

Caracterización cristalográfica de la superficie GaAs(110) limpia y con hidrógeno adsorbido mediante TOF-ISS

J.E. GAYONE*, R.G. PREGLIASCO*, E.A. SÁNCHEZ* Y O. GRIZZI*

COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA, CENTRO ATÓMICO BARILOCHE.
(8400) S.C. DE BARILOCHE. RÍO NEGRO - ARGENTINA
e-mail: gayone@cab.cnea.edu.ar

Se utilizó la técnica de espectrometría de iones reflejados con detección por tiempo de vuelo (TOF-ISS) para caracterizar la superficie GaAs(110) limpia y con H adsorbido. A partir del análisis de los efectos de enfoque de las trayectorias de los iones en la superficie limpia se confirmó el modelo de relajación generalmente aceptado para esta superficie. Los ángulos críticos obtenidos experimentalmente se compararon con un cálculo de las regiones de sombra lográndose un muy buen acuerdo. A partir del estudio de los espectros de tiempo de vuelo en función de la dosis de H, se observó que el H adsorbido remueve la relajación superficial. Para una dosis de 2000L de H molecular se obtuvo que el ángulo de inclinación de las cadenas de As y Ga es $\omega=(0\pm 2)^\circ$.

We have applied Time-of-Flight Ion-Scattering Spectrometry (TOF-ISS) to study a clean and hydrogenated GaAs(110) surface. The experimental critical angles and the scattering features of the ion trajectories for the clean surface are in good agreement with a calculation of the shadowing regions and the accepted surface relaxation model. From the analysis of the TOF spectra as a function of the H exposure we have observed that atomic H removes the surface relaxation. We have obtained a buckling angle $\omega=(0\pm 2)^\circ$ for a dose of 2000L of molecular H.

Introducción

La superficie GaAs(110) es uno de los sistemas más estudiados en física de superficies. Está aceptado que la superficie se relaja¹, los átomos de As de la última capa se desplazan hacia el vacío y los átomos de Ga hacia el interior del sólido manteniendo la simetría 1x1. Las cadenas de As y Ga de la primera capa forman un ángulo con respecto al plano de la superficie (*buckling angle*) $\omega\sim 25^\circ-31^\circ$ (ver figura 1).

La quimisorción de H en esta superficie ha despertado gran interés por razones tecnológicas y básicas. Los átomos de H son impurezas con valencia 1 y pueden saturar los estados vacíos de superficie (*dangling bonds*) modificando las propiedades electrónicas y la estructura atómica de la superficie.

Los primeros indicios experimentales de cómo se modifica la geometría de la superficie GaAs(110) frente a la adsorción de H atómico fueron obtenidos por M'Hamedi *et. al.*² En ese trabajo los autores miden la intensidad de los

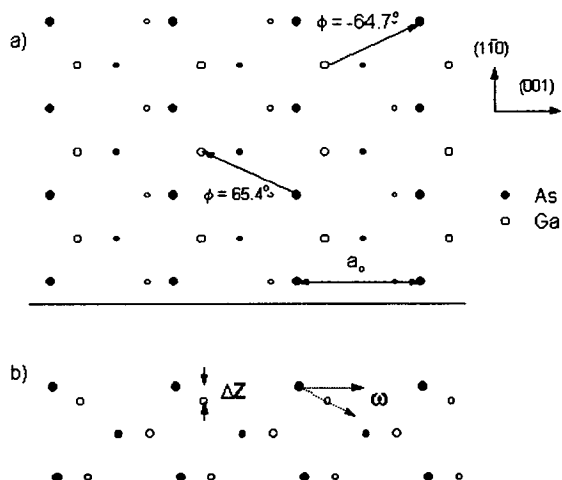


Fig. 1: a) vista superior de la superficie GaAs(110). Los círculos llenos indican átomos de As y los vacíos átomos de Ga. a_0 es el parámetro de red. b) vista lateral de la misma superficie.

haces de electrones difractados (LEED) en función de la dosis de H y sugieren que la superficie se *desrelaja* (recupera la geometría de la superficie ideal). Recientemente en dos trabajos donde se usa difracción de rayos X a incidencia rasante³ (GIXD) y difracción de

* CONICET

fotodetectores⁴ (PD) se obtuvo $\omega=(-5\pm 1)^\circ$ y $\omega=(6\pm 1.5)^\circ$ para dosis de H, que según los autores equivalen a una monocapa (MC) y 1/4 de MC de H respectivamente. Salvo estos dos trabajos, y el mencionado anteriormente, casi toda la información experimental de la geometría de la superficie GaAs(110) con H ha sido deducida en forma indirecta a través de las propiedades electrónicas.

En este trabajo aplicamos la técnica de espectrometría de iones reflejados con detección por tiempo de vuelo (TOF-ISS). Esta técnica^{5,6} se basa en irradiar una superficie con iones a bajas energías (0.1-10 keV) y en analizar las distribuciones en energía y ángulo de los iones y átomos neutros dispersados por la interacción ion-superficie. La energía de las partículas dispersadas sólo depende de la relación entre las masas del blanco y el proyectil. Por lo tanto, el espectro de energía de los iones y neutros reflejados provee información de la composición de la superficie.

El potencial repulsivo que existe entre el ion incidente y un átomo del blanco provoca que exista una región detrás del átomo en donde ningún ion incidente puede acceder (cono de sombra). En los bordes de esta región se concentran trayectorias. Variando las condiciones de incidencia se puede lograr que el borde del cono de sombra de un átomo se enfoque sobre un vecino produciendo un aumento en la intensidad de los iones y neutros dispersados a grandes ángulos. Midiendo a qué ángulos de incidencia se producen estos enfoques (ángulos críticos) y conociendo las dimensiones del cono de sombra se puede obtener información de las distancias interatómicas en la superficie.

Método Experimental

Los experimentos se realizaron en una cámara de ultra alto vacío (UHV) descrita en otros trabajos^{7,8}. Para las mediciones de TOF-ISS utilizamos iones de Ne con energías de 5 y 6 keV. Los iones y átomos neutros emitidos luego de la colisión son detectados por un multiplicador de electrones tipo channeltron colocado a 117 cm de la muestra en un ángulo de dispersión fijo de 107° . En la figura 2 se

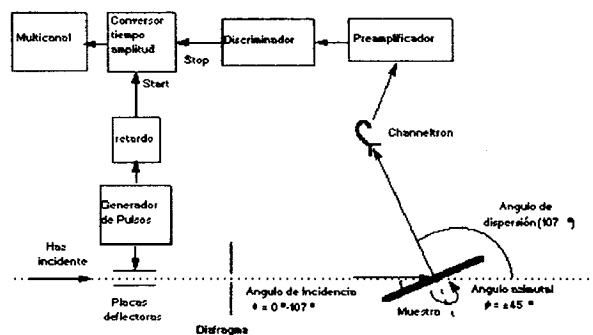


Fig.2: Arreglo experimental.

muestra la geometría del experimento junto con la electrónica de detección que permite determinar la energía de los átomos neutros e iones emitidos midiendo el tiempo de vuelo.

El monocristal utilizado es un disco de 8 mm de diámetro pulido a espejo, dopado con impurezas tipo *p* (10^{19} atm./cm³). El tratamiento de limpieza consistió en ciclos de bombardeo iónico de Ar⁺ a 20 keV con ángulos de incidencia rasante ($\sim 2^\circ$) seguidos de recocido a 500°C . La limpieza se realizó hasta no detectar contaminantes (C y O) mediante espectroscopía de electrones Auger (AES).

El H molecular no se adsorbe en la superficie GaAs(110)¹⁰. Por lo tanto, se disociaron las moléculas de H₂ mediante un filamento caliente de W colocado a 6 cm de la muestra. Las exposiciones se dan en Langmuirs ($1\text{L}=10^{-6}$ torr×seg) de H molecular.

Resultados y Discusiones.

Realizamos mediciones de espectros de tiempo de vuelo en función del ángulo de incidencia θ para un ángulo azimutal ϕ fijo, así como en función de ϕ dejando θ fijo. El ángulo $\phi=0^\circ$ corresponde a la dirección $[1\bar{1}0]$.

En la figura 3a se muestran tres espectros de tiempo de vuelo para distintos θ a $\phi=20.5^\circ$. A $\theta=8^\circ$ se observan dos picos que corresponden a Ne dispersado en átomos de Ga y As. Integrando estos picos obtuvimos las curvas de intensidad en función de θ que se muestran en la figura 3b. Estas curvas presentan máximos bien definidos debido a los efectos de enfoque mencionados anteriormente. Los ángulos críticos fueron medidos al 70% de la altura de estos máximos⁹. Para ángulos bajos no hay intensidad

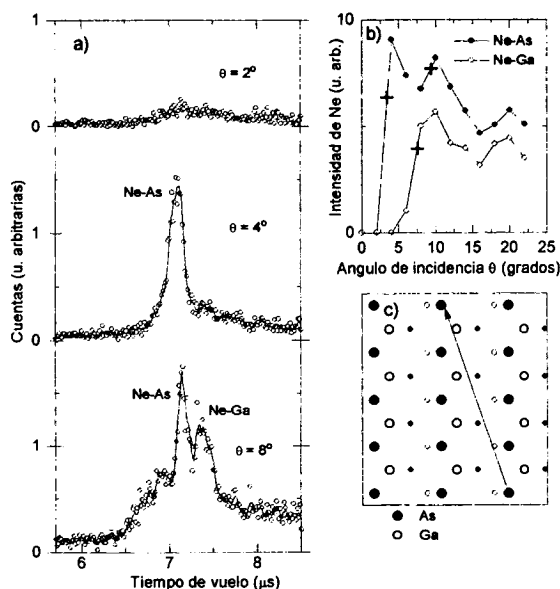


Fig. 3: a) Espectros de tiempo de vuelo a $\phi=20.5^\circ$ para distintos ángulos de incidencia θ . b) Intensidad de iones+neutros de Ne reflejados en átomos de As y Ga a $\phi=20.5^\circ$ en función del ángulo de incidencia θ . Las cruces indican los ángulos críticos c) Vista superior de la superficie GaAs(110).

dispersada en la dirección del detector. Esto se debe a que cada átomo se encuentra dentro del cono de sombra del vecino y casi todos los iones son dispersados hacia adelante (fig.3a $\theta=2^\circ$). Aumentado θ en sólo 2° se produce un fuerte aumento en la intensidad dispersada en átomos de As (figura 3a $\theta=4^\circ$), debido a un enfoque de las trayectorias por un átomo vecino, en este caso otro átomo de As situado a una distancia $d=17 \text{ \AA}$ (figura 3c). Aumentando el ángulo de incidencia observamos un segundo enfoque sobre un átomo de As de la segunda capa. El hecho de que en esta dirección solamente se observe la intensidad de Ne dispersado en As a bajos ángulos se debe a la relajación superficial. Aumentando el ángulo de incidencia se comienza a observar la intensidad dispersada en átomos de Ga (figura 3a $\theta=8^\circ$).

Para analizar los resultados obtenidos y facilitar la interpretación de los enfoques medidos, hemos calculado las regiones de sombra sobre un átomo dado producido por los demás átomos del cristal. Las mismas se grafican en el espacio (θ, ϕ) . En la en la figura 4 (AsI) se muestra un ejemplo para los átomos de As de la primera capa. Estas regiones se interpretan de la

siguiente manera: para direcciones de incidencia que se encuentran *dentro* de una región, el haz incidente no es dispersado a ángulos grandes; en los *bordes* de las regiones se produce un enfoque sobre el átomo (en este caso As de la primera capa); y *fuera* de las regiones el haz incidente ilumina el átomo de manera uniforme. En esta aproximación, cada uno de las "burbujas" corresponde al enfoque producido por un único átomo. Las regiones de sombra dependen del potencial de interacción entre el haz incidente y el átomo del blanco y de los sitios que ocupan los átomos en la superficie.

Para obtener una descripción cuantitativa de la superficie comparamos los ángulos críticos medidos con las regiones de sombra calculadas utilizando las posiciones atómicas propuestas por Tong *et al*¹. En la figura 4 mostramos las regiones de sombra para los átomos de As y Ga de la primera y segunda capa junto con los ángulos críticos medidos, donde se observa un muy buen acuerdo entre teoría y experimento. Las regiones de sombra nos permiten identificar los átomos involucrados en los enfoques y en algunos casos se pueden separar las contribuciones provenientes de cada capa. Sin embargo existen direcciones de incidencia en donde el enfoque observado está dentro de una región de sombra, por ejemplo el enfoque sobre el átomo de As de la segunda capa para $\phi=20.5^\circ$ (fig.3b). Esto se debe a que este enfoque es producido por la dispersión de varios átomos y

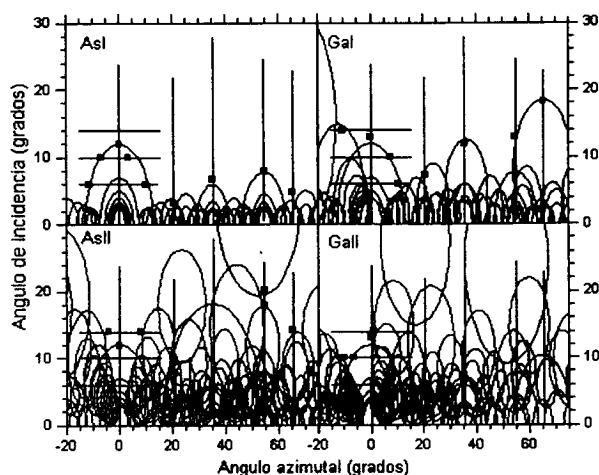


Fig. 4: Regiones de sombra calculadas para átomos de As y Ga de la primera y segunda capa (AsI, AsII, GaI, GaII). Los cuadrados corresponden a los ángulos críticos obtenidos experimentalmente. Las líneas rectas indican el rango medido en cada barrido.

el cálculo sólo tiene en cuenta enfoques entre dos de ellos.

En la dirección $\phi=65.4^\circ$ los átomos de Ga y As de la primera capa están alineados (fig.1a). Este hecho se puede utilizar para obtener la separación entre la capa de As y Ga (ΔZ) de una manera sencilla ya que sólo son dos átomos los que están involucrados y la colisión se produce toda en un mismo plano. El ángulo crítico obtenido experimentalmente es $\theta=18.2^\circ$. Utilizando la fórmula universal de Oen¹¹ para el cono de sombra obtenemos⁹ $\Delta Z=(0.66\pm 0.08)\text{Å}$ que equivale a $\omega=(27\pm 2)^\circ$.

Luego de obtener una descripción de la superficie limpia iniciamos los estudios de adsorción de H. En la figura 5a mostramos tres espectros de tiempo de vuelo para Ne^+ a 6 keV a $\phi=-64.7^\circ$ y $\theta=8.3^\circ$ con distintas dosis de H. La principal característica de estos espectros es la atenuación de la intensidad de Ne dispersado.

La disminución observada se puede interpretar suponiendo que la superficie se *desrelaja*, es decir recupera la geometría de la superficie ideal. A $\phi=-64.7^\circ$ los átomos de Ga y As de la primera capa están alineados (figura 1a). Si ambos átomos están a la misma altura, a bajos ángulos de incidencia el átomo de As cae dentro de la región de sombra del átomo de Ga. Este hecho se confirma calculando las regiones de sombra de la superficie con y sin relajación (figuras 5c y 5d) para los átomos de As.

De los espectros de tiempo de vuelo obtuvimos la intensidad dispersada en los átomos de As en función de la dosis (ver figura 5b). En esta curva observamos que la intensidad cae hasta una dosis de $\sim 7000\text{L}$ y luego se mantiene constante. Esto nos está indicando que el proceso llega a una saturación, que podríamos definir como una dosis equivalente a una monocapa de H. Sin embargo existen evidencias de que la superficie nunca alcanza una situación con todos los *dangling bonds*¹² saturados, es decir nunca llega a completarse una monocapa.

El cambio de pendiente que ocurre a 1000L puede deberse a un cambio en el coeficiente de pegado de los átomos de H o a que el proceso de desrelajación no esté relacionado linealmente

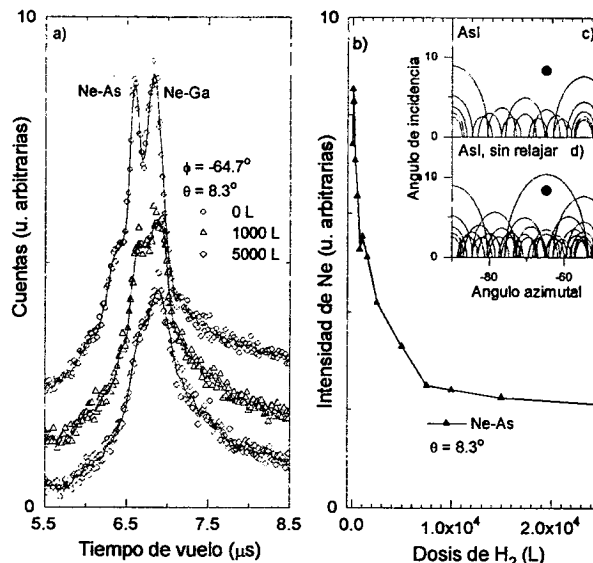


Fig.5: a) Espectros de tiempo de vuelo para distintas dosis de H molecular a $\phi=-64.7^\circ$ y $\theta=8.3^\circ$. b) Intensidad de Ne dispersada en As en función de la dosis de H_2 . c) y d) Regiones de sombra para átomos de As de la primera capa para la superficie relajada e ideal, respectivamente. Los puntos indican la dirección de incidencia.

con la dosis de H adsorbido, por ejemplo que a bajas dosis un solo átomo de H modifique la relajación de varios átomos de la superficie. Esto está de acuerdo con las observaciones de Sebenne *et. al*². en experimentos de LEED. Sin embargo, cálculos realizados con 1/4 de monocapa indican que el H sólo modifica la posición del átomo al que está adsorbido¹³.

Para obtener un valor de cuánto se modifica la superficie luego de adsorber H, para una dosis de 2000L realizamos una medición del ángulo crítico a $\phi=-64.7^\circ$ correspondiente al enfoque sobre As debido al átomo de Ga vecino. De allí obtuvimos un valor de $\omega=(0\pm 2)^\circ$ que indica que a esta dosis la superficie está completamente *desrelajada*.

Conclusiones

Utilizando la técnica TOF-ISS caracterizamos la estructura atómica de la superficie limpia de GaAs(110). Comparando los ángulos críticos medidos con las regiones de sombra calculadas hemos podido separar las contribuciones provenientes de la dispersión en cada capa. Del análisis de las curvas a $\phi=65.4^\circ$ hemos obtenido un valor de la separación entre la primera capa

de As y Ga $\Delta Z=(0.66\pm 0.08)\text{\AA}$, que concuerda con el obtenido por otros autores.

También hemos observado que la superficie GaAs (110) con H adsorbido tiende a la geometría de la superficie sin relajación. En particular para una dosis de 2000L de H molecular obtuvimos $\omega=(0\pm 2)^\circ$.

Agradecimientos

Agradecemos las útiles discusiones mantenidas con J. Ferrón, M. Passeggi (h) y R. Vidal. Este trabajo ha sido financiado parcialmente por CONICET (PID 3292/92), Fundación Antorchas (A-12924/-5) y Cooperativa de Electricidad Bariloche (CEB).

Referencias

- 1 - S.Y. Tong, W.N. Mei and G. Xu, *J. Vac. Sci. Technol.* **B2** (1984) 393.
- 2 - O. M'Hamedi, F. Proix y C. Sébenne, *Semincond. Sci. Technol.* **2** (1987) 418
- 3 - A. Ruocco, S. Nannarone, M. Sauvage-Simkin, N. Jedrecy, R. Pinchaux y A. Waldhauer, *Surf. Sci.* **307-309** (1994) 662.
- 4 - A. Ruocco, M. Biagini, A. di Bona, N. Gambacorti, S.

Valeri, S. Nannarone, A. Santoni y J. Bonnet. *Phys. Rev. B.* **51** (1995) 2399.

- 5 - H. Niehus, W. Heiland y E. Taglauer, *Surf. Sci. Rep.* **17** (1993) 213.
- 6 - O. Grizzi, M. Shi, H. Bu y J.W. Rabalais, *Chemistry and Physics of Solid Surfaces VII*. Ed Vanselow & Howe (Springer-Verlag 1990), Cap. 10..
- 7 - L. De Ferraris, F. Tutzauer, E.A. Sánchez y R.A. Baragiola, *Nucl. Instr. & Meth.* **281** (1989) 43.
- 8 - J.E. Gayone, *Tesis de Licenciatura*. presentado ante el Instituto Balseiro, S.C. de Bariloche. (1994)
- 9 - J.E. Gayone, R.G. Pregliasco, E.A. Sánchez y O. Grizzi, para su publicación,
- 10 - F. Antonangeli, C. Calandra, E. Colavita, S. Nannarone, C. Rinaldi y L. Sorba. *Phys. Rev. B.* **29** (1984) 8.
- 11 - O.S. Oen, *Surf. Sci.* **131** (1983) L407.
- 12 - A. Santoni, L. Sorba, D.K. Shu, L.J. Terminello, A. Franciosi y S. Nannarone, *Surf. Sci.* **269/270** (1992) 893.
- 13 - R. Di Felice, A.I. Shkrebtii, F. Finocchi, C.M. Bertoni y G. Onida, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **64/65** (1993) 697.