

氯分子束与InP(100)表面反应散射的角分布研究

卢平和 秦启宗*

(复旦大学 激光化学研究室, 上海 200433)

摘要 采用角分辨分子束散射技术研究了Cl₂与InP(100)表面热反应和激光诱导反应产物的角分布。对于热反应,由调制分子束和可转动四级质谱仪测得产物离子InCl⁺、InCl₂⁺、PCl⁺、PCl₂⁺和P₂⁺的角分布,都可用cosⁿθ函数拟合。对于紫外(355nm)激光诱导反应,由飞行时间质谱法测得主要产物离子的角分布明显地偏离Knudsen定律。其中In⁺、InCl⁺和InCl₂⁺的角分布可用 $a \cdot \cos^2 \theta + (1-a) \cos^n \theta$ 函数拟合,其中a和n为拟合参数,对于不同的产物离子有不同的数值。由实验测得的脱附粒子的通量和能量在表面法线方向有明显地聚集现象,可以认为产物从表面上脱附的机理,除了热脱附之外,还有非热脱附以及在表面附近脱附粒子的碰撞效应。

关键词: 分子束 反应散射 飞行时间谱 InP

研究入射气体分子在固体表面上散射可以采用角分辨的飞行时间(TOF)质谱测定散射分子的空间角分布和能量分布。在通常情况下,当入射分子与表面达到热平衡时,散射分子通量的角分布遵守Knudsen定律(cosθ分布),速度和能量分布遵循与表面温度相应的Maxwell-Boltzmann分布^[1]。然而,已有不少学者研究了一些分子在金属表面上热脱附行为表明,脱附分子的角分布严重偏离cosθ分布。Comsa^[2]最早提出脱附过程存在着位垒,脱附分子的角分布即使在平衡条件下也不一定遵循Knudsen定律。Van Willigen^[3]曾报导了H₂在Ni表面上脱附的角分布符合cosⁿθ(n=6)分布,并提出了活化吸附模型。此后,还有不少脱附体系能遵守cosⁿθ(n>1)分布^[1]。值得指出的是,Segner等^[4]在研究CO在铂表面氧化生成CO₂反应时,对产物CO₂的角分布成功地采用cosθ和cosⁿθ线性加和公式拟合,并提出脱附过程可能存在着热与非热脱附两种不同的通道。对于激光诱导脱附过程中脱附粒子的行为偏离cosθ分布将更为普遍。最近已有文献报导Cl₂分子与GaAs^[5]和Si^[6]表面反应产物的角分布研究。但是,对氯分子束与InP表面反应散射的角分布至今尚未见有研究报导。

本文将在我们过去工作^[7,8]的基础上,采用超声分子束和角分辨质谱技术研究Cl₂分子与InP(100)表面热反应和紫外激光诱导反应的产物角分布,并对这两种不同的反应机理进行了讨论。

1 实验部分

本文所用的自建超声分子束实验装置已有另文详细报道^[9],其俯视图见图1。该装置的

主要特点是：探测室能在主室内围绕反应中心转动，而抽气用的二台离子泵是固定的，由二根可扭曲的不锈钢波纹管将它们与探测室相接，以达到二级差分抽气的效果。探测室内的压强可抽至 1×10^{-8} Pa，它与反应中心之间的距离为 18cm，可转动的角度为 120° ，精度达 0.5° 。

超声 Cl_2 分子束是由总压强为 0.08MPa 的 Cl_2/He (5% V/V) 混合气体经 0.1mm 喷嘴绝热膨胀而得，其平动能为 $60\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。在测量产物的角分布时， Cl_2 分子束入射角为 54° ，而在研究入射角 (θ_i) 效应时，将通过转动样品表面来改变 θ_i 。有关调制分子束质谱研究热反应和飞行时间质谱技术研究激光诱导反应的实验方法均参见前文^[7]。但在研究角分布时，由四极质谱仪测得的产物粒子数密度 $n(t)$ 必须转换成它的通量 $F(t)$ ^[1]，测得的 TOF 谱必须计及产物在离子化器内形成离子后的漂移时间的校正。

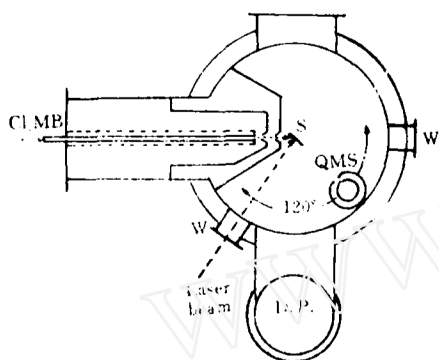


图1 探测室可转动的分子束实验装置
Fig.1 Schematic diagram of molecular beam apparatus with rotatable QMS (Top view)

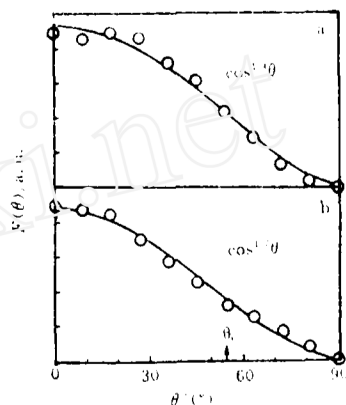


图2 InCl^+ 和 PCl^+ 的角分布
Fig.2 Angular distributions of InCl^+ and PCl^+ . $T_s = 600\text{K}$, $\theta_i = 54^\circ$. (solid line $\cos^n \theta$ simulated curve)

2 结果和讨论

2.1 热反应产物的角分布

在 Cl_2 分子束入射角为 54° 和 InP 表面温度为 600K 时，由四极质谱仪测得的主要反应产物的离子信号 InCl^+ 、 InCl_2^+ 、 PCl^+ 、 PCl_2^+ 和 P^+ 的角分布。由于所得的结果很相近，图 2 仅列出 InCl^+ 和 PCl^+ 的角分布作为代表。由实验测得的不同反应产物离子的角分布，经 $\cos^n \theta$ 拟合都很满意，而且它们的 n 值基本相同，见表 1。

表1 由 $\cos^n \theta$ 拟合所得各离子角分布的 n 值
Table 1 The n values of various ions from the simulation of $\cos^n \theta$ function

ions	InCl^+	InCl_2^+	PCl^+	PCl_2^+	P^+	
n	1.4	1.7	1.7	1.3	1.6	$\bar{n} = 1.5 \pm 0.2$

由于上述各离子的角分布都具有 $\cos^{1.5} \theta$ 分布的性质，进一步表明 Cl_2 与 InP 表面热反应

的主要中性产物是 InCl_3 、 PCl_3 和 P_4 ，而实验测得的各种离子是它们在四极质谱仪的离子化器内经电子轰击而产生的电离碎片^[8]。至于它们的角分布明显地偏离了 Knudsen 定律，可以用 Comsa 等^[2] 提出的模型解释，即这些产物分子从表面脱附时需要克服一个位垒，当脱附分子获得一定的能量而跨越位垒后将释放能量，这些能量转化为在表面法线方向的动能，使脱附分子的角分布变窄而尖锐，不符合 $\cos\theta$ 分布。

2.2 氯分子束的入射角效应

在 Cl_2 分子束的入射角 θ_i 不同时，分别测定了热反应产物 InCl^+ 的角分布，见图 3。可以看出，在不同的 θ_i 时，产物的角分布曲线十分相似，仅对产物离子的信号强度有关。可以认为，吸附分子与表面已达到了完全的能量交换，在入射分子的总平动能 ($E_i = 60\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 相同的情况下，改变入射角 θ_i 将使入射分子平动能在垂直于表面的分量 E_n 发生变化，即 $E_n = E_i \cos^2\theta_i$ ，或 E_n 随 θ_i 的减小而增大。由前文^[8] 的研究已经表明， Cl_2 分子在 InP 表面上化学吸附的机理属于直接解离吸附。因此， θ_i 减小将使 E_n 增大，从而促进 Cl_2 分子的解离吸附，使产物的信号强度增加。由此可以定性地解释图 3 的结果。

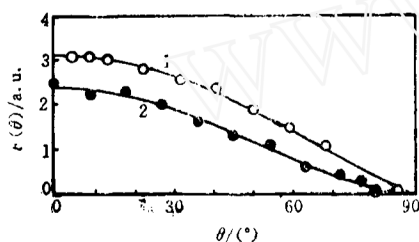


图 3 不同入射角时 InCl^+ 的角分布
Fig.3 Angular distributions of InCl^+ at different incident angle (θ_i)
(①— $\theta_i = 49^\circ$; ②— $\theta_i = 54^\circ$)

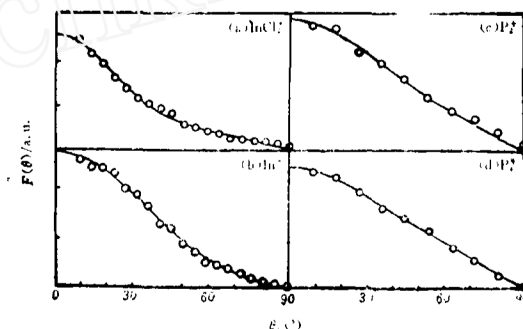


图 4 激光诱导反应产物离子的角分布
Fig.4 Angular distributions of product ions for laser-induced reaction of Cl_2 - InP at 355nm
(a) InCl_2^+ ; (b) In^+ ; (c) P_2^+ ; (d) P_4^+
(solid line—simulated curve)

2.3 紫外激光诱导反应产物的角分布

对于 355nm 脉冲激光诱导 Cl_2 分子束与 InP 表面反应，由飞行时间质谱法测得产物离子有： InCl^+ 、 InCl_2^+ 、 In^+ 、 P_2^+ 和 P_4^+ 。然后采用可转动四极质谱仪在不同的探测角条件下测得这些离子的 TOF 谱，并由面积积分分别得出它们的通量角分布 $F(\theta)$ ，见图 4 和 5。可以看出，这些产物离子通量的角分布与上述热反应所得的不同，虽然它们也都偏离了 $\cos\theta$ 分布，只有 P_4^+ 和 P_2^+ 的角分布可用相同 n 值的 $\cos^n\theta$ 拟合，而含 In 的离子 (In^+ 、 InCl^+ 和 InCl_2^+) 都不能用 $\cos^n\theta$ 拟合。这些离子在表面法线方向的分布相当尖锐和密集，可以采用 Segner 等提出的双余弦加和公式^[4] 拟合，即

$$F(\theta) = a\cos\theta + (1-a)\cos^n\theta \quad (1)$$

式中 a 和 n 是拟合参量。由图中的拟合曲线 (实线) 表明上式对 In^+ 、 InCl^+ 和 InCl_2^+ 的角分布都能获得满意的拟合结果，但是它们所用的拟合参量，即 n 和 a 值显然是不同的，而且还与

激光能量密度有关。由此可以认为激光诱导反应的中性产物主要有 In 、 InCl 、 InCl_2 和 P_4 ，而实验测得的 P_2^+ 属于 P_4 在四极质谱离子化器内产生的电离碎片，因为 P_2^+ 与 P_4^+ 具有相似的角分布。至于热反应中测得的 PCl_3 的离子碎片 PCl^+ 、 PCl_2^+ 信号在上述激光诱导反应中未被发现，其原因如同前文^[7]已经指出的，由于 PCl_3 较易升华挥发，采用脉冲激光触发的飞行时间质谱法是很难测定的。

2.4 激光能量密度的影响

曾在激光能量密度 (E_L) 分别为 18 和 32 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时测得了 InCl^+ 的角分布。由图 5 所示的结果表明，随着 E_L 的增加，产物分子在表面法线方向的聚集更为明显。它们的角分布数据都可用 (1) 式满意地进行拟合，只是 a 和 n 值随 E_L 值不同而各异。Segner 等^[4]在提出 (1) 式时曾假设脱附粒子的角分布来自两种不同的脱附通道。式中的 $\cos\theta$ 部分来自于理想的热脱附，即由表面加热引起脱附粒子在空间的弥散分布；而 $\cos^n\theta$ 部分起因于非热效应，包括脱附粒子在表面附近的碰撞效应引起的聚集。他们曾提出下列公式用于计算按 $\cos^n\theta$ 分布的脱附粒子通量 Y_n 与其总通量 Y 的比值^[4]，即

$$Y_n/Y = 2(1-a)/(2-a+an) \quad (2)$$

按图 5 的拟合曲线(实线 1)和分解为 $\cos\theta$ (虚线 3)和 $\cos^n\theta$ (虚线 2)可以得知，当 E_L 从 18 增加至 32 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时， n 值将从 6 增至 10，而且 Y_n/Y 值从 28% 增加至 44%。即随着激光能量密度增加，非热脱附的粒子数明显增多，导致脱附粒子在表面法线方向的聚集也更为显著。

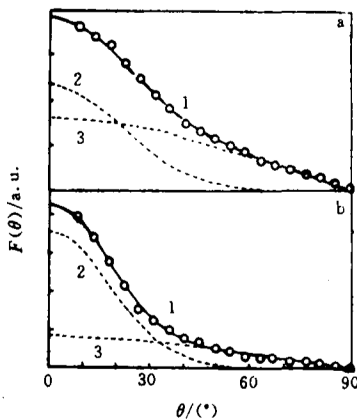


图 5 不同激光能量密度时 InCl^+ 的角分布
Fig.5 Angular distributions of InCl^+ at different laser fluence

- (a) $E_L = 18 \text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$,
 1) $a\cos\theta + (1-a)\cos^6\theta$,
 2) $(1-a)\cos^6\theta$, 3) $a\cos\theta$
 (b) $E_L = 32 \text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$,
 1) $a\cos\theta + (1-a)\cos^{10}\theta$
 2) $(1-a)\cos^{10}\theta$, 3) $a\cos\theta$

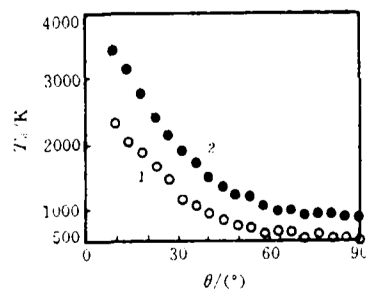


图 6 InCl^+ 的平动温度 (T_d) 与散射角 (θ) 的关系
Fig.6 Dependence of translational temperature (T_d) of InCl^+ on scattering angle (θ).

(○— 18 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, ●— 32 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$)

由于图 5 的角分布是由 InCl^+ 的 TOF 谱获得的，而这些 TOF 谱能用 Maxwell 分布拟合而得出产物的平动温度 T_d ^[7]。图 6 列出了在 E_L 不同时 InCl^+ 的平动温度与散射角的关系。可

以看出, 脱附粒子的平动能在垂直于表面方向最大, 在接近平行于表面方向最小。随着 E_L 的增大, 脱附粒子的平动温度或动能在表面法线方向更高, 可达3000K 以上, 而且 T_d 随 θ 下降很快。这些结果进一步表明在高激光能量密度下非热脱附通道将起主导作用。

对于上述激光诱导反应产物的通量和动能在表面法线方向的聚集现象, 可以采用 Cowin 等^[10] 在研究 D_2 在 W 表面上激光诱导脱附时提出的脱附粒子的碰撞效应来解释。按照 Cl_2 分子束与 InP 表面反应机理^[7], 经解离吸附的 Cl 原子将与 InP 表面反应生成各种氯化物, 并形成了由产物分子组成的“多层表壳”, 在脉冲紫外激光作用下瞬间有大量脱附分子离开表面, 并在表面附近发生相互碰撞。由于脱附分子从表面飞出的速度和方向与碰撞几率有关, 根据动量和能量守恒的要求和近似的硬球碰撞模型可知, 碰撞的结果将使快速的高能量的脱附分子在表面法线方向聚集。随着激光能量密度的提高, 单脉冲激光引起的脱附分子数增加, 在表面附近分子间碰撞的几率也增加, 因此它们在表面法线方向的聚集更为明显。由此可定性地解释图 5 和 6 所示的结果。但是关于激光诱导表面反应的机理十分复杂, 详细的动力学过程还有待进一步研究。

参 考 文 献

- 1 Cosma G, David R. *Surf. Sci. Rep.*, 1985, 5: 145
- 2 Cosma G. *J.Chem. Phys.*, 1980, 48: 3235
- 3 Van Willigen W. *Phys. Lett.*, 1968, 28A: 80
- 4 Segner J, Campbell C T, Doyen G, Ertl G. *Surf. Sci.*, 1984, 138: 505
- 5 Delouise L A. *J.Chem. Phys.*, 1991, 94: 1528
- 6 Baller T S, Dieleman J. *Appl.Surf.Sci.*, 1989, 43: 409
- 7 秦启宗, 李雨林等. 中国科学, 1989, A8: 834
- 8 金忠耀, 李思义等. 化学物理学报, 1991, 4: 249
- 9 秦启宗, 杨永炎等. 化学物理学报, 1992, 5: 355
- 10 Cowin J P, Auerbach D J, Becker C, Wharton L. *Surf. Sci.*, 1978, 78: 545

ANGULAR DISTRIBUTION STUDIES ON THE REACTIVE SCATTERING OF Cl_2 MOLECULAR BEAM WITH InP(100) SURFACE

Lu Pinghe Qin Qizong*

(Laser Chemistry Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433)

ABSTRACT

Angle-resolved supersonic molecular beam scattering techniques are used to examine the angular distributions of the products formed in thermal and UV laser-induced reactions of chlorine molecular beam with InP(100) surface. For the thermal reaction, the angular distributions of $InCl_2^+$, $InCl^+$, PCl^+ , PCl_2^+ and P_2^+ products are slightly peaked towards the normal of the surface and vary as $\cos^{1.5}\theta$, θ being the detection

angle from the surface normal. The effect of the normal components of the translational energies of Cl_2 molecules is also observed at different angle of incidence. Under 355 nm pulsed laser irradiation, the time-of-flight (TOF) spectra of InCl^+ are measured as a function of the detection angle and Maxwellian characterized with the mean kinetic energy or translational temperature. The flux distributions are sharper than cosine law and can be fitted by an expression of $F(\theta) = a \cdot \cos\theta + (1 - a)\cos^n\theta$, where a and n are adjustable parameters. The mean kinetic energy distribution of InCl molecules is strongly peaked around the surface normal and decreases with increasing the detection angle. These results imply that both thermal and nonthermal desorption mechanisms are important in the UV laser-induced reaction processes.

Keyword, Molecular beam, Reactive scattering, Time-of-flight spectra, InP