

ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DEL As_2O_5 EN SUS VARIEDADES CRISTALINAS PURAS E HIDRATADAS

I. Vaquila, M. C. G. Passeggi (h)

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

Hemos estudiado la estructura electrónica del As_2O_5 en sus variedades cristalinas ortorrómbica y tetragonal y sus compuestos cristalinos hidratados $As_2O_5 \cdot 5/3H_2O$ y $As_2O_5 \cdot 4H_2O$, mediante el uso de cálculos de la densidad de estados obtenidas con el método tight-binding. Se reconocen las contribuciones atómicas al espectro experimental XPS de banda de valencia. La presencia de As en entornos tetraédricos produce un pico característico, no ocurriendo lo mismo con As en entornos octaédricos. Los óxidos hidratados tienen un menor ancho de la banda de valencia.

By using calculated tight-binding density of states, we have studied the electronic structure of the orthorhombic and tetragonal phases of pure As_2O_5 as well as its hydrated crystalline compounds $As_2O_5 \cdot 5/3H_2O$ and $As_2O_5 \cdot 4H_2O$. We give the contribution of the atomic states to the valence band XPS spectrum. From the tetrahedral environments we have identified a characteristic peak but this was not possible for the octahedral environments. In the case of hydrates oxides we found a valence band width lesser than the pure oxides.

I. INTRODUCCIÓN

Los óxidos de semiconductores tipo III-V pueden jugar un papel relevante en la pasivación de las superficies semiconductoras, similar a la del SiO_2 sobre Si¹. Sólo recientemente se ha analizado la estructura electrónica de los óxidos estequiométricos de GaAs tanto experimental como teóricamente². El caso del As_2O_5 representa un caso especial ya que cristaliza en dos variedades cristalinas diferentes (ortorrómbica y tetragonal). Además por ser higroscópico, absorbe humedad en presencia de aire, existiendo también dos variedades cristalinas hidratadas de este óxido.

En este trabajo, analizamos la estructura electrónica de las dos formas puras de As_2O_5 y de las dos variedades cristalinas hidratadas: $As_2O_5 \cdot 5/3H_2O$ y $As_2O_5 \cdot 4H_2O$. Para ello, calculamos las densidades total (DOS) y parcial (PDOS) de estados haciendo uso del método tight-binding (TB). Esto nos permite entender las contribuciones atómicas presentes en el espectro experimental de fotoemisión de rayos X (XPS) de la banda de valencia obtenido para As_2O_5 . Análogamente, nuestros cálculos permiten correlacionar las diferentes estructuras atómicas con la descripción de la estructura electrónica, poniendo énfasis en las posibles "huellas digitales" relacionadas con átomos de As en entornos tetraédricos u octaédricos, así como en el rol desempeñado por los átomos de hidrógeno.

II. DESCRIPCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS

El As_2O_5 cristaliza en dos variedades cristalinas puras: la fase ortorrómbica (temperatura ambiente, grupo espacial $P2_12_12_1$, 28 átomos por celda primitiva) y la fase tetragonal (a 310°C, grupo espacial $P4_12_12$, 28 átomos por celda primitiva)³. En ambas fases las unidades estructurales consisten de tetraedros de AsO_4 y octaedros de AsO_6 unidos entre sí a través de un vértice común de oxígeno. Así, en ambas fases, distinguimos dos tipos de átomos de As cristalográficamente diferentes: As tetraédricos (As_t) y As octaédricos (As_{oct}). En ambas fases los oxígenos son divalentes, uniendo dos octaedros o un octaedro con un tetraedro (Fig.1(a-b)). La diferencia fundamental entre la fase ortorrómbica y tetragonal, es que en la primera, hay más átomos de oxígeno cristalográficamente diferentes que en la segunda. Sin embargo, como puede verse en la Fig.1(a-b) y en la Tabla I, el entorno local y las distancias de primeros y segundos vecinos son muy semejantes, preanunciando que las respectivas estructuras electrónicas no serán muy diferentes.

La Fig.1(c) y 1(d) muestra la estructura atómica de las dos variedades cristalinas, hidratadas de As_2O_5 . En $As_2O_5 \cdot 5/3H_2O$ (Fig.1(c), triclínico, grupo $P\bar{1}$, 18 átomos por celda primitiva) encontramos tetraedros y octaedros unidos entre sí por vértices comunes de átomos de oxígeno. A diferencia de las

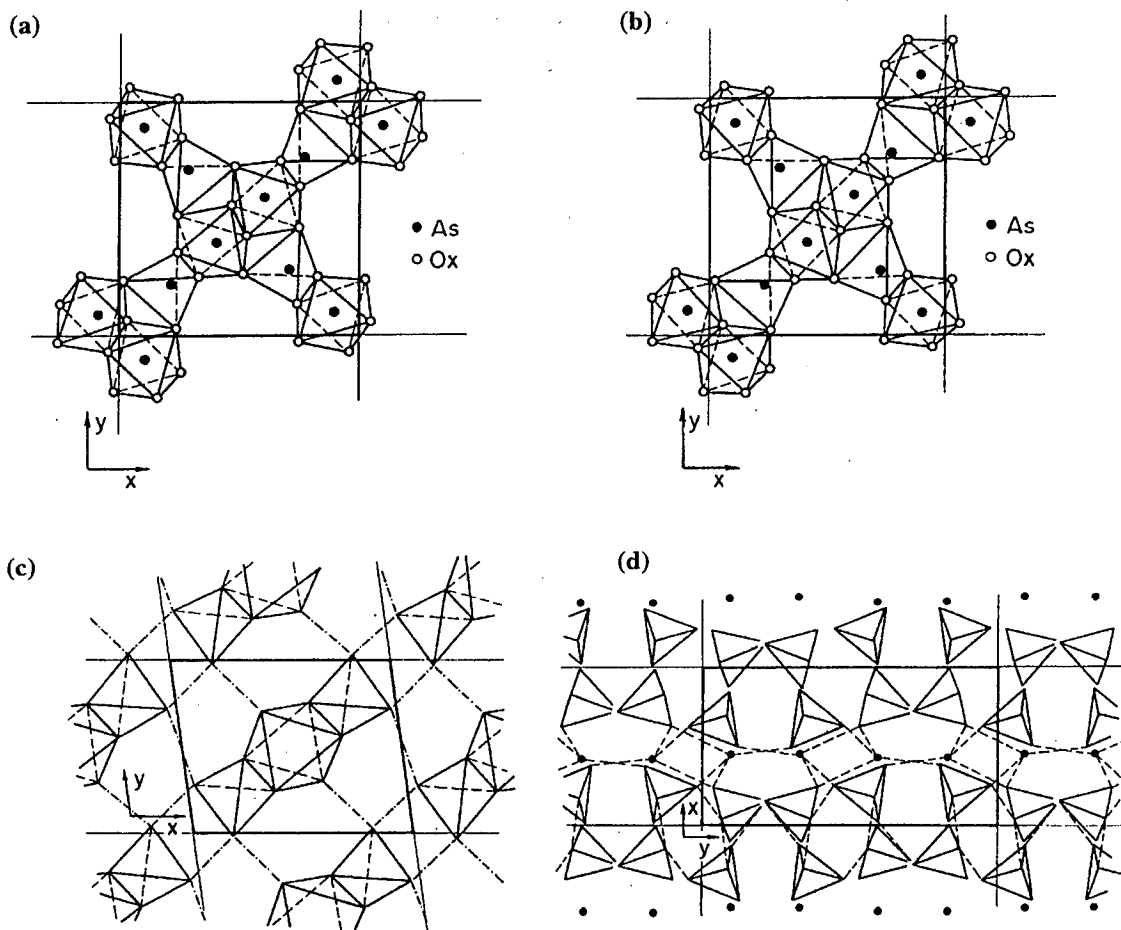


Fig. 1: Esquema de coordinación local para (a) As_2O_5 ortorrómbico; (b) As_2O_5 tetragonal; (c) $As_2O_5 \cdot 5/3H_2O$ y (d) $As_2O_5 \cdot 4H_2O$. En (c) y (d) los As están en los centros de los tetraedros y octaedros, mientras que los O están en sus vértices. En (d) Los círculos negros ubican los oxígenos de las moléculas de agua.

variedades puras donde esta unión da una estructura tridimensional, en $As_2O_5 \cdot 5/3H_2O$ los tetraedros y octaedros crecen en "columnas" según una misma dirección en cada celda unidad, estando ligadas estas "columnas" por puentes de hidrógeno⁴. Además de As_t y As_{oct} , distinguimos aquí cinco tipos de oxígenos cristalográficamente diferentes: aquéllos que unen octaedros y tetraedros (no hay aquí octaedros unidos entre sí), aquellos unidos por puentes de hidrógeno (enlaces O—H—O equidistantes) y aquéllos que debido a su ligadura con H, son mejor representados por grupos OH que por átomos de oxígeno (O—H—O). La Tabla I contiene las distancias relevantes de $As_2O_5 \cdot 5/3H_2O$. El caso de $As_2O_5 \cdot 4H_2O$ (Fig.1(d)) (monoclínico, grupo $P2_1/c$) es completamente diferente, ya que consiste solamente de tetraedros AsO_4 ligados entre sí por puentes de hidrógeno y moléculas de agua⁵. La información cristalográfica no especifica las posiciones de los átomos de H (aunque sí las posicio-

nes de los oxígenos que forman las moléculas de agua).

III. MÉTODO DE CÁLCULO

La estructura electrónica de cada óxido cristalino a sido calculada utilizando el método TB para obtener las densidades de estados (parciales y totales) en función de comprender los estados atómicos que contribuyen a la densidad de estados de banda de valencia y a la comparación del respectivo espectro de fotoemisión de rayos X (XPS) experimental. El método utiliza un conjunto de base mínimo formado por los orbitales *s* y *p* de valencia de cada átomo que, como es usual en cálculos TB, se considera ortogonalizado. Se consideran interacciones de primeros vecinos y se incluyen además las interacciones entre átomos de oxígeno (segundos vecinos). Los elementos de matriz del hamiltoniano son cal-

culados según una prescripción que depende de la distancia y que toma en cuenta la posibilidad, presente en estos óxidos, de considerar toda una gama de distancias de primeros vecinos (y no una única). El cálculo efectuado no incluye autoconsistencia y es efectuado sobre 8 puntos especiales de las respectivas zonas de Brillouin⁶. Mayores detalles del método utilizado se pueden encontrar en las referencias (2) y (7). Este mismo método, empleando la misma prescripción *TB* ha sido exitosamente aplicado para analizar la estructura electrónica de un gran número de óxidos de semiconductores III-V^{2-7,8}.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VARIETADES PURAS DE As_2O_5

A) Fase ortorrómbica:

La Fig. 2 muestra la *DOS* comparada con el espectro experimental *XPS* de banda de valencia². El espectro experimental presenta picos anchos, cuya naturaleza puede ser entendida a partir del análisis de las correspondientes *PDOS*, que se reproducen en la Fig. 3. En la Tabla II se condensa la información de qué tipo de estados atómicos contribuyen principalmente a cada pico. De la Fig. 3 vemos en primer lugar que los estados *4s* y *4p* de ambos As_i y As_{oct} , se extienden por todo el rango de la banda de valencia, al igual que los estados *2p* del oxígeno. Sin embargo los estados *4p* As_i contribuyen principalmente al pico *c*, mientras que los estados *4p* As_{oct} contribuyen principalmente al pico *d*. Esta

diferencia, en principio, permite distinguir entre átomos de *As* en entornos tetraédricos y octaédricos.

B) Fase tetragonal:

Como se puede ver en la Fig. 2, la *DOS* para esta fase a alta temperatura es esencialmente la misma que para la fase ortorrómbica. Las similitudes se mantienen al comparar las *PDOS* para las fases tetragonal y ortorrómbica. Este resultado ya era previsible a partir del análisis de la estructura atómica de ambas fases puras del As_2O_5 . A pesar de cristalizar en grupos espaciales diferentes, solo hay pequeñas diferencias en las distancias y en los ángulos entre los átomos entre ambas fases, como puede verse de la Fig.1 (a-b) y la Tabla I.

VARIETADES HIDRATADAS DE As_2O_5 :

A) $As_2O_5 \cdot 5/3H_2O$:

Las Figs. 4 y 5 presentan la *DOS* y la *PDOS* respectivamente de esta variedad hidratada de As_2O_5 . Análogamente, las principales contribuciones a cada pico están indicadas en la Tabla II. A los efectos de poder comprender el papel jugado por los átomos de *H*, en la Fig. 4 se incluyen los resultados de la *DOS* para esta variedad, ignorando totalmente la presencia de *H* (corresponde a un sistema de "columnas" de tetraedros y octaedros creciendo paralelamente en la misma dirección y sin interacción entre ellas (véase Fig.1(b))). Se puede apreciar que al eliminar el *H*, disminuye el ancho de banda de valencia desapareciendo la estructura del fondo de

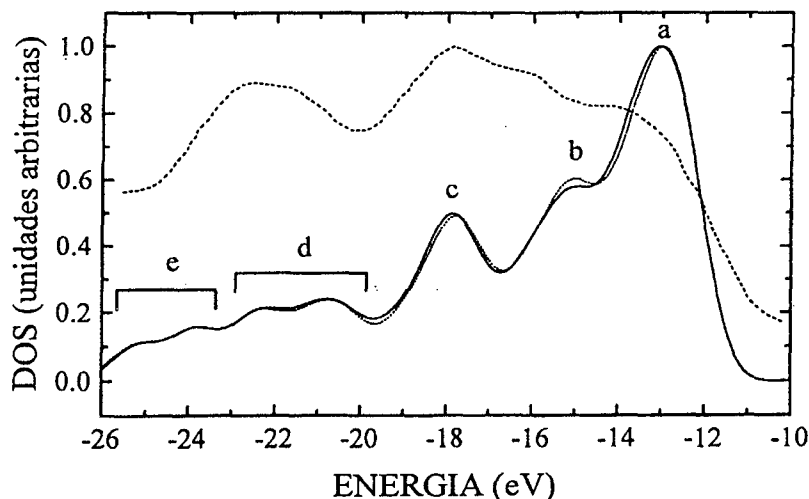


Fig. 2: *DOS* para As_2O_5 , ortorrómbica (—) y As_2O_5 , tetragonal (.....) comparada con el espectro *XPS* de la banda de valencia (---).

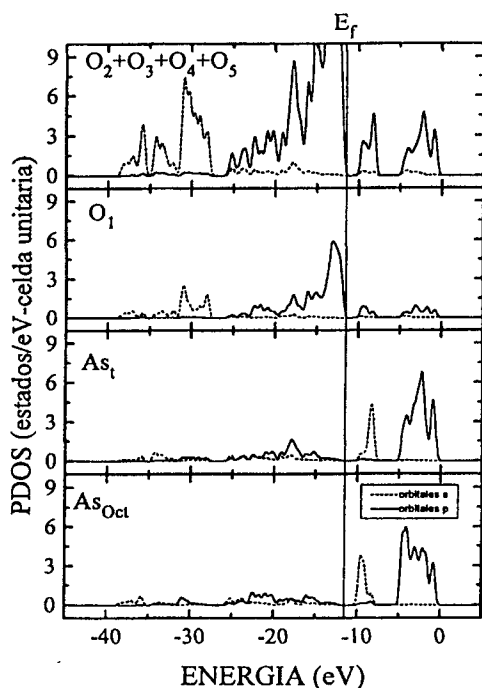


Fig. 3: PDOS correspondiente al As_2O_5 ortorrómbico. O_1 : conectan octaedros entre sí. O_2 a O_5 : conectan octaedros y tetraedros.

la banda. También disminuye la intensidad del pico ubicado alrededor de -16 eV (pico *b* en la Fig. 4), aumentando la densidad de estados en el pico *c*.

B) $As_2O_5 \cdot 4H_2O$:

La Fig. 4 presenta la DOS para esta variedad hidratada y en la Tabla II se ponen de manifiesto las principales contribuciones a cada pico. Debe destacarse que debido a la ausencia de datos cristalográficos sobre la exacta ubicación de los átomos de H, la DOS presentada en la Fig. 4, representa el cálculo ignorando completamente la presencia de los átomos de H, aunque incluyendo los estados electrónicos de las moléculas de agua (cristalográficamente sólo se especifica la posición de los átomos de O de las moléculas de agua véase Fig.1(d)). No se incluyeron interacciones entre las moléculas de agua y el resto de los átomos. De esta forma la DOS presentada para esta variedad hidratada corresponde a la estructura electrónica de ocho tetraedros de AsO_4 y cuatro moléculas de agua, todos sin interacción entre sí.

Comparando las DOS obtenidas para ambas variedades hidratadas concluimos que el efecto del hidrógeno es agrandar el ancho de banda (drásticamente disminuido en $As_2O_5 \cdot 4H_2O$, donde los H no

$As_2O_5^a$ (ortorrómbico)	
$As_t - O$	1.68
$As_{oct} - O$	1.81
$O - O$	2.69

$As_2O_5^a$ (tetragonal)	
$As_t - O$	1.69
$As_{oct} - O$	1.81
$O - O$	2.62

$As_2O_5 \cdot 5/3H_2O^b$	
$As_t - O$	1.69
$As_{oct} - O$	1.82
$O - O$	2.64
$O - H$	1.21 (puentes de Hidrógeno)
$O - H$	0.97 (grupos OH)

$As_2O_5 \cdot 4H_2O^c$	
$As_t - O$	1.66
$O - O$	2.71
$O - H$	----- (no hay inf. cristalog.)

a) ref. 3; b) ref. 4; c) ref. 5.

Tabla I. Distancias promedio interatómicas para As_2O_5 y sus compuestos hidratados (en Å). El As se encuentra formando tetraedros (*t*) y octaedros (*oct*).

Compuesto	pico	Principales contribuciones
As_2O_5 ortorrómbico (Fig. 2)	<i>a</i>	2p O tipo "lone - pair"
	<i>b</i>	2p O y 4p de As_t y As_{oct}
	<i>c</i>	4p As_t y 2p O
	<i>d</i>	4p As_{oct} y 2p O
	<i>e</i>	4p As_t , 4s As_{oct} y 2p O
As_2O_5 tetragonal (Fig. 2)	<i>a</i>	2p O tipo "lone - pair"
	<i>b</i>	2p O y 4p de As_t y As_{oct}
	<i>c</i>	4p As_t y 2p O
	<i>d</i>	4p As_{oct} y 2p O
	<i>e</i>	4p As_t , 4s As_{oct} y 2p O
$As_2O_5 \cdot 5/3H_2O$ (Fig. 4)	<i>a</i>	2p O
	<i>b</i>	2p O, 4p As_t y menor cantidad de 4p As_{oct}
	<i>c</i>	4p As_t y 2p O
	<i>d</i>	2p O, 4p As_t y 4p As_{oct}
	<i>e</i>	4s y 4p As_{oct} , 4s As_t y 2p O principalmente los "terminadores" de los octaedros. Contribución de los estados 1s de los H
$As_2O_5 \cdot 4H_2O$ (Fig. 4)	<i>a</i>	2p O y contrib. de las moléculas de agua
	<i>c</i>	4p As_t junto con 2p O
	<i>d</i>	4s As_t , 2p O y contrib. de las moléculas de agua

Tabla II. Principales contribuciones a los picos de la DOS para las diversas formas cristalinas de As_2O_5 .

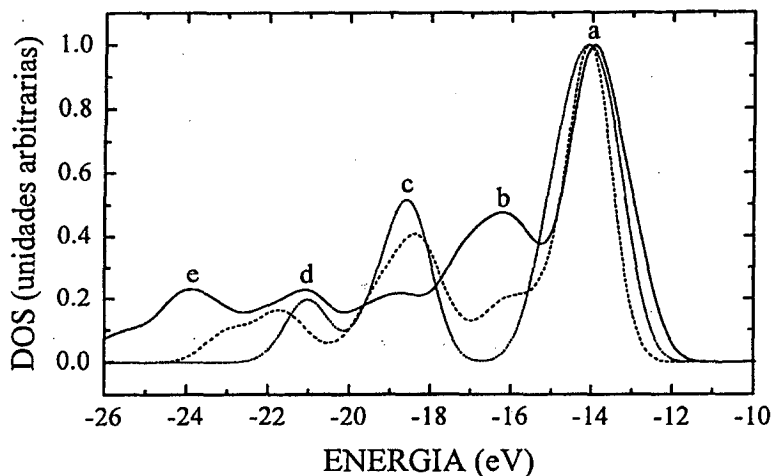


Fig. 4: DOS para: $As_2O_5 \cdot 5/3H_2O$ (—), $As_2O_5 \cdot 5/3H_2O$ pero excluyendo las interacciones con H (----) y $As_2O_5 \cdot 4H_2O$ (.....).

están incluidos) y en la presencia del pico alrededor de -16 eV (pico *b* en Fig.4). Debe resaltarse que en $As_2O_5 \cdot 4H_2O$ sólo tenemos tetraedros como unidades estructurales presentes, mientras que en $As_2O_5 \cdot 5/3H_2O$ encontramos tetraedros y octaedros. Los estados $4p$ de As_t contribuyen principalmente al pico *c* en la Fig.4 de ambas variedades hidratadas. La mayor contribución al pico *d* en $As_2O_5 \cdot 4H_2O$ (Fig.4) proviene de estados $4s$ As_t , mientras que al mismo pico contribuyen en el otro óxido hidratado, los estados $4p$ de As_t y As_{oct} . Esto significa que, mientras se puede distinguir la presencia de As tetraédricos a través de la presencia del pico *c* (Fig.4), no se puede asignar ningún pico característico a la presencia de As_{oct} . Esto último queda aún más de manifiesto si comparamos las DOS de las variedades puras e hidratadas. Vemos en primer lugar que el ancho de la banda de valencia es mayor para las dos formas puras de As_2O_5 al compararlo con el correspondiente de las variedades hidratadas. En particular el tope de la banda de valencia (aunque formado en todos los casos por estados $2p$ O) se corre hacia energías más altas en las variedades puras. Para estas mismas formas de As_2O_5 el pico *c* (Fig.2), que representa las interacciones entre estados $4p$ As_t con $2p$ O , también se encuentra desplazado, hacia altas energías respecto del pico equivalente (*c* en la Fig.4).

Finalmente, debemos hacer notar que el mayor ancho de banda de valencia obtenido para las variedades puras, refleja simplemente la mayor cantidad de interacciones entre tetraedros y octaedros existente en el edificio tridimensional de As_2O_5 . En los compuestos hidratados, estas interacciones dis-

minuyen en número y son reemplazadas por interacciones con átomos de H . El ancho de banda de valencia obtenido, aún incluyendo estas interacciones con H , siempre es menor que el de las fases puras.

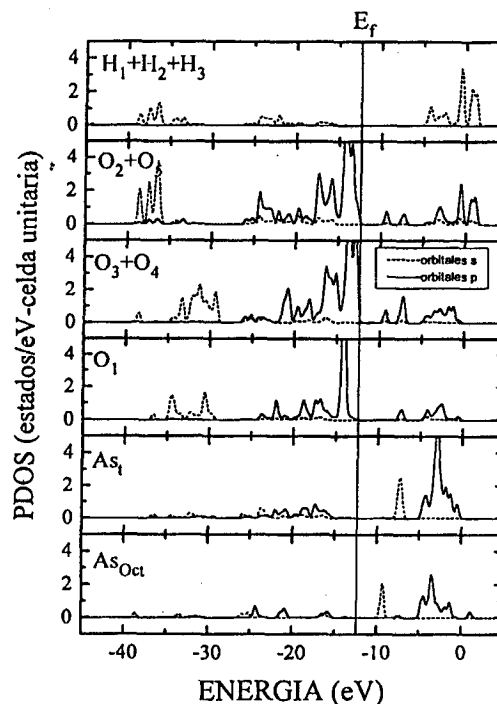


Fig. 5: PDOS correspondiente al $As_2O_5 \cdot 5/3H_2O$. O_1 : vinculan tetraedros via puentes de hidrógeno ($O_1 \cdots H \cdots O_1$). O_2 y O_3 : vinculan tetraedros y octaedros. O_2 y O_3 : átomos "terminadores" de tetraedros y octaedros muy ligados a H .

V. CONCLUSIÓN

Se ha analizado exhaustivamente la estructura electrónica del As_2O_5 a través de sus fases cristalinas puras (ortorrómbica y tetragonal) e hidratadas ($\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5/3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Se ha podido comprender las contribuciones de los estados atómicos a cada pico en la *DOS* y entender el espectro *XPS* de banda de valencia registrado para As_2O_5 . El tope de la banda de valencia está formado por estados *2p O* tipo "lone-pair" y se ha podido identificar un pico característico de la presencia de estados *4p As*, no existiendo ningún pico claramente característico de estados As_{oct} . El análisis de los óxidos hidratados permite comprender el papel jugado por el *H* en estos óxidos y permite entender el mayor ancho de banda de valencia obtenidos para las formas puras, debido al mayor número de interacciones entre tetraedros y octaedros presentes en As_2O_5 . A través de este estudio, hemos podido correlacionar la estructura electrónica con las características de las diferentes estructuras atómicas consideradas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) a través del PID 3-75300/88. También queremos hacer llegar nuestro agradecimiento al Dr. S. J. Sferco por su activa participación en este trabajo.

REFERENCIAS

1. Véase por ej. A. M. Green & W. E. Spicer: *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, 1061 (1993).
2. E. A. Albanesi, S. J. Sferco, I. Lefebvre, G. Allan & G. Hollinger, *Phys. Rev.* **B46**, 13260 (1992).
3. M. Jansen, *Z. Naturforsch.*, **34b**, 10 (1979).
4. V. K. H. Jost, H. Worzala & E. Thilo, *Acta Cryst.* **21**, 808 (1966).
5. H. Worzala, *Acta Cryst.* **B24**, 987 (1968).
6. D. J. Chadi and M. L. Chohen, *Phys. Rev.* **B8**, 5747 (1983).
7. S. J. Sferco, G. Allan, I. Lefebvre, M. Lannoo, E. Bergignat & G. Hollinger, *Phys. Rev* **B42**, 11232 (1990).
8. E. A. Albanesi, S. J. Sferco, I. Lefebvre, G. Allan & M. Lannoo, *Solid State Commun* **86**, 27 (1993).