

角分辨飞行时间法研究 GaAs (100) 表面蚀刻反应动力学

卢平和 张抗战 郑企克 秦启宗*

(复旦大学激光化学研究所, 上海, 200433)

本文采用探测室可转动的分子束实验装置, 研究了氯分子束与 GaAs(100) 表面热反应和紫外激光诱导反应的动力学. 结果表明, 热反应的主要产物为 GaCl₃, 其角分布可用 $\cos^{2.9}\theta$ 函数拟合. 对于紫外(355 nm) 激光诱导反应, 由角分辨的飞行时间(TOF)法测得主要产物为 GaCl 等, 它们的通量角分布须用双余弦加和公式($c_1 \cos\theta + c_2 \cos^n\theta$)拟合, 表示产物粒子在表面法线方向明显聚集, 而且由 TOF 谱求得粒子的动能在表面法线方向最大. 这种明显的聚集现象可以由激光诱导的粒子在表面附近发生碰撞效应来解释.

关键词: 分子束, 飞行时间谱, GaAs, 反应动力学.

将角分辨飞行时间质谱用于测定激光诱导脱附, 剥蚀(Ablation)和表面反应过程中散射粒子的质量、速度和空间角分布, 这对研究上述过程的微观动力学具有重要的意义. Cowin 等^[1]曾测定了近红外脉冲激光(1064 nm)作用下 D₂ 从钨表面脱附的角分布, 认为激光表面加热引起的热脱附起着主要作用. 而 Namiki 等^[2]在研究紫外脉冲激光(337 nm)剥蚀 CdS 和 GaAs 表面过程中, 测得产物的角分辨飞行时间谱, 可用非热平衡机理来解释. 但是, Natzle 等^[3]研究了紫外激光脱附 Ag(111) 表面上 NO 分子的角分布, 认为该脱附过程具有热和非热的两个通道. 近年来, Polanyi 等人^[4~7]采用角分辨飞行时间质谱技术, 系统地研究了 OH₃Br, H₂S 和 OCS 等小分子在 LiF(001) 表面上的紫外激光光解离, 光化反应, 光溅射与光脱附等过程, 获得了很多有关紫外激光与吸附分子间相互作用的结果. 但在上述的角分布测量实验中, 探测角的改变采用固定探测器位置而转动固体样品表面的方法, 由此得到的产物角分布往往有其局限性. 最近, Baller 等^[8]以可转动的四极质谱仪测定了激光诱导 Cl₂ 与 Si(100) 表面蚀刻反应产物的角分布, 通过 Monte-Carlo 拟合, 认为脱附粒子间的碰撞会引起其角分布的变化.

我们曾用时间分辨质谱技术研究了 Cl₂ 分子束与 GaAs 表面激光化学反应动力学^[9, 10]. 本文将采用可转动的四极质谱探测器测定 GaAs 和 Cl₂ 的热反应和 355 nm 紫外激光诱导反应产物粒子的空间角分布, 并通过转动样品表面, 以改变与入射 Cl₂ 分子束之间的夹角, 研究入射分子平动能在垂直于表面方向的分量对反应产率的影响, 从而对反应机理作进一步深入讨论.

实 验

本实验用的装置由原有一台超声分子束实验装置改建而成的. 它不仅能测定反应产物的
1992年5月21日收到, 修改稿于93年5月25日收到. 本文主要内容曾在第XIV届国际分子束会议(1992, Pacific Grove, USA)宣读, 并收入论文摘要集.

** 本文为高等学校博士学科点专项科研基金资助的项目.

质量和速度分布,而且还可测定空间角分布. 图1是该装置的剖视图. 它的特点是:探测室直

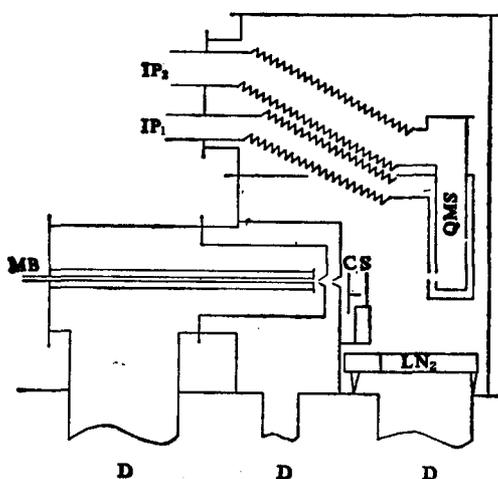


图1 探测器可转动的分子束实验装置

MB—分子束, C—斩波器, D—油扩散泵, IP—离子泵, S—样品表面, LN₂—液氮冷阱, QMS—质谱仪

立安装于主室内并可围绕反应中心转动,而用作二级差分抽气的两台离子泵则不随之转动. 探测室与离子泵之间由两根可扭曲的不锈钢波纹管连接. 这样,探测室的极限压强可达 10^{-8} Pa. 探测室的转动经涡轮蜗杆和齿轮箱,通过主室外的旋转手柄控制,可转动角度为 120° ,精度达 0.5° . 其它有关超声分子束源、紫外激光器、四极质谱仪以及数据采集的计算机系统实验方法参见前文^[9].

从反应产物的粒子通量(flux)角分布可获得表面反应动态学的主要信息,而本实验用四极质谱仪测得的信号是粒子数密度,因此必须先将它转化为粒子的通量,并对整个飞行时间积分求出在某一探测角时粒子的总通量 $F(\theta)$. 此外,在测定激光诱导反应产物的飞行时间谱时,对于 m/z 为69的Ga⁺离子,在激光能量密度较高时,将测得具有不同飞行时间的两种Ga⁺信号,一是直接光电离产生的原生Ga⁺离子;另一是由中性产物Ga原子进入四极质谱仪的离子化器而形成的Ga⁺离子,它们可由开启和关闭离子化器的电源后测得的飞行时间谱而加以区别.

结果和讨论

Cl₂分子束在GaAs(100)表面上散射和热反应产物角分布 在Cl₂分子束入射角为 54° ,平动能为60 kJ/mol和GaAs(100)表面温度 T_s 为300 K时,测得Cl₂分子从表面散射后信号强度角分布,见图2(a).从拟合曲线能满意地遵循Knudsen定律(即 $\cos\theta$ 分布)表明瞬时粘着于GaAs表面上的Cl₂分子与表面温度达到了热平衡,而且在室温下可忽略Cl₂与GaAs表面之间的化学反应.这与前人^[11]的研究结果是一致的.但将GaAs表面温度升至600 K时,测得Cl₂分子的角分布已偏离 $\cos\theta$ 分布,见图2(b).这表明Cl₂与GaAs表面发生了热反应,主要产物为GaCl₃^[12].在用四极质谱仪测量GaCl₃时,由于它经70 eV电子轰击后将生成以GaCl₂⁺为主的离子碎片,因此实验测得的GaCl₂⁺离子信号代表了GaCl₃产物.从图2(c)所示GaCl₃粒子通量的角分布可以看出,实验测得的数据也不能用 $\cos\theta$ 函数拟合,而用 $\cos^n\theta$ 函数拟合却获得了满意的结果,其中 n 称为尖度参数(Sharpness Parameter)^[12]. n 值越大,角分布曲线越加尖陡,粒子在表面法线方向聚集得越多.从图2可见,在 $T_s=600$ K时,对Cl₂分子的散射 $n=1.7$;而对GaCl₃角分布的 n 值为2.3,即热反应中性产物GaCl₃在表面法线方向的聚集度较散射的Cl₂分子更为严重.

激光化学反应产物的角分布 在355 nm激光垂直辐照于GaAs(100)表面上,Cl₂的入射角 θ_1 为 54° 时,由时间分辨质谱法测得反应产物离子GaCl₂⁺和Ga⁺在不同散射角(θ)的飞行时间(TOF)谱,见图3和图4,可以看出,产物离子谱峰的面积随着散射角 θ 的增大而减小,图4中Ga⁺的TOF谱有两个峰,飞行时间很快的尖峰属于原生的Ga⁺离子.在关闭四极质谱

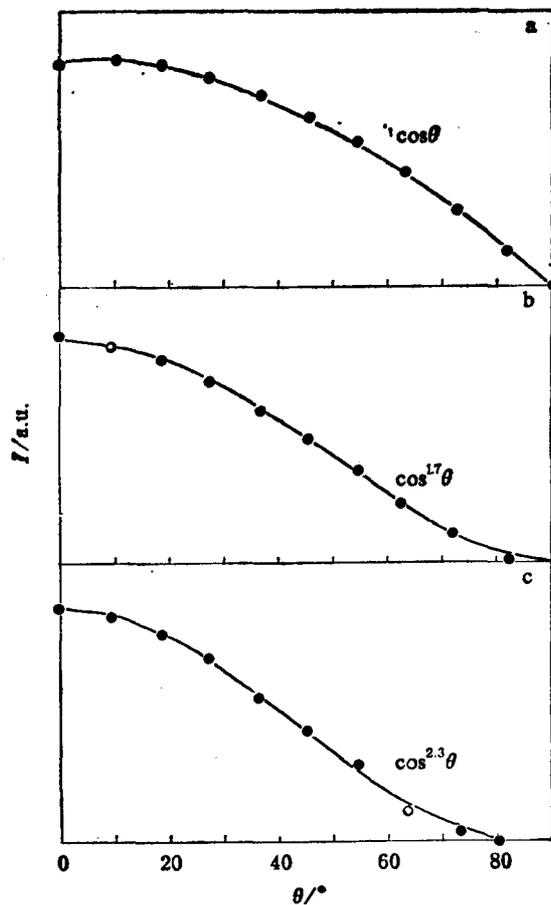


图2 从 GaAs(100)表面发生各种散射的角分布
(a) 室温(300 K)下 Cl₂ 的散射; (b) 表面温度(T_s)600 K 时 Cl₂ 的散射;
(c) T_s=600 K 时 Cl₂/GaAs 热反应产物 GaCl₃ 的角分布

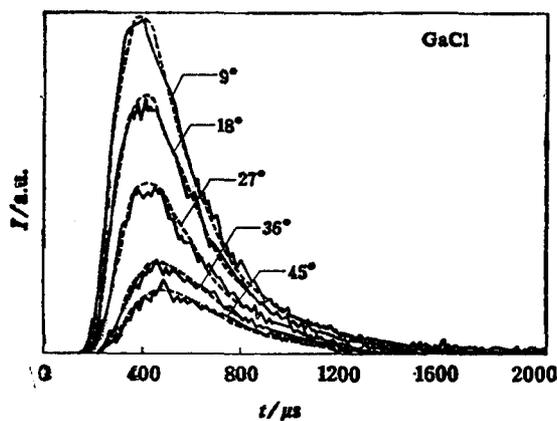


图3 紫外激光诱导反应产物 GaCl 在不同
散射角(θ)时的 TOF 谱
(虚线系按 Boltzmann 分布拟合曲线)

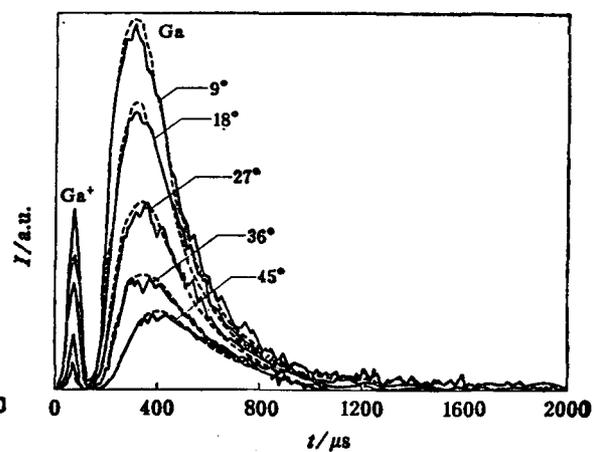


图4 紫外激光诱导反应产物 Ga⁺ 的 TOF 谱
与散射角(θ)的关系
(快峰—Ga⁺; 慢峰—Ga 原子)

仪离子化器电源后仍能测得此信号, 而另一慢峰则消失. 因此后者属于由 Ga 原子经离子化器而产生的 Ga^+ 离子. 对于由激光溅射产生的高能量原生 Ga^+ 的行为将另文讨论. 本文重点讨论中性产物粒子的空间角分布.

将不同 θ 时的 TOF 谱分别作面积积分, 求得 GaCl 和 Ga 的通量 F 与散射角 θ 的关系, 见图 5. 可以看出, 与上述的热反应不同, 激光反应所得中性产物粒子通量的角分布更明显地

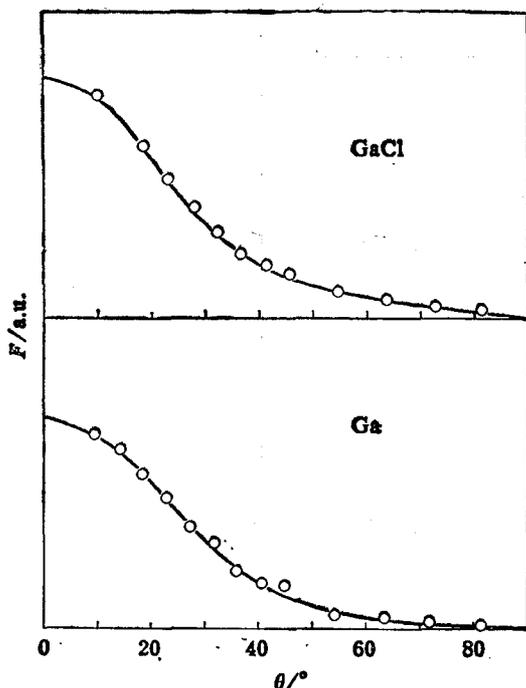


图 5 激光反应产物 GaCl 和 Ga 的通量角分布
(a) GaCl; (b) Ga (实线为拟合曲线)

偏离了 Knudsen 定律, 而且采用 $\cos^n \theta$ 函数拟合也不能获得满意的拟合结果, 但是由 Segner 等人^[43]提出的 $\cos \theta$ 和 $\cos^n \theta$ 线性组合函数可以得到很好的拟合, 即:

$$F(\theta) = c_1 \cos \theta + c_2 \cos^n \theta \quad (1)$$

其中 c_1 , c_2 和 n 为拟合参量. 从图 5 的拟合曲线表明, 中性产物 GaCl 和 Ga 的空间角分布具有相近的 n 值, 即 $n = 8 \pm 1$, 只是对于不同的产物其 c_1 和 c_2 值有所不同. 虽然至今对于式 (1) 的含意尚有不同的看法^[44], 但是对紫外激光诱导 GaAs(100)/ Cl_2 反应体系, 反应产物从表面脱附可能具有热脱附和非热脱附两个通道, 前者具有弥散的热平衡分布 ($\cos \theta$), 后者将使脱附分子在表面法线方向聚集 ($\cos^n \theta$).

反应产物的平动温度 为了考察反应产物经脱附而离开表面后的平动温度 (T_a), 将测得的脱附粒子在不同散射角时的 TOF 谱, 分别用 Maxwell-Boltzmann 公式拟合, 由图 3 和图 4 所示的拟合曲线(虚线)表明, 拟

合的结果是令人满意的. 这样由 TOF 谱的峰值飞行时间 (t_m) 和飞行距离 ($L = 18 \text{ cm}$), 按下式可以求出脱附粒子的平动温度 (T_a)^[9]:

$$T_a = m L^2 / 4 k_b t_m^2 \quad (2)$$

式中 m 为脱附粒子的质量数, k_b 为 Boltzmann 常数.

图 6 列出了 Ga 和 GaCl 的平动温度与散射角之间的关系. 可以看出, 它们的 T_a 值在表面法线方向附近最高, 并随着散射角的增大而逐渐减小, 当 $\theta \geq 60^\circ$ 时, T_a 值为 300 K 左右, 接近于室温. 此结果与前人已报道^[45] N_2 分子激光 (337 nm) 辐照 GaAs 表面测得中性脱附产物平动温度与散射角之间的关系相近. 上述实验结果对于激光诱导脱附过程的研究十分重要, 由于脱附粒子的平动温度随探测角而变化, 不再取决于激光加热的表面温度 (T_s), 因此, 从表面上飞出的脱附粒子的平动能, 除了通过与表面达到热平衡之外, 还可能从粒子跨跃表面反应的活化位垒后获得过剩的能量^[43], 或者由表面附近的脱附粒子经碰撞效应而使部分粒子具有较高能量而聚集于表面的法线方向^[46], 其中碰撞效应可能是主要的.

Cl_2 分子入射角的影响 激光诱导 GaAs/ Cl_2 反应中, Cl_2 分子在表面上的化学吸附是重要的一步. 前文^[9, 10]曾采用超声分子束技术, 发现提高入射 Cl_2 分子平动能 (E_T) 将增强 Cl_2 的解离化学吸附, 但在这些研究中样品表面取向和探测器都是固定的, 即入射角 θ 不变, 因此

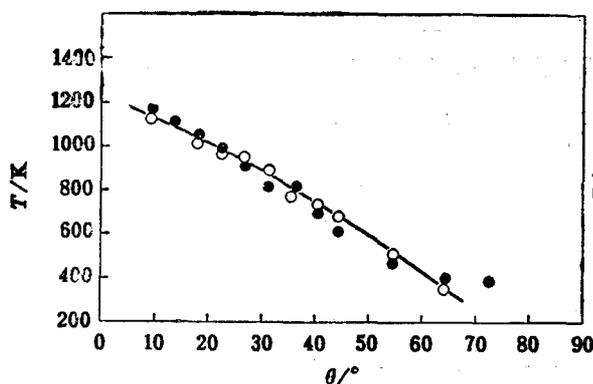


图6 激光反应产物 GaCl 与 Ga 的平动温度 (T_d) 与散射角 (θ) 的关系
○—GaCl; ●—Ga

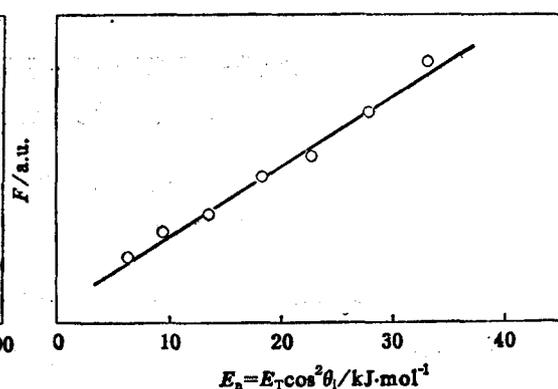


图7 产物 GaCl 的总通量与入射 Cl_2 分子平动能在垂直表面方向分量 (E_n) 之间的关系

无法研究在 E_T 相同的条件下, 入射 Cl_2 分子平动能在垂直于表面方向的分量 ($E_n = E_T \cos^2 \theta$) 对解离化学吸附的影响。由于了解这种影响对判别化学吸附的两种不同机理, 即先驱态 (Precursor) 吸附和直接活化解离吸附是十分重要的。因此我们在 Cl_2 分子平动能 (E_T) 都是 60 kJ/mol 的条件下, 改变入射角 θ 使其 E_n 值不同, 测量了中性产物的角分布以及脱附粒子的总通量 $F(\theta)$ 。图7列出了 $F(\theta)$ 与 θ 或 E_n 的关系, 可以看出, $F(\theta)$ 随 E_n 的增加而线性增加, 即在相同的 E_T 时 Cl_2 的解离化学吸附几率将取决于 E_T 在垂直表面方向的分量 E_n 。前人^[11]对小分子在金属表面上化学吸附的研究表明, 凡是 E_n 对脱附产率有明显影响的体系大多属于直接活化解离吸附, 这样由图7的结果进一步支持我们在前文^[9,10]中提出的假设, 即 Cl_2 分子在 GaAs(100) 表面上的解离吸附主要是通过直接活化解离吸附机理。

参 考 文 献

- [1] Cowin, J. P.; Auerbach, D. J.; Becker, C.; Wharton, L., *Surf. Sci.*, **1978**, *73*, 545.
- [2] Namiki, A.; Kawai, Y.; Ichige, K., *Surf. Sci.*, **1986**, *166*, 129.
- [3] Natze, W. C.; Padowitz, D.; Sibener, S. T., *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 7975.
- [4] Harrison, I.; Polanyi, J. C.; Young, P. A., *J. Chem. Phys.* **1989**, *89*, 1475; 1498.
- [5] Leggett, K.; Polanyi, J. C.; Young, P. A., *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 3645.
- [6] Dixon-Warren, St. J.; Leggett, K.; Matyjaszczyk, M. S.; Polanyi, J. C.; Young, P. A., *J. Chem. Phys.*, **1990**, *93*, 3659.
- [7] Polanyi, J. C.; Young, P. A., *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 3673.
- [8] Baller, T. S.; Dieleman, J., *Appl. Surf. Sci.*, **1989**, *43*, 409.
- [9] Qin, Q. Z.; Li, Y. L.; Jin, Z. K.; Zhang, Z. J.; Yang, Y. Y.; Jia, W., J.; Zheng, Q. K., *Surf. Sci.*, **1980**, *207*, 142.
- [10] 秦启宗, 李雨林, 金忠翻, 杨永炎, 蔡中厚, 刘先年, 戴志国, 郑伟杰, 郑企克, *中国科学, A 辑*, **1989**, *834*.
- [11] Delouise, L. A., *J. Chem. Phys.*, **1991**, *94*, 1528.
- [12] Cosma, G.; David, R., *Surf. Sci. Rep.*, **1985**, *5*, 145.
- [13] Segner, J.; Campbell, G. T.; Deyen, G.; Ertl, G., *Surf. Sci.*, **1984**, *138*, 505.
- [14] Brown, L. S.; Sibener, S. T., *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 2807.
- [15] Namiki, A.; Kawai, T.; Yasuda, Y.; Nakamura, T., *J. Appl. Phys.*, **1985**, *24*, 270.
- [16] Domen, K.; Chuang, T. J., *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 3318.
- [17] Rettner, C. T.; Delouise, L. A.; Auerbach, D. J., *J. Chem. Phys.*, **1986**, *85*, 1131.

A Kinetic Study of Chemical Etching of GaAs(100) Surface Using Angle-resolved TOF Method

Lu, Ping-He Zhang, Kang-Zhan Zheng, Qi-Ke Qin, Qi-Zong*

(Laser Chemistry Laboratory, Fudan University, Shanghai, 200433)

Abstract

A rotatable mass spectrometer coupled with a Cl_2 supersonic molecular beam scattering technique is used to examine the fundamental processes involved in thermal reaction and 355 nm laser-induced chemical etching of GaAs(100) surface with a Cl_2 molecular beam. The results of the thermal reaction of GaAs/ Cl_2 system show that GaCl_3 is the main product and its angular distribution can be fit with $\cos^{2.3}\theta$ function. For the UV laser-induced reaction, the main reaction products are GaCl and Ga. The time-of-flight (TOF) spectra of these reaction products are measured as a function of the scattering angle, laser fluence and incident angle of the chlorine beam. The measured flux angular distribution of desorbing GaCl can be fit satisfactory with a function of $(c_1 \cos \theta + c_2 \cos^n \theta)$. It implies that the desorbing products are strongly collected at the direction of the surface normal, the kinetic energies of products are peaked around this direction. These phenomenon can be interpreted in terms of post-desorption collisions.