

ESTRUCTURA ELECTRONICA DE OXIDOS DE GaAs

E.A.Albanesi*, S.J.Sferco

*Instituto para el Desarrollo Tecnológico de la Industria Química (INTEC),
Universidad del Litoral y CONICET. Güemes 3450, (3000) Santa Fe.*

G.Allan, M.Lannoo

ISEN, 41, Bd. Vauban, 59046Lille Cedex, Francia

y G.Hollinger

Ecole Centrale de Lyon, B. P. 163, 69131 Ecully Cedex, Francia.

Se analiza la estructura electrónica de los óxidos GaAsO₄, As₂O₅ y Ga₂O₃. Se presentan resultados experimentales de fotoemisión (XPS) de la densidad de estados (DOS) de banda de valencia para cada uno de los sistemas, y se comparan con cálculos teóricos de la DOS obtenidos a partir del cómputo de las respectivas estructuras de bandas utilizando un método *tight-binding*. Se identifican los estados atómicos que contribuyen a cada pico experimental y se correlacionan las diferencias estructurales entre estos óxidos con los diferentes rasgos experimentales exhibidos en los espectros XPS.

I. INTRODUCCION

El GaAs es uno de los semiconductores cuyo uso está en continuo aumento en dispositivos electrónicos. En la mayoría de estos dispositivos es necesario pasivar la superficie semiconductor con una capa de material aislante, pudiendo usarse, en principio, alguno de los óxidos de GaAs u otro aislante de probada calidad, como por ejemplo el SiO₂. Son conocidos los problemas para lograr una capa de óxido de GaAs de buena calidad, pero la situación es aún más compleja. Se adolece aún de una adecuada caracterización de todos los óxidos de GaAs, a punto tal que es imprecisa aún, por ejemplo, la estructura atómica del óxido estequiométrico Ga(AsO₃)₃.

En este trabajo presentamos resultados sobre los siguientes óxidos: GaAsO₄, As₂O₅ y Ga₂O₃. Presentamos así espectros experimentales de banda de valencia obtenidos por XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*), junto con cálculos teóricos de la DOS, que permiten comprender las correlaciones electrónico-estructurales presentes en estos óxidos, y explicar las contribuciones atómicas a los diferentes picos experimentales.

II. DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LOS ESPECTROS DE BANDA DE VALENCIA.

Los espectros XPS fueron registrados con un espectrómetro Hewlett-Packard 5950 A utilizando radiación X monocromática de la línea K α del Al (1486.6 eV). La función respuesta experimental se

estimó en 0.7 eV. El óxido GaAsO₄ fue crecido especialmente y su estructura atómica controlada mediante difracción de rayos X. Para los óxidos As₂O₅ y Ga₂O₃ se usaron muestras comerciales de buena calidad.

III. MODELO TEORICO

El espectro de banda de valencia XPS es una medida de la densidad total de estados de banda de valencia, modulada por las secciones eficaces de fotoemisión, para la energía del experimento. Por lo tanto es nuestro interés efectuar el cálculo de la DOS, para lo cual hemos efectuado un cálculo de la estructura de bandas de cada óxido. Hemos utilizado para ello el método *tight-binding*, que ofrece no solo el atractivo de su simpleza computacional, sino la fácil interpretación física y la credibilidad de sus resultados, que han permitido entre otros, comprender la estructura electrónica de una variedad de semiconductores III-V (GaAs, InP, AEP, etc.)¹. Este método considera un conjunto de funciones atómicas como base mínima ortonormal (orbitales atómicos s y p de valencia para cada átomo) y haciendo uso de la aproximación de dos centros, considera que las integrales de "hopping" son sólo relevantes cuando están consideradas entre vecinos más próximos.

Al igual que otros sistemas complejos, estos óxidos tienen la característica de que no es posible identificar una única distancia de vecinos más próxima. En general hay un conjunto de átomos que están en un intervalo de distancias semejantes pero no iguales. Es necesario generalizar las ex-

* Facultad de Ingeniería, UNER.

presiones simples del *tight-binding* a primeros vecinos a fin de tener en cuenta esta dispersión de distancias próximas. Mas aún, con el fin de tener una descripción teórica coherente de todos los óxidos, hemos usado la misma prescripción *tight-binding* de las interacciones interatómicas para todos los sistemas. Esta es:

$$H_{i\alpha,j\beta}(d) = \eta_{\alpha\beta} \frac{\hbar^2}{m} \frac{1}{(\sum_{ij})^2} \exp \left(-2.5 \left(\frac{d}{\sum_{ij}} - 1 \right) \right) \quad (1)$$

donde \sum_{ij} representa la suma de radios atómicos de los átomos i y j , y $\eta_{\alpha\beta}$ son coeficientes empíricamente determinados entre los orbitales α y β . Sus valores son ²: $\eta_{ss} = -1.32$, $\eta_{sp} = 1.42$, $\eta_{\sigma\sigma} = 2.22$ y $\eta_{\pi\pi} = -0.63$. Así, si la distancia entre átomos coincide con la suma de radios atómicos, la expresión anterior se reduce a la bien conocida ley d^{-2} de Harrison¹. La expresión [1] ha sido utilizada con éxito para explicar la estructura electrónica de varios sistemas complejos muy diferentes entre sí: calcógenos de antimonio³, óxidos de InP y AlP⁴ y recientemente, compuestos de Sn-In-S⁵. Como elementos diagonales del hamiltoniano se tomaron las energías orbitales Herman-Skillman (tomadas de la ref. [1]).

IV. RESULTADOS Y DISCUSION.

Las Fig. 1, 2 y 3 reproducen los espectros de banda de valencia XPS junto con la DOS calculada para los tres óxidos, que pasamos a analizar separadamente a continuación:

IV.1 GaAsO₄

Este óxido tiene una estructura atómica totalmente análoga al SiO₂ α -quartz, consistiendo en tetraedros de GaO₄ y de AsO₄ ligados entre sí a través de átomos de O comunes a ambos tetraedros.

La naturaleza de los tres picos experimentales puede determinarse a partir del análisis de las densidades parciales de estados calculadas teóricamente. Así, el pico de menor energía (rotulado d) proviene de las interacciones de los estados s - As con los estados p - O. Al pico central (rotulado c) contribuyen las interacciones entre los estados p - As y p - O. Finalmente el pico que forma el tope

de la banda de valencia está formado casi ex-

clusivamente por interacciones entre los estados p de los oxígenos. Los estados atómicos del Ga tienen una contribución despreciable en la banda de valencia, contribuyendo esencialmente a la banda de conducción. La DOS calculada muestra dos picos en la zona del tope de la banda de valencia (picos a y b), en lugar del único pico resuelto experimentalmente. El pico a, corresponde a estados p - O perpendiculares al plano de la unión Ga-O-As (o sea, orbitales "lonpairs" en la terminología del SiO₂). El pico b de la Fig.1 representa los estados débilmente ligados, compuestos básicamente por estados p - O perpendiculares a la línea de unión (pero en el plano de unión) entre los átomos Ga - O - As. Estos estados aparecen desplazados de la energía atómica p - O debido al ángulo (diferente de 180°) de la ligadura Ga - O - As (130° en GaAsO₄ y 144° en SiO₂). Debido probablemente a problemas de resolución experimental, los picos a y b de la Fig.1 no aparecen resueltos en el espectro XPS, al igual que en el caso de InPO₄⁴. En GaAsO₄, al igual que en InPO₄⁴, la ausencia de estos picos en el espectro XPS puede deberse a problemas de resolución experimental.

IV As₂O₅

Este óxido tiene una estructura cristalina consistente en espirales de tetraedros AsO₄ ligados a octaedros AsO₆. Es posible identificar dos tipos cristalográficamente diferentes de átomos de As: aquéllos que forman tetraedros y aquéllos que forman octaedros.

La Fig. 2 muestra los resultados para este óxido. El pico de menor energía, al igual que en GaAsO₄, es la huella de las interacciones entre estados s -As y p -O. Tal es el origen de los picos teóricos e y f, cuya convolución es el pico observado experimentalmente. Los picos c y d dan lugar a los dos picos experimentales en la zona intermedia de energías y provienen de interacciones entre estados p -As y p -O. El pico b proviene también de interacciones entre estados p -As y p -O con mayor peso sobre los estados del oxígeno. Finalmente, el pico a que forma el tope de la banda de valencia está formado por estados tipo p de los oxígenos.

IV. III Comparación entre GaAsO₄ y As₂O₅.

Debido a que los estados del Ga prácticamente no contribuyen en la banda de valencia de GaAs-

GaAsO₄ y As₂O₅. Ambos espectros tienen contribuciones del mismo tipo de átomos y sin embargo sus espectros XPS lucen muy diferentes. Esta diferencia proviene obviamente de la diferente estructura atómica local entre estos óxidos. Un análisis cuidadoso permite comprender que los picos del tope y del fondo de la banda de valencia de cada óxido están formados por el mismo tipo de estados atómicos (estados *p* del O y *s* - As con estados *p* - O respectivamente). La "huella" estructural está dada en el pico *c* de GaAsO₄ (interacciones *p* - As con *p* - O), que al pasar al As₂O₅ se desdobra en los picos *d*, *e* y *b* de la Fig.2. Además el número de estados *p* - O que contribuyen al pico *b* es menor en As₂O₅. De allí que este pico se manifieste solo como un "hombro" del pico que forma el tope de la banda de valencia en la Fig.2.

Se pueden comprender las intensidades de los picos XPS a partir de considerar las secciones eficaces de fotoemisión. Estas dependen del orbital atómico considerado y de la energía de la radiación X del experimento. A partir de cálculos atómicos de estas secciones eficaces⁶, vemos que a la energía XPS, los estados *s* - As se "ven" 14 veces más intensos que los estados *p* - O. Análogamente, los estados *p* - As son 8 veces más intensos que los estados *p* - O. Esto permite explicar por qué se observan picos tan definidos en zonas de baja densidad de estados energía.

IV. 4 Ga₂O₃.

La estructura atómica de este óxido consiste en tetraedros de GaO₄ ligados a octaedros GaO₆, de manera tal que se encuentran cadenas de tetraedros, pero también cadenas de octaedros, además de uniones entre tetraedros y octaedros. La Fig.3 muestra los resultados para este óxido. El tope de la banda de valencia está formado, como en los demás óxidos analizados, Fig.3, por estados tipo *p* - O (pico *a*). Los picos teóricos *b*, *c* y *d* provienen de la interacción de estados *p* - Ga con estados *p* - O con fuerte peso sobre los estados *p* del oxígeno. Al pico *d* contribuyen también estados *s* - Ga y *p* - O, también con fuerte peso sobre los estados *p* del oxígeno. Dado que las secciones eficaces de fotoemisión para los estados atómicos del Ga son 9 veces (para estados *s* - Ga) y 4 veces (para estados *p* - Ga) respectivamente más intensas que la de los estados *p* - O, es de esperar que no se distinga ningún pico definido, siendo el resultado experimental, la convolución de los picos teóricos

indicados en la Fig.3.

Se puede comprender de manera sencilla porque el ancho de la banda de valencia del Ga₂O₃ es más chico que los otros óxidos aquí considerados. En los sistemas con átomos de As, los tetraedros AsO₄ son mucho más pequeños (o sea, las distancias As-O son más pequeñas) que en los tetraedros GaO₄. Esto significa que las interacciones As-O serán mucho más fuertes que las Ga-O, produciendo un desdoblamiento de niveles mucho más pronunciado en As₂O₅ y por consiguiente dando un ancho de banda de valencia mayor en As₂O₅ respecto de Ga₂O₃.

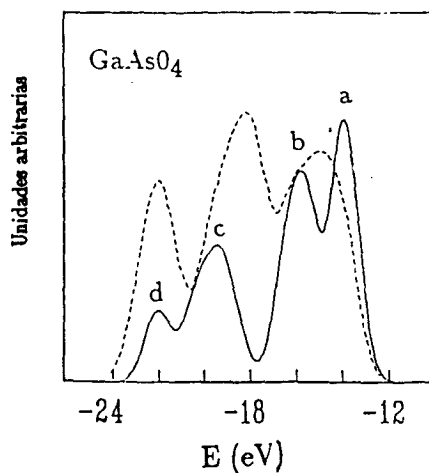


Fig. 1: Espectro experimental XPS de banda de valencia (línea de trazos) y densidad de estados de banda de valencia teórica (línea llena) para GaAsO₄. La naturaleza de los estados atómicos que contribuyen a los picos indicados con letras, se describe en el texto.

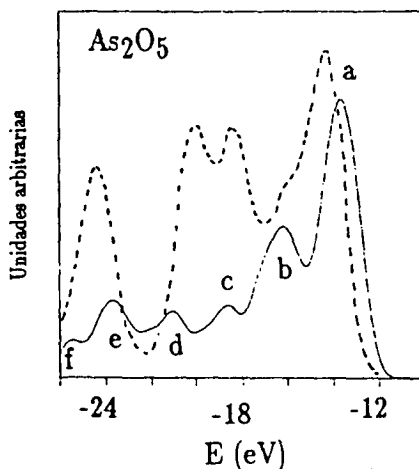


Fig. 2: Idem Fig. 1, para el As₂O₅.

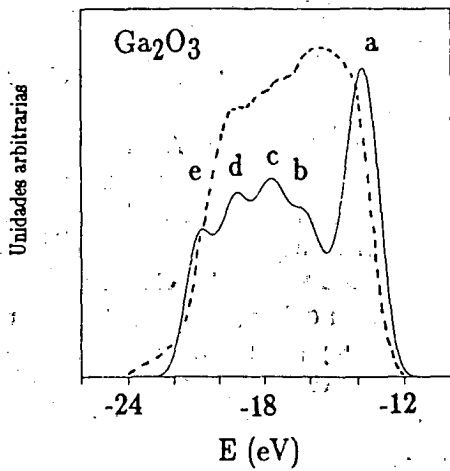


Fig. 3: Idem Fig. 1, Para el Ga_2O_3 .

V. REFERENCIAS.

- 1) W.A.Harrison: *Electronic Structure and Properties of Solids* (Freeman, San Francisco, 1980).
- 2) W.A.Harrison: *Phys. Rev. B*: **24**, 5835 (1981).
- 3) I.Lefebvre, M.Lannoo, G.Allan and L.Martinaige, *Phys. Rev. B*: **38**, 8593 (1988).
- 4) S.J.Sferco, G.Allan, I.Lefebvre, M.Lannoo, E. Bergignat and G.Hollinger, *Phys. Rev. B*: **42**, 11232 (1990).
- 5) I.Lefebvre, M.Lannoo, J.Olivier-Fourcade and J.C.Jumas, *Phys.Rev. B*: **44**, 1004 (1991).
- 6) J.H.Scofield, *J.Electron Spectrosc.*: **8**, 129 (1976).