

## “Estudio teórico-computacional de los clústeres de $\text{Ga}_n\text{As}_m$ ( $n+m \leq 6$ )”

Rodríguez Jiménez José Aarón (1), Díaz Cervantes Erick (2), Robles García Juvencio (3).

1 [Licenciatura en Química, Universidad de Guanajuato] | [aarodjim@gmail.com]

2, 3 [Departamento de Farmacia, Universidad de Guanajuato] | [roblesj@ugto.mx]

### RESUMEN

El Arseniuro de Galio (GaAs) es un material de elevada importancia para la industria electrónica por sus propiedades como semiconductor, los compuestos de GaAs presentan ventajas sobre los de Si, las propiedades de este material a nivel macroscópico son bien conocidas, sin embargo, el conocimiento de ellas A NIVEL NANOMÉTRICO o como clúster (nanoparticulado) resultan de mayor interés ya que en este nivel las propiedades son diferentes a las observadas a nivel macroscópico, pues se manifiestan los efectos cuánticos y las propiedades cambian notoriamente de acuerdo al tamaño, composición y topología del clúster.

Los clústeres de determinado tamaño presentan una estabilidad mayor relacionada con el llenado de sus capas electrónicas. En este trabajo usamos la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) empleando el funcional PBE (tipo GGA) y el conjunto base TZ2P para el estudio de las propiedades electrónicas y geometrías de enlace de clusters pequeños de  $\text{Ga}_n$ ,  $\text{As}_m$  y de clusters mixtos  $\text{Ga}_n\text{As}_m$  con  $n + m \leq 6$ . Los resultados obtenidos muestran una dependencia entre la composición y el tamaño de los clústeres con sus propiedades electrónicas, notando que la proporción entre el Ga y el As es importante en estos sistemas, la adición o eliminación de un átomo de cualquiera de estas dos especies puede afectar notoriamente a las propiedades del cúmulo completo.

### Abstract

Gallium arsenide (GaAs) is a highly important material for the electronic industry due to its semiconducting properties. GaAs compounds present advantages over the Si compounds, the properties of this material at bulk phase are well known, however the studies at cluster level are quite interesting, since it is at this level that the properties may be very different from the ones observed at bulk phase, because quantum effects become more important. These properties change according to the size of the cluster, composition and topology that constitutes it.

Clusters of a certain size present an increase in stability related to the filling of their electronic shells. In this work we used the density functional theory (DFT), specifically the PBE functional (type GGA) and the basis set TZ2P for calculation and to study the electronic properties and geometries of small clusters of GaAs. The results obtained show a dependence between the composition, size, and electronic properties. We note that the proportion between Ga and As in each cluster is important since the addition or elimination of an atom in any of these species can affect the properties of the whole cluster.

### Palabras Clave

Clústeres; Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT); Semiconductores; Arseniuro de Galio; Química Computacional.

### INTRODUCCIÓN

El arseniuro de galio (GaAs) es un semiconductor de tipo III-V, dadas sus propiedades semiconductoras, el material ha sido empleado

para la producción de múltiples dispositivos con circuitos integrados para frecuencias de microondas, diodos de emisión infrarroja, diodos láser y celdas fotovoltaicas [1]. Los componentes hechos con GaAs poseen ventajas sobre los de Si ya que tienen la propiedad de amplificar las

señales electrónicas perdiendo solo poca energía y no sufren demasiados daños (en comparación) [1].

El GaAs presenta mayor movilidad de electrones que el Si y una mayor velocidad de saturación, ambas características permiten el trabajo con frecuencias del orden de 250 Ghz. Además, los dispositivos de GaAs son relativamente insensibles al sobrecalentamiento debido a la energía de su “bandgap” y también tienden a crear menos ruido en los circuitos electrónicos, especialmente a elevadas frecuencias [1,2].

Las propiedades del GaAs estructurado como clúster cambian dramáticamente dependiendo del tamaño del cúmulo; clústeres de determinado tamaño presentan mayor estabilidad (los llamados “números mágicos”) la cual está relacionada con el llenado de sus capas electrónicas. Numerosos estudios sobre los clústeres de GaAs se han efectuado tanto de forma experimental como de forma teórica. El primer estudio experimental fue realizado por O'brien y colaboradores [3], quienes obtuvieron clústeres de GaAs a partir de técnicas de vaporización láser sobre láminas de GaAs, los resultados obtenidos indicaron que los clústeres obtenidos se encontraban en el rango de 2-20 átomos y el espectro obtenido presentó una alternancia par/impar de las propiedades electrónicas (potencial de ionización y afinidad electrónica) que varían con el tamaño del clúster, siendo mayores en clústeres con número de átomos par. En el mismo estudio [3] se encontró, además, que la distribución de los clústeres se ajustaba a una distribución binomial para clústeres con más de 6 átomos y que para cada número de átomos existe una distribución definida: 3 átomos; Ga<sub>3</sub> [20%], GaAs [30%], As<sub>3</sub> [50%], 4 átomos; prevalecen Ga<sub>2</sub>As<sub>2</sub> y GaAs<sub>3</sub>, 5 átomos (Ga<sub>4</sub>As) y 6 átomos Ga<sub>3</sub>As<sub>3</sub> [70%], Ga<sub>4</sub>As<sub>2</sub> [20%] y GaAs<sub>4</sub> [10%], así mismo se indica en el mismo estudio de clústeres con más de 7 átomos, la prevalencia de átomos de As [13].

Posterior al estudio inicial de O'brien siguieron varios estudios teórico-computacionales sobre estos mismos clústeres [4-11]. El primer estudio teórico fue realizado por Lou [4, 5] quién realizó los cálculos teóricos empleando la DFT con la aproximación LDA y obteniendo resultados acordes con los resultados de O'brien. Otros estudios han obtenido resultados análogos a los de Lou; destacando Yi [6] que se centró en el estudio de clústeres pequeños utilizando el método de Car-Parrinello basado en pseudopotenciales y en el formalismo de la LDA. A su vez, Song y su grupo de trabajo [7] realizaron cálculos para clústeres pares de 2 a 8 átomos usando HF/MTP con potenciales ECP. Pero uno de los estudios más recientes ha sido el publicado por Belbruno [11] en el cual empleando DFT con el funcional B3PW91 y la base numérica TZP, obtuvo

resultados ligeramente distintos a los de Lou en cuanto a las distancias de enlace. A través del análisis de Mulliken, Belbruno y otros investigadores señalan que existe cierta tendencia a la formación de cargas en los clústeres, así mismo que los clústeres estequiométricos presentan cargas relativamente constantes [11]. Los resultados de Belbruno también indican que estos sistemas tienden a ser más estables conforme se maximiza la cantidad de enlaces As-As y se minimiza la de Ga-Ga.

K. Balasubramanian [12] utilizó una combinación de metodologías matemáticas basadas en el teorema de Pólya para el desarrollo de las funciones que describen a los posibles isómeros de los clústeres de GaAs. Los cúmulos obtenidos de esta forma tienen enlaces que aumentan en fuerza según el orden As-As>Ga-As>Ga-Ga, explicando esto la desviación al comportamiento binomial observada por O'brien [13]. Clústeres de tamaño mediano han sido descritos por Lu [8] quien encuentra una “competencia” entre las estructuras rellenas y las de tipo jaula de los clústeres, siendo estas últimas predominantes en cúmulos de alrededor de 20 átomos.

## Materiales y Métodos

Las estructuras de mínima energía se buscaron empleando el algoritmo genético GEGA (Gradient Embedded Genetic Algorithm) desarrollado por Alexandrova y colaboradores [14], posteriormente y una vez obtenidas las estructuras catalogadas como de mínima energía, las reoptimizamos utilizando el nivel de teoría PBE-TZ2P, dichos cálculos fueron desarrollados con el software ADF [15]. Los descriptores de reactividad (I, A, ω, η, χ, s) fueron obtenidos a través de la denominada DFT conceptual, a partir de la obtención de las energías totales de los iones (catión y anión) de cada especie quitando o añadiendo un electrón, y aplicando las siguiente expresiones de DFT:

$$I = E_{\text{catión}} - E_{\text{neutro}} \quad (1)$$

$$A = E_{\text{neutro}} - E_{\text{anión}} \quad (2)$$

$$\chi = 0.5(I+A) \quad (3)$$

$$\eta = I - A \quad (4)$$

$$S = 1/n \quad (5)$$

$$\omega = (\chi^2) / (2\eta) \quad (6)$$

Para los clústeres de 5 y 6 átomos también se llevó a cabo la búsqueda de estructuras con GEGA partiendo de los sistemas puros pero una vez obtenidas las estructuras de mínima energía se introdujeron los átomos del elemento contrario en todas las posiciones posibles, de esta manera las estructuras obtenidas fueron reoptimizadas al

mismo nivel de teoría mencionado anteriormente. Los descriptores globales los obtuvimos con la misma metodología que para los otros cúmulos.

## Resultados y Discusión

Las estructuras de mínima energía de los cúmulos mixtos de 2 a 4 átomos se presentan en la **figura 1**. Para cúmulos de 2 átomos, las estructuras son esencialmente lineales, presentando una simetría  $D_{\infty h}$ . En el caso de los cúmulos de 3 y 4 átomos, se observa una tendencia a formar estructuras cíclicas, con excepción del  $As_4$  que presenta una estructura tetraédrica (todos los enlaces tienen la misma distancia) y del  $Ga_3As$ . En el caso del  $Ga_2As$ , no hay formación de enlace entre los dos átomos de Ga. De manera general, podemos decir que en este tipo de sistemas se encuentran geometrías variadas.

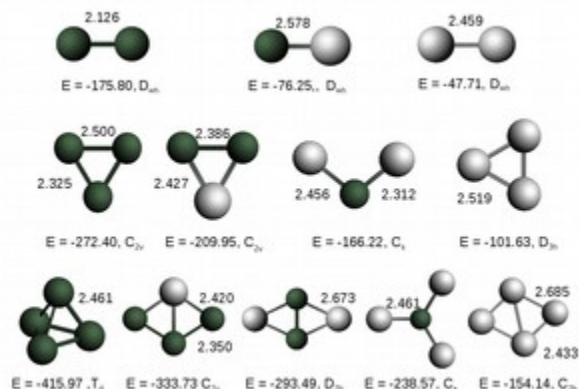


Figura 1: Estructuras de mínima energía de los cúmulos de 2, 3 y 4 átomos. Energías totales,  $E$ , en Kcal/mol, longitudes de enlace en Angstroms (Å)

Los cúmulos de 5 y 6 átomos (figuras 2 y 3)

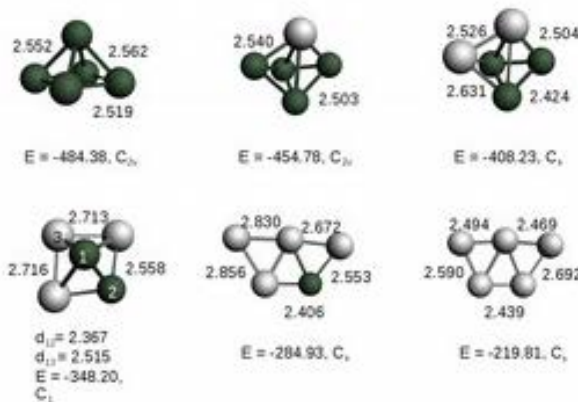


Figura 2: Estructuras de mínima energía de los cúmulos de 5 átomos. Energías totales,  $E$ , en Kcal/mol, longitudes de enlace en Angstroms (Å)

presentan estructuras más complejas que los anteriores. La simetría que se observa en sistemas del mismo número de átomos es también variable, de acuerdo con los resultados, algunos de estos cúmulos no presentan simetría ( $C_1$ ).

El enlace Ga-As en todos los casos es mayor que el enlace As-As, esta característica hace que las propiedades geométricas de cada cúmulo cambien dramáticamente a pesar de contar con el mismo número de átomos. También se observa, en base a las estructuras obtenidas que existe una tendencia de los átomos de As a agruparse en los cúmulos estudiados, de todas las estructuras propuestas y analizadas, aquellas que presentaron la menor energía (y por tanto las más estables) son aquellas que tienen mayor cantidad de átomos de As agrupados.

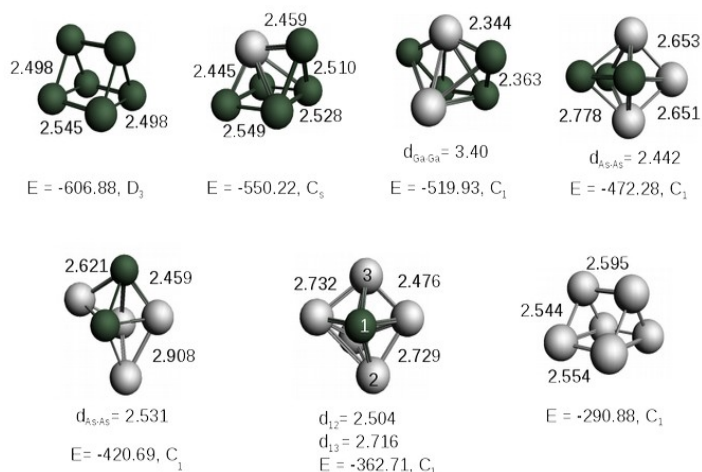


Figura 3: Estructuras de mínima energía de los cúmulos de 5 átomos. Energías totales,  $E$ , en Kcal/mol, longitudes de enlace en Angstroms (Å)

La energía total, así como las propiedades electrónicas: afinidad electrónica ( $A$ ), potencial de ionización ( $I$ ), electronegatividad ( $X$ ), dureza ( $n$ ), blandura ( $s$ ) y electrofilicidad ( $w$ ) son resumidas en la tabla 1. En base a los resultados se observa que los cúmulos de mínima energía son, en cada caso, los de As puro; conforme aumenta la cantidad de átomos de Ga en un determinado sistema, la energía total del sistema disminuye hasta el valor mínimo correspondiente al cúmulo de Ga puro. Se sabe que la banda GAP (separación HOMO-LUMO) está relacionada esencialmente con la dureza electrónica de un sistema y tiene correlación con la estabilidad del sistema. El HOMO, LUMO y la banda GAP de estos son los análogos respectivos de la banda de valencia, conducción y prohibida de los materiales

macroscópicos, entre menor sea el GAP HOMO-LUMO, será más fácil para los electrones pasar del HOMO al LUMO que para los casos en los que se presente un GAP mayor. La comparación de  $\eta$  (banda GAP o separación HOMO-LUMO) de los clústeres estudiados sugiere que los clústeres de mayor estabilidad serán, para cada número de átomos: As<sub>2</sub>, As<sub>3</sub>, As<sub>4</sub>, Ga<sub>3</sub>As, Ga<sub>2</sub>As<sub>3</sub> y Ga<sub>2</sub>As<sub>4</sub>, aunque también el clúster de As<sub>6</sub> tiene un GAP HOMO-LUMO considerable (Figura 4). La predicción del primer y el tercer clúster puro de As (As<sub>2</sub> y As<sub>4</sub>) concuerda con los resultados obtenidos por O'Brien y colaboradores quienes encontraron estos dos cúmulos en considerable proporción en su estudio empleando espectrometría de masas. Varios autores han reportado la elevada estabilidad del Ga<sub>2</sub>As<sub>2</sub> y del Ga<sub>3</sub>As<sub>3</sub>, de los cuales se esperaba, bajo el criterio anterior, encontrar una estabilidad considerable, sin embargo, estos clústeres presentan una separación HOMO-LUMO menor que el de los clústeres de Ga<sub>3</sub>As y Ga<sub>2</sub>As<sub>4</sub> respectivamente. De manera general, conforme aumenta la proporción de átomos de Ga, particularmente la sustitución de un átomo de Ga en el clúster puro de As disminuye drásticamente la separación

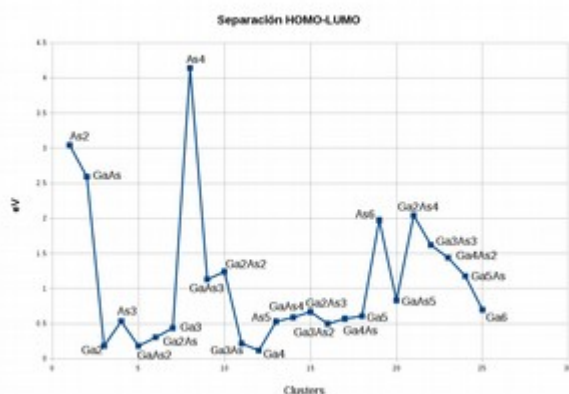


Figura 4: Separación HOMO-LUMO de los clústeres estudiados, en eV (eje y). En la gráfica pueden observarse los cúmulos con mayor separación HOMO-LUMO.

HOMO-LUMO, cuando la proporción de átomos de As aumenta, también lo hace la separación HOMO-LUMO, y la estabilidad del sistema (menor energía total). A su vez encontramos que, con respecto al tamaño, existe una mayor variación de la separación HOMO-LUMO en los sistemas cuyo

número total de átomos es par que, en los sistemas con número de átomos impar, esto conforme la composición va cambiando (figura 4). Los resultados obtenidos concuerdan con las observaciones experimentales reportadas por O'Brien y colaboradores [13].

El valor de la banda GAP de todos los clústeres entra en el rango de valores que toman los semiconductores más comunes en fase macroscópica reportados por Kittel [16], estos valores se encuentran en el rango de (0.17 – 3.6 eV, siendo el Ga<sub>4</sub> (0.11 eV) y el As<sub>4</sub> (4.14 eV) los sistemas que salen de este rango de valores.

Los cálculos efectuados indican que los clústeres con mayor valor de afinidad electrónica son, de acuerdo a su número de átomos: GaAs, Ga<sub>2</sub>As (comparable a GaAs<sub>2</sub>), Ga<sub>4</sub>, Ga<sub>3</sub>As<sub>2</sub> y Ga<sub>6</sub> (comparable a los demás clústeres de 6 átomos), estos sistemas son los menos favorables de formar cationes. Clústeres con mayor valor de potencial de ionización son, en cada caso: As<sub>2</sub>, Ga<sub>2</sub>As (comparable a GaAs<sub>2</sub>), As<sub>4</sub>, Ga<sub>3</sub>As<sub>2</sub> y As<sub>6</sub>, estos sistemas son los menos favorables para formar cationes. Los sistemas que tienen mayor capacidad para formar aniones (recibir un electrón) están relacionados con una mayor proporción de Ga mientras que los sistemas con mayor proporción de As pueden formar cationes más fácilmente.

## Conclusiones

Los resultados obtenidos muestran una dependencia latente entre la composición y el tamaño de **los clústeres** notando que la proporción entre el Ga y el As es importante en estos sistemas observando que la adición o eliminación de un átomo de cualquiera de estas dos especies puede afectar gravemente a las propiedades del cúmulo completo. Los sistemas que tienen un número total de átomos par, presentan una variación más pronunciada de la separación HOMO-LUMO también conforme cambia la proporción de átomos en el sistema, mientras que los sistemas que tienen un número total de átomos impar presentan menor variación en la separación HOMO-LUMO conforme cambia la proporción de átomos en el sistema.

De acuerdo con los resultados obtenidos, encontramos que los sistemas más estables tienen



mayor proporción de átomos de As, caso contrario con los sistemas que presentan más átomos de Ga, así mismo en base al potencial de ionización y afinidad electrónica calculados se espera que los primeros puedan formar cationes más fácilmente mientras que los segundos tienen preferencia por la formación de aniones.

## Agradecimientos

Agradecimiento al National Laboratory UG-  
UAA-CONACyT (123732) y al CONACyT por la  
beca de ayudante de Investigador Nacional  
nivel III.

## Referencias

- [1] Michael J Howes and David Vernon Morgan. Gallium arsenide: materials, devices, and circuits. Chichester, England and New York, Wiley-Interscience, 1985, 592 p.
- [2] Sadao Adachi. GaAs and related materials: bulk semiconducting and superlattice properties. World Scientific, 1994.
- [3] SC O brien, Y Liu, Q Zhang, JR Heath, FK Tittel, RF Curl, and RE Smalley. Supersonic cluster beams of iii-v semiconductors: GaAsy. The Journal of chemical physics, 84(7):4074-4079, 1986.
- [4] L Lou, L Wang, LPF Chibante, RT Laaksonen, P Nordlander, and RE Smalley. Electronic structure of small GaAs clusters. The Journal of chemical physics, 94(12):8015-8020, 1991.
- [5] L Lou, P Nordlander, and RE Smalley. Electronic structure of small GaAs clusters. ii. The Journal of chemical physics, 97(3):1858-1864, 1992.
- [6] Jae-Yel Yi. Atomic and electronic structures of small GaAs clusters. Chemical Physics Letters, 325(1):269-274, 2000.
- [7] KM Song, AK Ray, and PK Khowash. On the electronic structures of GaAs clusters. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 27(8):1637, 1994.

[8] Qi Liang Lu, Jun Wei Meng, Wen Jun Song, YW Mu, and Jian Guo Wan. Stuffing enhances the stability of medium-sized (GaAs)<sub>n</sub> clusters. The Journal of Physical Chemistry C, 117(24):12835-12840, 2013.

[9] GL Gutsev, RH O Neal, Jr, BC Saha, MD Mochena, E Johnson, and CW Bauschlicher, Jr. Optical properties of (GaAs)<sub>n</sub> clusters (n= 2- 16). The Journal of Physical Chemistry A, 112(43):10728-10735, 2008.

[10] Richard M Graves and Gustavo E Scuseria. Abinitio theoretical study of small GaAs clusters. The Journal of chemical physics, 95(9):6602-6606, 1991.

[11] Joseph J BelBruno. Bonding and energetics in small clusters of gallium and arsenic. Heteroatom Chemistry, 14(2):189-196, 2003.

[12] K Balasubramanian. Enumeration of the isomers of the gallium arsenide clusters (GaAs)<sub>n</sub>. Chemical physics letters, 150(1):71-77, 1988.

[13] SC O brien, Y Liu, Q Zhang, JR Heath, FK Tittel, RF Curl, and RE Smalley. Supersonic cluster beams of iii-v semiconductors: GaAsy. The Journal of chemical physics, 84(7):4074-4079, 1986.

[14] Anastassia N Alexandrova, Alexander I Boldyrev, You-Jun Fu, Xin Yang, Xue-Bin Wang, and Lai-Sheng Wang. Structure of the Na<sub>x</sub>Cl<sub>x+1</sub>- (x= 1-4) clusters via *ab initio* genetic algorithm and photoelectron spectroscopy. The Journal of chemical physics, 121(12):5709-5719, 2004.

[15] ADF2012, SCM: Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, 2012.

[16] Kittel, C. (1986). Introduction to Solid State Physics, 6th Edn., translated by Y. Uno, N. Tsuya, A. Morita and J. Yamashita, (Maruzen, Tokyo, 1986) pp, 124-129.

Tabla 1: Energías Totales, Dureza,  $\eta$ , Afinidad Electrónica, A, Potencial de ionización, I, Electronegatividad, X, Blandura, S, y Electrofilicidad, W de los clústeres mixtos de Ga<sub>n</sub>As<sub>m</sub> en el rango de (n+m ≤ 6), todas las propiedades se reportan en eV.

Nuclearidad	Cluster	E (eV)	$\eta$ (eV)	A (eV)	I (eV)	X (eV)	n (eV)	s (10 <sup>-4</sup> )	w (eV)
2	As <sub>2</sub>	-7.56	3.04	0.70	9.64	5.17	8.94	2.10	1.49
	GaAs	-3.30	2.59	2.46	6.99	4.72	4.53	4.10	2.46

	Ga <sub>2</sub>	-2.05	0.18	1.10	6.63	3.87	5.52	3.30	1.35
3	As <sub>3</sub>	-11.71	0.53	0.19	7.27	3.73	7.08	2.60	0.98
	GaAs <sub>2</sub>	-9.03	0.18	2.19	8.18	5.19	6.00	3.10	2.24
	Ga <sub>2</sub> As	-7.15	0.302	2.29	8.22	5.25	5.93	3.10	2.32
	Ga <sub>3</sub>	-4.37	0.437	1.56	6.76	4.16	5.21	3.60	1.66
4	As <sub>4</sub>	-17.89	4.14	0.10	8.63	4.37	8.53	2.20	1.12
	GaAs <sub>3</sub>	-14.35	1.12	1.52	7.37	4.45	5.85	3.20	1.69
	Ga <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	-12.62	1.23	1.47	7.33	4.40	5.85	3.20	1.65
	Ga <sub>3</sub> As	-10.26	0.21	0.86	7.04	3.95	6.18	3.00	1.26
	Ga <sub>4</sub>	-6.63	0.12	2.16	6.52	4.34	4.36	4.20	2.16
5	As <sub>5</sub>	-20.83	0.53	1.101	6.07	3.54	5.06	3.70	1.24
	GaAs <sub>4</sub>	-19.56	0.59	1.45	6.52	3.99	5.08	3.60	1.56
	Ga <sub>2</sub> As <sub>3</sub>	-17.55	0.67	1.38	7.15	4.26	5.77	3.20	1.58
	Ga <sub>3</sub> As <sub>2</sub>	-14.97	0.50	2.43	7.25	4.84	4.82	3.80	2.43
	Ga <sub>4</sub> As	-12.25	0.57	1.89	6.47	4.18	4.58	4.00	1.90
	Ga <sub>5</sub>	-9.45	0.61	1.96	6.59	4.28	4.63	4.00	1.98
6	As <sub>6</sub>	-26.10	1.20	1.55	7.85	4.70	6.31	2.90	1.75
	GaAs <sub>5</sub>	-23.66	0.81	1.75	6.91	4.33	5.16	3.60	1.82
	Ga <sub>2</sub> As <sub>4</sub>	-22.36	2.04	1.33	7.52	4.42	6.19	3.00	1.58
	Ga <sub>3</sub> As <sub>3</sub>	-20.31	1.62	1.56	7.35	4.45	5.79	3.20	1.71
	Ga <sub>4</sub> As <sub>2</sub>	-18.09	1.44	1.58	7.09	4.33	5.51	3.40	1.70
	Ga <sub>5</sub> As	-15.60	1.18	1.60	6.78	4.19	5.18	3.60	1.70
	Ga <sub>6</sub>	-12.51	0.70	1.94	6.55	4.25	4.61	4.00	1.96