану молекулярного іона  $\text{CF}_4^+$  у незв'язані  $\tilde{X}, \tilde{A}, \tilde{B}$  стани, відповідно.

Очевидно, що якщо запропонований механізм розселення збуджених станів  $\text{CF}_4^+$  має місце і працює ефективно, то ко-

ливна релаксація  $\tilde{C}$  стану паралельно буде супроводжуватися появою в інфрачервоній області відповідних коливних спектрів відносно великої інтенсивності, тобто висунуте нами припущення може бути перевірено експериментально.

Із порівняння емісійних спектрів  $\text{CF}_4^+$ , збуджених електронами, рис.2 і 3, та іонами  $\text{He}^+$ , рис. 1, видно, що  $\tilde{D}$  стан збуджується іонами гелію істотно ефективніше, ніж електронами або іонами  $\text{Ar}^+$  і  $\text{Ne}^+$ . Це, очевидно, свідчить про резонансний характер збудження  $\tilde{D}$  стану іонами гелію у процесі перезарядки, оскільки по-

тенціал іонізації He (24,6 eV) близький до порогу утворення CF<sub>4</sub><sup>+</sup> в  $\tilde{D}$  стані (24,7 eV).



### ВИСНОВКИ

1. В процесі взаємодії e+CF<sub>4</sub> ефективно утворюються молекулярні іони CF<sub>4</sub><sup>+</sup> у збуджених станах.

2. Тільки два збуджених  $\tilde{C}$  і  $\tilde{D}$  стани CF<sub>4</sub><sup>+</sup> зв'язані, всі інші, включаючи і основний, – відштовхувальні, внаслідок чого молекулярний іон CF<sub>4</sub><sup>+</sup> у мас-спектрометричних дослідженнях не реєструється.

3. Безструктурні емісії λλ 230, 290 і 400 нм належать зв'язано-незв'язаним переходам з  $\tilde{C}$  стану CF<sub>4</sub><sup>+</sup>.

4. Безструктурні емісії λλ 139, 160 і 189 нм належать зв'язано-незв'язаним переходам з  $\tilde{D}$  стану CF<sub>4</sub><sup>+</sup>.

5. Серія коливних смуг в районі 400 нм належить зв'язано-зв'язаним  $\tilde{D}-\tilde{C}$  переходам CF<sub>4</sub><sup>+</sup>.

6. Молекула CF<sub>4</sub> не має зв'язаних збуджених станів, принаймні в області Франка-Кондона криві збуджених станів мають відштовхувальний характер.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Christophorou L. G., Olthoff J.K. and Rao V.V.S. Electron interactions with CF<sub>4</sub> // J. Phys. Chem. Ref. Data. Vol. 25, No. 5, 1996. – P. 1341-1387.
2. Irrera S., Gianturco F.A. Vibrational excitation of CF<sub>4</sub> by electron impact: a computational analysis // New Journal of Physics. 2005. Vol. 7. No 1. www.org/E/article/kwd=nj-2f10/1367-2630/7/1/nj5\_1\_001.html.
3. Van Sprang .H.A., Brongersma H.H., De Heer F.J. Electron impact induced light emission from CF<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>H, CF<sub>3</sub>Cl, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and CFCl<sub>3</sub> // Chem Phys. 1978. – Vol.35, N 1. – P. 51-61.
4. Blanks K.A., Tabor A.E., Becker K. Absolute cross sections for fluorine 3p-3s line emissions following single electron impact on NF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub> and SF<sub>6</sub> // J. Chem. Phys.- 1987.- Vol. 86, N 9.- P.4871-4875.
5. Aarts J.F.M. Ion and electron impact ionization of CF<sub>4</sub> studied via UV emission. // Chem.

- Phys. Let.- 1985.- N 1.- P.114-120.
6. Brundle C.R., Robin M.B., Bash H. Electronic Energies and Electronic Structures of the Fluoromethanes// J. Chem. Phys.- 1970.- Vol. 53, N 6.- P. 2196-2213.
7. Cook G.R., Ching B.K. Photoionization and Absorption Cross Sections and Fluorescence of CF<sub>4</sub>// J. Chem. Phys.-1965.-Vol. 43. N 5.- P. 1794-1797.
8. Sauvagenau P., Gilbert R., Berlow P.P., Sandorfy C. Vacuum ultraviolet absorption spectra of fluorometans // J. Chem Phys.- 1973.-Vol. 59, N 2.- P.762-765.
9. Lee L.C., Wang X., Suto M. Fluorescence from extreme ultraviolet photoexcitation of CF<sub>4</sub>// J. Chem. Phys.- 1986.-Vol. 85, N 11.- P. 6294-6300.
10. Harshbarger W.R., Lassetre E.N. On the electron impact spectra of CH<sub>4</sub> and CF<sub>4</sub> // J. Chem. Phys.-1973.-Vol.58. N 11.- P.1505-1513.
11. Lloyd D.R., Roberts P. J. Photoelectron spectra of halides. VII. Variable temperature He(I) and He(II) studies of CF<sub>4</sub>, SiF<sub>4</sub> and GeF<sub>4</sub> // J. El. Spectroscopy and Related Phenomena.-1975.- N 7.-P.325-330.
12. Carlson T.A., Fahlman A., Svensson W.A., Krause M.O.,Whitley T.A., Grimm F.A., Pincastelli M.N, Taylor J.W. Angle-resolved photoelectron cross section of CF<sub>4</sub> // J. Chem. Phys.-1984.-Vol. 81, N 9.-P. 3828-3834.
13. Yates B.W., Tan K.H., Bancroft G.M. et al. Photoelectron study of the valence levels of CF<sub>4</sub> and SiF<sub>4</sub> from 20 to 100 eV // J. Chem. Phys.-Vol.83. N 10.-P. 4906-4916.
14. Eland J.H.D. Photoelectron-photoion coincidence spectroscopy //Mass. Spectrom.- 1979.-Vol. 5.-P. 91-99.
15. Garcia de la Vega J.M., San Fabian E. Janteller effect and dissociation from the ground state of CF<sub>4</sub> // Chem. Phys.-1991.- N 151.- P. 335-342.
16. Ce Ma, Bruce M.R., Bonham R.A. Absolute partial and total electron-impact ionization cross sections for CF<sub>4</sub> from threshold up to 500 eV // Phys. Rev. A.- 1991. – Vol. 44. N 5. – P. 2921 – 2934.
17. Славик В.Н., Чаварга Н.Н., Фельцан П.В., Алексахин И.С. Масс-спектрометрическое исследование диссоциативной ионизации молекул CF<sub>4</sub> электронным ударом. // Журнал технической физики, т. 57, в. 12, 1987, с. 2409-24-11.
18. Hesser J.E., Dressler K. Radiative Lifetimes of Ultraviolet System Excited in BF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub> and

- SiF<sub>4</sub> // J.Chem .Phys.- 1967.-Vol. 47, N 11.- P. 3443-3450.
19. Aarts J.F.M., Mason S.M., Tucket R.P. The  $\tilde{D}^2A_1 - \tilde{C}^2T_2$  emission band system of CF<sub>4</sub><sup>+</sup> // Molecular Physics.- 1987.-Vol. 60, N 4.- P. 761-769.
20. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. – М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1962.- 892 с

## **EXCITATION OF EMISSIONS OF MOLECULAR CF<sub>4</sub><sup>+</sup> ION BY ELECTRON IMPACT**

**N.N. Chavarga**

Uzhgorod National University, 88 000, Pidhirna Str., 46.  
E-mail: chavarga@mail.uzhgorod.ua

Processes of electrons' interaction with CF<sub>4</sub> molecules were investigated within the 50–800 nm spectral range in the conditions of single collisions by means of a gas cell. Emission excitation functions were measured in the energy range from the excitation threshold to 300 eV. Molecular emissions observed earlier but not identified, are now identified. The absolute values of molecular emissions excitation cross-sections were measured.