

ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS COMPUESTOS $M^{III}PS_4$

Evelina A. García, P. G. Bolcatto

Instituto Nacional de Tecnología Química (INTEC), Universidad Nacional del Litoral, CONICET,
Guemes 3450 CC91, (3000) Santa Fe, Argentina.

Se analiza la estructura electrónica de los compuestos $M^{III}PS_4$ ($M^{III} = B, Al, Ga, In$) usando el método tight-binding. Se correlaciona la estructura electrónica con la estructura atómica, permitiendo comprender los estados atómicos que contribuyen al espectro de fotoemisión (XPS) de la banda de valencia de $InPS_4$. Se identifican las diferencias observables en la densidad de estados, al variar el elemento del grupo III.

I. INTRODUCCIÓN

La serie de compuestos $M^{III}PS_4$ con $M=In, Ga, Al$ y B , presenta interés ya que pueden estar presentes en los films delgados formados al pasivar con S las superficies de semiconductores III-V, con vistas a la fabricación de transistores por efecto de campo del tipo metal-aislador-semiconductor¹. Dado que existen algunas medidas experimentales que permiten caracterizar a algunos de estos compuestos, y que prácticamente no existen estudios teóricos de los mismos, hemos encarado en este trabajo un análisis teórico exhaustivo de toda la familia de compuestos de fórmula $M^{III}PS_4$. Todos estos compuestos presentan un número considerable de átomos por celda unitaria y una estructura atómica compleja, aunque con similar coordinación local. Estudiamos la estructura electrónica utilizando un método tight-binding (TB). Nuestro objetivo ha sido obtener la densidad de estados de estos compuestos utilizando una prescripción TB general que ya ha sido aplicada con éxito para describir una gran variedad de óxidos de semiconductores^{2,3,4}. Los resultados teóricos para la densidad de estados del $InPS_4$ se cotejan con los resultados experimentales de fotoemisión (XPS) para la banda de valencia medido para este compuesto. Esto nos permite reconocer la contribución de cada estado atómico en cada pico experimental y correlacionar la estructura electrónica en términos de la estructura atómica. Asimismo, analizamos las diferencias observables en la densidad de estados al variar la composición química de los compuestos.

II. ESTRUCTURA ATÓMICA

En la Tabla I se presenta la información estructural, junto con las distancias promedio interatómicas en los diferentes compuestos $M^{III}PS_4$. Todos ellos consisten de tetraedros $M^{III}S_4$ unidos a tetraedros de PS_4 , ligados a través de átomos de S comunes a ambos

tetraedros. La Fig. 1 muestra esquemáticamente la coordinación local de cada tipo de átomo en estos compuestos. Si bien esta coordinación es la misma en todos los casos, la cristalización presenta diferencias. En el BPS_4 la estructura es similar al SiS_2 , es decir, forma capas de cadenas paralelas de tetraedros como los de la Fig. 1. El $AIPs_4$ también forma capas, pero las cadenas se orientan perpendicularmente entre ellas. En el $GaPS_4$, las capas son planos de tetraedros, lo que permite una perfecta clivabilidad en la dirección [100]. Por último, y a diferencia del resto, el $InPS_4$ no presenta capas desacopladas sino cadenas de tetraedros a lo largo de la [111] vinculadas entre sí.

III. MODELO TEÓRICO

Debido a la complejidad de las estructuras atómicas se emplea un método TB semi-empírico no autoconsistente. Se elige un conjunto de base mínimo compuesto por los estados s y p de valencia de

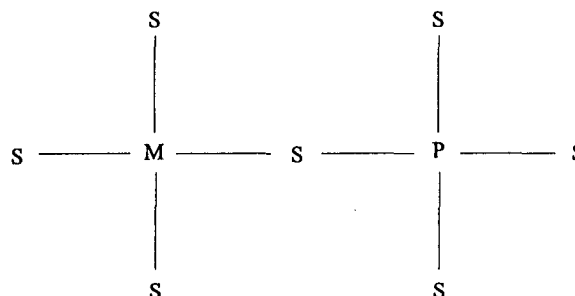


Fig. 1: Esquema de coordinación local de los compuestos $M^{III}PS_4$ ($M = In, Ga, Al, B$)

Tabla I: Distancias promedios entre átomos primeros y segundos vecinos en Å.

InPS ₄ ^a Tetragonal - I4		GaPS ₄ ^b Monoclínico - P2 ₁ /c		AlPS ₄ ^c Ortorrómico - P222		BPS ₄ ^d Ortorrómico - I222	
In-S	2.47	Ga-S	2.28	Al-S	2.1	B-S	1.89
P-S	2.53 (2.04e)	P - S	2.05	P-S	2.1	P-S	2.16
In-P	3.60	Ga-P	2.89	Al-P	2.8	B-P	2.63
S-S _f	3.27 3.57	S-S	3.34 3.70	S-S	3.49 3.49	S-S	3.51 3.08

(a) C.D. Carpentier, R.Diehl y R. Nitsche, Naturwissenschaften, 57: 393 (1970)

(b) P. Buck y C.D.Carpentier, Acta Cryst B29: 1864 (1973)

(c) A.Weiss y H. Schffer, Naturwissenschaften, 47: 495 (1960)

(d) A.Weiss y H. Schffer, Z.Naturforschg, 18b: 81 (1963)

(e) Ref. 9

(f) La primer fila corresponde al tetraedro PS₄ y la segunda al MS₄

cada átomo y como es usual en cálculos TB, se supone que el conjunto base es ortogonal. La parametrización de los elementos de interacción se realizó dentro de la aproximación de dos centros, dependiendo de la distancia, y teniendo en cuenta los radios atómicos de los átomos considerados. Esta prescripción es la misma que se empleó en el cálculo de los óxidos de InP²⁺ y de GaAs³⁺. Se intenta de esta forma obtener un encuadre teórico que no requiere parametrizaciones especiales en cada sistema a estudiar.

En este contexto se realizaron cálculos de estructura de bandas con el fin de obtener densidades de estados parciales (PDOS) y totales (DOS), calculando para 8 puntos especiales⁵ de las respectivas zonas de Brillouin. Se consideraron interacciones sólo entre vecinos más próximos involucrando en consecuencia interacciones entre M^{III} y los S de su tetraedro; P y los S en su correspondiente tetraedro y entre S de ambos tetraedros (ver Fig. 1). Las energías atómicas empleadas son las correspondientes a las energías de Herman-Skillman⁶ y tal como se encontró necesario en el caso de los óxidos de semiconductores², fue necesario desplazar los niveles atómicos del P respecto a los del S en 6eV a fin de obtener valores realistas del gap óptico medido, por ejemplo, para InPS₄ y GaPS₄. Este desplazamiento relativo puede explicarse como un efecto de ortogonalidad de los estados del P respecto a los del S debido a la proximidad de estos átomos, que podría sumarse al efecto coulombiano por transferen-

cia de carga.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

— A - INPS₄

Para este compuesto existe información experimental (espectro XPS)⁷ para la densidad de estados de valencia, así como también, medición del gap óptico⁸ siendo su valor de 3.2 eV.

En la Fig. 2 se muestran las densidades totales (DOS) calculadas para todos los compuestos, y sólo en el caso de InPS₄ el correspondiente espectro experimental, ya que no existe información para los restantes.

En la Tabla II se resumen las contribuciones principales de los estados atómicos a cada pico experimental. Esta tabla surge de un análisis de las densidades parciales de estados (PDOS). A manera de ejemplo en la Fig. 3 se muestra la PDOS para el caso de InPS₄.

Similarmente a lo encontrado en el caso de InPO₄², la contribución principal al tope de la banda de valencia (pico *a* en la Fig. 2) está dada por los estados 3*p* del S (2*p* del O en el caso de InPO₄). El pico *b* (Fig. 2) es una hibridización entre el estado *p* del S y los estados *p* del P, mientras que al pico *c* (Fig.2) contribuyen los estados *p* del S y *s* del P. Finalmente el pico de menor energía que determina el fondo de la banda de valencia, es una

Compuesto	Pico	Contribución principal
InPS ₄	a	p del S
	b	p del S y p del P
	c	p del S y s del P
	d	s del S
GaPS ₄	a	p del S
	b	p del S y p del P y del Ga
	c	p del S y s del P
	d	s del S
AlPS ₄	a	p del S
	b	p del S y p del Al
	c	p del S y del P y del Al
	d	s del S
BPS ₄	a	p del S
	b	p del S y p del B
	c	p del S y s del B
	d	s del S

Tabla II: Contribución principal de cada estado a la DOS

contribución debida fundamentalmente a los estados s del S.

En la Fig. 3 se puede observar otro pico tipo s del S, centrado alrededor de -27 eV, que no se encuentra en el espectro experimental. Esto se debe a que en dicho espectro, en esa energía, hay un pico de gran intensidad que puede asociarse con el estado 4d del In (que en nuestra aproximación es considerado como un nivel del core). Este mismo efecto se encontró en el caso de InPO₄ e In(PO₃)₃².

— B - GAPS₄, ALPS₄, BPS₄

Como muestra la Tabla II se puede observar que el GaPS₄ es similar al del InPS₄ mientras que se encuentran diferencias en los picos b y c en los restantes casos. Para el AlPS₄ los picos b y c colapsan en un único pico ancho, siendo posible aún discriminar las contribuciones indicadas en la Tabla II. Por otra parte en el BPS₄ vuelve a distinguirse un cuarto pico (c) que esta vez se debe a una contribución del estado s del B. Es interesante analizar estos resultados en función de la secuencia In - Ga - Al - B, es decir a medida que ascendemos en la columna del grupo III de la Tabla Periódica. En primer lugar, todos estos átomos tienen igual número de electrones de valencia y es de esperar que se combinen con S en forma similar. Y si bien esto es lo que ocurre, ya que todos producen tetraedros MS₄,

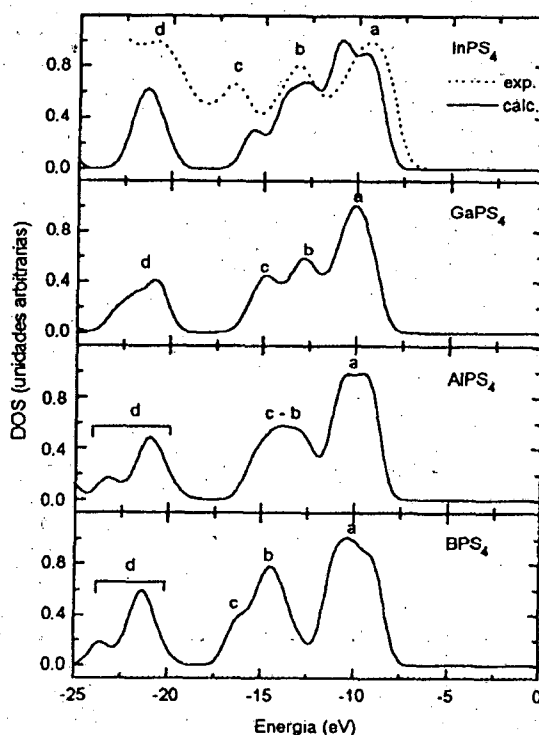


Fig. 2: Densidad total de estados para todos los compuestos. En el caso del InPS₄ se agrega el espectro experimental XPS.

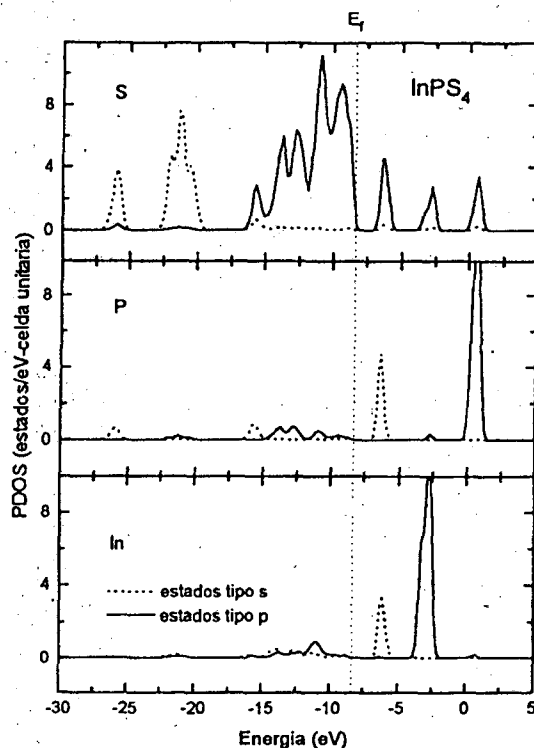


Fig. 3: Densidad parcial de estados (PDOS) para el compuesto InPS₄.

la estructura cristalina de estos compuestos, como se mencionó anteriormente, es muy diferente entre sí. En la Tabla I, vemos que las distancias M - S disminuyen al pasar desde el In al B debido, naturalmente, a la disminución del radio atómico. Debemos comparar en cada compuesto, esta distancia con la correspondiente a P - S que es muy similar en todos ellos⁹. De los valores de la Tabla I podemos extraer dos evidencias que tienen efectos observables en las de la Fig. 2. Una, es notar que en BPS₄ las distancias más próximas entre átomos ya no corresponden a distancias P - S como ocurre en el caso del InPS₄. Esto deja su "huella" en el cambio de naturaleza del pico *c* de la Fig. 2. Para el InPS₄, el pico *c* representa las interacciones entre los estados *s* del P con *p* del S, mientras que para BPS₄, este pico representa las interacciones entre los estados *s* del B y *p* del S. En AIPs₄ las distancias M - S y P - S son iguales, dando lugar a una cierta "competencia", encontrando interacciones entre estados de Al con estados de P y S, en los picos *c* y *b*. La segunda evidencia de la Tabla I es que a medida que se reduce el tamaño de los tetraedros MS₄ al pasar del In al B, la distancia S - S se hace cada vez más próxima y esto explica el desdoblamiento del pico *d* al pasar de InPS₄ a los otros compuestos. Simplemente las interacciones S - S son cada vez más fuertes, siendo las más fuertes en BPS₄.

En la Ref. (8) se reporta la medición del gap óptico, siendo 3.2 eV para InPS₄ y 3.3 eV para GaPS₄. No se presentan valores de AIPs₄ y BPS₄ ya que debido a ser higroscópicos, no pudo ser medida. Nuestros resultados indican que estos compuestos son aisladores-semiconductores, con un gap que va disminuyendo monótonamente al pasar del In al B. El fondo de la banda de conducción está formada por estados *s* del P y *p* del S.

Finalmente, en la Tabla III, reportamos las cargas obtenidas en nuestros cálculos para todos los compuestos. Vemos en primer lugar que la representación química habitual en términos del número de oxidación M⁽³⁺⁾P⁽⁵⁺⁾(S²⁻)₄ representa simplemente un límite iónico y no debe tomarse como los valores de las cargas en estos compuestos. Las cargas calculadas muestran transferencias, en un todo de acuerdo con los valores de las electronegatividades de estos elementos. El caso del B es un caso especial. Los niveles atómicos del B son un poco más profundos que los de los otros átomos del grupo III. Esto significa que los electrones del P, sentirán un potencial adicional al generado por la presencia de átomos de S, distribuyéndose entre los átomos de S y de B. Esto explica porque el B, a diferencia de los

otros átomos del grupo III, tiene una carga levemente superior a la correspondiente del átomo neutro. Otra manera de decir esto es observar que la electronegatividad del B es más alta que la de los otros átomos: 2.0 para el B y 1.5 para Al, Ga, In.

Compuesto	Componente	n _s	n _p	n _{total}	n _{at}
InPS ₄	In	0.976	1.145	2.121	3
	P	0.752	1.226	1.978	5
	S	1.926	5.049	6.975	6
GaPS ₄	Ga	0.989	1.370	2.359	3
	P	0.757	1.150	1.907	5
	S1	1.925	4.994	6.919	6
	S2	1.930	5.066	6.996	6
	S3	1.932	5.042	6.974	6
AIPs ₄	Al	0.745	1.548	2.293	3
	P	0.889	1.001	1.890	5
	S1	1.929	5.012	6.941	6
	S2	1.932	5.036	6.968	6
BPS ₄	B	0.867	2.262	3.129	3
	P	0.917	0.964	1.811	5
	S	1.918	4.829	6.747	6

Tabla III: Cargas atómicas tipo *s* y *p* (en electrones) calculadas para los distintos compuestos. n_{at}: número de electrones de valencia del átomo aislado. S1, S2, etc. refieren a átomos de S cristalográficamente diferentes.

V. CONCLUSIONES

Hemos estudiado la estructura electrónica de la familia de compuestos MPS₄ (M = In, Ga, Al, B), a través del cálculo de las densidades de estados utilizando el método tight-binding. Hemos podido correlacionar la estructura electrónica con la estructura atómica y la naturaleza química de los componentes. Hemos identificado a los estados *p* del S como los responsables del top de la banda de valencia para todos los compuestos. Las diferencias en el radio atómico al pasar de In a B, producen dos efectos observables en la DOS: el cambio de naturaleza del pico *c* (estados *s* In - *p*S en InPS₄ a estados *s* B - *p* S en BPS₄); y el desdoblamiento del pico del fondo de la banda de valencia debido al incremento de las interacciones S - S al pasar de In a B.

Finalmente, se ha podido explicar el espectro XPS de banda de valencia para el InPS₄, como así también la naturaleza del gap medido para InPS₄ y GaPS₄.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la valiosa participación del Dr. Silvano J. Sferco, sin la cual este trabajo no hubiese podido llevarse a cabo.

REFERENCIAS

1. R. Iyer, R. R. Chang, A. Dubey y D. L. Lile, *J. Vac. Sci. Technol.* **B6**, 1174 (1988)
2. S. J. Sferco, G. Allan, I. Lefebvre, M. Lannoo, E. Bergignat y G. Hollinger, *Phys. Rev.* **B42**, 11042 (1990)
3. E. A. Albanesi, S. J. Sferco, I. Lefebvre, G. Allan y G. Hollinger, *Phys. Rev.* **B46**, 13260 (1992)
4. E. A. Albanesi, S. J. Sferco, I. Lefebvre, G. Allan y M. Lannoo, *Solid State Commun.*, **86**, 27 (1993)
5. D. J. Chadi y M. L. Cohen, *Phys. Rev.* **B8**, 5747 (1983)
6. F. Herman y Skillman, *Atomic Structure Calculations*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, (1963)
7. G. Hollinger, C. Estrada, J. Durand y M. Gendry, *J. Microsc. Spectrosc. Electron.*, **13**, 31 (1988)
8. A. Elhaidouri, Tesis de Doctorado, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier (1987)
9. En la Ref. 8 se caracterizó con rayos X un monocristal de InPS_4 . La distancia P - S obtenida es significativamente menor que la reportada en la Ref. (a) de la Tabla I (2.53 Å). Hemos concluido que en esta referencia hay un error (intercambio de coordenadas x e y del P), y la distancia P - S en InPS_4 es del mismo orden que la encontrada en otros compuestos.