

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ  
INSTITUTO DE FÍSICA “MANUEL SANDOVAL VALLARTA”



PROPIEDADES ELECTRÓNICAS, ESTRUCTURALES Y QUÍMICAS  
DEL CÚMULO DE  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  DOPADO CON IMPUREZAS METÁLICAS  
Y NO METÁLICAS.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA

JOSÉ AARÓN RODRÍGUEZ JIMÉNEZ

DIRECTOR DE TESIS: DR. JUAN FAUSTINO AGUILERA GRANJA

CO-DIRECTOR DE TESIS: DR. JUVENCIO ROBLES GARCÍA

# Jurado Asignado

Dr. Juan Martín Montejano Carrizales

(Co-asesor)

Dr. Martín Chávez Páez

(Profesor-Investigador)

Dr. Erik Díaz Cervantez

(Examinador Externo)

# Agradecimientos

Agradezco a las facilidades de cómputo que he tenido por la cuenta otorgada en la supercomputadora “PI-PILA” del Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Fisicoquímicas y Estructura Molecular (CONACYT-México, Proyecto: 123732).

A la beca de Movilidad de CONACYT que contribuyó a que pudiese llevar a cabo una estancia corta de investigación con el Dr. Andrés Vega en el grupo de Física Atómica y Óptica de la Universidad de Valladolid (España).

Agradezco enormemente a mi asesor, Faustino Aguilera, quien se ha convertido en una persona de gran estima personal y que me ha encaminado por la senda de la Física, me ha apoyado y siempre ha visto por mí.

A mi mamá y a mi hermana, con quienes siempre he contado y que siempre han sabido incorporarme a su vida. A Alicia, por su atención, cariño y paciencia, a veces soy una persona difícil. A mis amigos y colegas, que de una u otra manera siempre tuvieron la buena dedicación de sacarme de apuros. Esta tesis está dedicada a todos ustedes.

# Resumen

En este trabajo se estudian, por métodos teórico-computacionales, las propiedades generadas por la sustitución de un átomo en el cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  por algún otro átomo de distinta naturaleza. Se pretende tratar de identificar los cambios más importantes en las propiedades estructurales, electrónicas, magnéticas y químicas del cúmulo tras el dopaje con impurezas del grupo  $p$  y del grupo  $d$ , las cuales se han reportado previamente en la literatura como aquellas con las que el GaAs tiene afinidad compatible.

El cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  fue seleccionado para este estudio dado que, por una parte, son pocos los trabajos que se proponen el estudio de cúmulos semiconductores con estructuras de tipo caja (como lo es el  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ ) dopados, por otra parte, la estructura de éste cúmulo es tal que permite establecer dos tipos de dopaje; esencialmente aquel en el que se sustituyen átomos de Ga y el otro, en el que se sustituyen átomos de As.

Para el estudio de los sistemas de interés, se utilizó la teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), bajo el formalismo de la aproximación de gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés) y utilizando el funcional de clase PBE (Perdew, Burke y Ernzerhof) y la base DZP (doble-z polarizada) implementada en el software SIESTA, y la base TZ2P (triple-z doblemente polarizada) implementada en el software ADF. Los resultados del estudio revelan que los sitios que tienen preferencia energética frente al dopaje, son los sitios en los que se sustituyen los átomos de Ga. Las impurezas atómicas dopantes tienen efectos importantes en la estructura del cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ , creando deformaciones locales en la superficie del cúmulo. En algunos casos, dopaje con las impurezas del grupo  $d$ , favorece la formación de estructuras del tipo endoédricas. Las propiedades físicas y químicas de los cúmulos tienen variaciones que dependen tanto del tipo de átomos dopantes como del sitio de dopaje.

El presente trabajo aporta información teórica nueva sobre los sistemas moleculares propuestos, los cuales no cuentan con antecedentes experimentales, o bien, no han sido explorados del todo con los métodos teórico-computacionales.

# Abstract

In this work, we study, by means of theoretical-computational methods, the properties generated by exchange of one atom in the  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  cluster for another of different chemical nature. It is intended to try to identify the most important changes in the structural, electronic, magnetic and chemical properties of the GaAs cluster after doping it with atoms of  $p$  and  $d$  groups, which have been previously reported in the literature as those with which GaAs has compatible affinity.

The  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  cluster was selected for this study, because there are few works that propose the study of semiconductor cluster with doped cage-like structures. On the other hand, the structure of this cluster allows two kind of doped structures, essentially, that in which Ga atoms are substituted, and that in which As atoms are substituted.

For this study, we employed the Density Functional Theory (DFT), under the formalism of the generalized gradient approximation (GGA), and using the PBE functional (Perdew, Burke y Ernzerhof), and DZP (double-z plus polarization) basis set in SIESTA software or the TZ2P (triple-z plus double polarization) basis set in ADF software. The results of this study reveals that the preferred sites for doping are those in which the Ga atom is substituted, those sites have energetic preference. Doped atomic impurities have important effects in the structure of the  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  cluster, creating local deformations in the cluster surface. In some cases, the doped d-group impurities promotes the formation of endohedral-type structures. The physical and chemical properties of the clusters have variations that depend mainly on the type of doping atoms and the doping site.

This work provides new theoretical information on the proposed molecular systems, which do not have an experimental background, or have not been fully explored with theoretical-computational methods.

## Índice de tablas

1.	Tabla de comparación de la energía de enlace por átomo calculada con SIESTA, ADF y otros trabajos teórico-computacionales. Los valores que se indican se encuentran en unidades de eV/átomo. . . . .	114
2.	Tabla de comparación de longitud de enlace, obtenida con SIESTA, ADF y reportada en otros trabajos. Los valores que se indican se encuentran en angstroms (Å). . . . .	115
3.	Potencial de ionización vertical y afinidad electrónica vertical de los cúmulos de As <sub>2</sub> , Ga <sub>2</sub> y GaAs (en eV). Se incluyen los resultados de otros trabajos previos. El valor del potencial de ionización está indicado por <i>I</i> y el valor de la afinidad electrónica por <i>A</i> . . . . .	116
4.	Registro de resultados numéricos del parámetro de orden de los cúmulos dopados con impurezas de la serie p, obtenidos con SIESTA. . . . .	121
5.	Registro de resultados numéricos del parámetro de orden de los cúmulos dopados con impurezas de la serie p, obtenidos con ADF. . . . .	121
6.	Registro de resultados numéricos del parámetro de orden de los cúmulos dopados con impurezas de la serie d, obtenidos con SIESTA. . . . .	122
7.	Registro de resultados numéricos del parámetro de orden de los cúmulos dopados con impurezas de la serie d, obtenidos con ADF. . . . .	122

## Índice de figuras

1.	Celda cúbica convencional del GaAs (estructura tipo Zinc-blenda), $A$ es el parámetro de red, los círculos blancos, representan a los átomos de As, los círculos rayados representan los átomos de Ga, figura tomada de Ref. [4]. . . . .	17
2.	Comparación entre las polarizabilidades por átomo de algunos cúmulos pequeños de GaAs con la polarizabilidad por átomo del estado macroscópico (bulto). Imágen tomada de Ref. [11]. . .	21
3.	Ilustración metafórica de la escalera de Perdew, las aproximaciones utilizadas tienen diferentes niveles de precisión. . . . .	33
4.	Estructura del cúmulo de $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ reportada por Gustev y colaboradores Ref. [15], las esferas amarillas representan átomos de As, mientras que las esferas azules, representan átomos de Ga. Los números que aparecen en la estructura indican las longitudes de enlace del cúmulo (en Angstroms), al pie de la figura se presenta el grupo puntual de simetría. El valor de 0.0 eV, indica que se trata del isómero de menor energía reportado por Gustev y colaboradores. . . .	38
5.	Energías de enlace por átomo de los cúmulos estequiométricos de GaAs, estudiados previamente utilizando ADF (línea discontinua), al nivel de teoría PBE/TZ2P y resultados análogos obtenidos utilizando SIESTA (línea continua), al nivel de teoría PBE/DZP. Cada uno de los puntos de las gráficas representa un cúmulo de estudio, la energía de enlace por átomo (en eV/átomo) se presenta en el eje $Y$ , mientras que el eje $X$ representa el tamaño del cúmulo $N$ (número total de átomos en el cúmulo). En ambos casos, el cúmulo de 24 átomos, de GaAs es el más estable de las estructuras consideradas. . . . .	39
6.	Estructuras del cúmulo de $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ obtenidas (a) con SIESTA y (b) con ADF. La energía de enlace por átomo de este cúmulo obtenida con SIESTA fue de $-3.121$ eV/átomo, y de $-2.195$ eV/átomo obtenida con ADF. Las longitudes de enlace indicadas en la figura se encuentran en angstroms. . . . .	42
7.	Parámetros de orden tomados en cuenta. . . . .	45
8.	Estructuras de menor energía de la serie B-F, obtenidas con el software SIESTA. El dopaje fue realizado por sustitución en sitios Ga. Al pie de cada estructura, se indican, la especie dopante, la energía de enlace por átomo (en eV/átomo) y en paréntesis, su momento magnético. . . .	51
9.	Estructuras de menor energía de la serie B-F, obtenidas con el software SIESTA. El dopaje fue realizado por sustitución en sitios As. Al pie de cada estructura, se indican, la especie dopante, la energía de enlace por átomo (en eV/átomo) y en paréntesis, su momento magnético. . . .	51
10.	Estructuras de menor energía de la serie Al-Cl, obtenidas con el software SIESTA. El dopaje fue realizado por sustitución en sitios Ga. Al pie de cada estructura, se indican, la especie dopante, la energía de enlace por átomo (en eV/átomo) y en paréntesis, su momento magnético. . . .	52
11.	Estructuras de menor energía de la serie Al-Cl, obtenidas con el software SIESTA. El dopaje fue realizado por sustitución en sitios As. Al pie de cada estructura, se indican, la especie dopante, la energía de enlace por átomo (en eV/átomo) y en paréntesis, su momento magnético. . . .	52

12.	Estructuras de menor energía de la serie Cr-Cu, obtenidas con el software SIESTA. El dopaje fue realizado por sustitución en sitios Ga. Al pie de cada estructura, se indican, la especie dopante, la energía de enlace por átomo (en eV/átomo) y en paréntesis, su momento magnético.	53
13.	Estructuras de menor energía de la serie Cr-Cu, obtenidas con el software SIESTA. El dopaje fue realizado por sustitución en sitios As. Al pie de cada estructura, se indican, la especie dopante, la energía de enlace por átomo (en eV/átomo) y en paréntesis, su momento magnético.	53
14.	Estructuras de menor energía de la serie Mo-Ag, obtenidas con el software SIESTA. El dopaje fue realizado por sustitución en sitios Ga. Al pie de cada estructura, se indican, la especie dopante, la energía de enlace por átomo (en eV/átomo) y en paréntesis, su momento magnético.	54
15.	Estructuras de menor energía de la serie Mo-Ag, obtenidas con el software SIESTA. El dopaje fue realizado por sustitución en sitios As. Al pie de cada estructura, se indican, la especie dopante, la energía de enlace por átomo (en eV/átomo) y en paréntesis, su momento magnético.	54
16.	Estructuras de menor energía de la serie B-F, obtenidas con ADF. El dopaje fue realizado por sustitución en sitios Ga. Las estructuras obtenidas son similares a aquellas obtenidas con SIESTA. Al pie de cada estructura, se indican, la especie dopante, la energía de enlace por átomo (en eV/átomo) y en paréntesis, su momento magnético. . . . .	56
17.	Estructuras de menor energía de la serie B-F, obtenidas con ADF. El dopaje fue realizado por sustitución en sitios As. Las estructuras obtenidas son similares a aquellas obtenidas con SIESTA. Al pie de cada estructura, se indican, la especie dopante, la energía de enlace por átomo (en eV/átomo) y en paréntesis, su momento magnético. . . . .	57
18.	Estructuras de menor energía de la serie Al-Cl, obtenidas con ADF. El dopaje fue realizado por sustitución en sitios Ga. Las estructuras obtenidas son similares a aquellas obtenidas con SIESTA. Al pie de cada estructura, se indican, la especie dopante, la energía de enlace por átomo (en eV/átomo) y en paréntesis, su momento magnético. . . . .	57
19.	Estructuras de menor energía de la serie Al-Cl, obtenidas con ADF. El dopaje fue realizado por sustitución en sitios As. Al pie de cada estructura, se indican, la especie dopante, la energía de enlace por átomo (en eV/átomo) y en paréntesis, su momento magnético. Las estructuras obtenidas son similares a aquellas obtenidas con SIESTA. Los átomos dopantes tienden a orientarse hacia afuera de la superficie del cúmulo. . . . .	58
20.	Estructuras de menor energía de la serie Cr-Cu, obtenidas con ADF. El dopaje fue realizado por sustitución en sitios Ga. Al pie de cada estructura, se indican, la especie dopante, la energía de enlace por átomo (en eV/átomo) y en paréntesis, su momento magnético. . . . .	58
21.	Estructuras de menor energía de la serie Cr-Cu, obtenidas con ADF. El dopaje fue realizado por sustitución en sitios As. Al pie de cada estructura, se indican, la especie dopante, la energía de enlace por átomo (en eV/átomo) y en paréntesis, su momento magnético. . . . .	59
22.	Estructuras de menor energía de la serie Mo-Ag, obtenidas con ADF. El dopaje fue realizado por sustitución en sitios Ga. Al pie de cada estructura, se indican, la especie dopante, la energía de enlace por átomo (en eV/átomo) y en paréntesis, su momento magnético. . . . .	59

23.	Estructuras de menor energía de la serie Mo-Ag, obtenidas con ADF. El dopaje fue realizado por sustitución en sitios As. Al pie de cada estructura, se indican, la especie dopante, la energía de enlace por átomo (en eV/átomo) y en paréntesis, su momento magnético. . . . .	60
24.	Gráfico del parámetro de orden $\mathbf{D}$ , de los cúmulos de estudio. Arriba, resultados obtenidos con SIESTA, abajo, resultados obtenidos con ADF. Cada uno de los puntos en el gráfico representa un cúmulo; en el eje $x$ se indican las impurezas atómicas dopantes, en el eje $y$ , los valores obtenidos del parámetro. El parámetro de orden se ha omitido en algunos casos, esto debido a que la estructura obtenida es del tipo endoédrico. Los cúmulos que poseen cambios significativos en su estructura tienen valores elevados de éste parámetro y se alejan de la línea punteada que representa el valor de $\mathbf{D}$ del cúmulo puro. . . . .	63
25.	Gráfico del parámetro de orden $\Theta$ , de los cúmulos de estudio. Arriba, resultados obtenidos con SIESTA, abajo, resultados obtenidos con ADF. Cada uno de los puntos en el gráfico representa un cúmulo; en el eje $x$ se indican las impurezas atómicas dopantes, en el eje $y$ se presentan los valores obtenidos de éste parámetro. La línea punteada que aparece en éstos gráficos corresponde al valor del parámetro de orden de no deformación ( $\Omega = 0$ ), mientras que la línea discontinua punteada, indica el caso de sustitución en sitios As en que $\Omega = 360^\circ$ . . . .	64
26.	Gráficos de la energía de enlace por átomo de la serie B-F (arriba) y de la serie Al-Cl (abajo) de los cúmulos obtenidos con SIESTA. Cada punto en el gráfico representa un cúmulo, los valores de la energía de enlace por átomo se registran en el eje $y$ , mientras que en el eje $x$ se indica la impureza atómica dopante del cúmulo. La línea punteada en casa caso indica el valor de la energía de enlace del cúmulo de $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ . . . . .	66
27.	Gráficos de la energía de enlace por átomo de la serie Cr-Cu (arriba) y de la serie Mo-Ag (abajo) de los cúmulos obtenidos con SIESTA. Cada punto en el gráfico representa un cúmulo, los valores de la energía de enlace por átomo se registran en el eje $y$ , mientras que en el eje $x$ se indica la impureza atómica dopante del cúmulo. La línea punteada en casa caso indica el valor de la energía de enlace del cúmulo de $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ . . . . .	67
28.	Gráficos de la energía de enlace por átomo de la serie B-F (arriba) y de la serie Al-Cl (abajo) de los cúmulos obtenidos con ADF. Cada punto en el gráfico representa un cúmulo, los valores de la energía de enlace por átomo se registran en el eje $y$ , mientras que en el eje $x$ se indica la impureza atómica dopante del cúmulo. La línea punteada en casa caso indica el valor de la energía de enlace del cúmulo de $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ . . . . .	69
29.	Gráficos de la energía de enlace por átomo de la serie Cr-Cu (arriba) y de la serie Mo-Ag (abajo) de los cúmulos obtenidos con ADF. Cada punto en el gráfico representa un cúmulo, los valores de la energía de enlace por átomo se registran en el eje $y$ , mientras que en el eje $x$ se indica la impureza atómica dopante del cúmulo. La línea punteada en casa caso indica el valor de la energía de enlace del cúmulo de $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ . . . . .	70
30.	Gráficas de los valores del GHL calculado para los cúmulos con impurezas de las series B-F (arriba) y Al-Cl (abajo), calculados con SIESTA. Cada uno de los puntos del gráfico representa un cúmulo de estudio dopado, en el eje $y$ se indica el valor del GHL (en eV), en el eje $x$ se indica la impureza atómica dopante del cúmulo. La línea punteada indica el valor del GHL del cúmulo de $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ . . . . .	72

31.	Gráficas de los valores del GHL calculado para los cúmulos con impurezas de las series Cr-Cu (arriba) y Mo-Ag (abajo), calculados con SIESTA. Cada uno de los puntos del gráfico representa un cúmulo de estudio dopado, en el eje $y$ se indica el valor del GHL de cada cúmulo (en eV), en el eje $x$ se indica la impureza atómica dopante del cúmulo. La línea punteada indica el valor del GHL del cúmulo de $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ . . . . .	73
32.	Gráficas de los valores del GHL calculado para los cúmulos con impurezas de las series B-F (arriba) y Al-Cl (abajo), calculados con ADF. Cada uno de los puntos del gráfico representa un cúmulo de estudio dopado, en el eje $y$ se indica el valor del GHL de cada cúmulo, en el eje $x$ se indica la impureza atómica dopante del cúmulo. La línea punteada indica el valor del GHL del cúmulo de $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ . . . . .	75
33.	Gráficas de los valores del GHL calculado para los cúmulos con impurezas de las series Cr-Cu (arriba) y Mo-Ag (abajo), calculados con ADF. Cada uno de los puntos del gráfico representa un cúmulo de estudio dopado, en el eje $y$ , se indica el valor del GHL de cada cúmulo, en el eje $x$ se indica la impureza atómica dopante del cúmulo. La línea punteada indica el valor del GHL del cúmulo de $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ . . . . .	76
34.	Potenciales de ionización vertical de los cúmulos dopados con las impurezas de estudio, obtenidos con SIESTA. Cada uno de los puntos en la gráfica representa un cúmulo con una impureza sustituida en un sitio Ga (círculo) o en un sitio As (cuadrado). La línea horizontal punteada indica el valor del potencial de ionización del cúmulo de $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ puro. . . . .	80
35.	Potenciales de ionización vertical de los cúmulos dopados con las impurezas de estudio, obtenidos con ADF. Cada uno de los puntos en la gráfica representa un cúmulo con una impureza sustituida en un sitio Ga (círculo) o en un sitio As (cuadrado). La línea horizontal punteada indica el valor del potencial de ionización del cúmulo de $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ puro. . . . .	80
36.	Afinidad electrónica vertical de los cúmulos dopados con las impurezas de estudio, obtenidos con SIESTA. Cada uno de los puntos en la gráfica representa un cúmulo con una impureza sustituida en un sitio Ga (círculo) o en un sitio As (cuadrado). La línea horizontal punteada indica el valor de la afinidad electrónica del cúmulo de $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ puro. . . . .	83
37.	Afinidad electrónica vertical de los cúmulos dopados con las impurezas de estudio, obtenidos con ADF. Cada uno de los puntos en la gráfica representa un cúmulo con una impureza sustituida en un sitio Ga (círculo) o en un sitio As (cuadrado). La línea horizontal punteada indica el valor de la afinidad electrónica del cúmulo de $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ puro. . . . .	83
38.	Electronegatividad de los cúmulos dopados con las impurezas de estudio, obtenidos con SIESTA. Cada uno de los puntos en la gráfica representa un cúmulo con una impureza sustituida en un sitio Ga (círculo) o en un sitio As (cuadrado). La línea horizontal punteada indica el valor de la electronegatividad del cúmulo de $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ puro. . . . .	86
39.	Electronegatividad de los cúmulos dopados con las impurezas de estudio, obtenidos con ADF. Cada uno de los puntos en la gráfica representa un cúmulo con una impureza sustituida en un sitio Ga (círculo) o en un sitio As (cuadrado). La línea horizontal punteada indica el valor de la electronegatividad del cúmulo de $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ puro. . . . .	86

40.	Dureza de los cúmulos dopados con las impurezas de estudio obtenidos con SIESTA. Cada uno de los puntos en la gráfica representa un cúmulo con una impureza sustituida en un sitio Ga (círculo) o en un sitio As (cuadrado). La línea horizontal punteada indica el valor de la dureza del cúmulo de $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ puro. . . . .	89
41.	Dureza de los cúmulos dopados con las impurezas de estudio obtenidos con ADF. Cada uno de los puntos en la gráfica representa un cúmulo con una impureza sustituida en un sitio Ga (círculo) o en un sitio As (cuadrado). La línea horizontal punteada indica el valor de la dureza del cúmulo de $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ puro. . . . .	89
42.	Blandura de los cúmulos dopados con las impurezas de estudio obtenidos con SIESTA. Cada uno de los puntos en la gráfica representa un cúmulo con una impureza sustituida en un sitio Ga (círculo) o en un sitio As (cuadrado). La línea horizontal punteada indica el valor de la blandura del $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ . . . . .	90
43.	Blandura de los cúmulos dopados con las impurezas de estudio obtenidos con ADF. Cada uno de los puntos en la gráfica representa un cúmulo con una impureza sustituida en un sitio Ga (círculo) o en un sitio As (cuadrado). La línea horizontal punteada indica el valor de la blandura del $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ . . . . .	91
44.	Electrofilicidad de los cúmulos dopados con las impurezas de estudio obtenidos con SIESTA. Cada uno de los puntos en la gráfica representa un cúmulo con una impureza sustituida en un sitio Ga (círculo) o en un sitio As (cuadrado). La línea horizontal punteada indica el valor de electrofilicidad del $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ . . . . .	92
45.	Electrofilicidad de los cúmulos dopados con las impurezas de estudio obtenidos con ADF. Cada uno de los puntos en la gráfica representa un cúmulo con una impureza sustituida en un sitio Ga (círculo) o en un sitio As (cuadrado). La línea horizontal punteada indica el valor de electrofilicidad del $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ . . . . .	92
46.	Energía de enlace por átomo de todos los sistemas de estudio, obtenidas usando SIESTA. Cada uno de los puntos en los gráficos representa un cúmulo de estudio dopado con la impureza indicada. En el gráfico se muestran los valores de la energía de enlace por átomo en eV/átomo, representados en el eje $y$ . . . . .	119
47.	Energía de enlace por átomo de todos los sistemas de estudio, obtenidas usando ADF. Cada uno de los puntos en los gráficos representa un cúmulo de estudio dopado con la impureza indicada. En el gráfico se muestran los valores de la energía de enlace por átomo en eV/átomo, representados en el eje $y$ . . . . .	120
48.	Momento de espín de los cúmulos de estudio utilizando SIESTA. Cada uno de los puntos en el gráfico representa un cúmulo dopado, la impureza dopante se indica en cada punto. . . . .	123
49.	Momento de espín de los cúmulos de estudio utilizando ADF. Cada uno de los puntos en el gráfico representa un cúmulo dopado, la impureza dopante se indica en cada punto. . . . .	124

## Tabla de Abreviaturas

ADF	Amsterdam Density Functional
B3LYP	Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr
DFT	Density Functional Theory
$E_b$	Energía de enlace (Binding energy)
ECP	Effective Core Potential
GTO	Gaussian Type Orbital
STO	Slater Type Orbital
HF	Hartree-Fock
HK	Hohenberg-Kohn
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
KS	Kohn-Sham
LANL2DZ	Base Los Alamos National Laboratory 2-double-z
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
LYP	Lee-Yang-Parr
MP2	Moller-Plesset perturbation theory to second order.
TZ2P	Base Triple Z Doblemente Polarizada
ZORA	Zeroth Order Regular Approximation
FP-LMTO-MD	Full-Potential-Linear-Muffin-tin-Orbital Molecular Dynamics
PBE	Perdew, Burke y Ernzerhof

# Índice

<b>I</b>	<b>Introducción y Antecedentes</b>	<b>16</b>
<b>1.</b>	<b>Generalidades</b>	<b>16</b>
1.1.	Cúmulos y su Estudio Teórico-Computacional . . . . .	18
1.1.1.	Algunas Propiedades de los Cúmulos Semiconductores . . . . .	19
1.1.2.	Cúmulos de GaAs . . . . .	21
1.1.3.	Cúmulos Semiconductores Dopados . . . . .	24
1.2.	Antecedentes Experimentales de los Cúmulos de GaAs Dopados . . . . .	24
1.3.	Antecedentes Teórico-Computacionales de los Cúmulos de GaAs Dopados . . . . .	24
<b>2.</b>	<b>Base Teórica</b>	<b>26</b>
2.1.	Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT). . . . .	26
2.1.1.	DFT conceptual . . . . .	29
2.1.2.	Funcionales con la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) . . . . .	31
2.1.3.	Funcional de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) . . . . .	33
2.1.4.	Conjuntos Base . . . . .	34
2.1.5.	Funciones del tipo Slater (STO) . . . . .	35
2.1.6.	Base TZ2P . . . . .	36
<b>II</b>	<b>Planteamiento del Problema</b>	<b>37</b>
<b>3.</b>	<b>Planteamiento y Justificación</b>	<b>37</b>
3.1.	Sistema de Estudio: El cúmulo de $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ . . . . .	37
3.2.	Justificación del Modelo Teórico . . . . .	39
<b>III</b>	<b>Hipótesis y Objetivos</b>	<b>40</b>
<b>IV</b>	<b>Metodología</b>	<b>41</b>

<b>4. Descripción de la Metodología Seguida</b>	<b>41</b>
4.1. Estructuras de Partida . . . . .	41
4.2. Calibración del Método . . . . .	43
4.3. Cálculos de Optimización . . . . .	43
4.4. Estructuras de Menor Energía . . . . .	44
4.4.1. Parámetro de Orden . . . . .	45
4.5. Cálculo de las Propiedades Físicas y Químicas . . . . .	47
4.5.1. Energía de Enlace por Átomo . . . . .	47
4.5.2. Gap HOMO-LUMO (GHL) . . . . .	47
4.5.3. Descriptores de Reactividad . . . . .	47
<b>V Resultados</b>	<b>49</b>
<b>5. Estructuras Obtenidas</b>	<b>49</b>
5.1. Estructuras de Salida en SIESTA . . . . .	49
5.1.1. Estructuras de la Serie B-F . . . . .	49
5.1.2. Estructuras de la Serie Al-Cl . . . . .	50
5.1.3. Estructuras de la Serie Cr-Cu . . . . .	50
5.1.4. Estructuras de la Serie Mo-Ag . . . . .	50
5.2. Estructuras de salida en ADF . . . . .	55
5.2.1. Estructuras de la Serie de B-F . . . . .	55
5.2.2. Estructuras de la Serie Al-Cl . . . . .	55
5.2.3. Estructuras de la Serie Cr-Cu . . . . .	55
5.2.4. Estructuras de la Serie Mo-Ag . . . . .	56
5.3. Parámetros de orden calculados . . . . .	61
<b>6. Energías de Enlace por Átomo</b>	<b>65</b>
6.1. Energías de Enlace Obtenidas con SIESTA . . . . .	65
6.2. Energías de Enlace Obtenidas con ADF . . . . .	68
<b>7. Gap HOMO-LUMO (GHL)</b>	<b>71</b>
7.1. GHL Obtenido con SIESTA . . . . .	71
7.2. GHL Obtenido con ADF . . . . .	74

<b>8. Descriptores de Reactividad</b>	<b>77</b>
8.1. Potencial de Ionización . . . . .	77
8.2. Afinidad Electrónica . . . . .	81
8.3. Electronegatividad . . . . .	84
8.4. Dureza . . . . .	87
8.5. Blandura . . . . .	90
8.6. Electrofilicidad . . . . .	91
<b>9. Análisis Global de Resultados</b>	<b>93</b>
<b>VI Conclusiones y Perspectivas</b>	<b>99</b>
<b>10. Trabajo Futuro</b>	<b>101</b>
<b>VII Apéndices</b>	<b>108</b>
<b>A. Química Cuántica y Computacional</b>	<b>108</b>
A.1. Química Cuántica . . . . .	109
A.1.1. Aproximaciones más Utilizadas . . . . .	110
A.1.2. Método Variacional . . . . .	111
A.1.3. Hartree-Fock . . . . .	111
A.1.4. Método del campo Autoconsistente (SCF) . . . . .	113
<b>B. Tablas de Comparación</b>	<b>114</b>
B.1. Tabla de Comparación de Energías de Enlace por Átomo. . . . .	114
B.2. Tabla de Comparación de Longitud de Enlace. . . . .	115
B.3. Tabla de Comparación del Potencial de Ionización y Afinidad Electrónica Vertical. . . . .	116
<b>C. Detalles Sobre los Métodos Computacionales</b>	<b>116</b>
C.1. Método SIESTA . . . . .	116
C.2. Método en ADF . . . . .	117
C.2.1. ZORA . . . . .	118
<b>D. Compendio de Resultados</b>	<b>119</b>
D.1. Energías de Enlace . . . . .	119
D.2. Resultados Numéricos del Parámetro de Orden . . . . .	121
D.3. Momento de Espín de los Cúmulos de Estudio . . . . .	122

## Parte I

# Introducción y Antecedentes

## 1. Generalidades

Una de las técnicas utilizadas comúnmente para la mejora de los materiales, consiste en la combinación con la proporción adecuada de dos o más de estos, lo cual tiene como resultado la creación de otro nuevo con características y propiedades distintas de las de sus precursores. Tal es el caso del acero, producto de la adecuada combinación entre hierro y carbón.

En el caso de los materiales semiconductores, se le denomina dopaje al proceso intencional de agregar impurezas en un semiconductor puro con el fin de cambiar sus propiedades eléctricas. Las impurezas son átomos o grupos de átomos de otros elementos distintos de los que conforman al semiconductor. A aquellos semiconductores puros se les conoce como semiconductores intrínsecos, cuando son dopados se les denomina semiconductores extrínsecos. El dopaje permite controlar la conductividad del semiconductor en más de siete ordenes de magnitud [1].

Uno de los casos más destacables de modificación de las propiedades de un material es el de los semiconductores magnéticos diluidos (DMS, por sus siglas en inglés). El estudio de los DMSs fue originado en la década de 1970 y desarrollado en la de 1980, cuando se tuvo en cuenta que tras el dopaje hecho con un mínimo porcentaje de impurezas de naturaleza magnética, es posible mantener las propiedades ópticas y electrónicas del semiconductor, y simultáneamente, introducir efectos de campo magnético [2].

Al iniciar su estudio, los DMSs fueron principalmente materiales basados en los grupos II-VI [2]. Los más estudiados entre estos son los del tipo  $A_{1-x}^{II}Mn_xB^{VI}$ , en los que una fracción de la subred de átomos del grupo II es reemplazada aleatoriamente por átomos de Mn, la naturaleza de estos materiales permite la posibilidad de “ajustar” la constante de red y los parámetros de bandas por variación de la composición del material. Además, la presencia de iones magnéticos, permite la manifestación de importantes propiedades magnéticas (asociadas con el espín), una elevada electroluminiscencia y la conocida interacción entre los electrones *sp* y *d* asociados con el  $Mn^{2+}$ , los cuales resultan en elevados desdoblamientos Zeeman de los niveles electrónicos [2].

Por otra parte, el arseniuro de galio (GaAs) es un semiconductor que ha sido ampliamente estudiado por varios autores [3, 4, 5]. Este material posee una estructura cristalina similar a la de la Zinc-blenda, correspondiente a dos redes cúbicas centradas en la cara, interpenetrantes (se intercalan una en la otra) a lo largo de 1/4 de la longitud de la diagonal principal del cubo (Figura 1).

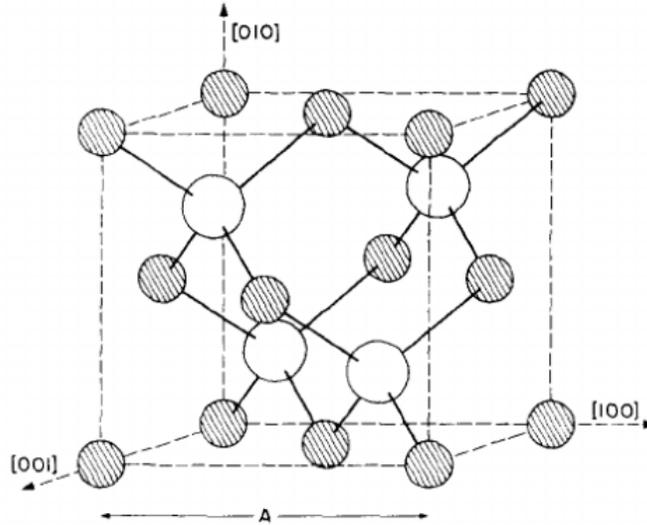


Figura 1: Celda cúbica convencional del GaAs (estructura tipo Zinc-blenda),  $A$  es el parámetro de red, los círculos blancos, representan a los átomos de As, los círculos rayados representan los átomos de Ga, figura tomada de Ref. [4].

Cada uno de los átomos de esta estructura está rodeado por cuatro primeros vecinos con los que forma un ángulo tetraédrico de  $109.47^\circ$ , su parámetro de red es  $a_{300} = 5.65325 \pm 0.00002 \text{ \AA}$  [4]. Este parámetro es altamente afectado por impurezas presentes, dislocaciones en la red cristalina y otros defectos de superficie [5, 6], de modo que este material es altamente modificable al ser dopado o configurado. El GaAs también es sensible a las condiciones físicas a las que es expuesto, experimentos demuestran que bajo la aplicación de elevadas presiones hidrostáticas ( $\sim 12 \text{ Gpa}$ ), la estructura cristalina del GaAs se vuelve inestable, al incrementar la presión (característicamente,  $22 \text{ Gpa}$ ) se convierte completamente a la forma ortorrómbica [7, 8], de la misma manera, esta estructura puede cambiar a la forma hexagonal a presiones más elevadas ( $60\text{--}80 \text{ GPa}$ ).

Este trabajo de tesis, está inspirado en el cambio de las propiedades de los materiales a escala nanométrica, así como en los cambios que se obtienen tras el dopaje de los mismos. A continuación se hablará sobre los nanomateriales, su estudio y algunas de sus propiedades, particularmente de los cúmulos semiconductores, entre los que destaca el GaAs, se mencionan además, los antecedentes más relevantes sobre estos sistemas, y lo que se ha reportado sobre los cúmulos semiconductores dopados.

## 1.1. Cúmulos y su Estudio Teórico-Computacional

El descubrimiento de los nanomateriales, supone un nuevo paso en la comprensión de la materia. Al exhibir dimensiones muy pequeñas, los nanomateriales poseen características y propiedades que se distinguen de las de sus contrapartes macroscópicas. De acuerdo con Gaffet [9], se puede definir a un nanomaterial como aquel que cumple al menos uno de los siguientes criterios:

- Se constituye de partículas con cualesquiera dimensiones externas (alto, ancho, largo, o diámetro) en el rango de tamaños de 1 nm a 100 nm, para más del 1 % de su distribución de tamaños.
- Tiene estructuras internas o de superficie en una o más dimensiones en el rango de tamaños de 1 nm a 100 nm.
- Tiene un área de superficie específica por unidad de volumen mayor a  $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ ; excluyendo materiales que consisten de partículas con un tamaño menor de 1 nm.

El interés por el estudio de los nanomateriales se debe principalmente a que muchas de sus propiedades dependen de la forma en que se comportan sus electrones, o bien, del ordenamiento de sus átomos en su estructura [10]. Además, la proporción de átomos en la superficie con respecto al interior del mismo es mucho más alta que en los materiales de escalas macroscópicas. Conforme disminuye el tamaño del material se produce una desviación significativa en sus propiedades con respecto de las de la fase macroscópica. Ejemplos de estas desviaciones son la reducción de la temperatura de fusión, así como cambios significativos en el parámetro de red, en sus propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas.

Los cúmulos son agregados de átomos o moléculas, constituyen un estado intermedio importante entre los átomos/moléculas microscópicas y la materia macroscópica condensada (comunmente referida como bulto), pueden contener desde 2 átomos hasta miles (en el orden de  $10^4$ ) en su estructura [6, 10, 11]. Desde la década de 1980, los cúmulos han sido intensamente investigados debido a su importancia en física, química, ciencia de los materiales, ciencia energética y ambiental, y ciencias de la vida, así como por sus potenciales aplicaciones como los bloques fundamentales para la construcción de nuevos nano-dispositivos [12]. Los cúmulos se clasifican como nanomateriales cero-dimensionales (0-D, aquellos que tienen todas sus dimensiones en la nanoescala) [13].

Muchas de las diferencias entre los materiales macroscópicos y sus análogos cúmulos, se deben a que, conforme disminuyen las dimensiones del sistema, el volumen en el que se pueden confinar sus electrones también disminuye. Cuando esto sucede, las bandas de energía características del macrosistema comienzan a desaparecer y en su lugar, los electrones comienzan a poblar niveles discretos de energía.

Las propiedades estructurales, energéticas, electrónicas, magnéticas, termodinámicas y de superficie de los cúmulos dependen del número de átomos (tamaño), la composición y la topología del cúmulo [10]. Existen ciertos tamaños para los cuales los cúmulos de un determinado tipo presentan una elevada estabilidad con respecto a los demás tamaños posibles, al conjunto de tamaños para los cuales sucede esto se le conoce como “números mágicos”, tanto las propiedades como la estabilidad de los cúmulos pueden cambiar drásticamente al remover o agregar uno o más átomos. A continuación se presentan algunas de las propiedades más importantes de los cúmulos semiconductores, entendiendo por éstos, a aquellos cúmulos que se forman de materiales semiconductores como el Ge, Si, o en nuestro caso, el GaAs.

### 1.1.1. Algunas Propiedades de los Cúmulos Semiconductores

Las propiedades más destacables de los cúmulos semiconductores son: su estructura, su comportamiento fluxional, su polarizabilidad y su hiperpolarizabilidad. Estas propiedades han sido estudiadas tanto de manera experimental como teórico-computacional [11]. Los cúmulos semiconductores más estudiados son los de silicio (Si), los de arseniuro de galio (GaAs) y los de sulfuro de cadmio (CdS). Estos últimos han servido como prototipos para estudiar el efecto del confinamiento cuántico en las propiedades electrónicas y ópticas de los cúmulos semiconductores.

En principio, el arreglo más favorable de los átomos en un cúmulo es aquel caracterizado por su más pequeña energía total. A  $0K$  o a temperaturas suficientemente bajas, este arreglo corresponde con el mínimo global de la superficie energía potencial (PES, por sus siglas en inglés) del cúmulo, como función de las coordenadas de los centros atómicos, y puede ser determinado por medio de una metodología computacional. En muchos casos de estudios teórico-computacionales, este mínimo de energía exhibe una fuerte dependencia con el método cuántico computacional usado para explorarlo [11].

El comportamiento fluxional de algunos cúmulos, consiste en el intercambio de las posiciones simétricas equivalentes de algunos o todos los átomos que los componen. Este comportamiento está relacionado con el hecho de que a una temperatura dada, los cúmulos se encuentran en equilibrio térmico, interconvirtiéndose rápidamente de un isómero estructural a otro. Es esta conversión la que permite la formación de estructuras con diferentes patrones de enlace [11]. Debido a este comportamiento, los métodos teórico-computacionales no permiten, con total certidumbre, establecer los estados base favorecidos en todas las situaciones y condiciones, siendo una de las principales limitaciones de tales métodos. Lo anterior se debe a que los pozos de potencial en la PES suelen ser poco profundos y planos, lo que hace que haya muchos estados electrónicos contenidos en ventanas de energía relativamente estrechas que suelen generar dificultades a los algoritmos numéricos para la identificación correcta de los diferentes estados.

Con respecto a la determinación estructural, existen varios métodos computacionales que han sido utilizados para alcanzar este fin, los cuales pueden dividirse en dos clases principales: los métodos de “semillado” (en inglés, seeded) y los métodos “imparciales” (en inglés, unbiased). Los primeros consisten en la proposición de una o varias estructuras iniciales (semillas) que, tras la optimización geométrica de estas y considerando un conjunto de semillas suficientemente grande, es posible identificar aquella estructura que corresponde a la del estado base. Los métodos imparciales trabajan independientemente de las configuraciones geométricas iniciales, son considerados como significativamente realistas, ya que consideran a todo un conjunto de estructuras como igualmente probables de ser consideradas las de menor energía.

Cabe señalar que uno de los esquemas de cómputo más usados para la determinación de la estructura de cúmulos semiconductores, es el que está basado en algoritmos genéticos, estos simulan la evolución dada por selección natural. Por imitación de éste proceso, los algoritmos genéticos son capaces de crear un conjunto de soluciones para un problema específico, para luego evolucionarlas hacia valores óptimos del problema de interés.

En el caso de la optimización estructural los algoritmos genéticos parten de una población de estructuras, cada una que puede representar la de menor energía. A cada estructura se le asigna un valor o puntuación, relacionado con la solución que se desea (en este caso, que sean de la menor energía posible), las estructuras

con una mejor puntuación son seleccionadas para combinarse y producir una nueva generación de estructuras “hijas” y el ciclo se repite hasta que la diferencia de energía entre las estructuras de la población es menor a cierto límite impuesto. Si bien no se puede garantizar que el algoritmo genético encuentre la solución óptima al problema, existe evidencia empírica de que se encuentran soluciones a un nivel aceptable [14].

Refiriendome ahora sólo a aquellas características de los cúmulos de GaAs, cabe mencionar que los cúmulos de  $\text{Ga}_n\text{As}_n$ , son isoelectrónicos con los cúmulos de  $\text{Ge}_{2n}$ . Para aquellos cúmulos de GaAs que contienen un número par de electrones, la multiplicidad de espín de preferencia (aquella caracterizada por la menor energía) es el singulete. Los estados tripletes y otros de mayor multiplicidad son siempre mayores en energía [15]. Los cúmulos no estequiométricos de GaAs son especies con un número impar de electrones, para estas especies la multiplicidad de espín preferida es el doblete [16]. Estos resultados tienen coherencia con el estudio experimental realizado por O’Brien y colaboradores [17], que indica la misma tendencia para los cúmulos con cualquier composición.

El patrón de enlace básico que aparece en los cúmulos de GaAs, es el que corresponde al arreglo alternado (Ga-As) de sus átomos. Este arreglo es un resultado de la polaridad de los átomos en el cúmulo, que a su vez está ligada a la diferencia de electronegatividad entre el átomo de As y el átomo de Ga, la cual caracterizará el tipo de enlace entre estos dos átomos. La diferencia de electronegatividad entre el átomo de As y el átomo de Ga en la escala de Pauli es de 0.455 [11], de modo que, bajo el criterio mencionado, podemos considerar que el enlace Ga-As en los cúmulos tiene un carácter covalente, que, sin embargo es sustancialmente distinto del característico enlace  $\text{sp}^3$  del estado macroscópico del material [4, 18].

La polarizabilidad (o polarizabilidad lineal) es usada para expresar la habilidad de la densidad electrónica de un cúmulo o molécula a distorsionarse bajo la influencia del campo eléctrico [11]. Los valores grandes de la polarizabilidad implican moléculas fácilmente polarizables, mientras que, las polarizabilidades con valores pequeños implican moléculas para las cuales la densidad electrónica es considerablemente “insensible” al efecto del campo eléctrico externo. La polarizabilidad por átomo (PPA, por sus siglas en inglés), es obtenida dividiendo la polarizabilidad media de un sistema dado entre su número de átomos. La PPA permite comparar el valor de la polarizabilidad de estas especies con la del estado macroscópico (calculada usando la ecuación de Clausius-Mossotti) [11]. La PPA de los cúmulos semiconductores de GaAs es muy diferente de la que tiene el estado macroscópico. En general, las PPA de los cúmulos de GaAs pequeños son mayores que la PPA del bulto (Fig. 2).

Como regla general, la polarizabilidad de los cúmulos semiconductores tiene una dependencia fuerte y no monotónica con el tamaño (número de átomos) de los mismos. Mientras que para cúmulos con estructuras de tipo caja cerrada, la PPA decrece con el tamaño de los cúmulos [19, 20, 21]. Además, se ha probado que para los cúmulos de GaAs, existe una correlación fuerte entre la polarizabilidad y la composición de los cúmulos. Esto se ha demostrado tanto experimental como teóricamente. Los cúmulos ricos en Ga, son más polarizables que aquellos ricos en As [22].

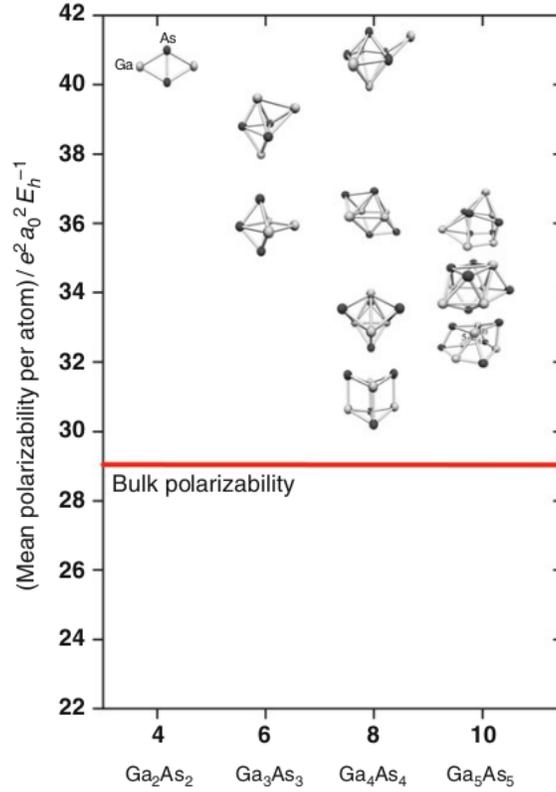


Figura 2: Comparación entre las polarizabilidades por átomo de algunos cúmulos pequeños de GaAs con la polarizabilidad por átomo del estado macroscópico (bulto). Imagen tomada de Ref. [11].

### 1.1.2. Cúmulos de GaAs

Como nanomaterial, el GaAs ha sido ampliamente estudiado. El primer estudio experimental sobre cúmulos de GaAs fue realizado por O'Brien y colaboradores [17], quienes obtuvieron cúmulos de GaAs a partir de técnicas de vaporización láser sobre láminas de GaAs. En este estudio se muestra que los cúmulos estudiados en el rango de tamaños de 2 a 20 átomos, presentan una alternancia par-impar en el potencial de ionización. Siendo los cúmulos con un número de átomos impar aquellos que son más fácilmente ionizables (por debajo de 6.4 eV). Este comportamiento indica que los cúmulos de tamaño par, tienen estados electrónicos completamente apareados sin formación de radicales.

La distribución de los cúmulos de GaAs tiende a ser del tipo binomial con respecto a la composición, siendo los cúmulos estequiométricos (con igual número de átomos de Ga y de As) aquellos que se encuentran en el máximo de la distribución. Este comportamiento fue comprobado en el estudio de O'Brien y colaboradores [17] y es observado con mayor énfasis en los cúmulos de tamaños mayores a 6 átomos. Para cúmulos de tamaños menores o iguales a 6 átomos, la distribución se desvía del comportamiento binomial. En el caso de los dimeros, los que fueron detectados con mayor prominencia fueron el GaAs y el As<sub>2</sub>, habiendo trazas apenas detectables del Ga<sub>2</sub>.

Otras propiedades que son relevantes sobre los cúmulos de GaAs han sido determinadas experimentalmente. Mediciones hechas por Wang y colaboradores basadas en la quimisorción de amoníaco [23] sobre cúmulos

estequiométricos de 6 a 16 átomos, indican que para éstos tamaños, los cúmulos presentan estructuras en las que los átomos de Ga se encuentran alternados con átomos de As, formando pares Ga-As como en el cristal macroscópico. Mediciones hechas en el grupo de Jin y colaboradores [24] con espectroscopía fotoelectrónica ultravioleta (UPS, por sus siglas en inglés) indican que los cúmulos estequiométricos tienen configuraciones electrónicas de capa cerrada con un gap HOMO-LUMO (GHL) considerablemente elevado, confirmando así las observaciones hechas por O'brien y colaboradores [17]. Experimentos de espectroscopía de fotoabsorción [25], sugieren que la transición del comportamiento nanométrico al macroscópico comienza a ocurrir alrededor del tamaño de 14 átomos ( $\text{Ga}_7\text{As}_7$ ). Así mismo, Lemire y colaboradores [26] lograron estimar la longitud de enlace en el dímero de GaAs, correspondiente a  $2.53 \pm 0.02 \text{ \AA}$ , con un potencial de ionización de  $7.17 \pm 0.75 \text{ eV}$ , energía de enlace de  $2.06 \pm 0.05 \text{ eV/átomo}$  y frecuencia de vibración de  $215 \text{ cm}^{-1}$ .

Posterior al estudio inicial de O'brien siguieron varios estudios teórico-computacionales sobre los cúmulos de GaAs. Estos estudios datan del año de 1991 y han continuado hasta la fecha. La mayoría se enfocan en la descripción de las propiedades electrónicas, geométricas y estructurales de los cúmulos de interés, y han sido realizadas por diferentes métodos teórico-computacionales y matemáticos. Las propiedades que más se reportan en este tipo de estudios son, las estructuras de mínima energía e isómeros, energías de *binding* (amarre o enlace se usan como traducciones), gap HOMO-LUMO, afinidad electrónica, potencial de ionización, polarizabilidad y estabilidad relativa de los isómeros. En orden cronológico, los estudios teórico computacionales han surgido como sigue:

K. Balasubramanian [27], 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 cúmulos de GaAs. Los cúmulos obtenidos de esta forma tienen enlaces que aumentan en fuerza según el orden  $\text{As-As} > \text{Ga-As} > \text{Ga-Ga}$ , explicando con esto la desviación al comportamiento binomial observada en el trabajo experimental de O'brien. Graves y Scuseria [28], usaron el método de Hartree-Fock (HF) para el estudio de cúmulos de  $(\text{GaAs})_n$  ( $n = 2-4$ ). Liao y Balasubramanian [29], usaron el método MRCISD (multireference configuration interaction method with singles and doubles) para el cómputo de la estructura del  $(\text{GaAs})_2$ . Lou y colaboradores [30, 31], usaron la aproximación local de espín (LSDA) para el cómputo de cúmulos mixtos  $\text{Ga}_m\text{As}_n$  ( $m + n \leq 10$ ).

Andreoni [32], aplicó el método de mecánica molecular de Carr-Parrinello a cúmulos de  $(\text{GaAs})_n$  ( $n = 2-5$ ). Song y colaboradores [33] aplicaron la teoría de perturbaciones a cuarto orden para el estudio de los cúmulos de  $(\text{GaAs})_n$  ( $n = 2-4$ ). Quek y colaboradores [34], realizaron estudios de dinámica molecular de unión estrecha (tight binding) para cúmulos de GaAs y GaAl. Yi [35] usó el método *ab initio* de dinámica molecular Car-Parrinello para el estudio de los cúmulos estequiométricos de  $(\text{GaAs})_n$  ( $n=2-6$ ). Zhao y colaboradores [36, 37, 38] usaron el método FP-LMTO-MD (Full-Potential-Linear-Muffin-tin-Orbital Molecular Dynamics) para el estudio de los cúmulos de  $(\text{GaAs})_4$ ,  $(\text{GaAs})_6$  y  $(\text{GaAs})_8$ . Costales y colaboradores [39] aplicaron un método DFT-GGA para el estudio de las propiedades vibracionales y estructurales de los cúmulos de  $(\text{GaAs})_n$  ( $n=1-3$ ).

Belbruno [18] usó un método híbrido DFT-GGA para cúmulos mixtos  $\text{Ga}_m\text{As}_n$  ( $m + n \leq 8$ ). Sun y colaboradores [40] usaron el método HF para el estudio del cúmulo de  $(\text{GaAs})_8$ . Karamanis y colaboradores [41] usaron los métodos de HF, MP2 y DFT-GGA en conjunción con la aproximación de potencial de core efectivo (ECP, por sus siglas en inglés) para cúmulos de  $(\text{GaAs})_n$  ( $n=2-6, 8$ ). Zhao y colaboradores [42] usaron DFT-GGA para cúmulos de  $(\text{GaAs})_n$  ( $n=6-9$ ). Feng y colaboradores [43] usaron aproximaciones DFT para cúmulos mixtos  $\text{Ga}_m\text{As}_n$  ( $m + n \leq 16$ ). Más recientemente, Karamanis y colaboradores [44] emplearon DFT-GGA

para el estudio de cúmulos  $(\text{GaAs})_n$  del tipo prolato (2,2), (3,3) y (6,0). Gaston, Steenbergen y colaboradores [45, 46] abordan con el estudio de los cúmulos puros de Ga por medio de cálculos DFT y Coupled Cluster, para cúmulos de 2 a 8 átomos encontrando resultados que son comparativamente similares en ambos casos. Finalmente, uno de los trabajos más recientes corresponde al estudio de cúmulos estequiométricos de tamaño mediano que han sido descritos por Lu y colaboradores [47] quienes encuentran una “competencia” entre las estructuras rellenas y las de tipo caja de los cúmulos, siendo estas últimas predominantes en cúmulos de 18 a 32 átomos.

Se han obtenido varias conclusiones de los resultados de estos trabajos; las estructuras de mínima energía que se reportan son en muchos casos similares pero en otros hay diferencias significativas. Estas diferencias dependen del método computacional empleado y del nivel de teoría. La mayoría de los cúmulos mixtos de GaAs tienen formas irregulares debido a que existe una preferencia por la formación de tres o cuatro enlaces por átomo en la estructura, y por la longitud de enlace entre el Ga-Ga, Ga-As y As-As siendo mayor el Ga-Ga que los anteriores.

A través del análisis de las cargas de Mulliken, se ha determinado que existe cierta tendencia a la formación de cargas en los cúmulos [18]. De este mismo análisis también se encuentra que los cúmulos estequiométricos presentan cargas relativamente constantes. En general, los cúmulos de GaAs tienden a ser más estables conforme se maximiza la cantidad de enlaces As-As y se minimiza, la del enlace Ga-Ga. La energía de enlace calculada aumenta conforme incrementa Ga con respecto al As. Los cúmulos binarios son energéticamente favorecidos en comparación con los cúmulos metálicos puros de Ga y As formados con el mismo número de átomos.

Respecto de las propiedades electrónicas, se encuentra que el gap HOMO-LUMO decrece en función de la concentración de Ga en los cúmulos mixtos, mientras que la afinidad electrónica y la energía de ionización muestran una dependencia débil en la composición. Conforme la proporción Ga:As crece, la afinidad electrónica se incrementa lentamente mientras que la energía de ionización decrece. En los trabajos realizados por Zhao y colaboradores [36, 37, 38] se estudiaron únicamente cúmulos estequiométricos con tamaños de 8, 12 y 16 átomos ( $\text{Ga}_4\text{As}_4$ ,  $\text{Ga}_6\text{As}_6$ ,  $\text{Ga}_8\text{As}_8$ , respectivamente) determinando las estructuras basales y los isómeros más próximos en energía a estas. Zhao encontró que para los cúmulos de 12 y 16 átomos comienzan a presentarse propiedades semiconductoras.

Sun [40] también estudió el cúmulo estequiométrico de 16 átomos ( $\text{Ga}_8\text{As}_8$ ) proponiendo una estructura con forma de anillo. Sin embargo esta difiere notoriamente en estructura y energía de la reportada por Zhao [38]. Para cúmulos estequiométricos de tamaños medianos (18 a 32 átomos), Lu y colaboradores establecen que las estructuras de tipo caja aumentan su estabilidad cuando presentan átomos o dímeros en su interior, resultado que sugiere una tendencia a la formación de estructuras tipo core-shell. En este mismo trabajo se menciona que las propiedades de los cúmulos de tales dimensiones comienzan a converger hacia las propiedades del estado macroscópico.

### 1.1.3. Cúmulos Semiconductores Dopados

Como se ha mencionado, un grupo importante de los DMSs es el de los del tipo  $A_{1-x}^{II}Mn_xB^{VI}$ . Las dos estructuras cristalinas en las que las aleaciones de este tipo, que se pueden encontrar son, la zinc-blenda y la wurzita; ambas estructuras están formadas por enlaces tetraédricos  $sp^3$ , que involucran los dos electrones de valencia “s” de los electrones del grupo II y los seis electrones “p” de los átomos del grupo VI. El Mn es un metal de transición con electrones de valencia que corresponden a los del orbital  $4s^2$ , su capa d está parcialmente llena. Este metal puede contribuir con sus electrones s al enlace tetraédrico  $sp^3$  y por tanto reemplazar a los elementos del grupo II en las estructuras tetraédricas [2].

La facilidad con la que los átomos de Mn substituyen a átomos del grupo II en las estructuras de zinc-blenda y de wurzita, resulta del hecho que los orbitales 3d del Mn se encuentran exáctamente llenos a la mitad. De la regla de Hund, todos los espines de los electrones se encuentran paralelos en este orbital, y se necesitaría una cantidad considerable de energía (entre 6-7 eV) para agregar al átomo de Mn un electrón con un espín opuesto. En este sentido el orbital  $3d^5$  del átomo de Mn, siendo una capa semillena, por su estabilidad relativa actúa como una capa completa [2].

## 1.2. Antecedentes Experimentales de los Cúmulos de GaAs Dopados

Son pocos los trabajos experimentales reportados, en los que se estudian cúmulos de GaAs dopados con impurezas. En estudios previos realizados por el grupo de Kramel y colaboradores [48], se ha estudiado el dopado de semiconductores III-V con elementos no isoelectrónicos en su composición, particularmente se ha llevado a cabo el dopaje del GaAs Boro en el que se ha observado, por medio de las técnicas de microscopía de efecto túnel de barrido transversal, que los átomos de B substituyen a los átomos de Ga, teniendo fuertes efectos en las propiedades electrónicas locales y como ocurre en el caso de algunos metales de transición, promueven la separación de las bandas de energía del material.

## 1.3. Antecedentes Teórico-Computacionales de los Cúmulos de GaAs Dopados

Estudios previos se han centrado en cúmulos de GaAs de tamaños medianos dopados con impurezas de metales de transición [49, 50]. El estudio teórico-computacional de las propiedades de los cúmulos de GaAs dopados con especies metálicas, se ha realizado con Cr, Mn, Fe y V, por Mahadevan y colaboradores [50], usando el método de pseudopotenciales bajo el formalismo de la DFT-GGA. Los cálculos efectuados indican que, uno de los factores clave que media la estabilidad de las especies dopadas es la energía de acoplamiento entre los orbitales de tipo  $t^2$  (proporcionados por los metales de transición), que es mayor que la energía de acoplamiento que la de orbitales tipo  $t^3$  y  $e^2$ .

En el trabajo de Gustev y colaboradores [49], las estructuras electrónicas y geométricas de los cúmulos de  $(GaAs)_nMn_m$  y de  $(GaAs)_nFe_m$ , con  $m = 1$  ( $n = 2-4$ ),  $m = 2$  ( $n = 1-4$ ), y  $m = 3$  ( $n = 4$ ), fueron estudiadas utilizando DFT bajo la aproximación GGA, utilizando potenciales de núcleo efectivo (*effective core*) y la base LANL2DZ; se encontró que los cúmulos poseen un largo número de isómeros que se encuentran cercanos en energía y que se encuentran alrededor de 1 eV con respecto al estado base calculado. Para los cúmulos con múltiples átomos metálicos, los acoplamientos ferromagnéticos y anti-ferromagnéticos del exceso de densidad de espín en los sitios metálicos son cercanos en energía.

Los estados base dopados con 2 y 3 átomos de Mn presentaron multiplicidades de espín bajas, con el exceso de densidades de espín en los átomos de Mn que son anti-ferromagnéticas en la mayoría de los casos, mientras que los estados base de los cúmulos dopados con 2 y 3 átomos de Fe son ferromagnéticos [49]. Los cálculos efectuados en este estudio no dan indicio de disociación de los dímeros metálicos en los cúmulos dopados, lo cuál fue atribuido a la coordinación de las impurezas. Así mismo, se indica que los cúmulos dopados con átomos de Fe son capaces de presentar momentos magnéticos permanentes, a diferencia de los casos de dopaje con átomos de Mn.

Uno de los intereses que motivan el presente trabajo es el de buscar propiedades magnéticas en el cúmulo de GaAs estequiométrico de 24 átomos, tras ser dopado con átomos de metales de transición de los cuales se sabe, presentan estas propiedades. Por ejemplo, muchos metales de transición de capa abierta poseen cierto momento magnético, mientras que sólo pocos de estos (Fe, Co, Ni) exhiben ferromagnetismo en sus estados cristalinos. La combinación de diferentes tipos y números de átomos puede dar paso a un magnetismo de carácter sintonizable en los cúmulos [12]. De modo que se ha planteado probar el efecto que tienen impurezas de los grupos p y d, puesto que los átomos de estos grupos tienden a formar orbitales de tipo  $t^2$ , adicionalmente, se pretende aportar información adicional sobre los posibles efectos que tienen las impurezas de estos grupos sobre el cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  así como tratar de explorar la posibilidad de que se presente el magnetismo en estos sistemas.

## 2. Base Teórica

El tratamiento riguroso de la base teórica conllevaría un trabajo mucho más extenso que el presente, una buena cantidad de textos sobre la química cuántica y los métodos de estructura electrónica [51, 52, 53, 54, 55], contienen información que puede ser consultada con mayor detalle, en esta parte me remitiré a describir y denotar los aspectos teóricos más importantes, sobre los que se sustenta el presente trabajo de tesis. En el Apéndice A se hace una revisión general que hace énfasis en algunos métodos y aproximaciones básicos encontrados en química teórica y computacional.

### 2.1. Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT).

La teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) representa uno de los métodos cuya implementación práctica incorpora un considerable nivel de precisión aunado a un relativo bajo costo computacional. La DFT está basada en los dos teoremas de Hohenberg-Kohn (HK). En 1964 Pierre Hohenberg y Walter Kohn probaron que para moléculas, con un estado fundamental no degenerado, la energía molecular del estado base, la función de onda y todas las demás propiedades electrónicas están determinadas unívocamente por la densidad electrónica de tal estado, denotada por  $\rho_0(x, y, z)$ .

El primer teorema de HK, establece que la energía electrónica del estado base es un funcional de la densidad electrónica (denotamos esto por  $E_0 = E_0[\rho_0]$ ). El segundo teorema provee de un principio variacional para la DFT, y que es el análogo al teorema variacional de la mecánica cuántica convencional. Establece que para una densidad electrónica de prueba bien comportada, la energía funcional da una energía que es mayor o igual que la energía exacta del estado base del sistema. Esto es  $E[\rho_{prueba}] \geq E_0[\rho_0]$ , la energía exacta del estado electrónico base minimiza el funcional de la energía.

Con base en estos dos teoremas se establece que la energía exacta del estado electrónico base y su densidad pueden, en principio, ser calculados sin recurrir directamente a la ecuación de Schrödinger [53, 54, 55]. Por medio de la DFT se intenta calcular la energía electrónica del estado base y otras propiedades moleculares de tal estado a partir de su densidad electrónica.

Para el cálculo de la energía electrónica del estado base, Kohn y Sham establecieron (en 1965) el esquema práctico de cómputo de las propiedades de un sistema electrónico, para lo cual postularon la existencia de un sistema de referencia de  $N$  electrones no interactuantes moviéndose en un potencial efectivo externo  $v_s(r_i)$ , conocido como potencial de Kohn y Sham. Para el  $i$ -ésimo electrón tendremos la ecuación de autovalores

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_s(r_i) \right] \theta_i = \varepsilon_i \theta_i \quad (1)$$

dado que el sistema de referencia de KS es un sistema no interactuante, el Hamiltoniano total puede escribirse como la suma de los Hamiltonianos para cada electrón, dados por el operador que aparece a la izquierda de la ecuación (1). Entonces, el Hamiltoniano total es

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_s(r_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^N \hat{h}_i^{\text{KS}} \quad (2)$$

La función de onda para dicho sistema corresponde a un determinante de Slater de los llamados espín orbitales de Kohn-Sham de más baja energía, denotados por  $u_i^{\text{KS}}$ , del sistema de referencia. Esto es

$$\psi_{s,0} = |u_1^{\text{KS}} u_2^{\text{KS}} \dots u_N^{\text{KS}}| \quad (3)$$

$$u_i^{\text{KS}} = \theta_i^{\text{KS}}(r_i) \sigma_i \quad (4)$$

donde  $\sigma_i$  es una función de espín del electrón  $i$ -ésimo. La parte espacial de los espín orbitales de KS,  $\theta_i^{\text{KS}}(r_i)$ , es una función propia del operador monoeléctrico  $\hat{h}_i$ .

$$\hat{h}_i^{\text{KS}} \theta_i^{\text{KS}}(r_i) = \varepsilon_i^{\text{KS}} \theta_i^{\text{KS}}(r_i) \quad (5)$$

Hohenberg y Kohn mostraron, que para un sistema cuyo estado base no está degenerado, la densidad electrónica del estado base determina el potencial exterior (excepto por una constante aditiva arbitraria que afecta al nivel cero de energía) y el número de electrones. Como consecuencia, el sistema de referencia no interactuante tiene la propiedad de que la función de onda de los  $N$  orbitales de más baja energía, tiene la misma densidad electrónica que el sistema de electrones interactuantes (aquel que es más realista) con el potencial externo  $v(r)$  como una suma sobre densidades de los orbitales ocupados, esto es,  $\rho(r) = \sum |\phi_i|^2$ .

El potencial de KS incorpora el potencial atractivo entre los electrones y el núcleo ( $V_{\text{coul}}(r)$ ), además de los efectos de correlación e intercambio entre los electrones incluidos en un potencial local denotado por  $v_{\text{xc}}(r)$  [52, 53].

$$v_s = v(r) + V_{\text{coul}}(r) + v_{\text{xc}}(r) \quad (6)$$

El potencial  $v_{\text{xc}}(r)$  de la ecuación (6) es conocido como potencial de intercambio y correlación, este potencial local no tiene una expresión analítica conocida en términos de la densidad electrónica, razón por la que se han desarrollado distintas aproximaciones a este potencial en el marco de la DFT. Tales aproximaciones determinan el nivel de teoría de la DFT aplicado.

En DFT, el funcional de energía total  $E_0$ , es la suma de los términos de energía electrónica, atracciones electrón-núcleo, y repulsiones electrón-electrón. Cada uno de estos términos es un funcional de la densidad electrónica. Esto es:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{\text{ne}}[\rho_0] + \bar{V}_{\text{ee}}[\rho_0] \quad (7)$$

donde  $\bar{T}[\rho_0]$  es la energía cinética promedio de los electrones,  $\bar{V}_{\text{ne}}[\rho_0]$  la contribución a la energía por la interacción entre los núcleos y los electrones y  $\bar{V}_{\text{ee}}[\rho_0]$  la contribución a la energía debida a la repulsión electrón-electrón. El término  $\bar{V}_{\text{ne}}[\rho_0]$  está dado por:

$$\bar{V}_{\text{ne}}[\rho_0] = \int \rho(r)v(r)dr \quad (8)$$

Se define la diferencia en la energía cinética media del estado fundamental entre la molécula y el estado de referencia de electrones no interactuantes como:

$$\Delta\bar{T}[\rho] \equiv \bar{T}[\rho] - \bar{T}_s[\rho] \quad (9)$$

Análogamente, se define la diferencia entre la energía de repulsión electrónica clásica entre los electrones de la molécula y del estado de referencia no interactuante como:

$$\Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \equiv \bar{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (10)$$

donde el término que contiene a la doble integral es la expresión clásica (en unidades atómicas) de la energía de repulsión electrostática interelectrónica si los electrones se encuentran dispersos en una distribución continua de carga con densidad electrónica  $\rho$ . Introduciendo las expresiones (8 a 10) en la ecuación (7), podemos expresar la energía total como:

$$E_0 = \int \rho(r)v(r)dr + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (11)$$

donde el término  $\bar{T}_s[\rho]$  corresponde a la energía cinética del sistema de electrones no interactuantes con función de onda  $\psi_s$ . Se define el funcional de correlación e intercambio, como:

$$E_{xc}[\rho] \equiv \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (12)$$

A partir de esta definición, se puede expresar la energía total del sistema en términos de tres cantidades que son fácilmente evaluables en términos de la densidad electrónica y que incluyen las principales contribuciones a la energía del estado base, la energía total queda:

$$E_0 = \int \rho(r)v(r)dr + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (13)$$

La expresión (12) es la contribución del funcional de intercambio y correlación, la cual es una contribución pequeña, pero difícil de evaluar. A pesar de ser pequeña esta contribución, es importante para la precisión de cualquier cálculo DFT. Podemos obtener la energía del estado base de un sistema a partir de la densidad electrónica si podemos obtener los orbitales KS (ecuación 1), y si conocemos el funcional de intercambio y correlación.

El potencial de intercambio y correlación (ecuación 14) puede ser definido como la derivada del funcional de intercambio y correlación en términos de la densidad electrónica [53].

$$v_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (14)$$

Como se mencionó previamente, este potencial no tiene una expresión analítica exacta conocida. Para el cálculo se utilizan expresiones aproximadas del funcional de intercambio y correlación. Para el estudio de la precisión de un funcional aproximado, se utiliza dicho funcional en los cálculos DFT y se comparan las propiedades moleculares predichas por el modelo, con las mismas propiedades determinadas experimentalmente. La falta de un procedimiento sistemático para mejorar este funcional es el principal inconveniente del método DFT.

La energía de intercambio-correlación contiene las siguientes componentes: La energía cinética de correlación, que es la diferencia entre la energía cinética de la molécula y el sistema de referencia de electrones no interactuantes; la energía de intercambio (asociada a la condición de antisimetría), la energía de correlación Coulómbica (asociada a las repulsiones electrostáticas) y una corrección de autointeracción (SIC). La SIC viene incluida porque la expresión de repulsión electrostática de la nube de carga eléctrica clásica permite erróneamente que una parte de la densidad electrónica, proveniente de algún electrón particular interactúe con las contribuciones de carga del mismo electrón. Realmente un electrón no interactúa consigo mismo [52, 53, 56].

### 2.1.1. DFT conceptual

La DFT conceptual comenzó con los trabajos de Parr y colaboradores [53], esta es un subcampo de la DFT que trata de establecer, partiendo de la densidad electrónica, aquellos conceptos y principios que hacen posible el entendimiento y la predicción del comportamiento químico de las moléculas.

La energía del estado base de una especie química (átomo, molécula, cúmulo, ..., etc.), depende del número de electrones del sistema. Como lo establece el primer teorema de HK, dado que la energía electrónica del estado base de un sistema, es un funcional de la densidad electrónica, y por tanto del número de electrones, entonces, es posible derivar la respuesta del sistema frente a cambios en el número de electrones presentes en el mismo, cambios en el potencial externo, o bien, en ambos. Esta es la idea básica sobre la que se sustenta la DFT conceptual.

El objetivo principal de la DFT conceptual consiste en la descripción de la interacción de las especies sobre la base de las propiedades aisladas del sistema en una aproximación perturbacional [57]. Para un sistema con un número de electrones  $N$  y sometido al potencial externo  $v(r)$ , las derivadas del funcional de la energía con respecto a  $N$  y  $v(r)$  constituyen una serie de coeficientes de respuesta que caracterizan la perturbación energética frente a diversas interacciones. Estos coeficientes han recibido el nombre de “indicadores de reactividad”, o bien el de “descriptores químicos” [58].

Se distinguen dos tipos de descriptores químicos; aquellos que son globales, y que describen las propiedades de toda una molécula, y los descriptores locales, que describen propiedades de uno o más fragmentos de la molécula. Un descriptor local puede tener valores distintos en diferentes fragmentos de la misma molécula o sitios atómicos de la misma, mientras que un descriptor global tiene un sólo valor para la molécula en su totalidad. A continuación se mencionan los aspectos más importantes de algunos descriptores

- Potencial químico electrónico ( $\mu$ ): Está definido como el cambio en la energía del sistema con respecto al número de electrones bajo un potencial externo constante (el potencial creado por el conjunto de núcleos del sistema). El potencial químico está asociado con el intercambio de densidad electrónica.

$$\mu = \left( \frac{\partial E [N; v(r)]}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (15)$$

Por diferencias finitas, el potencial químico ha sido aproximado a

$$\mu \approx - \left( \frac{I + A}{2} \right) \quad (16)$$

donde I y A son el potencial químico y la afinidad electrónica, respectivamente. A su vez, utilizando el teorema de Koopmans (que no se cumple en todos los casos de la DFT [53, 59]), I y A pueden aproximarse al negativo de las energías del HOMO y LUMO respectivamente [60]. El potencial químico puede, en estos casos, ser aproximado por

$$\mu \approx \left( \frac{E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}}{2} \right) \quad (17)$$

- Electronegatividad ( $\chi$ ): Está definida como la medida de la resistencia que tiene un sistema a la pérdida de densidad electrónica. El potencial químico electrónico corresponde al negativo de la electronegatividad de Mulliken,  $-\chi$ , por

$$\chi = -\mu \approx \left( \frac{I + A}{2} \right) \quad (18)$$

-Dureza Química ( $\eta$ ) y Blandura Química (S): La dureza está definida como el cambio en el potencial químico electrónico con respecto al número de electrones bajo un potencial externo fijo.

$$\eta = \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(r)} = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} \quad (19)$$

La medida de la dureza química indica la resistencia que tiene una determinada especie química al intercambio de densidad electrónica con el ambiente externo. Al igual que con el potencial químico, la dureza puede ser aproximada por diferencias finitas a

$$\eta \approx \frac{(I - A)}{2} \quad (20)$$

O bien, suponiendo la validez del teorema de Koopmans como

$$\eta \approx \frac{(E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}})}{2} \quad (21)$$

La blandura, S, se define como el inverso de la dureza

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (22)$$

- Funciones de Fukui ( $f(r)$ ): Estas fueron propuestas por Parr en 1984, representan el cambio en la densidad electrónica en el punto r con respecto a la variación en el número de electrones N, bajo un potencial externo fijo.

$$f(r) = \left( \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (23)$$

- Índice de Electrofilicidad ( $\omega$ ): Este índice fue definido en 1999 por Parr, da una medida de la energía de estabilización de una molécula cuando adquiere una cantidad adicional de densidad electrónica, dada por el cambio en el número total de electrones,  $\Delta N$ .

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (24)$$

Este índice permite inferir la tendencia que tiene una molécula que se comporta como un *electrófilo*, de adquirir una cantidad extra de densidad electrónica con el ambiente, así como la resistencia de la molécula para intercambiar densidad electrónica con el ambiente.

Aquellas moléculas que se comportan como buenas especies *electrófilas* poseen un alto valor del potencial químico y un valor bajo de la dureza, dando al índice de electrofilicidad un valor alto ( $\omega > 1.5$  eV). Los electrófilos moderados presentan valores comprendidos entre los 0.8 eV y los 1.5 eV de este índice, mientras que los electrófilos débiles han sido considerados como aquellos con valores de  $\omega$  menores a 0.8 eV [58].

### 2.1.2. Funcionales con la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA)

Para el cálculo de la energía de intercambio y correlación ha sido necesaria la introducción de ciertas aproximaciones. La primera de ellas fue la llamada aproximación de densidad local (LDA por sus siglas en inglés). Hohenberg y Kohn mostraron que si la densidad electrónica varía de forma extremadamente lenta con la posición, entonces  $E_{xc}^{LDA}[\rho]$  puede ser aproximada por

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (25)$$

donde  $\varepsilon_{xc}$  es la energía de intercambio más la de correlación por electrón en un gas de electrones homogéneo con densidad electrónica  $\rho$ . Bajo esta aproximación, el potencial de intercambio-correlación está dado por la derivada funcional de  $E_{xc}^{LDA}[\rho]$ , pudiendo ser escrito en términos de la densidad electrónica.

$$v_{xc}^{LDA} = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}}{\partial \rho} = \varepsilon_{xc}(\rho(r)) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \quad (26)$$

Posterior al desarrollo de la LDA, se trabajó en el desarrollo de la conocida aproximación de densidad local de espín (LSDA, por sus siglas en inglés). Los cálculos con LDA y LSDA están basados en el modelo del Jellium [56], un sistema hipotético eléctricamente neutro de volumen infinito, consistente en un número infinito de electrones interactuantes moviéndose en un espacio con carga positiva distribuida de forma continua y uniforme. La densidad de electrones por unidad de volumen en el Jellium es constante. El Jellium es un modelo apropiado para sistemas en los que la densidad electrónica varía suavemente en el espacio.

Para moléculas de capa abierta y geometrías moleculares próximas a la disociación, la LSDA da resultados más precisos que la LDA, esto se debe a que en la LDA, los electrones con espín opuesto, apareados entre sí, comparten el mismo orbital espacial de Kohn y Sham, la LSDA permite que tales electrones tengan diferentes orbitales espaciales [56].

En los sistemas moleculares reales no es posible esperar una distribución uniforme de densidad electrónica, en todo el espacio particularmente cerca de los núcleos, sino que en estos casos debe existir algún tipo de gradiente de la densidad electrónica (y por tanto la variación de  $\rho$  en el espacio). Una mejor aproximación al problema es la conocida por aproximación de Gradiente Generalizado (GGA, por sus siglas en inglés). En la GGA se utiliza la densidad electrónica y su gradiente, además de incluirse los gradientes para la densidad electrónica de los electrones con espín  $\alpha$  y espín  $\beta$ , bajo esta aproximación se tiene:

$$E_{xc}^{GGA} [\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla\rho^\alpha(r), \nabla\rho^\beta(r)) dr \quad (27)$$

donde  $f$  es una función de las densidades de espín y sus gradientes. El funcional de intercambio-correlación bajo esta aproximación (al igual que en la LDA), es separable en términos de correlación ( $E_c^{GGA}$ ) e intercambio ( $E_x^{GGA}$ ) que se modelan por separado.

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (28)$$

Generalmente estos funcionales se construyen adicionando correcciones a los funcionales de la LSDA. Algunos otros se construyen parametrizando con datos experimentales. Se consideran funcionales semilocales en el sentido de que consideran que la dependencia del funcional de intercambio depende de la densidad electrónica en cada punto del espacio (localidad), pero también de la densidad electrónica cercana (no localidad) originada por su gradiente, el funcional Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) es un ejemplo de funcional de gradiente corregido puro, que utiliza la aproximación GGA.

La precisión de los cálculos DFT depende en gran medida del funcional de selección. El “nivel de teoría” se define como la combinación que se selecciona de funcional/conjunto base. Aquellos funcionales que se encuentran en un nivel de teoría mayor al de la GGA son los meta-GGA, en los que se encuentra implícita la llamada aproximación de Meta-gradiente generalizado, la cual es similar a la GGA, sólo que en ésta se considera la contribución del Laplaciano de la densidad electrónica.

Considerando la precisión de los cálculos, estas aproximaciones siguen un orden jerárquico, noción que fue plasmada metafóricamente por John Perdew en la conocida “escalera al cielo” o “escalera de Perdew”, en la que se visualizan los funcionales DFT como pasos de una escalera que conduce al “cielo de la precisión química”. En esta imagen se considera que al fondo de tal escalera se encuentran los cálculos de Hartree-Fock, mientras que al final, se encuentra la solución exacta de la ecuación de Schrödinger (Figura 3).

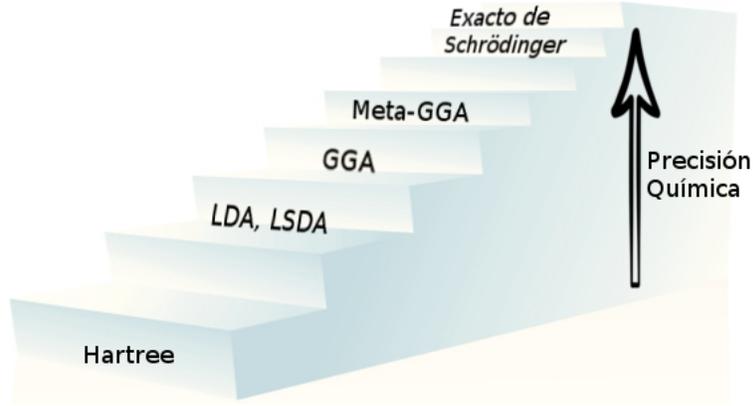


Figura 3: Ilustración metafórica de la escalera de Perdew, las aproximaciones utilizadas tienen diferentes niveles de precisión.

Otros funcionales que se han utilizado son los funcionales híbridos, que incorporan una parte de la energía de intercambio proveniente de la aproximación de Hartree-Fock, y la otra proveniente de un funcional DFT puro. Uno de los más famosos es el B3LYP, el cual ha demostrado dar muy buenos resultados en muchos casos. Cualquier funcional de intercambio se puede combinar con cualquier otro de correlación. Así, la notación BLYP/6-31G\* denota el nivel de teoría aplicado a un cálculo DFT en el cuál se ha utilizado el funcional de intercambio de Becke 1988 y el funcional de correlación de Lee-Yang-Parr, con los orbitales expandidos en la base conocida por 6-31G\* [56].

### 2.1.3. Funcional de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE)

Como se mencionó con anterioridad, este funcional es un funcional GGA (el mismo que ha sido seleccionado para los cálculos de este trabajo), ha sido caracterizado por no contener parámetros empíricos, lo que lo hace un funcional DFT puro. Este funcional permite la separación de los términos de la energía de intercambio y correlación como en la ecuación (28). La energía de intercambio definida en este funcional está dada por la siguiente expresión [61].

$$E_x^{\text{PBE}}[\rho] = \int \rho \varepsilon_{xc}(r) F(s) dr \quad (29)$$

En donde la función  $F(s)$  contiene la información respectiva al gradiente de la densidad electrónica. Por su parte, la energía de intercambio y correlación por partícula esta dada por  $\varepsilon_{xc} = -3e^2 k_F / 4\pi$ .  $k_F$  es el número de onda de Fermi ( $k_F = (3\pi^2 \rho)^{1/3}$ ). La expresión más sencilla para la función  $F(s)$  es

$$F(s) = 1 + k - \frac{k}{(1 + \mu s^2/k)} \quad (30)$$

con los parámetros ajustados  $\mu = 0.21954$ ,  $k = 0.804$ .

El funcional de la energía de correlación tiende a la forma

$$E_c^{\text{PBE}} = -\frac{c^2}{\alpha_0} \int \rho \gamma \phi^3 \ln \left[ 1 + \frac{1}{\frac{\chi s^2}{\phi^2} + \left( \frac{\chi s^2}{\phi^2} \right)^2} \right] \quad (31)$$

donde  $s = |\nabla \rho| / 2k_F \rho = (r_s \alpha_0)^{1/2} \phi t / c$ , a su vez, con  $c = 1.2277$ ,  $t = |\nabla \rho| / 2k_F \rho$  y  $\rho = 3/4\pi r_s^3 = k_F^3/3\pi^2$ , el factor de apantallamiento de Thomas-Fermi  $k_s = (4k_F/\pi\alpha_0)^{1/2}$  (con  $\alpha_0 = (\hbar^2/\text{me}^2)$ ),  $\chi = 0.72161$ ,  $\phi = \frac{1}{2} \left[ (1 + \varsigma)^{2/3} + (1 - \varsigma)^{2/3} \right]$ , siendo finalmente la polarización de espín relativa  $\varsigma = (\rho_\uparrow - \rho_\downarrow) / \rho$ .

Cálculos realizados con el funcional PBE han mostrado una buena correlación con los resultados experimentales [18, 39, 42, 62, 63] para los casos de cálculos de energías de activación, parámetros geométricos y frecuencias vibracionales, entre otros.

#### 2.1.4. Conjuntos Base

Se entiende por conjunto base al conjunto de funciones utilizado para representar a los orbitales atómicos de un sistema de estudio (molécula, cúmulo, nanocristal, etc). La función de onda de un sistema electrónico de  $N$  electrones puede ser expandida en un número infinito de funciones que conforman el conjunto base de tal sistema. Sin embargo, en la práctica se emplean conjuntos finitos de funciones analíticas (comúnmente de tipo Gaussiano) aunque en algunos casos se han llegado a emplear bases numéricas. Una base numérica es esencialmente una tabla de los valores que representa una función de onda orbital en diferentes puntos del espacio alrededor del núcleo.

La precisión del cálculo depende del tamaño del conjunto base, y a su vez, la representación de los orbitales implicados en el cálculo será mejor, ya que se imponen pocas restricciones sobre la localización de los electrones en el espacio.

Los conjuntos base estándar utilizados habitualmente por el software computacional emplean funciones orbitales de tipo Gaussiano (GTO, por sus siglas en inglés), funciones orbitales del tipo Slater (STO, por sus siglas en inglés), o bien, en algunos casos, funciones de tipo ondas planas. Los conjuntos base que pueden formarse se pueden clasificar de acuerdo a la cantidad de funciones que contienen en alguno de los siguientes tres tipos:

1. Bases mínimas: El conjunto comprende solamente el número mínimo de funciones necesarias para representar a todos los orbitales atómicos ocupados de cada átomo incluyendo una función para cada uno de los orbitales internos y de valencia. Por ejemplo, para el átomo de H sólo se tomaría la función del estado  $1s^1$ . Mientras que para el As son necesarias funciones base para todos los electrones de su configuración electrónica  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^3$ .
2. Bases de valencia: El conjunto sólo comprende las funciones que representarán a los electrones de valencia de cada átomo, así, para el átomo de As sólo se describen los orbitales  $4s^24p^3$ .
3. Bases extendidas: Estos conjuntos comprenden a los orbitales internos, de valencia y a un conjunto de orbitales virtuales desocupados. Así, para el caso del As, usar una base extendida significa adicionar a las

funciones de la base mínima, aquellas funciones para los orbitales 4d, 5s y 5p, por ejemplo. Entre estas se encuentran las bases polarizadas que añaden orbitales con un momento dipolar mayor al requerido para la descripción de cada átomo. Por ejemplo, una función polarizada añadirá un orbital  $d$  a un átomo de carbono o un orbital  $p$  al átomo de hidrógeno.

### 2.1.5. Funciones del tipo Slater (STO)

Los orbitales de tipo Slater tienen la forma normalizada siguiente

$$\left[ \frac{(2\zeta/\alpha_0)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta r/\alpha_0} \right] Y_l^m(\theta, \phi) \quad (32)$$

En este caso,  $\zeta$ , es el parámetro denominado “exponente orbital” y  $Y_l^m(\theta, \phi)$ , es un armónico esférico. El conjunto de todas estas funciones con  $n$ ,  $l$  y  $m$  enteros y valores positivos del exponente orbital, es un conjunto completo. En la práctica, los conjuntos de STO contienen una cantidad finita de funciones, para la descripción precisa de un orbital atómico polielectrónico (OA), se requiere de una combinación lineal de varios STO [56]. Slater sugirió que para aproximar un OA mediante una función sencilla de la forma (31), el valor del exponente orbital podría entonces tomar la forma

$$\zeta = \frac{(Z - s)}{n} \quad (33)$$

donde  $Z$  es el número atómico,  $n$  el número cuántico principal y  $s$ , la constante de apantallamiento.

La característica principal de los STOs es que son funciones que dependen exponencialmente de la distancia al origen (núcleo), en contraste, los GTOs tienen una dependencia Gaussiana con la distancia al origen. Para los STOs, entre mayor sea el argumento del exponente, el orbital será más localizado en su centro, por el contrario, entre menor sea dicho argumento, el orbital tendrá una mayor extensión.

Se ha demostrado que ciertas propiedades como, las energías de espín electrónico y las energías de activación de reacción convergen más rápido con los STOs que con los GTOs, con respecto al tamaño del conjunto base. Además, el comportamiento asintótico de las funciones de tipo Slater cerca del núcleo y a distancias grandes alejadas de éste es ventajoso para el cálculo de algunas propiedades espectroscópicas [52].

### 2.1.6. Base TZ2P

Es una base del tipo Slater, considerada triple zeta ( $3 - \zeta$ ) y doblemente polarizada. Es decir, al ser triple zeta, uno se refiere a que asigna tres STOs a cada una de las subcapas atómicas (1s, 2s, 2p, ...) y que difieren en sus exponentes orbitales ( $\zeta$ ). Al ser doblemente polarizada, añade funciones de polarización cuyos números cuánticos son mayores que aquel del momento angular máximo de la capa de valencia del estado fundamental de cada átomo [56].

La TZ2P incorpora los conjuntos primitivos de Huzinaga [64], (10s6p) para átomos pesados (C,N,O y F) y conjuntos primitivos de Dunning [65], (5s) para el átomo de H y (5s3p) para C, N, O y F. El esquema completo de la TZ2P es entonces (10s6p2d/5s3p2d) para C, N, O y F y para el H (5s2p/3s2p), agregando así el conjunto de funciones de polarización de momento angular elevado (doblemente polarizada) a todos los átomos. Cabe destacar que los conjuntos primitivos de Dunning y Huzinaga se componen de los conjuntos base generados a partir de funciones de referencia, cuyas características se centran en que (a) las funciones de referencia son las de HF (Hartree Fock) numéricas, y (b) todas las funciones comprendidas en estas bases son bases mínimas.

## Parte II

# Planteamiento del Problema

### 3. Planteamiento y Justificación

En esta sección se presentan algunas de las propiedades más relevantes del sistema de estudio que han sido reportadas previamente en la literatura. Así mismo se mencionan algunos aspectos a notar sobre cúmulos similares. Se presenta también, la justificación del modelo teórico empleado.

#### 3.1. Sistema de Estudio: El cúmulo de $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$

De los resultados obtenidos en previos estudios teórico-computacionales [44, 47, 66, 67] sobre los cúmulos estequiométricos de arseniuro de galio  $(\text{GaAs})_n$ , de tamaños del orden de  $n = 12 - 30$  átomos, se ha encontrado que el cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  (corespondiente al  $(\text{GaAs})_{12}$ ) presenta una estructura de caja simétrica, que se asemeja a la de un octaedro truncado, con átomos de Ga y As alternados, en los que cada átomo del cúmulo se encuentra formando tres enlaces con sus primeros vecinos (Fig. 4). De acuerdo con los estudio previos, el estado base del  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  es singulete. Adicionalmente, el cúmulo de dos átomos de Ga-As tiene un estado  $^3\Sigma^-$  [18], lo cual significa que la pérdida de uno de los dimeros de Ga-As que conforman el cúmulo puede dejar al resto en un estado triplete.

Una de las características estructurales que hacen interesante a este sistema es que todos los átomos de As son sitios equivalentes, lo mismo sucede con todos los átomos de Ga presentes. Es por esta característica que al dopar superficialmente a este cúmulo con un sólo átomo distinto, sólo habrán dos posibilidades de ser dopado; la primera, que sea dopado en sustitución de un átomo de As (que llamaremos, sitio As) y la segunda, que sea dopado en sustitución de un átomo de Ga (que llamaremos, sitio Ga). Dada la estructura del  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ , cuando la impureza en cuestion es puesta en un sitio As, quedará rodeada por tres átomos de Ga, mientras que si es puesta en un sitio As, quedará rodeada por tres átomos de As.

Un estudio previo relacionado con el cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ , fue realizado por el grupo de Wang y colaboradores [68], quienes estudiaron cúmulos de GaAs dopados con Fe y Mn en sitios endoédricos y exoédricos; Wang y colaboradores doparon cúmulos estequiométricos de 14 a 24 átomos, y llevaron a cabo cálculos usando DFT, al nivel de teoría PBE/DND. Se encontró que al dopar con un sólo átomo de Mn o Fe, los sitios de dopaje más favorables para los cúmulos de mayor tamaño fueron los sitios endoédricos. El dopaje realizado no consistió en sustituir ningún átomo del cúmulo de GaAs, las impurezas fueron colocadas sobre la superficie de los cúmulos (sitios exohédricos), o bien, dentro de las estructuras de los mismos (sitios endoédricos).

Otros cúmulos semiconductores análogos al  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ , presentan una estructura similar. Tal es el caso del cúmulo de  $\text{Zn}_{12}\text{O}_{12}$ , el cuál ha sido previamente estudiado por Nasser y colaboradores [69]. Como nanomaterial, se ha demostrado que el ZnO dopado con Al, tiene una fuerte interacción con la molécula de CO (monóxido de carbono), de modo que ha sido propuesto para ser utilizado como detector de este gas. En su estudio, Nasser y colaboradores estudiaron (al nivel B3LYP, M06-L y B97D) las propiedades del  $\text{Zn}_{12}\text{O}_{12}$

puro y dopado con Al, en su interacción con CO. Se identificó que el simple dopaje propuesto permite incrementar considerablemente la reactividad de los cúmulos de ZnO con CO. Dando un claro ejemplo del efecto significativo que tiene el dopaje en los cúmulos semiconductores.

Otro cúmulo análogo del  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ , es el de  $\text{Ga}_{12}\text{N}_{12}$ , que también posee una estructura similar. También se ha realizado un estudio teórico-computacional sobre el dopaje del  $\text{Ga}_{12}\text{N}_{12}$ , por el grupo de Lu y colaboradores [70], en el que se investigan las propiedades electrónicas, estructurales y magnéticas de tal cúmulo con impurezas de Fe. Los cálculos realizados al nivel de teoría PBE/DNP señalan que las estructuras endohédricas son energéticamente preferibles (más estables), así mismo, se encuentra que la contribución a la densidad de espín en el cúmulo dopado, es debida a la presencia de los orbitales  $3d$  del átomo metálico, la cual induce un pequeño momento magnético en los primeros vecinos de tal átomo [70].

Del trabajo de tesis de licenciatura previo [71], se llevó a cabo un estudio teórico-computacional sobre los cúmulos de GaAs, en el cuál, utilizando la DFT al nivel de teoría PBE/TZ2P. Los cálculos fueron efectuados tanto para encontrar las estructuras de menor energía de los cúmulos de GaAs de 2 a 9 átomos, como para predecir sus propiedades [71]. También se inició la búsqueda de las estructuras de los cúmulos estequiométricos de 10 a 30 átomos, basados en el método de semillado con estructuras previas reportadas en la literatura, de cúmulos análogos de InP y CdS [71]. En la figura 5 se muestra el gráfico de energías de enlace por átomo de las estructuras de menor energía obtenidas. Considerando varias estructuras de partida para el cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ , se encontró que la estructura de menor energía coincide con aquella reportada en la literatura [47, 66, 68] (Figura 4), esta estructura fue seleccionada como estructura de partida para el presente estudio.

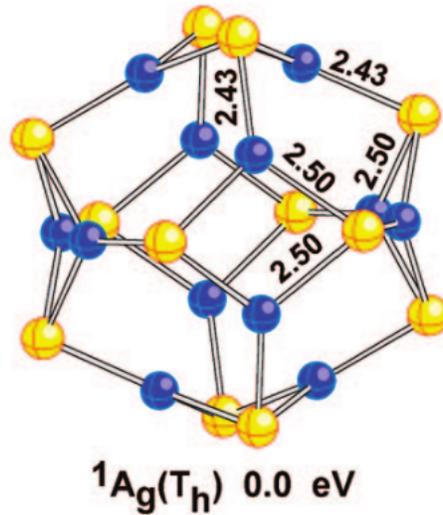


Figura 4: Estructura del cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  reportada por Gustev y colaboradores Ref. [15], las esferas amarillas representan átomos de As, mientras que las esferas azules, representan átomos de Ga. Los números que aparecen en la estructura indican las longitudes de enlace del cúmulo (en Angstroms), al pie de la figura se presenta el grupo puntual de simetría. El valor de 0.0 eV, indica que se trata del isómero de menor energía reportado por Gustev y colaboradores.

### Cúmulos estequiométricos de GaAs

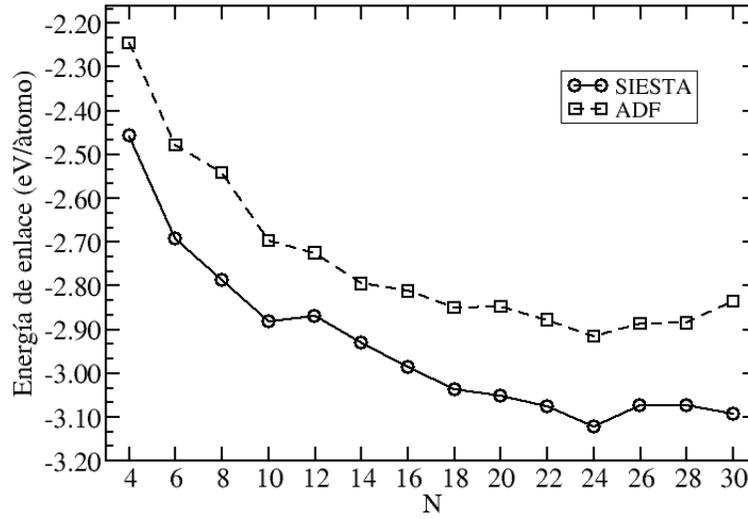


Figura 5: Energías de enlace por átomo de los cúmulos estequiométricos de GaAs, estudiados previamente utilizando ADF (línea discontinua), al nivel de teoría PBE/TZ2P y resultados análogos obtenidos utilizando SIESTA (línea continua), al nivel de teoría PBE/DZP. Cada uno de los puntos de las gráficas representa un cúmulo de estudio, la energía de enlace por átomo (en eV/átomo) se presenta en el eje  $Y$ , mientras que el eje  $X$  representa el tamaño del cúmulo  $N$  (número total de átomos en el cúmulo). En ambos casos, el cúmulo de 24 átomos, de GaAs es el más estable de las estructuras consideradas.

### 3.2. Justificación del Modelo Teórico

En el presente estudio se llevaron a cabo cálculos de optimización geométrica utilizando el funcional de clase PBE, y las bases DZP (en el caso de los cálculos en SIESTA), y TZ2P (en el caso de los cálculos en ADF), este nivel de teoría se seleccionó debido a que:

- El funcional clase utiliza la aproximación de gradiente generalizado (GGA por sus siglas en inglés), del cual se esperan resultados suficientemente precisos y consistentes con otros estudios previamente reportados en la literatura. Además de esto, el funcional PBE es un funcional puro, lo cual significa que no ha sido alterado con parámetros adicionales empíricos o similares.
- Las bases numéricas son suficientemente grandes como para asegurar la descripción completa de la estructura electrónica de los cúmulos de estudio.

## Parte III

# Hipótesis y Objetivos

La hipótesis de trabajo es la siguiente: Es posible el dopaje del cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  con impurezas atómicas de los grupos  $p$  y  $d$ , permitiendo la formación de estructuras que pueden ser más estables desde el punto de vista energético. El dopaje con estas especies tiene el potencial de conferir propiedades magnéticas al cúmulo de estudio.

Los objetivos de este estudio son los siguientes:

- Identificar los cambios estructurales que resultan de dopar al cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ , con un átomo de las impurezas de interés, tomando como posibles a aquellas estructuras que den la menor energía de enlace.
- La predicción de las propiedades físicas y químicas de las estructuras obtenidas por métodos computacionales.
- Establecer los factores de mayor relevancia que contribuyen a las propiedades de los cúmulos dopados.
- Aportar información sobre estos sistemas, la cual se espera que contribuya al desarrollo de nuevos nanomateriales basados en GaAs puro y dopado.

## Parte IV

# Metodología

## 4. Descripción de la Metodología Seguida

En esta sección se describirá la calibración del método y la metodología computacional seguida para el cálculo de las estructuras de menor energía y las propiedades físicas y químicas correspondientes a estas.

### 4.1. Estructuras de Partida

La estructura de partida de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  fue previamente calculada empleando el software SIESTA [72] y el software ADF [73, 74]. SIESTA es un software que permite llevar a cabo cálculos de estructura electrónica con relativa sencillez computacional, debido a que se basa en el uso de pseudopotenciales, el tiempo de cálculo de las estructuras de partida es más rápido que el que podría esperarse con otros métodos. ADF es un software que realiza cálculos de tipo *all electron*, dando resultados más precisos, pero con un tiempo de cálculo más prolongado. Alternamos el uso de SIESTA con ADF combinando estas características. Se espera obtener resultados con SIESTA que sean aproximaciones aceptables, para luego refinar el cálculo usando ADF, de manera que las estructuras de salida obtenidas con ADF, al estar preoptimizadas, cuenten con la precisión suficiente para ser consideradas representativas de sistema de estudio. Detalles computacionales de estos paquetes se encuentran en el apéndice C.

Esta estructura del  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  fue determinada por el método de semillado, tras probar cinco diferentes estructuras del cúmulo reportadas en la literatura [21, 42, 47, 63] y cinco más propuestas con base en estructuras de cúmulos semiconductores análogos, también reportadas en la literatura [39, 75, 76], estas fueron reoptimizadas al nivel de teoría de la DFT bajo el formalismo de la GGA y utilizando el funcional de clase PBE. Para los cálculos realizados en SIESTA se empleó la base DZP mientras que aquellos que fueron realizados en ADF se empleó la base TZ2P. La estructura de menor energía encontrada se muestra en la figura 6.

Aunque la forma del  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  obtenido coincide con los resultados previos reportados en la literatura [66, 49], difiere en las longitudes del enlace Ga-As predichas. Esta diferencia es debida a diversos factores, tales como, la elección del método, nivel de teoría y la base empleada en el cálculo, en general las longitudes de enlace predichas por ADF son siempre menores que aquellas predichas por SIESTA (ver Apéndice B.2).

Los cúmulos de GaAs estequiométricos dopados con impurezas fueron preparados considerando los dos sitios equivalentes que tiene la estructura de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ , que corresponden a los sitios que ocupan los átomos de As y los átomos de Ga en el cúmulo. Cada una de las impurezas fue colocada en sustitución de un átomo de Ga (al que denominaremos sitio Ga) o bien de un átomo de As (sitio As). Para el dopaje se consideraron impurezas del grupo “*p*” y del grupo “*d*” (metales de transición)

La impureza sustituyente del grupo *p* corresponde a un átomo de: B, C, N, O, F, Al, Si, P, S o Cl.

La impureza sustituyente del grupo *d* corresponde a un átomo de: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd o Ag.

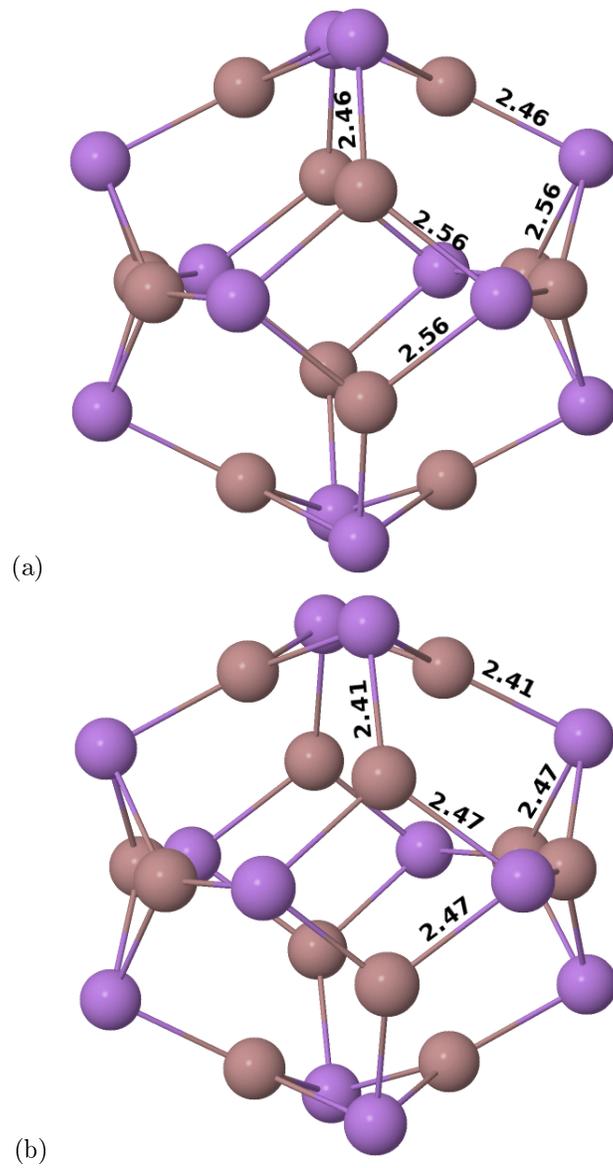


Figura 6: Estructuras del cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  obtenidas (a) con SIESTA y (b) con ADF. La energía de enlace por átomo de este cúmulo obtenida con SIESTA fue de  $-3.121$  eV/átomo, y de  $-2.195$  eV/átomo obtenida con ADF. Las longitudes de enlace indicadas en la figura se encuentran en angstroms.

## 4.2. Calibración del Método

La calibración consiste en llevar a cabo cálculos de estructuras conocidas, cuyas propiedades se hayan reportado previamente en la literatura. Una vez calculadas las propiedades con el método utilizado, se comparan con las ya reportadas y se establece si el cálculo arroja predicciones similares a las ya conocidas, o si el error es aceptable con respecto a los datos experimentales o a los cálculos reportados considerados confiables. En tal caso, se considera que el nivel de teoría empleado es suficiente, de manera que, como premisa inicial, el mismo nivel de teoría puede seguir empleándose para los cálculos posteriores.

Para calibrar el método se llevaron a cabo los cálculos de reoptimización de los cúmulos de dos átomos:  $\text{As}_2$ ,  $\text{Ga}_2$  y  $\text{GaAs}$ , utilizando el software SIESTA, empleando la DFT al nivel de teoría PBE/DZP y también con el software ADF, empleando la DFT al nivel de teoría PBE/TZ2P. La energía de enlace por átomo, la longitud de enlace, el potencial de ionización vertical y la afinidad electrónica de éstos cúmulos han sido reportados en la literatura.

En el Apéndice B se encuentran las tablas de comparación de los resultados obtenidos con SIESTA y ADF con algunos resultados reportados, tanto teóricos como experimentales, de los mismos dímeros. Podemos considerar como aceptable el nivel de teoría tanto en SIESTA como en ADF, debido a que los resultados que arroja son considerablemente semejantes a los que han sido aceptados y reportados en la literatura.

## 4.3. Cálculos de Optimización

Los cálculos de optimización fueron llevados a cabo bajo el formalismo de la DFT, usando la aproximación de gradiente generalizado (GGA), al nivel PBE/DZP en SIESTA, al nivel PBE/TZ2P en ADF. Se consideran cúmulos neutros (sin carga) y sin restricciones de espín. Las estructuras de partida (dopadas) fueron primero optimizadas utilizando SIESTA, los resultados de esta optimización inicial fueron luego usados como estructuras de entrada en ADF. Para los cálculos hechos en ADF, se usó la polarización de espín predicha por SIESTA.

En los casos de dopaje con metales de la segunda serie de transición (Mo, Tc, Ru, Rh, Pd y Ag), ADF automáticamente emplea una base modificada de la TZ2P, la cual se vale de la Aproximación Regular de Orden Cero (ZORA, por sus siglas en inglés). Información detallada de tal aproximación se incorpora en el Apéndice C. En lo que respecta a esta sección, ZORA es una aproximación a la ecuación relativista de Dirac, permite introducir los efectos relativistas a los cálculos DFT. Estos efectos son un factor importante a considerar en el caso de los cálculos que involucran átomos pesados. ZORA ha demostrado ser útil y precisa para cálculos atómicos, especialmente al tratar orbitales de valencia [77].

#### 4.4. Estructuras de Menor Energía

Para asegurar que las estructuras obtenidas en ADF son las de menor energía, se llevó a cabo el cálculo de las frecuencias de vibración de los cúmulos. De tener todas estas frecuencias un valor positivo, se considera que las estructuras correspondientes se encuentran en un estado de mínima energía en la superficie de energía potencial (no necesariamente el mínimo global de mínima energía). Mientras que en los casos en que existen frecuencias (al menos una) con valores negativos, las estructuras correspondientes se encuentran en un estado de transición.

Una vez terminados los cálculos en ADF se revisaron tres criterios para cada cúmulo: la energía de enlace de ADF, las frecuencias analíticas calculadas y la distribución electrónica en los orbitales. Las estructuras consideradas como aceptables, aquellas que presentarán la menor energía de entre todas las conformaciones probadas, deben cumplir con los siguientes criterios:

- La energía de enlace debe ser la menor, de entre todos los posibles isómeros calculados.
- Todas las frecuencias analíticas calculadas deben tener valores numéricos positivos.
- Todos los electrones en los orbitales deben seguir el principio de Aufbau y el de exclusión de Pauli.

No en todos los casos se alcanzó la convergencia en la energía del cúmulo, en algunos casos esto puede deberse a que la estructura propuesta no es físicamente admisible, o bien a problemas técnicos del software empleado. Los casos en los que ocurrió esto fueron en los que se dopó al cúmulo de GaAs con Cr (en ambos sitios, As y Ga), Mn (en el sitio As), Fe (en el sitio As), Co (en el sitio As), Mo (en el sitio As) y Ag (en el sitio As). El error en tales casos fue solucionado moviendo ligeramente el átomo de la impureza en 0.5 angstrom hacia afuera de la superficie de la estructura y en 0.5 angstrom hacia adentro (es decir, hacia el centro) de la misma, una vez hecho esto, se repitió el cálculo utilizando SIESTA y después ADF, con esto se logró la convergencia deseada.

Similarmente, no en todos los casos, las frecuencias calculadas fueron todas positivas. Los casos en los que ocurre esto fueron en los que se dopó al cúmulo de GaAs con Mn (en el sitio Ga), Co (en el sitio Ga), Cu, Ru (en el sitio Ga), Pd (en el sitio Ga) y Ag (en el sitio Ga). El error en tales casos fue solucionado tomando las estructuras de salida y minimizando su energía con mecánica molecular, empleando el "campo de fuerza universal" (UFF, por sus siglas en inglés), este cálculo no electrónico se llevó a cabo en el software de edición molecular "Avogadro", desarrollado por Hanwell y colaboradores [78]. Las estructuras resultantes de esta minimización en Avogadro volvieron a ser calculadas en SIESTA y posteriormente en ADF, lográndose la convergencia deseada y cumpliendo con los criterios de convergencia mencionados.

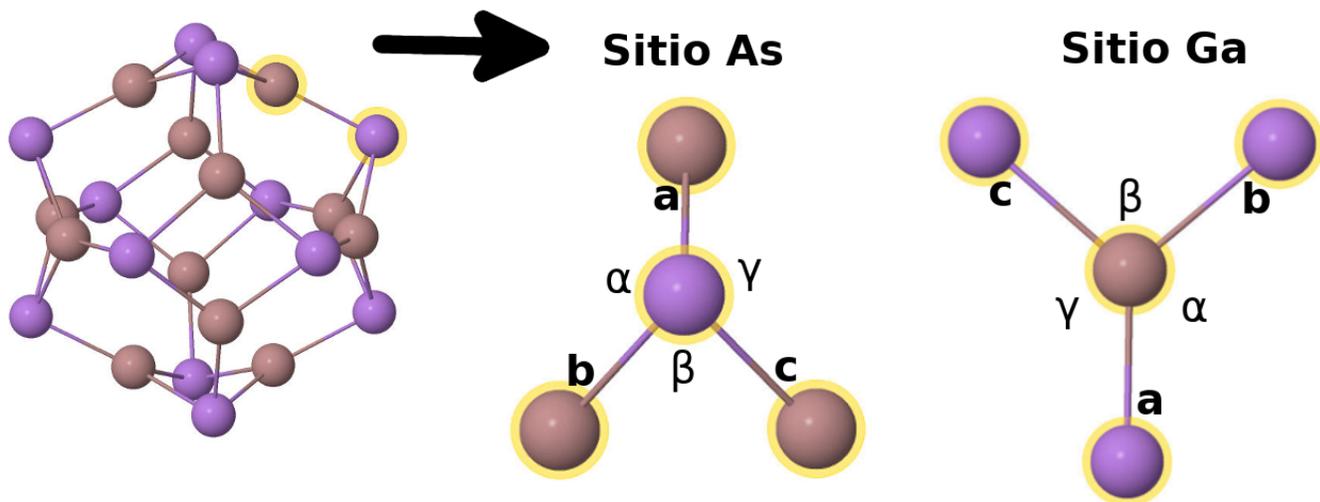


Figura 7: Parámetros de orden tomados en cuenta.

#### 4.4.1. Parámetro de Orden

Para identificar el efecto que tienen los átomos dopantes en la estructura geométrica del cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ , se propuso determinar la distancia y los ángulos que forma la impureza atómica con sus tres primeros vecinos en el cúmulo. Esto se consiguió con el software Jmol [79], el cual permite visualizar la estructura de interés, seleccionar dos átomos de ésta y dar la distancia entre ellos, o bien, seleccionar tres átomos y dar el ángulo que se forma entre ellos. A partir de la información obtenida, se propusieron dos parámetros de orden definido como a continuación se indican. Se consideraron enlaces con  $\pm 10\%$  de la distancia de enlace Ga-As del  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ .

En el cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ , cada átomo de As y cada átomo de Ga tiene tres primeros vecinos. En la figura 7 se muestran las medidas a considerar para el parámetro de orden. **a**, **b** y **c** son las distancias del sitio de dopaje a los tres primeros vecinos,  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  son los ángulos comprendidos entre la impureza y dos de sus primeros vecinos.

Proponemos dos parámetros de orden, uno que dependerá de los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , al que nos referiremos como  $\Omega$ , y el otro que dependerá de las distancias **a**, **b** y **c**, al que nos referiremos como **D**. Para el cálculo de estos parámetros, sólo se consideraron como primeros vecinos, a aquella triada de átomos que se encuentran más cerca de la impureza y que, si la impureza sustituye a un átomo de As, los átomos de la triada considerada son los átomos de Ga más próximos, mientras que si la impureza sustituye a un átomo de Ga, los átomos de la triada son los átomos de As más próximos. No se calcularon estos parámetros en los casos en que las estructuras de salida son del tipo endoédrico.

Definimos el parámetro **D**, simplemente como la suma de la distancia del átomo dopante a sus primeros tres vecinos, dividida entre la suma que tiene el átomo correspondiente en el cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ .

$$\mathbf{D} \equiv \frac{\mathbf{a}_{\text{imp}} + \mathbf{b}_{\text{imp}} + \mathbf{c}_{\text{imp}}}{\mathbf{a}_{\text{puro}} + \mathbf{b}_{\text{puro}} + \mathbf{c}_{\text{puro}}} \quad (34)$$

Donde  $\mathbf{a}_{\text{imp}}$ ,  $\mathbf{b}_{\text{imp}}$ ,  $\mathbf{c}_{\text{imp}}$  son los valores de la distancia a las triadas respectivas  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  y  $\mathbf{c}$ , de la impureza y  $\mathbf{a}_{\text{puro}}$ ,  $\mathbf{b}_{\text{puro}}$ ,  $\mathbf{c}_{\text{puro}}$ , los valores de la distancia a las triadas análogas de los sitios Ga o As en el cúmulo puro. En el cúmulo puro,  $\mathbf{D}$  tiene el mismo valor tanto para los sitios As, como para los sitios Ga; en los cúmulos dopados, si las impurezas inducen un efecto significativo en la estructura del cúmulo, entonces el valor de  $\mathbf{D}$  cambiará con respecto al que tiene el cúmulo puro.

Para el cúmulo puro, este valor es de 1, para valores de  $\mathbf{D}$  cercanos a 1 se considera que la deformación es débil, si  $\mathbf{D}$  es mayor que 1 la impureza se aleja de la superficie del cúmulo, si  $\mathbf{D}$  es menor que 1, la localidad en la que se encuentra la impureza tiende a contraerse (puesto que la distancia a sus vecinos es más corta).

El parámetro de orden omega ( $\Omega$ ), permite describir el posicionamiento local de la impureza. Sea  $\Theta$ , la suma de los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , entonces, definimos  $\Omega$  como:

$$\Omega \equiv \frac{\Theta_{\text{puro}} - \Theta_{\text{imp}}}{\Theta_{\text{puro}}} = 1 - \frac{\Theta_{\text{imp}}}{\Theta_{\text{puro}}} \quad (35)$$

Donde  $\Theta_{\text{puro}}$  es la suma de los ángulos que forma un átomo de As o de Ga con su triada de primeros vecinos en el cúmulo puro, a diferencia del caso del parámetro  $\mathbf{D}$ , en éste caso  $\Theta_{\text{puro}}$  tiene diferente valor dependiendo del átomo al que se refiere (As o Ga).  $\Theta_{\text{imp}}$  es la suma de los ángulos que forma el átomo dopante con la triada de primeros vecinos correspondiente, se cumple que  $\Theta_{\text{imp}} \leq 360^\circ$ , la elección de las unidades de medida de los ángulos, en grados o en radianes, no tiene repercusiones en el valor del parámetro de orden, de modo que tal elección es arbitraria, por comodidad se escogieron los grados. Si los cuatro átomos (la impureza y sus tres primeros vecinos), se encuentran sobre un mismo plano,  $\Theta_{\text{imp}} = 360^\circ$ , en este caso, se tendrá el valor límite dado por

$$\Omega_{\text{plano}} = 1 - \frac{360}{\Theta_{\text{puro}}} \quad (36)$$

Si por otro lado,  $\Theta_{\text{imp}} = \Theta_{\text{puro}}$ , entonces  $\Omega = 0$ , y en tal caso hay poca o nula distorsión en la localidad de la impureza atómica. Los valores de  $\Omega$ , pueden ser interpretados como sigue; si el parámetro calculado para un sistema dado, es igual al valor límite dado por la ecuación anterior, entonces existe un cambio estructural por parte de la impureza, la estructura se aplana en la cercanía (a primeros vecinos) de la impureza. Si  $\Omega$  es igual a cero, entonces no hay cambio estructural. Si  $\Omega$  se encuentra entre el cero y el valor límite ( $\Omega_{\text{plano}}$ ), la estructura del  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  se deforma por el dopaje. Finalmente, si  $\Theta_{\text{imp}} < \Theta_{\text{puro}}$ , hace que  $\Omega > 0$ , los valores positivos de éste parámetro se interpretan como aquellos casos en los que la impureza sobresale de la superficie del cúmulo.

## 4.5. Cálculo de las Propiedades Físicas y Químicas

El cálculo de optimización en ADF provee de la información necesaria para la determinación de algunas propiedades físicas y químicas. Las coordenadas de los átomos fueron introducidas en el visualizador Jmol [79], el cual, a partir de las coordenadas de entrada, muestra la representación estructura del cúmulo de interés. En esta misma interfaz gráfica se puede medir la distancia entre los átomos, o bien, los ángulos de enlace.

### 4.5.1. Energía de Enlace por Átomo

La energía de enlace por átomo, se define, para un cúmulo con  $n$  átomos de Ga,  $m$  átomos de As y un átomo dopante (X) como:

$$E_b = \frac{E_{\text{cumulo}} - nE_{\text{Ga}} - mE_{\text{As}} - E_x}{N} \quad (37)$$

Donde  $E_{\text{cumulo}}$ , es la energía resultante del cálculo de optimización del cúmulo neutro,  $N$  es la suma ( $m+n+1=24$ ), correspondiente al número total de átomos en el cúmulo.  $E_{\text{As}}$ ,  $E_{\text{Ga}}$  y  $E_x$  son las energías resultantes del cálculo de optimización de un sólo átomo, en SIESTA y ADF, al nivel de teoría indicado anteriormente en cada software.

### 4.5.2. Gap HOMO-LUMO (GHL)

El gap HOMO-LUMO (GHL) fue determinado de manera distinta en SIESTA y en ADF. En SIESTA, se calcula la energía de los estados ocupados y la energía de Fermi para el cúmulo, el HOMO se toma como el máximo valor (de todos los calculados) que más se acerca a esta energía de Fermi, mientras que el LUMO es tomado como el mínimo valor (de todos los calculados) que más se acerca a la energía de Fermi. El GHL es obtenido por simple diferencia del LUMO menos el HOMO.

En ADF se presentan explícitamente los valores obtenidos de la energía del HOMO y del LUMO. El GHL es calculado, de nuevo, por simple diferencia de estos valores.

### 4.5.3. Descriptores de Reactividad

Estos fueron calculados siguiendo la DFT conceptual. Se calculó el potencial de ionización vertical, la afinidad electrónica vertical y a partir de estos, la electronegatividad, la electrofiliidad, la dureza y la blandura de los cúmulos dopados obtenidos. El cálculo fue llevado a cabo como sigue.

Para obtener descriptores verticales, se calculó la energía de los iones de cada cúmulo dopado (catión y anión), con un cálculo de tipo *single point*. En este tipo de cálculos, no se lleva a cabo la reoptimización geométrica, sino que el cálculo consiste en encontrar la densidad de carga que minimiza la energía total del sistema molecular con estructura fija. Una vez obtenidas las energías totales de los iones se procedió al cálculo de los descriptores químicos (Ecuaciones 38 – 43) definidos en el marco de la DFT conceptual .

$$I = E_{\text{catión}} - E_{\text{neutro}} \quad (38)$$

$$A = E_{\text{neutro}} - E_{\text{anión}} \quad (39)$$

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (40)$$

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (41)$$

$$s = \frac{1}{\eta} \quad (42)$$

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} \quad (43)$$

Donde  $E_{\text{catión}}$ ,  $E_{\text{anión}}$  y  $E_{\text{neutro}}$ , son las energías totales del catión, anión y cúmulo neutro, respectivamente,  $I$  es el potencial de ionización vertical,  $A$  la afinidad electrónica vertical,  $\chi$  la electronegatividad,  $\eta$  la dureza,  $s$  la blandura y  $\omega$  el índice de electrofilicidad. Para el cálculo de *single point* de los iones se hizo un barrido de espín de cada estructura.

En orden de asegurar que el espín de los iones fuese el correcto (el que hace que la energía del ion sea la menor posible), se llevó a cabo el barrido de espín para cada uno de los iones considerados, el cuál, consiste en realizar el cálculo de punto simple con diferentes valores de espín para una misma estructura, de modo que se permita escoger aquél con que se obtenga la menor energía posible. Se consideraron los estados de espín más significativos y probables, escogiendose valores de 0, 2, 4, y 6 para las estructuras de capa cerrada y valores de 1, 3 y 5 para las estructuras de capa abierta.

La selección de los valores de espín en ADF estuvo basada en los resultados obtenidos con SIESTA, debido a que SIESTA permite estimar el valor de espín que da la menor energía posible sin la necesidad de dejarlo fijo. En ADF esto no es posible y cada cálculo se realizó a espín fijo.

## Parte V

# Resultados

## 5. Estructuras Obtenidas

A continuación se presentan las estructuras de menor energía obtenidas por el método computacional antes descrito, calculadas utilizando los paquetes SIESTA y ADF. Nos referiremos a los cúmulos dopados con átomos del B al F, como la serie B-F, a los cúmulos dopados con átomos del Al al Cl, como la serie Al-Cl; análogamente hacemos referencia de esta misma forma a los demás casos de dopaje por sustitución. En todas las figuras que representan estructuras, las esferas moradas representan átomos de As, las esferas marrón-rosadas representan átomos de Ga, las esferas de un color diferente representan átomos de la impureza dopante.

### 5.1. Estructuras de Salida en SIESTA

En las figuras 8 a 15 se presentan las estructuras de menor energía obtenidas con SIESTA. Debajo de cada estructura se muestra el símbolo del elemento de la impureza atómica, su energía de enlace por átomo (en eV/átomo) y entre paréntesis su momento magnético (en magnetones de Bohr  $\mu_b$ ).

#### 5.1.1. Estructuras de la Serie B-F

Tanto en el caso de dopaje en sitios Ga (Figura 8) como el dopaje en sitios As (Figura 9), tiene efectos significativos sobre la estructura original del cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ , conforme se avanza en el periodo (se sustituyen impurezas del B al F). Es apreciable un cambio estructural (deformación) alrededor del sitio de dopado. Tal deformación es menor en los casos de sustitución de B, C y N en el sitio Ga.

Los cambios estructurales más notables pueden apreciarse en los casos en los que se sustituyen los elementos más electronegativos de la serie (N, O y F), particularmente, cuando se sustituyen átomos de algún halógeno (ver también resultados de cúmulos dopados con Cl), la estructura de caja del cúmulo se abre en el sitio de dopado.

La deformación del cúmulo es más apreciable en los casos de sustitución en sitios As (Figura 9) que en los casos de sustitución en sitios Ga; en los primeros, la deformación es notable en todos los casos de sustitución (para cualquier impureza). Todas las impurezas, salvo el F forman pares primeros vecinos con los átomos de Ga o As más cercanos.

### 5.1.2. Estructuras de la Serie Al-Cl

De forma similar a lo observado en la serie B-F, los cambios estructurales son más apreciables en el dopaje con los elementos más electronegativos, siendo el caso del dopaje con Cl aquel en el que la estructura cerrada de tipo caja se abre. Al dopar el cúmulo puro de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  con Al y Si podemos observar dos efectos distintos: cuando tales impurezas se sustituyen en sitios Ga, los átomos tienden a mantenerse en una posición cercana a la que tenía el átomo antecesor de Ga (Figura 10), mientras que cuando son sustituidas en sitios As, tales impurezas tienden a sobresalir de la superficie del cúmulo (Figura 11).

### 5.1.3. Estructuras de la Serie Cr-Cu

Las estructuras de menor energía obtenidas en esta serie, tienen dos variedades; la primera, análoga a la de las estructuras anteriores, en la que los átomos dopantes se localizan cerca de la superficie (que denominaré, superficiales); la segunda, en la que los átomos dopantes se encuentran alrededor del centro interno de la estructura (cúmulos endoédricos).

De manera similar a los resultados obtenidos en la serie Al-Cl, los átomos dopantes, presentes en las estructuras de los cúmulos superficiales obtenidos, tienen a orientarse hacia el centro de la estructura cuando los sitios Ga son sustituidos. Cuando los sitios As son sustituidos, los átomos dopantes tienden a orientarse hacia afuera de la superficie del cúmulo.

Encontramos que ninguna sustitución en sitios Ga promueve la formación de estructuras endoédricas (Figura 12). Al igual que en los casos anteriores, la sustitución en sitios As, con respecto a aquella hecha en sitios Ga, genera estructuras que visiblemente se deforman más. Los dos cúmulos endoédricos obtenidos fueron aquellos dopados en sitios As con Cr y Cu (Figura 13), estos átomos aparentan localizarse al centro del interior de la estructura.

### 5.1.4. Estructuras de la Serie Mo-Ag

En general puede apreciarse que los átomos dopantes, al ser sustituidos en sitios Ga, aparentan deformar el cúmulo localmente y a orientarse al interior del mismo (Figura 14), mientras que, por el contrario, cuando son sustituidos en sitios As, la deformación (salvo en el caso de Ag), tiende a orientarse hacia afuera del cúmulo (Figura 15). Los cálculos efectuados en SIESTA predicen una estructura endoédrica, en el dopaje en sitios As con Ag. El resto de las estructuras dopadas en sitios As son del tipo superficial mencionado anteriormente (Figura 15). En algunos casos de dopaje en sitios As (con Mo, Tc y Ru), la impureza atómica tiene cuatro primeros vecinos.

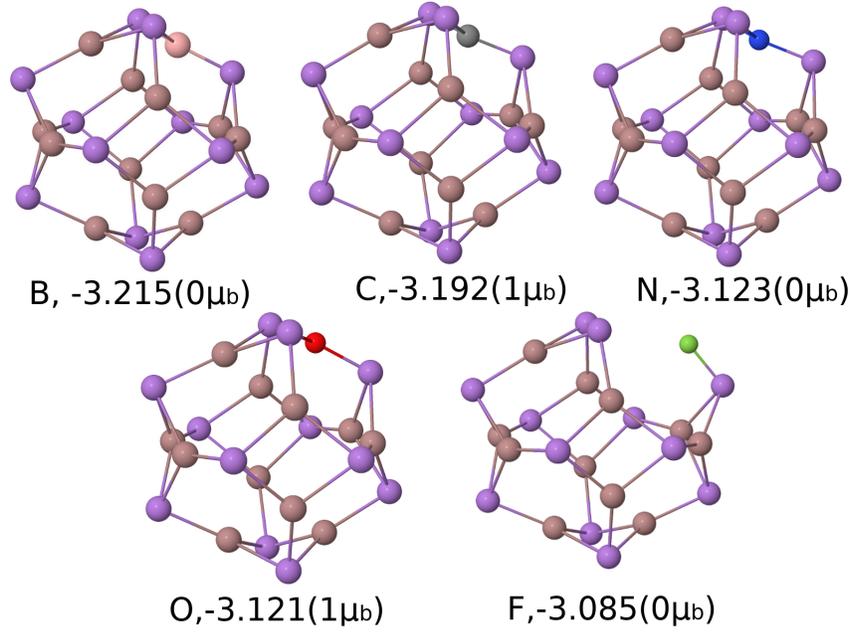


Figura 8: Estructuras de menor energía de la serie B-F, obtenidas con el software SIESTA. El dopaje fue realizado por sustitución en sitios Ga. Al pie de cada estructura, se indican, la especie dopante, la energía de enlace por átomo (en eV/átomo) y en paréntesis, su momento magnético.

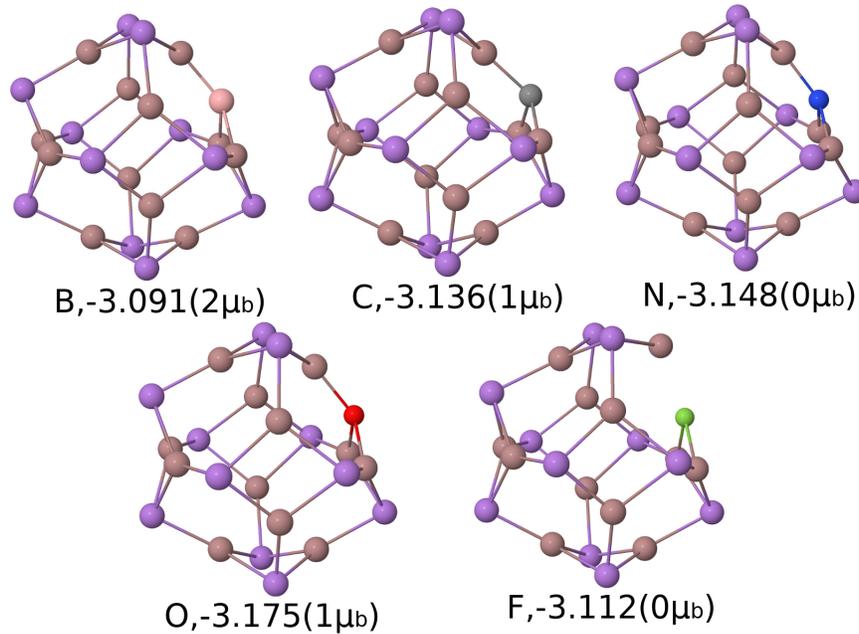


Figura 9: Estructuras de menor energía de la serie B-F, obtenidas con el software SIESTA. El dopaje fue realizado por sustitución en sitios As. Al pie de cada estructura, se indican, la especie dopante, la energía de enlace por átomo (en eV/átomo) y en paréntesis, su momento magnético.

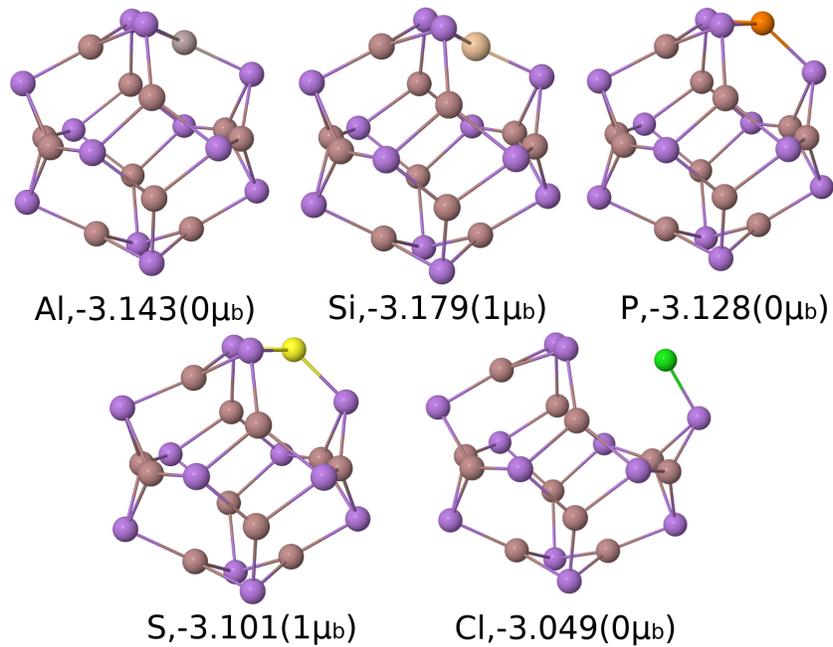


Figura 10: Estructuras de menor energía de la serie Al-Cl, obtenidas con el software SIESTA. El dopaje fue realizado por sustitución en sitios Ga. Al pie de cada estructura, se indican, la especie dopante, la energía de enlace por átomo (en eV/átomo) y en paréntesis, su momento magnético.

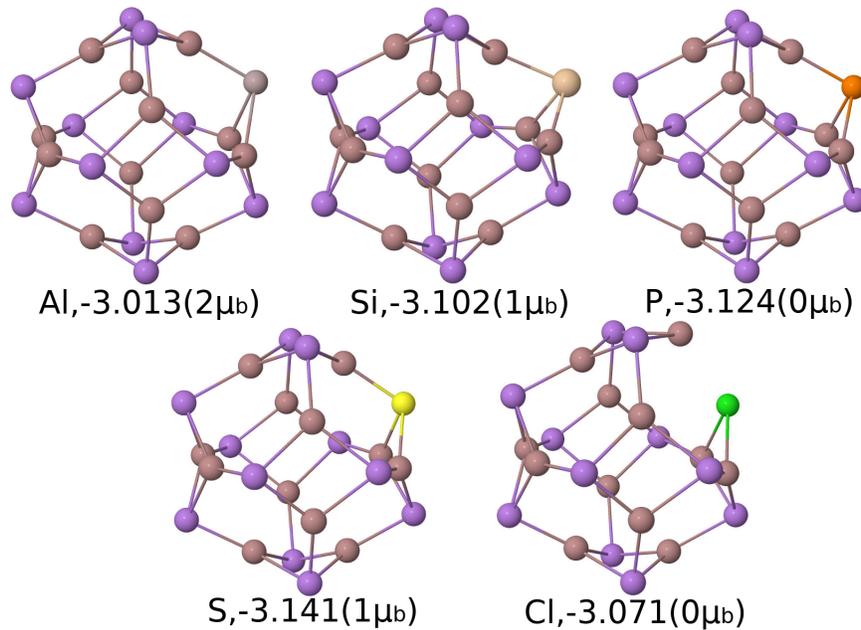


Figura 11: Estructuras de menor energía de la serie Al-Cl, obtenidas con el software SIESTA. El dopaje fue realizado por sustitución en sitios As. Al pie de cada estructura, se indican, la especie dopante, la energía de enlace por átomo (en eV/átomo) y en paréntesis, su momento magnético.

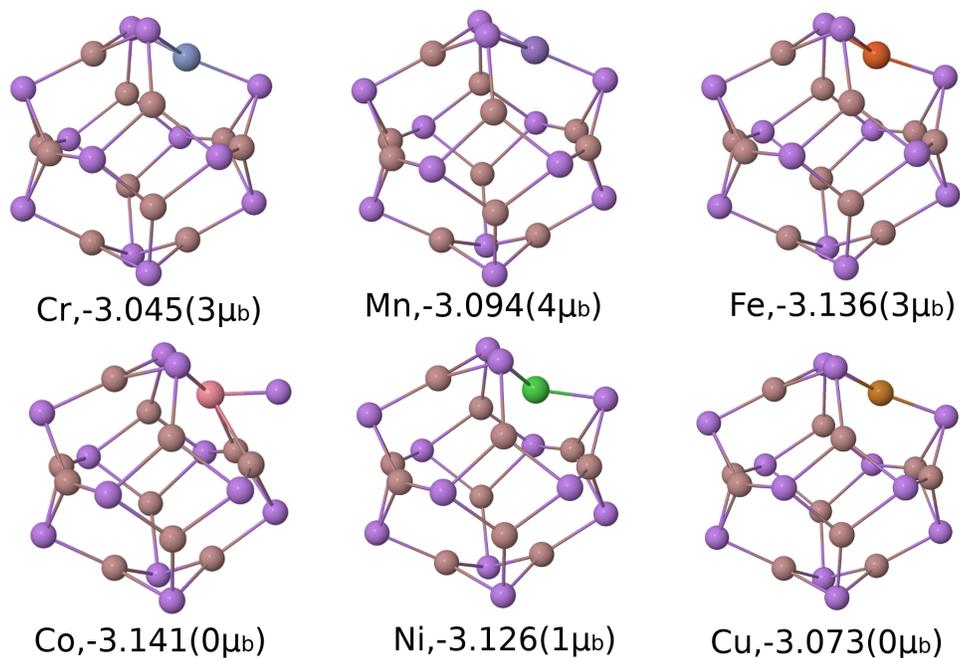


Figura 12: Estructuras de menor energía de la serie Cr-Cu, obtenidas con el software SIESTA. El dopaje fue realizado por sustitución en sitios Ga. Al pie de cada estructura, se indican, la especie dopante, la energía de enlace por átomo (en eV/átomo) y en paréntesis, su momento magnético.

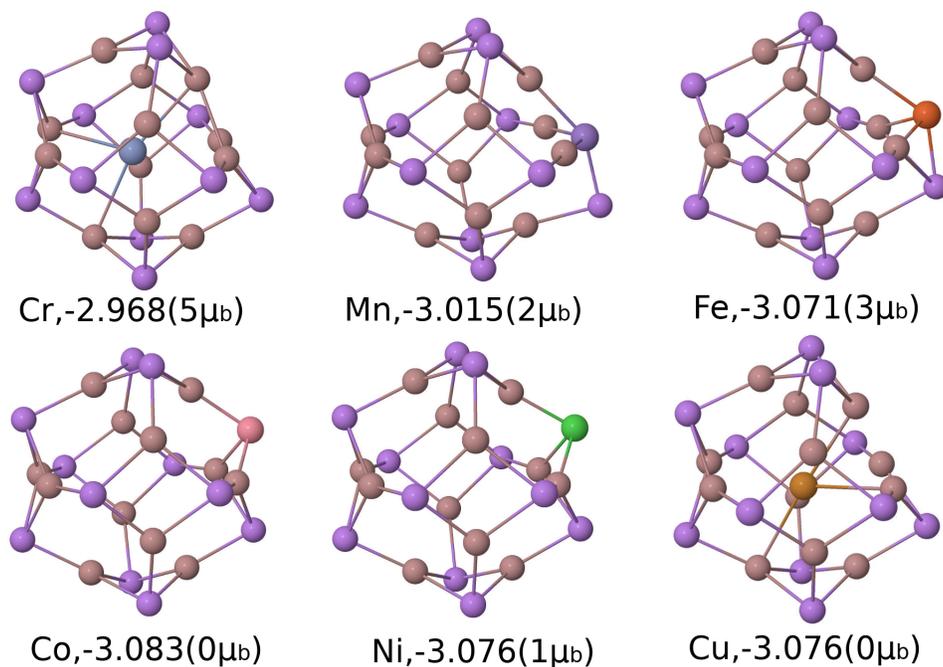


Figura 13: Estructuras de menor energía de la serie Cr-Cu, obtenidas con el software SIESTA. El dopaje fue realizado por sustitución en sitios As. Al pie de cada estructura, se indican, la especie dopante, la energía de enlace por átomo (en eV/átomo) y en paréntesis, su momento magnético.

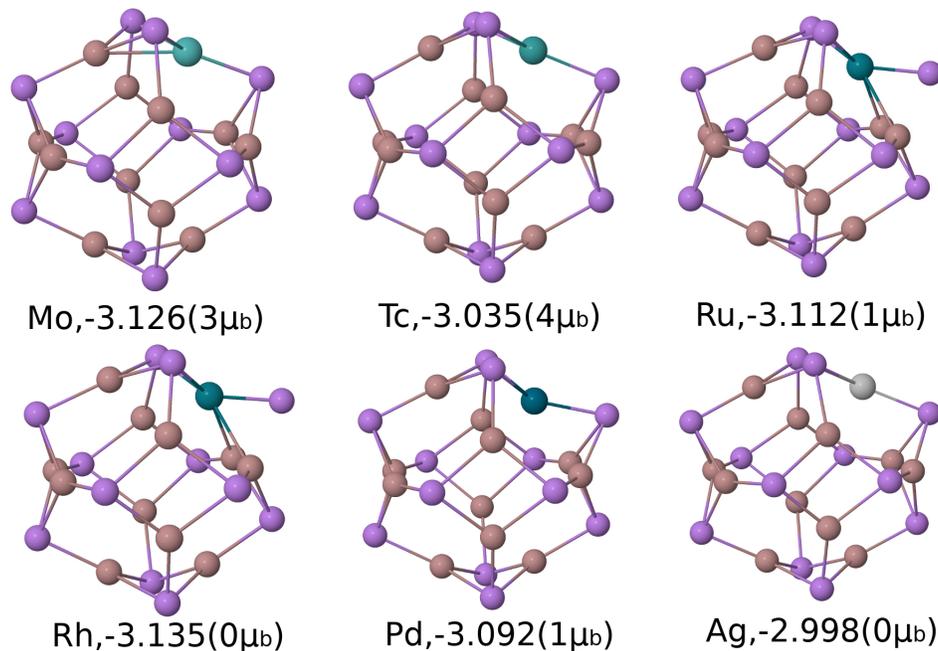


Figura 14: Estructuras de menor energía de la serie Mo-Ag, obtenidas con el software SIESTA. El dopaje fue realizado por sustitución en sitios Ga. Al pie de cada estructura, se indican, la especie dopante, la energía de enlace por átomo (en eV/átomo) y en paréntesis, su momento magnético.

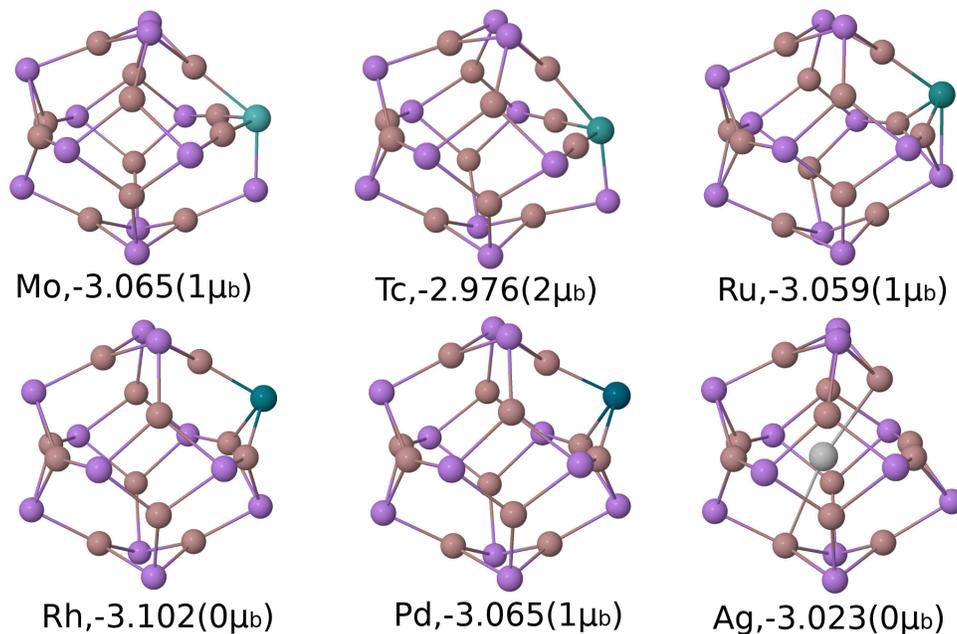


Figura 15: Estructuras de menor energía de la serie Mo-Ag, obtenidas con el software SIESTA. El dopaje fue realizado por sustitución en sitios As. Al pie de cada estructura, se indican, la especie dopante, la energía de enlace por átomo (en eV/átomo) y en paréntesis, su momento magnético.

## 5.2. Estructuras de salida en ADF

En las figuras 16 a 23 se presentan las estructuras de menor energía obtenidas con SIESTA. Debajo de cada estructura se muestra el simbolo del elemento de la impureza atómica, su energía de enlace por átomo (en eV/átomo) y entre paréntesis su momento magnético.

En algunos casos encontramos discrepancias en las predicciones obtenidas con SIESTA y con ADF, sin embargo, la diferencia es poca. En la mayoría de los casos, el espín electrónico de los cúmulos encontrados en ADF coincide con el predicho en SIESTA, salvo en algunos casos.

Al igual que con los resultados de SIESTA, observamos que, de manera general, aquellas impurezas sustituidas en sitios As generan un mayor efecto sobre la estructura, lo cual puede inferirse dada la deformación que inducen sobre el cúmulo. Observamos que, cuando el cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  es dopado con metales de transición, la estructura del mismo sufre mayores cambios estructurales que con los átomos no metálicos del grupo  $p$ . Es en estos mismos casos (los de dopaje con metales de transición), en los que son apreciables más diferencias entre los resultados obtenidos con SIESTA y con ADF.

### 5.2.1. Estructuras de la Serie de B-F

Las estructuras obtenidas tras el dopaje con los átomos de esta serie, son similares a aquellas obtenidas con SIESTA, existiendo poco cambio estructural en los casos de dopaje en sitios Ga (Figura 16). Así como deformaciones en la localidad de la impureza, en los casos de dopaje en sitios As (Figura 17). Las estructuras que fueron dopadas con F, también fueron modificadas, abriéndose.

### 5.2.2. Estructuras de la Serie Al-Cl

El dopaje con los átomos de esta serie genera pocas modificaciones, las estructuras obtenidas son similares a aquellas obtenidas con SIESTA, también. En la Figura 18 puede notarse el cambio estructural (deformación) local inducido por las impurezas atómicas en los sitios Ga. A medida que se avanza en el periodo (del Al al Cl), la deformación tiende a ser orientada hacia afuera de la superficie del cúmulo. Los átomos dopantes en sitios As tienden a orientarse hacia afuera del cúmulo y de la misma forma que en los casos anteriores de dopaje con halógenos, las estructuras tienden a abrirse (Figura 19).

### 5.2.3. Estructuras de la Serie Cr-Cu

En el caso del dopaje en sitios Ga, los átomos dopantes se encuentran en todos los casos situados en la superficie del cúmulo, los casos en los que puede notarse mayor deformación y cambio estructural son en los de sustitución por un átomo de Co o Ni. Como en los casos anteriores la alteración estructural es local y se manifiesta en las cercanías de la impureza dopante (Figura 20).

En los casos de dopaje en sitios As (Figura 21), se tienen tanto estructuras con impurezas superficiales como casos en los que la impureza se encuentra adentro del cúmulo (dopaje con Cr y Cu). Como en casos anteriores, la sustitución de un átomo de As por una impureza, genera mayor modificación de la estructura del cúmulo de GaAs que en los casos de dopaje en sitios Ga. Al igual que en las estructuras de salida en SIESTA, es apreciable la presencia de impurezas con coordinación 4, como en el caso del Fe y del Mn.

#### 5.2.4. Estructuras de la Serie Mo-Ag

Al igual que en la serie Cr-Cu, los átomos dopantes en sitios Ga se localizan en la superficie del cúmulo (Figura 22), mientras que encontramos coordinación de 4 para los casos de sustitución con Tc, Ru y Rh. las estructuras con Ag, Mo y Pt tienen poca variación estructural aparente. En cuanto a los casos de dopaje en sitios As, a diferencia de los resultados obtenidos en SIESTA, en ADF encontramos que el cúmulo dopado con Mo y con Ag presentan una estructura endoédrica, orientándose hacia el interior del cúmulo, mientras que para los restantes casos, las impurezas se localizan en la superficie del cúmulo (Figura 23). La deformación en la estructura inducida por los átomos dopantes superficiales es menor que la que puede apreciarse en las estructuras de salida de SIESTA, esto puede observarse comparando la estructura de salida dopada con Tc (Figuras 15 y 23).

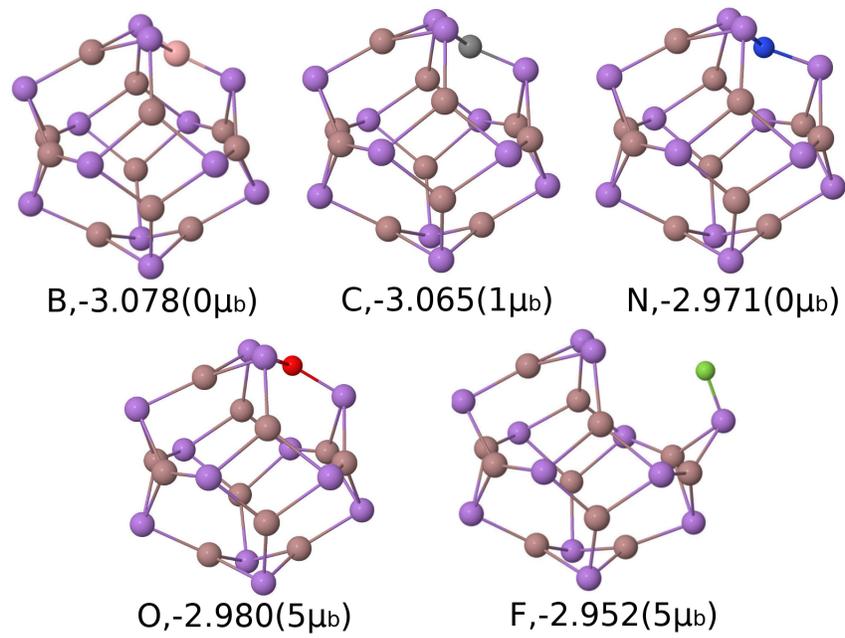


Figura 16: Estructuras de menor energía de la serie B-F, obtenidas con ADF. El dopaje fue realizado por sustitución en sitios Ga. Las estructuras obtenidas son similares a aquellas obtenidas con SIESTA. Al pie de cada estructura, se indican, la especie dopante, la energía de enlace por átomo (en eV/átomo) y en paréntesis, su momento magnético.

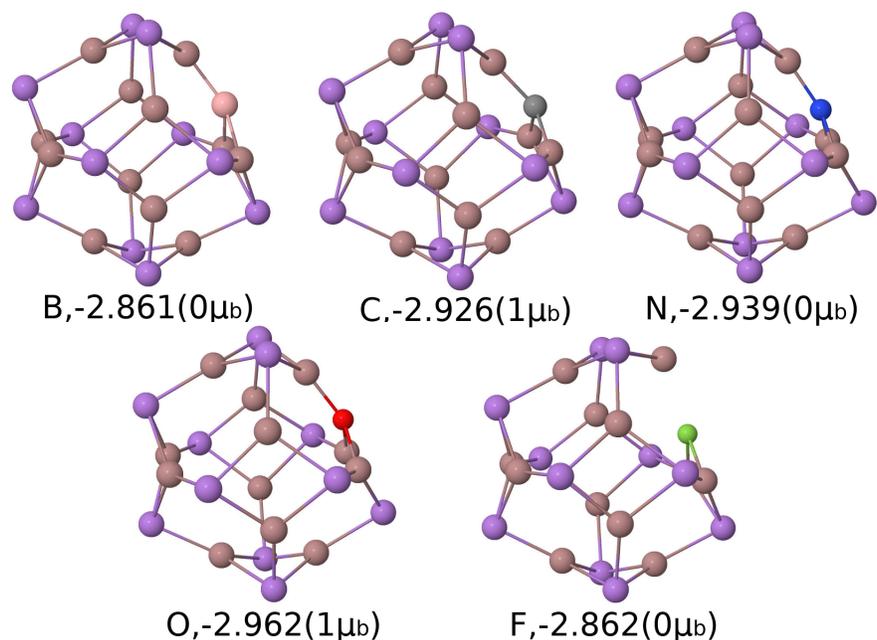


Figura 17: Estructuras de menor energía de la serie B-F, obtenidas con ADF. El dopaje fue realizado por sustitución en sitios As. Las estructuras obtenidas son similares a aquellas obtenidas con SIESTA. Al pie de cada estructura, se indican, la especie dopante, la energía de enlace por átomo (en eV/átomo) y en paréntesis, su momento magnético.

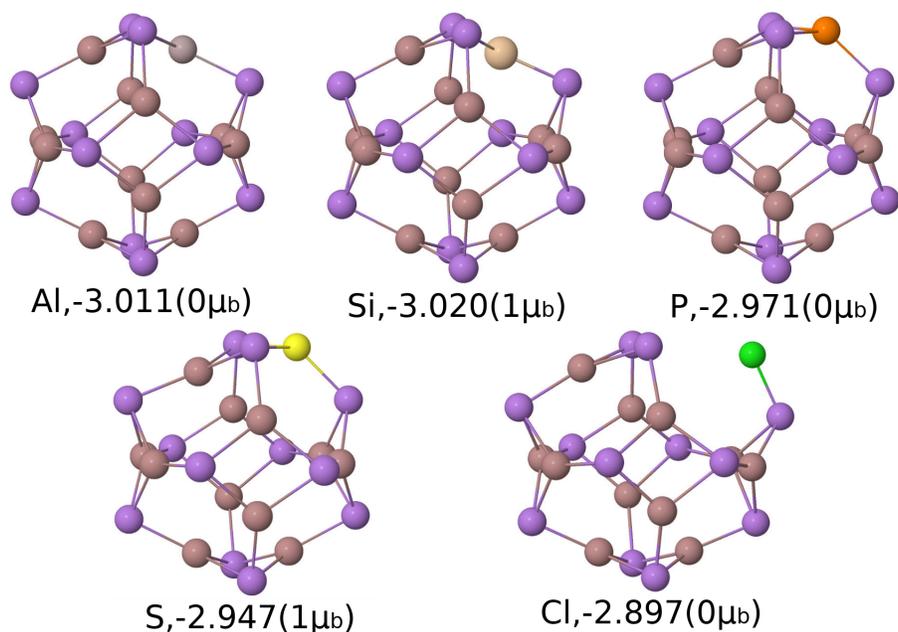


Figura 18: Estructuras de menor energía de la serie Al-Cl, obtenidas con ADF. El dopaje fue realizado por sustitución en sitios Ga. Las estructuras obtenidas son similares a aquellas obtenidas con SIESTA. Al pie de cada estructura, se indican, la especie dopante, la energía de enlace por átomo (en eV/átomo) y en paréntesis, su momento magnético.

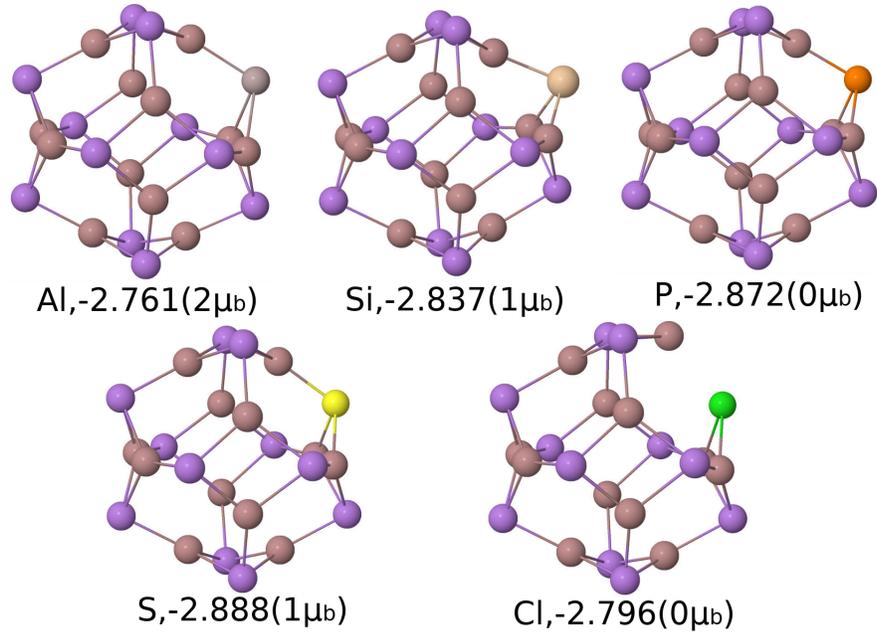


Figura 19: Estructuras de menor energía de la serie Al-Cl, obtenidas con ADF. El dopaje fue realizado por sustitución en sitios As. Al pie de cada estructura, se indican, la especie dopante, la energía de enlace por átomo (en eV/átomo) y en paréntesis, su momento magnético. Las estructuras obtenidas son similares a aquellas obtenidas con SIESTA. Los átomos dopantes tienden a orientarse hacia afuera de la superficie del cúmulo.

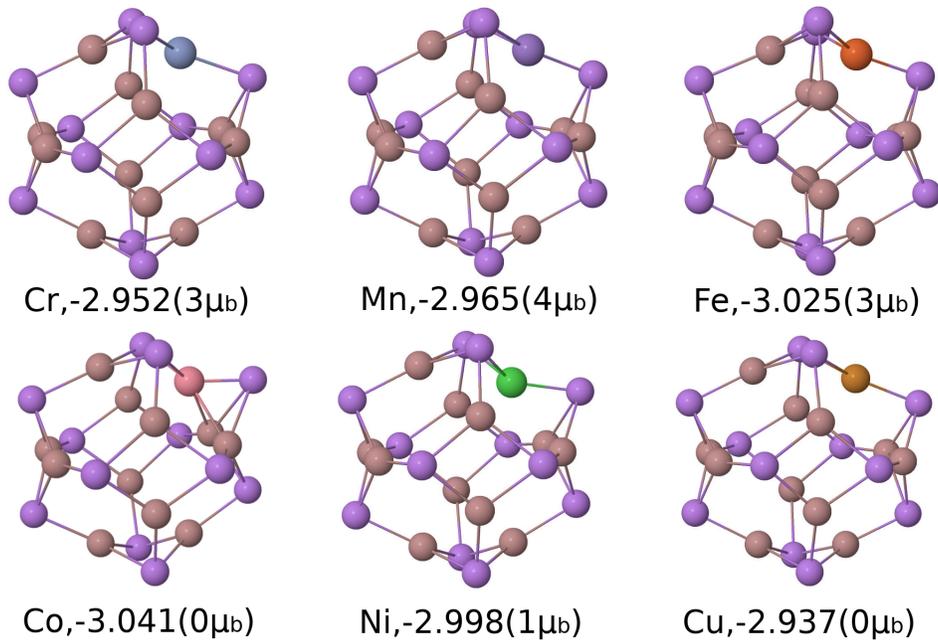


Figura 20: Estructuras de menor energía de la serie Cr-Cu, obtenidas con ADF. El dopaje fue realizado por sustitución en sitios Ga. Al pie de cada estructura, se indican, la especie dopante, la energía de enlace por átomo (en eV/átomo) y en paréntesis, su momento magnético.

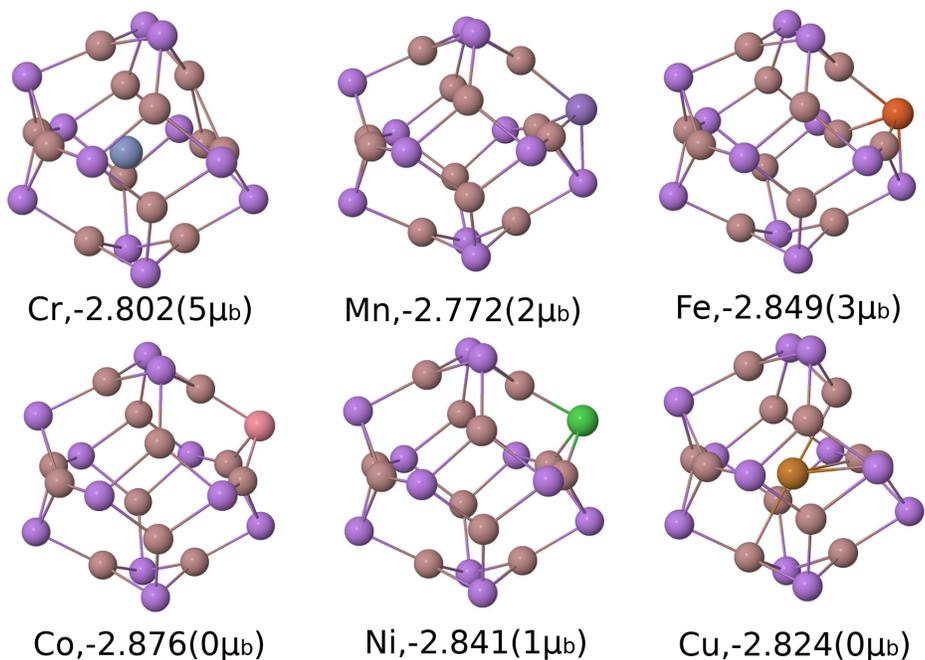


Figura 21: Estructuras de menor energía de la serie Cr-Cu, obtenidas con ADF. El dopaje fue realizado por sustitución en sitios As. Al pie de cada estructura, se indican, la especie dopante, la energía de enlace por átomo (en eV/átomo) y en paréntesis, su momento magnético.

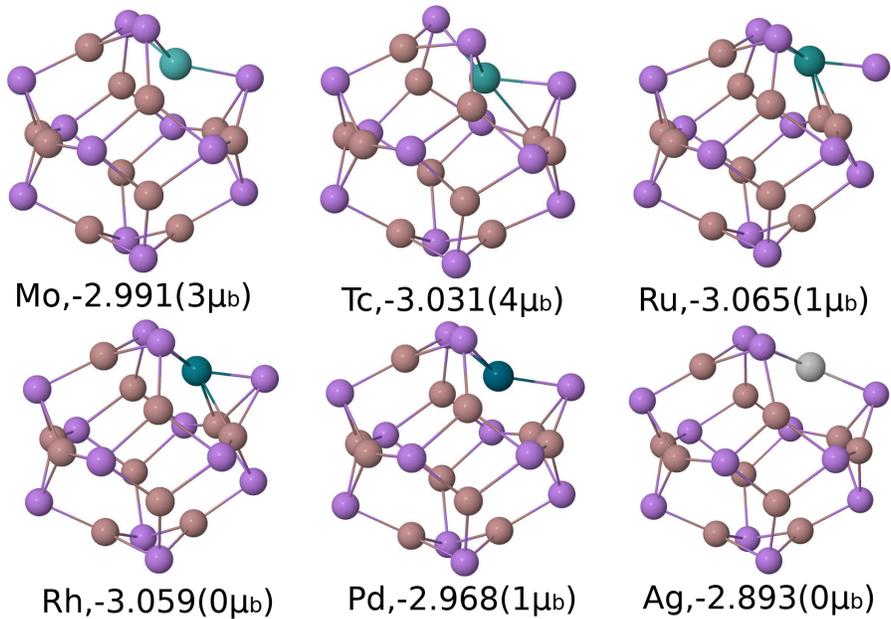


Figura 22: Estructuras de menor energía de la serie Mo-Ag, obtenidas con ADF. El dopaje fue realizado por sustitución en sitios Ga. Al pie de cada estructura, se indican, la especie dopante, la energía de enlace por átomo (en eV/átomo) y en paréntesis, su momento magnético.

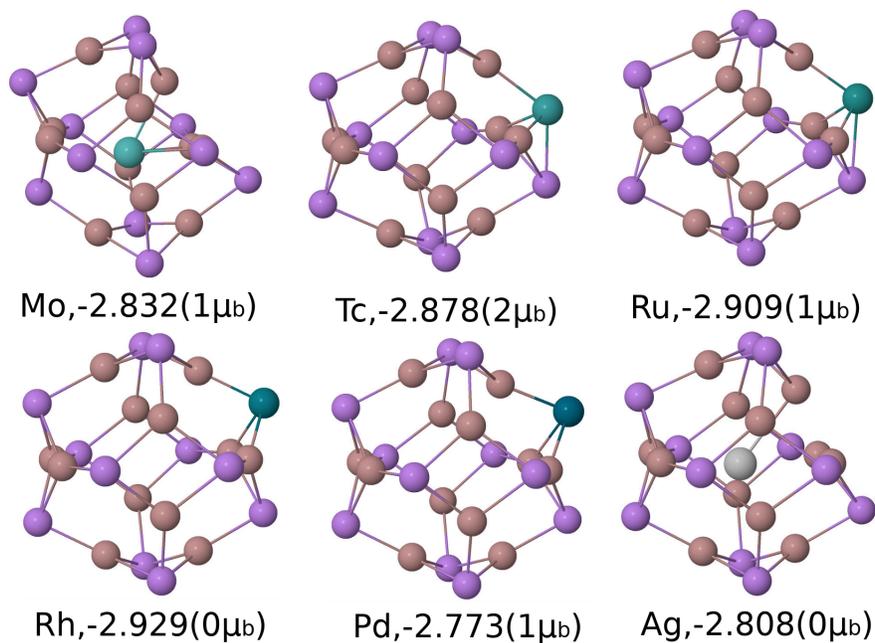


Figura 23: Estructuras de menor energía de la serie Mo-Ag, obtenidas con ADF. El dopaje fue realizado por sustitución en sitios As. Al pie de cada estructura, se indican, la especie dopante, la energía de enlace por átomo (en eV/átomo) y en paréntesis, su momento magnético.

### 5.3. Parámetros de orden calculados

A continuación se presentan de manera gráfica los resultados del parámetro de orden calculados de la forma descrita en la metodología. Los valores numéricos de éstos mismos parámetros se pueden consultar en el Apéndice D.

En las figuras 24 y 25, se presentan los gráficos del parámetro de orden  $\mathbf{D}$  y  $\Theta$ , respectivamente. En estos gráficos, cada uno de los puntos representa un cúmulo de estudio, en el eje  $x$  se indican las impurezas dopantes, comenzando para cada serie con el simbolo del primer elemento de la serie (en el orden de la tabla periódica) y terminando con el último. El eje  $y$  representa los valores del parámetro de orden correspondiente.

La línea punteada que aparece en los gráficos de la figura 24, indica el valor del parámetro  $\mathbf{D}$  del cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ . Como puede apreciarse, la mayoría de los puntos se encuentran por encima o por debajo de la línea punteada, entre más alejados se encuentren los puntos de tal línea, mayor será la distancia que tienen las impurezas atómicas con respecto a los tres primeros vecinos que las rodeaban originalmente. Las impurezas que tienden a formar enlaces más cortos con sus vecinos, se encuentran por debajo de la línea punteada, mientras que aquellas que tienden a separarse del cúmulo tienen los valores más elevados.

Existen variaciones similares tanto en los casos de sustitución en sitios As, como en sitios Ga, como puede apreciarse en los gráficos, son los halógenos Cl y F, aquellas estructuras que tienen el  $\mathbf{D}$  más grande que el resto de las estructuras, lo cual puede verificarse en las estructuras obtenidas, pues los cúmulos dopados con éstos halógenos corresponden a aquellos en los que la estructura de caja cerrada se abre. Observamos que las impurezas de la serie B-F son aquellas que tienen mayor efecto sobre el orden de enlace con los primeros vecinos, y que de esta misma serie, el N es la impureza que se encuentra más cerca a sus primeros vecinos (valor mínimo de  $\mathbf{D}$ ), mientras que el Cl, es la que se encuentra más alejada. Las impurezas que se alejan menos del sitio dopante (que se encuentran más cercanas a la línea punteada en el gráfico) son: Al (sustituido en sitio Ga), Si (sustituido en sitio As), P, S, Mn, Mo (superficial de acuerdo con SIESTA), Tc (sustituido en As, de acuerdo con ADF), Rh y Pd.

La interpretación de los resultados del parámetro de orden angular,  $\Omega$  (Figura 25), son como sigue: Este parámetro, definido por la ecuación (35), contiene la suma de los ángulos que la impureza forma con sus primeros tres vecinos (ver sección 4.4.1), esta suma de ángulos (designada por  $\Theta$ ) depende del sitio de dopaje (Ga o As) y es distinta para los cálculos en ADF y SIESTA.

En el caso de las estructuras obtenidas con SIESTA,  $\Theta_{\text{puro,As}} = 264.6^\circ$ , con lo que los valores límite del parámetro de orden angular están dados por lo siguiente; si  $\Theta_{\text{impureza,As}} = 360^\circ$ , la impureza y sus tres primeros vecinos se encuentran sobre el mismo plano, entonces  $\Omega_{\text{puro,As}} = -0.3605$  y si  $\Theta_{\text{impureza,As}} = \Theta_{\text{puro,As}}$ , entonces  $\Omega_{\text{puro,As}} = 0$ .

Cuando nos referimos al sitio Ga y a las sustituciones en éste sitio, tenemos que  $\Theta_{\text{puro,Ga}} = 360^\circ$ ; los átomos de Ga del cúmulo puro se encuentran en el mismo plano con sus primeros tres vecinos, de modo que  $\Omega_{\text{puro,Ga}} = 0$  y debido a que  $\Theta_{\text{impureza,Ga}} < 360^\circ$ , para cualquier deformación, el parámetro de orden angular en los casos de sustitución en sitios Ga, sólo puede tener valores positivos, siendo  $\Omega = 0$  el valor límite (sin cambio angular).

En la parte superior de la figura 25, se encuentran graficados los valores del parámetro de orden angular obtenidos usando SIESTA, la línea punteada que aparece en éste gráfico corresponde al valor del parámetro de orden de no deformación ( $\Omega = 0$ ), mientras que la línea discontinua punteada, indica el valor  $\Omega_{\text{puro,As}} = -0.360$ , el cual corresponde a l caso de sustitución en sitios As, en que la impureza y sus primeros vecinos se encuentran en el mismo plano.

En el caso de las estructuras obtenidas con ADF,  $\Theta_{\text{puro,As}} = 266.3^\circ$ , con lo que los valores límite del parámetro de orden angular están dados por lo siguiente; si  $\Theta_{\text{impureza,As}} = 360^\circ$ , la impureza y sus tres primeros vecinos se encuentran sobre el mismo plano, entonces  $\Omega_{\text{puro,As}} = -0.352$  (caso de deformación plana) y si  $\Theta_{\text{impureza,As}} = \Theta_{\text{puro,As}}$ , entonces  $\Omega_{\text{puro,As}} = 0$  (sin cambio angular).

De manera análoga a los cálculos en SIESTA, cuando nos referimos al sitio Ga y a las sustituciones en éste sitio, tenemos que  $\Theta_{\text{puro,Ga}} = 359.8^\circ$ , de modo que  $\Omega_{\text{puro,Ga}} = -0.001$ , al igual que en SIESTA, el parámetro de orden en estos casos sólo puede tener valores mayores o iguales a este valor límite.

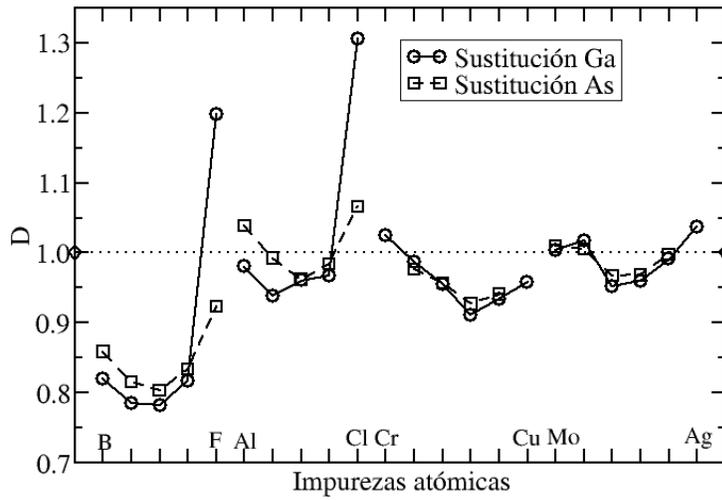
En la parte inferior de la figura 25, se encuentran graficados los valores del parámetro de orden angular obtenidos usando ADF, la línea punteada que aparece en éste gráfico corresponde al valor del parámetro de orden de no deformación ( $\Omega = 0$ ), mientras que la línea discontinua punteada, indica el valor de  $\Omega_{\text{puro,As}} = -0.352$ , correspondiente al caso en la que la impureza y sus primeros vecinos se encuentran en el mismo plano.

Con los criterios establecidos y con base en los gráficos de la figura 25, obervamos que la variación del parámetro de orden angular es similar en SIESTA y en ADF. El parámetro de orden angular de los cúmulos que fueron dopados con impurezas de las series B-F y Al-Cl, tiene mayor variación que en los casos de dopaje con impurezas de metales de transición.

De forma general, en los casos de dopaje con impurezas de la serie B-F, en sitios As, las impurezas tienden a generar deformaciones planas, mientras que en los caso de dopaje en sitios Ga, las impurezas (con excepción del F) tienden a conservar la misma suma de ángulos que el cúmulo puro (Figuras 24 y 25). En los casos de dopaje con impurezas de la serie Al-Cl, las impuezas tienden a generar deformaciones planas conforme se avanza del Al al Cl. Si el dopaje se lleva a cabo en sitios Ga, las impurezas tienden a sobresalir del plano que formaban con sus primeros vecinos, deformando la estructura en su localidad.

En los casos de dopaje con metales de transición, los valores del parámetro de orden angular indican que, existe mayor tendencia de las impurezas a mantener la suma de los ángulos con sus primeros vecinos que tiene el cúmulo de GaAs puro, y por ende la deformación en estos casos es menos pronunciada que en los demás (Figuras 24 y 25). Sin embargo, es importante resaltar que a pesar de ésto, existe deformación en la localidad de la impureza.

Parámetro de Orden, SIESTA



Parámetro de orden, ADF

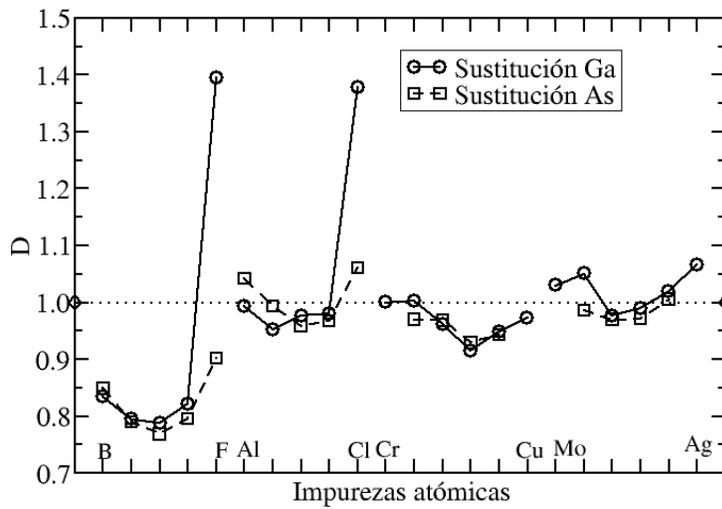
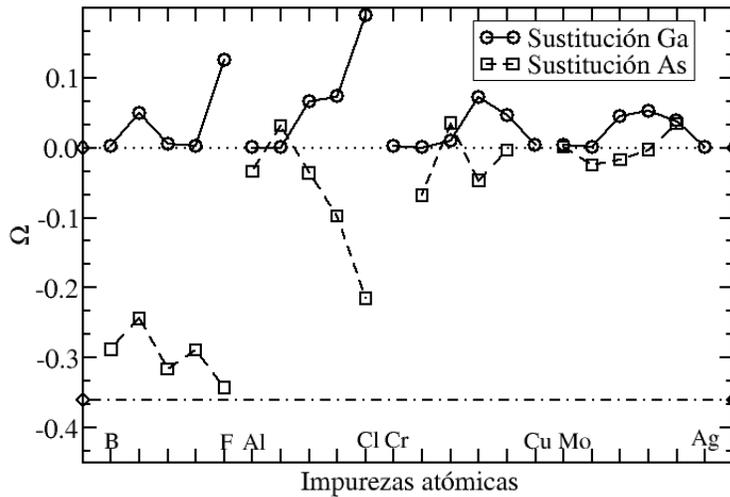


Figura 24: Gráfico del parámetro de orden  $D$ , de los cúmulos de estudio. Arriba, resultados obtenidos con SIESTA, abajo, resultados obtenidos con ADF. Cada uno de los puntos en el gráfico representa un cúmulo; en el eje  $x$  se indican las impurezas atómicas dopantes, en el eje  $y$ , los valores obtenidos del parámetro. El parámetro de orden se ha omitido en algunos casos, esto debido a que la estructura obtenida es del tipo endoédrico. Los cúmulos que poseen cambios significativos en su estructura tienen valores elevados de éste parámetro y se alejan de la línea punteada que representa el valor de  $D$  del cúmulo puro.

Parámetro de orden angular, SIESTA



Parámetro angular, ADF

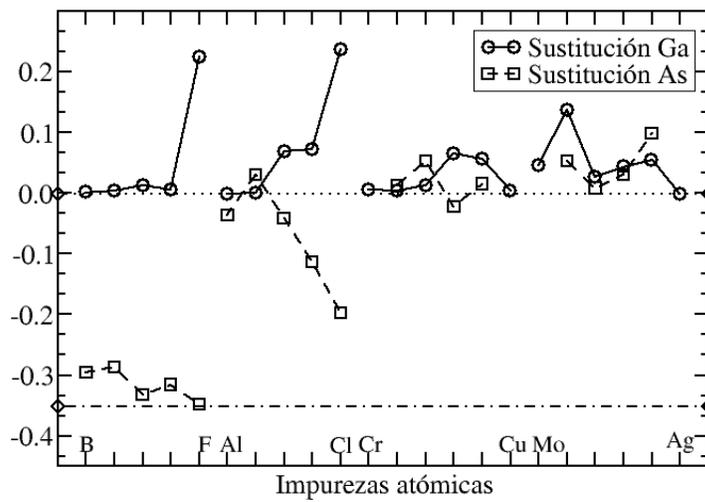


Figura 25: Gráfico del parámetro de orden  $\Theta$ , de los cúmulos de estudio. Arriba, resultados obtenidos con SIESTA, abajo, resultados obtenidos con ADF. Cada uno de los puntos en el gráfico representa un cúmulo; en el eje  $x$  se indican las impurezas atómicas dopantes, en el eje  $y$  se presentan los valores obtenidos de éste parámetro. La línea punteada que aparece en éstos gráficos corresponde al valor del parámetro de orden de no deformación ( $\Omega = 0$ ), mientras que la línea discontinua punteada, indica el caso de sustitución en sitios As en que  $\Omega = 360^\circ$ .

## 6. Energías de Enlace por Átomo

### 6.1. Energías de Enlace Obtenidas con SIESTA

En las figuras 26 y 27 se presentan las gráficas de las energías de enlace por átomo de los cúmulos de menor energía obtenidos. Cada punto en las gráficas representa un cúmulo, el valor de la energía de enlace se presenta en el eje vertical (en eV/átomo), en el eje horizontal se indica la impureza atómica con la que fue dopado el cúmulo de GaAs. Así mismo, se escogió una línea continua para unir los valores de las energías de enlace de los cúmulos dopados en sitios Ga, y una línea discontinua para el caso en sitios As.

La energía de enlace da un indicio de la estabilidad de los cúmulos obtenidos, los cúmulos con menores energías de enlace (más negativas) serán aquellos que posean mayor estabilidad con respecto a aquellos que tengan valores más grandes con respecto a estos de energía de enlace. De esta manera, observamos que aquellos cúmulos sustituidos con B, C, Al y Si, que fueron dopados en sitios Ga, son más estables que cuando las mismas impurezas sustituyen sitios As y que conforme se avanza en las series B-F y Al-Cl, la estabilidad cambia con respecto al sitio de dopaje.

Así, los cúmulos dopados con las impurezas más electronegativas de estas series son más estables al ser dopados en sitios As que en sitios Ga. Particularmente, el dopaje con P genera estructuras que tienen una energía de enlace por átomo muy próxima, sea la sustitución en un sitio u otro del cúmulo de GaAs.

Ocurre un comportamiento distinto al dopar los cúmulos con átomos de metales de transición, de la serie Cr-Cu (Figura 23), en este caso, todas las estructuras de menor energía son aquellas que fueron dopadas en sitios Ga. El dopaje con Cu, al igual que el dopaje con P, genera estructuras con una estabilidad próxima sin importar el sitio dopante. Similarmente, los cúmulos de la serie Mo-Ag, presentan menores energías de enlace cuando las impurezas son colocadas en sitios Ga, con la excepción del dopaje con Ag.

De acuerdo con el criterio de estabilidad, los elementos que generan estructuras dopadas de mayor estabilidad son el B y el C, para la serie B-F, el Al y el Si, para la serie Al-Cl, el Fe y Co, para la serie Cr-Cu y el Mo y Rh para la serie Mo-Ag.

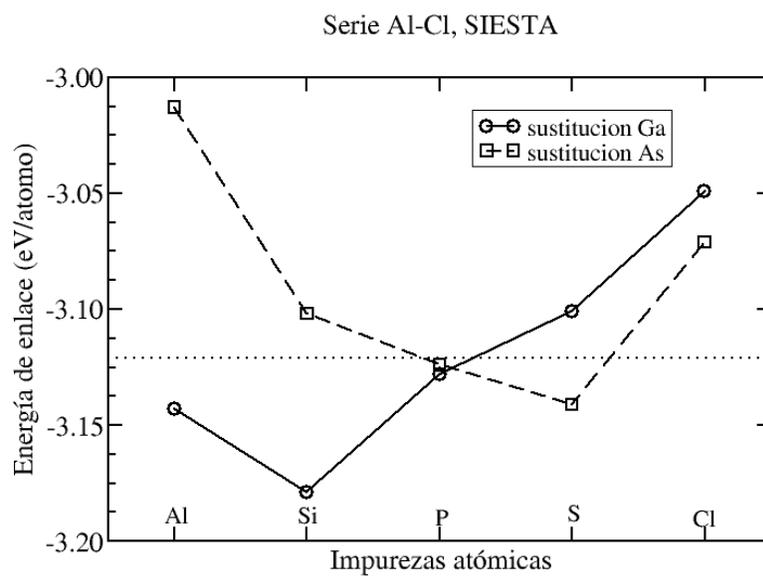
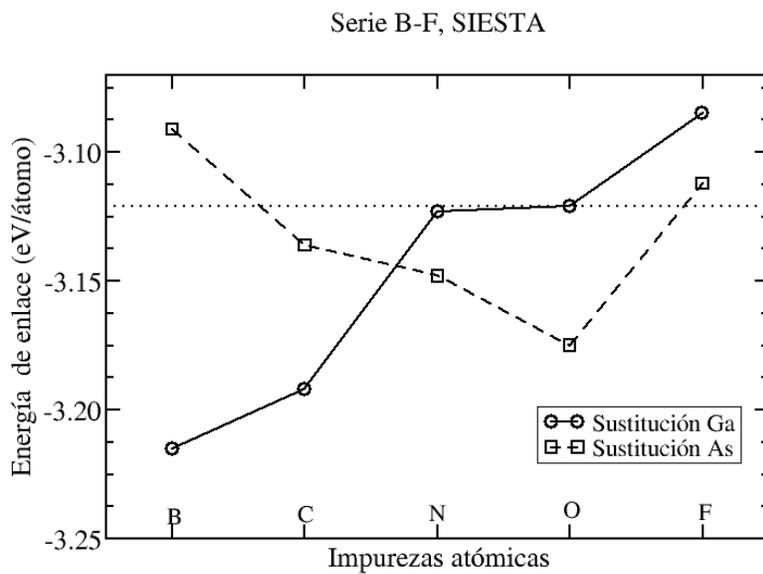


Figura 26: Gráficos de la energía de enlace por átomo de la serie B-F (arriba) y de la serie Al-Cl (abajo) de los cúmulos obtenidos con SIESTA. Cada punto en el gráfico representa un cúmulo, los valores de la energía de enlace por átomo se registran en el eje  $y$ , mientras que en el eje  $x$  se indica la impureza atómica dopante del cúmulo. La línea punteada en casa caso indica el valor de la energía de enlace del cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ .

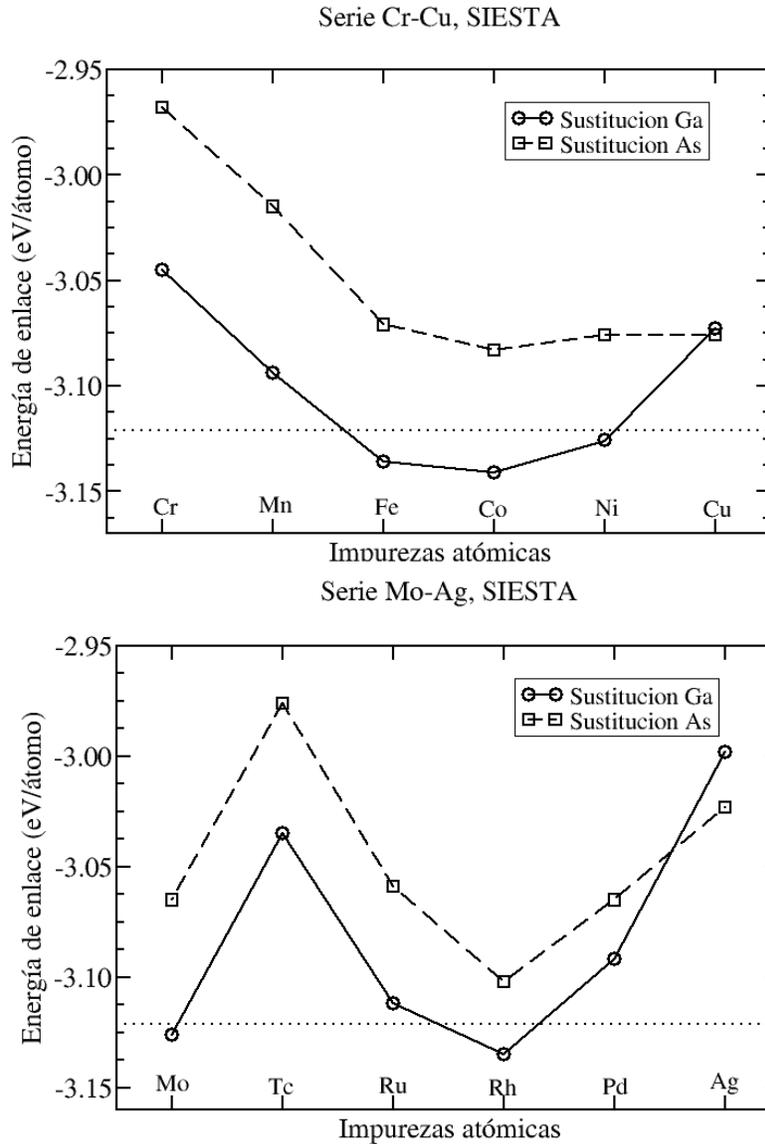


Figura 27: Gráficos de la energía de enlace por átomo de la serie Cr-Cu (arriba) y de la serie Mo-Ag (abajo) de los cúmulos obtenidos con SIESTA. Cada punto en el gráfico representa un cúmulo, los valores de la energía de enlace por átomo se registran en el eje  $y$ , mientras que en el eje  $x$  se indica la impureza atómica dopante del cúmulo. La línea punteada en casa caso indica el valor de la energía de enlace del cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ .

## 6.2. Energías de Enlace Obtenidas con ADF

Las energías de enlace por átomo calculadas utilizando ADF difieren considerablemente de las calculadas con SIESTA. En este caso, todos los cúmulos que fueron dopados en sitios Ga poseen menor energía de enlace por átomo que aquellos dopados en sitios As, sin importar la serie. Sin embargo, de nuevo se puede apreciar que, para los elementos del grupo  $p$ , la energía de enlace por átomo tiende a incrementarse conforme se avanza en la serie, esto para los casos de dopaje en sitios Ga, mientras que, hay una tendencia a disminuir conforme se avanza en la serie, en los casos de dopaje en sitios As (Figura 28).

En el caso del dopaje con átomos de metales de transición, en la serie Cr-Cu (Figura 29), la sustitución en sitios Ga genera estructuras que son considerablemente más estables que aquellas que fueron sustituidas en sitios As, esto de acuerdo al criterio de estabilidad antes mencionado. La variación en la energía de enlace por átomo es más suave que en los resultados obtenidos en SIESTA. De acuerdo con lo anterior, observamos que los átomos que generan estructuras con las menores energías de enlace son: El B y C para la serie B-F, el Al y Si, para la serie Al-Cl, el Fe y Co, para la serie Cr-Cu y el Ru y Rh para la serie Mo-Ag.

Estos resultados, junto con los que fueron obtenidos usando SIESTA, se reúnen en el apéndice D.1, en el cual se reúnen gráficos que contienen a todas las series comprendidas en cada caso de sustitución.

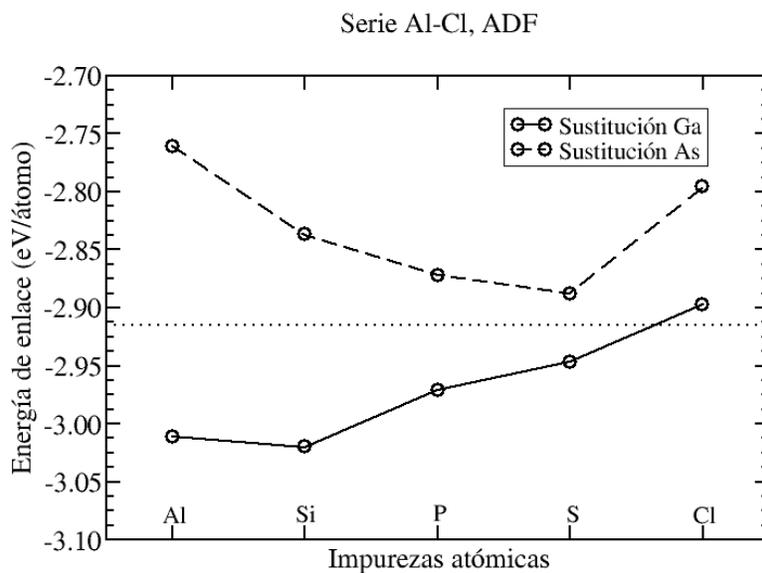
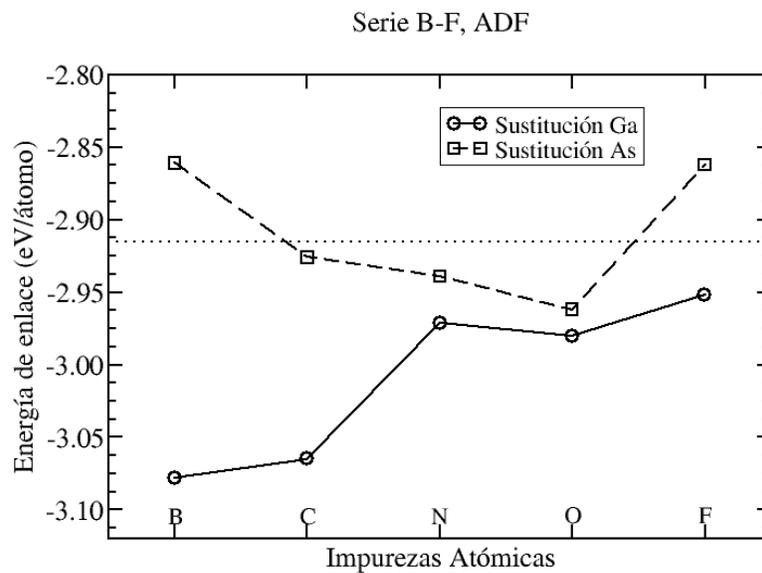


Figura 28: Gráficos de la energía de enlace por átomo de la serie B-F (arriba) y de la serie Al-Cl (abajo) de los cúmulos obtenidos con ADF. Cada punto en el gráfico representa un cúmulo, los valores de la energía de enlace por átomo se registran en el eje  $y$ , mientras que en el eje  $x$  se indica la impureza atómica dopante del cúmulo. La línea punteada en casa caso indica el valor de la energía de enlace del cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ .

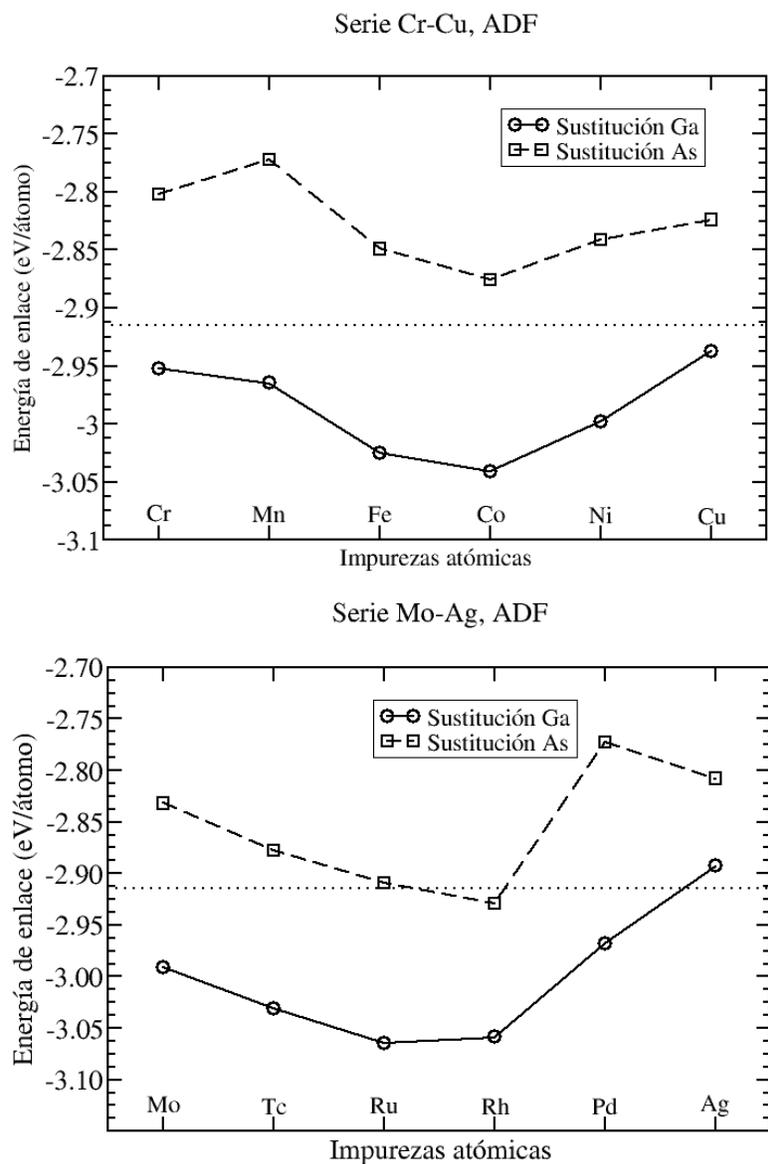


Figura 29: Gráficos de la energía de enlace por átomo de la serie Cr-Cu (arriba) y de la serie Mo-Ag (abajo) de los cúmulos obtenidos con ADF. Cada punto en el gráfico representa un cúmulo, los valores de la energía de enlace por átomo se registran en el eje  $y$ , mientras que en el eje  $x$  se indica la impureza atómica dopante del cúmulo. La línea punteada en casa caso indica el valor de la energía de enlace del cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ .

## 7. Gap HOMO-LUMO (GHL)

En las figuras 30 a 33 se presentan los gráficos del gap HOMO-LUMO de los cúmulos de menor energía obtenidos con SIESTA y con ADF. En lo que sigue, nos referiremos al gap HOMO-LUMO, por sus siglas GHL. Los resultados de las figuras 30 y 31 fueron obtenidos con SIESTA, los de las figuras 32 y 33 fueron obtenidos con ADF.

### 7.1. GHL Obtenido con SIESTA

El GHL de los cúmulos dopados de la serie B-F presenta un comportamiento alternante que depende de la impureza dopante. Tal comportamiento se aprecia sin importar el sitio de dopaje (Figura 30, parte superior), pudiendo ser atribuido a la naturaleza de las impurezas dopadas. El valor más grande del GHL obtenido corresponde a 1.295 eV, correspondiente al cúmulo de GaAs dopado con N en el sitio As. El valor más pequeño del GHL obtenido corresponde a 0.186 eV y lo presenta el cúmulo dopado con O en el sitio As. Los cúmulos de esta serie dopados en sitios Ga, tienen valores del GHL que se encuentran entre los 0.212 eV y 1.025 eV. Los cúmulos dopados en sitios As, tienen valores del GHL que se encuentran entre los 0.212 eV y 1.295 eV.

Los cúmulos de la serie Al-Cl (Figura 30, parte inferior) no presentan el mismo carácter alternante que aquellos de la serie B-F, en este caso, el valor más elevado del GHL es de 1.154 eV, correspondiente al cúmulo dopado con S en un sitio As. Mientras que el valor más pequeño del GHL es de 0.207 eV correspondiente al cúmulo dopado con Si en un sitio Ga. Los cúmulos de esta serie dopados en sitios Ga, tienen valores del GHL que se encuentran entre los 0.207 eV y 1.056 eV. Los cúmulos dopados en sitios As, tienen valores del GHL que se encuentran entre los 0.387 eV y 0.967 eV.

Los cúmulos de la serie Cr-Cu (Figura 31, parte superior), tampoco presentan el carácter alternante visto en los cúmulos de la serie B-F. En su lugar, la variación de los valores del GHL, aparenta la tendencia a disminuir hasta un mínimo en la serie y luego incrementarse. El valor más bajo del GHL es de 0.273 eV y corresponde al cúmulo dopado con Ni en un sitio As, mientras que el valor más alto del GHL es de 1.490 eV y corresponde al cúmulo dopado con Cu en un sitio As. Así, los cúmulos dopados en sitios As tienen valores del GHL que caen entre estos dos. Los cúmulos dopados en sitios Ga tienen valores entre 0.281 eV y 0.789 eV.

Aquellos cúmulos de la serie Mo-Ag (Figura 31, parte inferior), dopados con metales de la segunda serie de transición, vuelven a presentar un carácter alternante. El menor valor del GHL encontrado en esta serie es de 0.242 eV, y corresponde al cúmulo dopado con Pd en un sitio As. El mayor valor del GHL encontrado es de 1.493 eV, y corresponde al cúmulo dopado con Ag en el sitio As (endoédrico). Los cúmulos dopados en sitios Ga, tienen valores que son, en la mayoría de los casos, menores que aquellos dopados en sitios As, y se encuentran entre 0.281 eV y 0.789 eV.

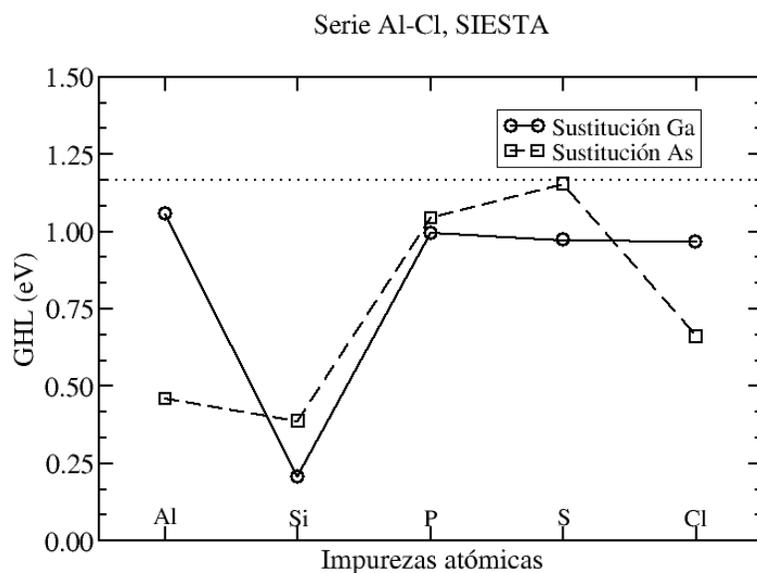
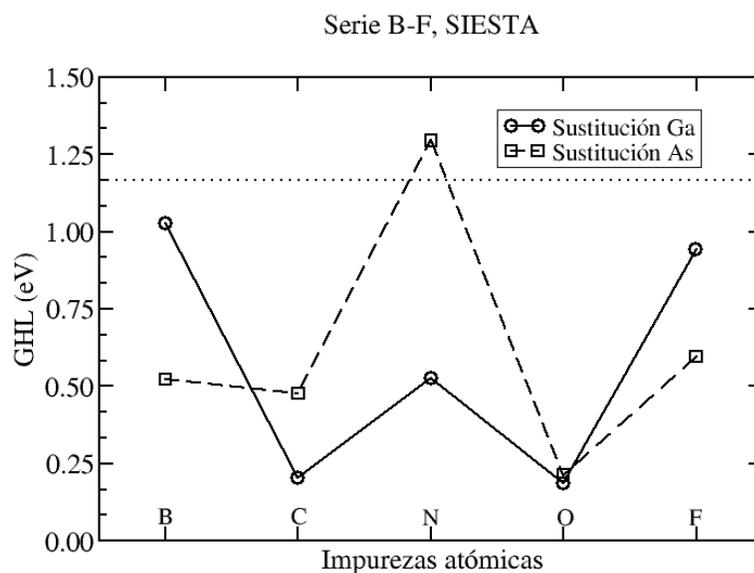
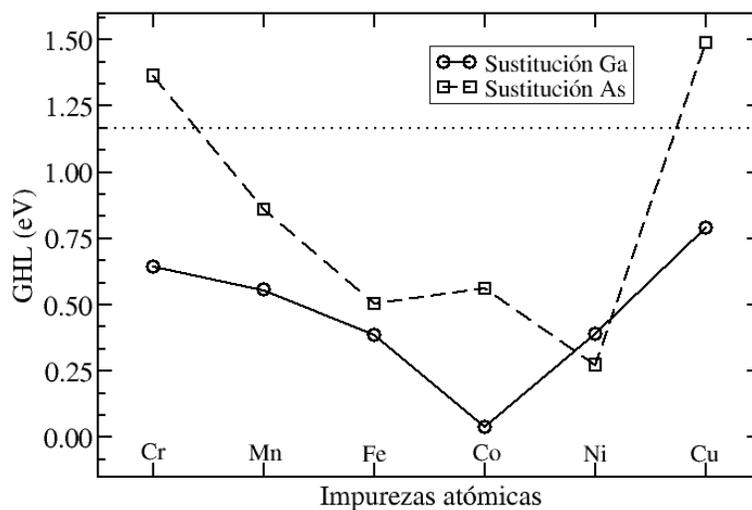


Figura 30: Gráficas de los valores del GHL calculado para los cúmulos con impurezas de las series B-F (arriba) y Al-Cl (abajo), calculados con SIESTA. Cada uno de los puntos del gráfico representa un cúmulo de estudio dopado, en el eje  $y$  se indica el valor del GHL (en eV), en el eje  $x$  se indica la impureza atómica dopante del cúmulo. La línea punteada indica el valor del GHL del cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ .

Serie Cr-Cu, SIESTA



Serie Mo-Ag, SIESTA

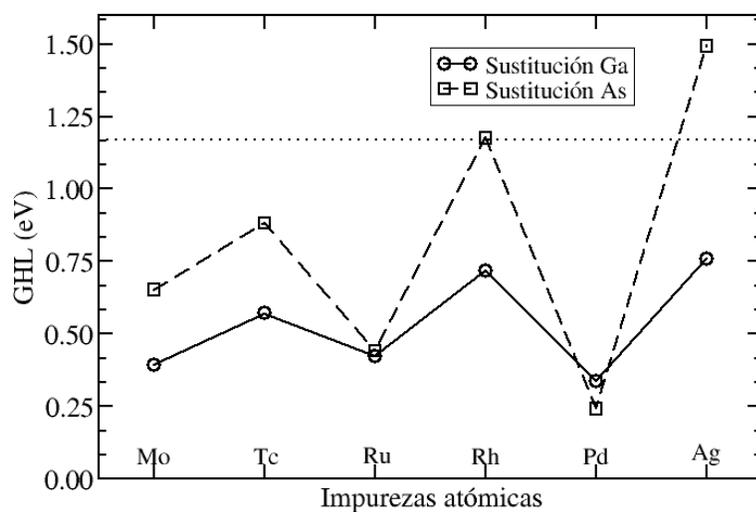


Figura 31: Gráficas de los valores del GHL calculado para los cúmulos con impurezas de las series Cr-Cu (arriba) y Mo-Ag (abajo), calculados con SIESTA. Cada uno de los puntos del gráfico representa un cúmulo de estudio dopado, en el eje  $y$  se indica el valor del GHL de cada cúmulo (en eV), en el eje  $x$  se indica la impureza atómica dopante del cúmulo. La línea punteada indica el valor del GHL del cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ .

## 7.2. GHL Obtenido con ADF

El GHL obtenido con ADF exhibe un comportamiento alternante en los cúmulos dopados con impurezas del grupo  $p$ , lo cual no fue predicho para el caso de los cúmulos de la serie Al-Cl en los cálculos hechos con SIESTA. El valor del GHL máximo encontrado en los cúmulos de la serie B-F es de 1.410 eV y corresponde de nuevo al cúmulo dopado con N en un sitio As (Figura 32, parte superior). El valor mínimo del GHL encontrado es de 0.175 eV y corresponde al del cúmulo dopado con O en un sitio As. Los valores de los cúmulos dopados en sitios Ga se encuentran entre 0.177 eV y 1.161 eV.

Los cúmulos de la serie Al-Cl tienen un valor máximo del GHL de 1.187 eV correspondiente al cúmulo dopado con Al en un sitio Ga, el valor mínimo del GHL encontrado en esta serie es de 0.172 eV correspondiente al cúmulo dopado con S en un sitio Ga. Los cúmulos dopados en sitios As tienen valores del GHL que se encuentran entre, 0.175 eV y 1.169 eV (Figura 32, parte inferior).

La variación del GHL en los cúmulos de la serie Cr-Cu es alternante (Figura 33, parte superior) . El valor mínimo del GHL encontrado en esta serie es de 0.259 eV, correspondiente al cúmulo dopado con Ni en un sitio As. El valor máximo del GHL encontrado es de 1.663 eV correspondiente al cúmulo dopado con Ag en un sitio As (Ag endoédrico). Los cúmulos dopados en sitios Ga tienen un GHL entre 0.383 eV y 0.972 eV.

Por su parte, los cúmulos de la serie Mo-Ag (Figura 33, parte inferior), tienen valores del GHL que disminuyen conforme se cambia la impureza del Mo al Ru y presentan un carácter oscilante a partir de éste. Tales características pueden apreciarse tanto en aquellos dopados en sitios Ga como en sitios As. El valor mínimo del GHL encontrado en esta serie es de 0.255 eV correspondiente al cúmulo dopado con Pd en un sitio As, mientras que el valor máximo del GHL encontrado es de 1.663 eV correspondiente al del cúmulo dopado con Ag en un sitio As. Los valores del GHL de los cúmulos dopados en sitios Ga se encuentran entre 0.329 eV y 0.988 eV.

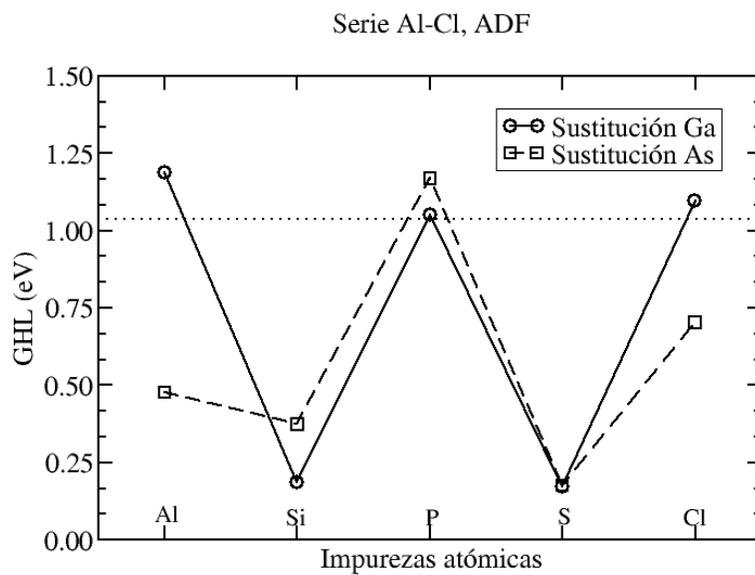
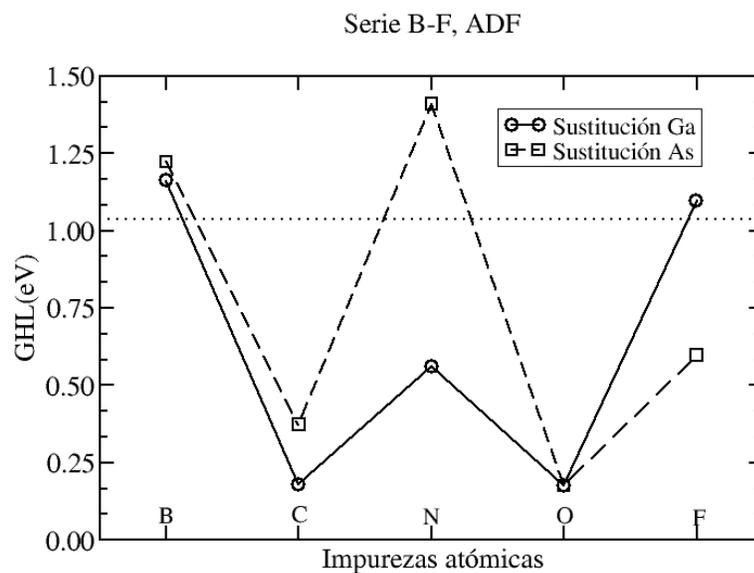


Figura 32: Gráficas de los valores del GHL calculado para los cúmulos con impurezas de las series B-F (arriba) y Al-Cl (abajo), calculados con ADF. Cada uno de los puntos del gráfico representa un cúmulo de estudio dopado, en el eje  $y$  se indica el valor del GHL de cada cúmulo, en el eje  $x$  se indica la impureza atómica dopante del cúmulo. La línea punteada indica el valor del GHL del cúmulo de  $Ga_{12}As_{12}$ .

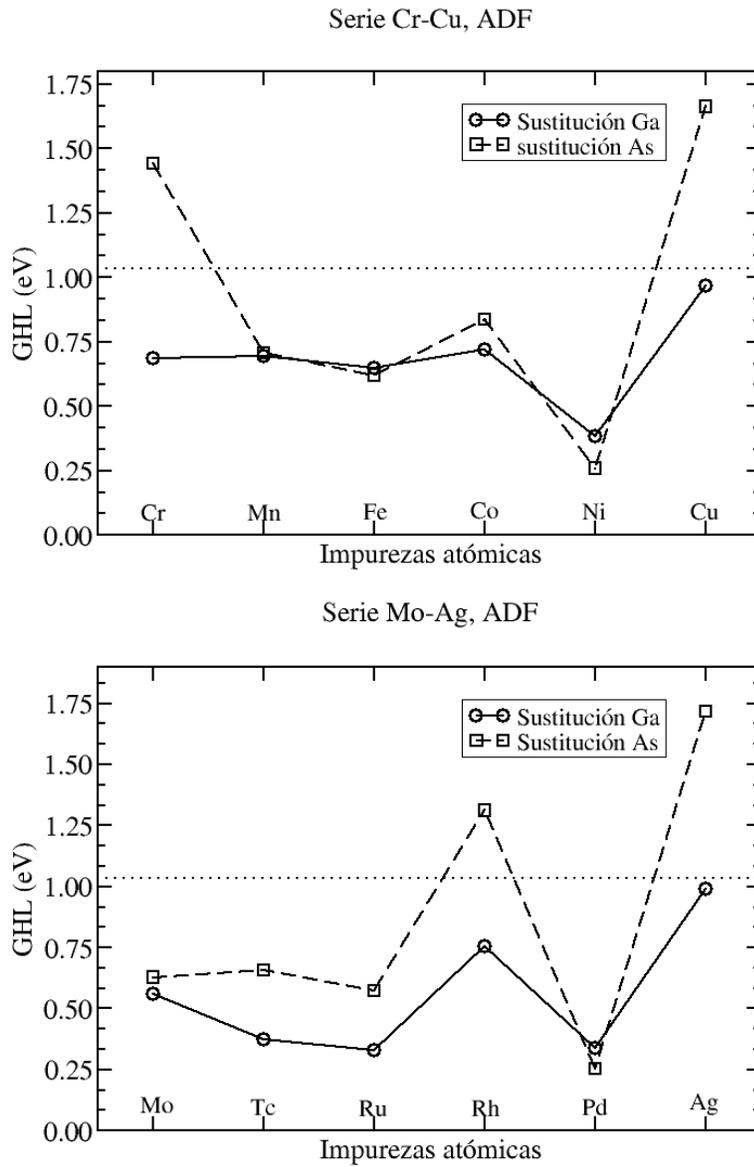


Figura 33: Gráficas de los valores del GHL calculado para los cúmulos con impurezas de las series Cr-Cu (arriba) y Mo-Ag (abajo), calculados con ADF. Cada uno de los puntos del gráfico representa un cúmulo de estudio dopado, en el eje  $y$ , se indica el valor del GHL de cada cúmulo, en el eje  $x$  se indica la impureza atómica dopante del cúmulo. La línea punteada indica el valor del GHL del cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ .

## 8. Descriptores de Reactividad

A continuación se presentan los resultados obtenidos del cálculo de los descriptores de reactividad, en este caso los gráficos que acompañan la descripción de los resultados engloban a todos los sistemas estudiados. Se presenta de forma gráfica el valor obtenido de tales descriptores y se indica el valor calculado para el caso del cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ .

### 8.1. Potencial de Ionización

#### Resultados Obtenidos con SIESTA

Los valores del potencial de ionización vertical obtenidos, se encuentran entre los 5.886 eV y los 6.864 eV. La variación del potencial de ionización depende tanto del sitio de dopaje como de la impureza atómica, estos se describen a continuación. El valor del potencial de ionización calculado para el cúmulo de GaAs no dopado es de 6.855 eV, el cuál se indica con una línea punteada en el gráfico de la Figura 34.

#### SERIE B-F

En la mayoría de los casos los valores del potencial de ionización de los cúmulos de la serie B-F, son menores que el del cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  ( $I = 6.855$  eV). Sólo en el caso de dopaje con N en el sitio As ( $I = 6.861$  eV), se obtuvo un valor que es mayor al del cúmulo puro. Al igual que en los demás descriptores de reactividad, los valores del potencial de ionización son distintos para cada cúmulo (Figura 34). En este caso, los valores se encuentran entre los 5.828 eV (dopaje en sitio As con O) y los 6.681 eV (dopaje en sitio As con N).

En todos los casos de dopaje en sitios Ga, el potencial de ionización disminuye con respecto al potencial del cúmulo sin dopar, lo cual puede apreciarse a partir del dopaje con C (el valor menor). Esta disminución tiende a ser menos pronunciada en el dopaje con N, O y F. Se observan cambios menos pronunciados en el caso del dopaje en sitios As, en el cual existe una disminución considerable del potencial de ionización al dopar con O y F. Mientras que el dopaje con B, C y N da valores cercanos de dicho potencial.

#### SERIE Al-Cl

La variación del potencial de ionización en la serie Al-Cl se encuentra entre los 5.907 eV (S sustituido en sitio As) y los 6.876 eV (P sustituido en sitio As). En el caso de la sustitución en sitios Ga, puede apreciarse un efecto par-impar en el potencial de ionización; con las impurezas que tienen un número de electrones impar (Al, P y Cl), el potencial de ionización es mayor con respecto a aquellas que tienen un número de electrones par (Si y S). El cúmulo dopado con Al, es aquel que presenta el máyor valor de dicho potencial (6.864 eV).

En el caso del dopaje en sitios As, no hay comportamiento par-impar, en su lugar, el potencial de ionización cambia de forma similar a la observada en la sustitución B-F, siendo el valor más alto, el que le corresponde al cúmulo dopado con P. Los cúmulos dopados con S y Cl son los que exhiben el menor potencial de ionización de toda la serie, siendo respectivamente de 5.907 y 6.041 eV, identificandose como los cúmulos más fácilmente ionizables de entre todos éstos.

## **SERIE Cr-Cu**

En todos los casos de dopaje con metales de transición, el potencial de ionización es menor en comparación con el potencial de ionización del cúmulo sin dopar.

En el caso de la serie Cr-Cu, los valores del potencial de ionización se encuentran entre los 5.979 eV (Ni sustituido en As) y los 6.841 eV (Cr sustituido en Ga). Tras el dopaje en sitios Ga, el potencial de ionización tiende a disminuir de forma suave, alcanzando su mínimo valor cuando se dopa con Ni, y cambiando drásticamente cuando el dopaje se realiza con Cu. La variación del potencial de ionización en el caso del dopaje hecho en sitios As es muy similar, salvo que en este caso hay un cambio considerable cuando el dopaje se realiza con Co.

## **SERIE Mo-Ag**

Los valores del potencial de ionización de la serie Mo-Ag, se encuentran entre los 5.886 eV (Pd sustituido en As) y los 6.790 eV (Rh sustituido en As). Al igual que en la serie Al-Cl, aparece un comportamiento par-impar que puede diferenciarse mejor en el caso de dopaje en sitios As. Así mismo, se observa que el potencial de ionización tiende a incrementarse conforme se avanza en la serie (del Mo a Ag).

## **Resultados Obtenidos con ADF**

Los valores del potencial de ionización obtenidos con ADF siguen un comportamiento similar al que se obtiene en SIESTA, en el presente caso, los valores del potencial de ionización verticales de todos los cúmulos se encuentran entre los 5.749 y los 6.971 eV, el valor del potencial de ionización de cúmulo de  $Ga_{12}As_{12}$  puro es de 6.947 eV indicado como una línea punteada en el gráfico de la Figura 35. Pese a las similitudes con los resultados obtenidos con SIESTA, existen algunas diferencias apreciables, como a continuación se mencionan.

## **SERIE B-F**

En este caso, los valores del potencial de ionización en la serie B-F son menores al valor predicho para el cúmulo de  $Ga_{12}As_{12}$ , variando entre los 5.749 eV (dopaje en sitio As con O) a los 6.893 eV (dopaje en sitio As con C), el comportamiento del potencial de ionización es similar al obtenido usando SIESTA, salvo que en este caso, el efecto que tiene cualquier impureza de la serie implica la disminución del potencial de ionización vertical.

## **SERIE Al-Cl**

La variación del potencial de ionización en la serie Al-Cl se encuentra entre los 5.835 eV (S sustituido en sitio As) y los 6.933 eV (Al sustituido en sitio Ga). En el caso de la sustitución en sitios Ga, puede apreciarse un efecto par-impar en el potencial de ionización; con las impurezas que tienen un número de electrones impar (Al, P y Cl), el potencial de ionización es mayor con respecto a aquellas que tienen un número de electrones par (Si y S). Lo cual constituye un comportamiento similar al predicho por SIESTA. El comportamiento obtenido en el caso de la sustitución en sitios As es también similar, no se presenta variación par-impar.

A diferencia de los resultados obtenidos con SIESTA, en ADF sólo el cúmulo dopado con Cl en un sitio Ga, tiene un valor del potencial de ionización que supera al valor del de el cúmulo no dopado (Ver Figuras 34 y 35).

### **SERIE Cr-Cu**

Al igual que con SIESTA, ninguno de los cúmulos dopados en esta serie presenta un potencial de ionización que sea superior al del cúmulo de GaAs puro. Los valores del potencial de ionización se encuentran entre los 5.942 (Ni sustituido en sitio As) y los 6.943 eV (Cr sustituido en sitio Ga). En este caso el dopaje con Co y Cu en sitios As tiene un potencial de ionización, que es cercano al que se tiene en los casos de dopaje en sitios Ga.

Al igual que en SIESTA, el potencial de ionización es menor en los casos en que los cúmulos han sido dopados en sitios As que en los casos de dopaje en sitios Ga.

### **SERIE Mo-Ag**

Los valores del potencial de ionización en esta serie son semejantes a los obtenidos con SIESTA, salvo que en este caso, se predice que el cúmulo dopado con Mo en un sitio As tiene un mayor potencial de ionización, que en el caso en que la misma impureza se dopa en un sitio Ga, esto ocurre debido a que en ADF, el cúmulo dopado con Mo tiene una estructura endoédrica, a diferencia del resultado obtenido en SIESTA (Mo se encuentra en la superficie del cúmulo). El comportamiento par-impar se presenta de nuevo, siendo los cúmulos de capa abierta, aquellos que presentan un potencial de ionización menor que el de los cúmulos de capa cerrada. Ninguno de los cúmulos dopados presenta un potencial de ionización mayor al del cúmulo puro.

Potencial de Ionización, SIESTA

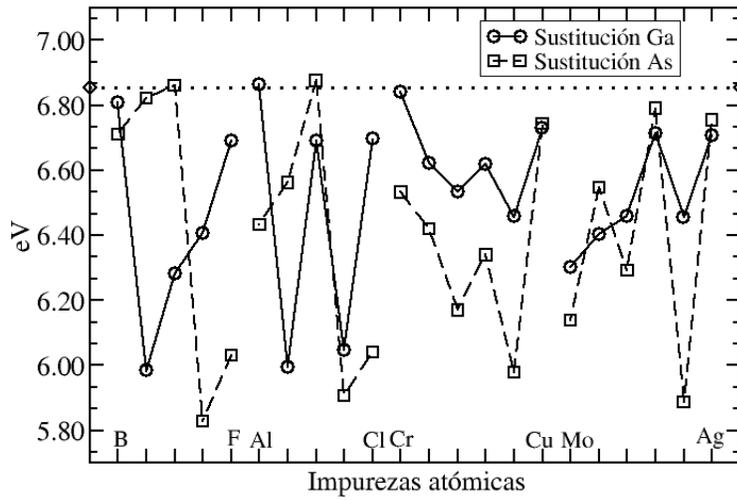


Figura 34: Potenciales de ionización vertical de los cúmulos dopados con las impurezas de estudio, obtenidos con SIESTA. Cada uno de los puntos en la gráfica representa un cúmulo con una impureza sustituida en un sitio Ga (círculo) o en un sitio As (cuadrado). La línea horizontal punteada indica el valor del potencial de ionización del cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  puro.

Potencial de Ionización, ADF

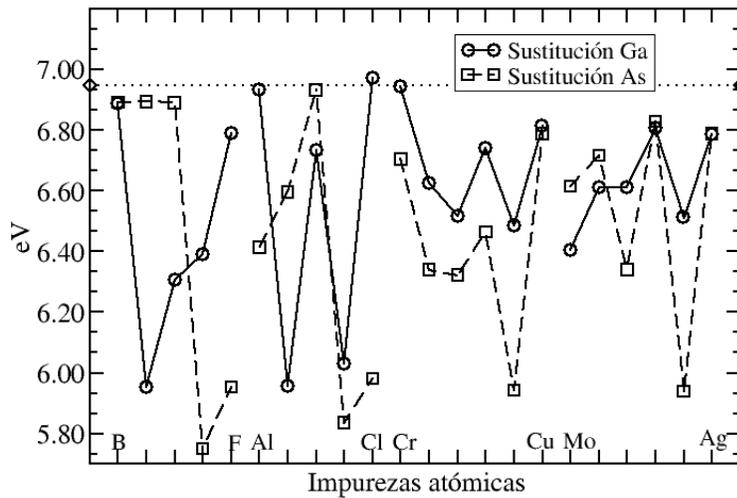


Figura 35: Potenciales de ionización vertical de los cúmulos dopados con las impurezas de estudio, obtenidos con ADF. Cada uno de los puntos en la gráfica representa un cúmulo con una impureza sustituida en un sitio Ga (círculo) o en un sitio As (cuadrado). La línea horizontal punteada indica el valor del potencial de ionización del cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  puro.

## 8.2. Afinidad Electrónica

### Resultados Obtenidos con SIESTA

Los valores de afinidad electrónica de los cúmulos dopados se encuentran entre los 2.320 eV y los 3.425 eV, siendo 2.984 eV el valor de la afinidad electrónica del cúmulo de  $Ga_{12}As_{12}$ . Como se mostrará a continuación, en el caso de las impurezas del grupo  $p$ , la afinidad electrónica cambia, en general, siguiendo un comportamiento aproximadamente par-impar; mientras que en el caso del dopaje con metales de transición, se encuentran diferencias con respecto al sitio de dopaje (Figura 36).

### SERIE B-F

La variación de la afinidad electrónica en la serie B-F, sigue un patrón par-impar, disminuyendo cuando las impurezas atómicas tienen un número total de electrones impar, y aumentando cuando este número es par. La afinidad electrónica en esta serie, tiene valores entre los 2.635 eV (F sustituido en As) y los 3.408 eV (C sustituido en As).

### SERIE Al-Cl

En el caso de la serie de Al-Cl, los valores de afinidad electrónica se encuentran entre los 2.596 eV (Cl sustituido en As) y los 3.188 eV (Si sustituido en As). La variación de la afinidad electrónica también sigue un patrón par-impar que puede apreciarse mejor en los casos de sustitución en Ga, en los casos de sustitución en As, la afinidad electrónica es máxima en el dopaje con Si y disminuye gradualmente con P, S y Cl.

### SERIE Cr-Cu

En la serie Cr-Cu, los valores de afinidad electrónica de los cúmulos dopados, se encuentran entre los 2.232 eV (Cr sustituido en As) y los 3.204 eV (Cr sustituido en Ga). Identificamos, que los casos de sustitución en sitios Ga con Cr, Mn, Fe, Co y Ni tienen una afinidad electrónica que supera la calculada para el cúmulo de  $Ga_{12}As_{12}$ , mientras que el Cu sustituido en Ga, así como todos los casos de sustitución en sitios As, tienen valores de afinidad electrónica que son inferiores al valor respectivo del cúmulo de  $Ga_{12}As_{12}$ . Observese también, que los cúmulos endoédricos obtenidos (Cr y Cu sustituidos en As), son los que presentan los valores mínimos de afinidad electrónica.

### SERIE Mo-Ag

En la serie Mo-Ag, los valores de afinidad electrónica de los cúmulos dopados, se encuentran entre los 2.259 eV (Ag sustituida en As) y los 3.425 eV (Ru sustituido en Ga). Al igual que en la serie Cr-Cu, todos los casos de sustitución en sitios As presentan valores de afinidad electrónica que son menores que la del cúmulo de  $Ga_{12}As_{12}$ . Los casos en los que la afinidad electrónica obtenida de los cúmulos dopados, supera la del cúmulo no dopado, son en sitios Ga (Ru, Rh y Pd). Además, al igual que en la serie Cr-Cu, el cúmulo de menor afinidad electrónica es el único endoédrico de esta serie.

## Resultados Obtenidos con ADF

El comportamiento de la afinidad electrónica obtenida con ADF para los cúmulos de estudio es similar al obtenido usando SIESTA, siendo los valores del cúmulo dopado con Co en sitio Ga y con Tc en sitio As, los casos que generan discrepancias. Los valores de afinidad electrónica se encuentran entre los 2.173 eV (Ag sustituida en sitio As) y los 3.602 eV (C sustituido en sitio As). El valor de afinidad electrónica del cúmulo de GaAs puro obtenido es de 3.009 eV. El comportamiento de la afinidad electrónica es similar al obtenido con SIESTA, salvo en los casos de sustitución con Cr, Co, Mo y Tc (Figura 37).

### SERIE B-F

La variación de la afinidad electrónica en la serie B-F, sigue un patrón par-impar, disminuyendo cuando las impurezas atómicas tienen un número total de electrones impar, y aumentando cuando este número es par. La afinidad electrónica en esta serie, tiene valores entre los 2.642 eV (F sustituido en As) y los 3.602 eV (C sustituido en As), valores ligeramente mayores a los encontrados utilizando SIESTA.

### SERIE Al-Cl

En el caso de la serie de Al-Cl, los valores de afinidad electrónica se encuentran entre los 2.582 eV (Cl sustituido en As) y los 3.310 eV (Si sustituido en As). La variación de la afinidad electrónica también sigue un patrón par-impar que puede apreciarse mejor en los casos de sustitución en Ga, en los casos de sustitución en As, la afinidad electrónica es máxima en el dopaje con Si y disminuye gradualmente con P, S y Cl.

### SERIE Cr-Cu

En la serie Cr-Cu, los valores de afinidad electrónica de los cúmulos dopados, se encuentran entre los 2.246 eV (Cu sustituido en As) y los 3.138 eV (Ni sustituido en Ga). Los casos de sustitución en los que se obtiene una afinidad electrónica mayor que la del cúmulo puro son menos (sólo dos) que en los resultados predichos por SIESTA, se trata del Mn y del Ni dopados en sitios Ga. De nuevo, los cúmulos endoédricos son los que presentan los valores más bajos de afinidad electrónica.

### SERIE Mo-Ag

En la serie Mo-Ag, los valores de afinidad electrónica de los cúmulos dopados, se encuentran entre los 2.173 eV (Ag sustituida en As) y los 3.388 eV (Ru sustituido en Ga). Con excepción del caso de sustitución con Mo, todos los demás casos de sustitución en sitios As presentan valores de afinidad electrónica que son menores que la del cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ . Los casos en los que la afinidad electrónica obtenida de los cúmulos dopados, supera la del cúmulo no dopado, son en sitios Ga (Ru, Rh y Pd).

Afinidad Electrónica, SIESTA

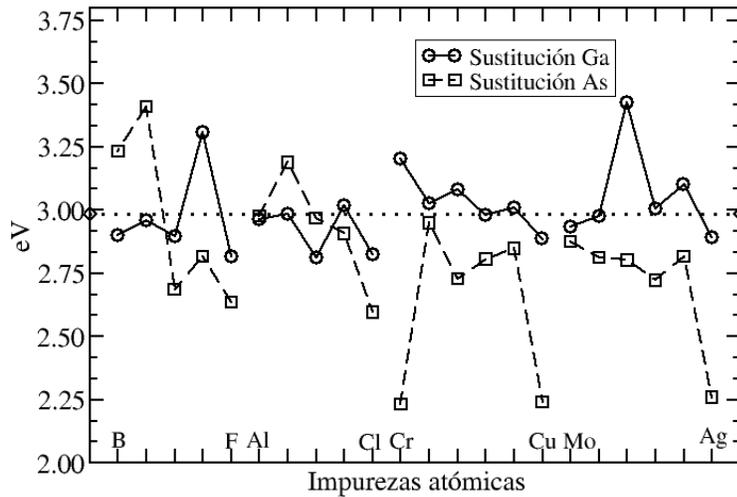


Figura 36: Afinidad electrónica vertical de los cúmulos dopados con las impurezas de estudio, obtenidos con SIESTA. Cada uno de los puntos en la gráfica representa un cúmulo con una impureza sustituida en un sitio Ga (círculo) o en un sitio As (cuadrado). La línea horizontal punteada indica el valor de la afinidad electrónica del cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  puro.

Afinidad electrónica , ADF

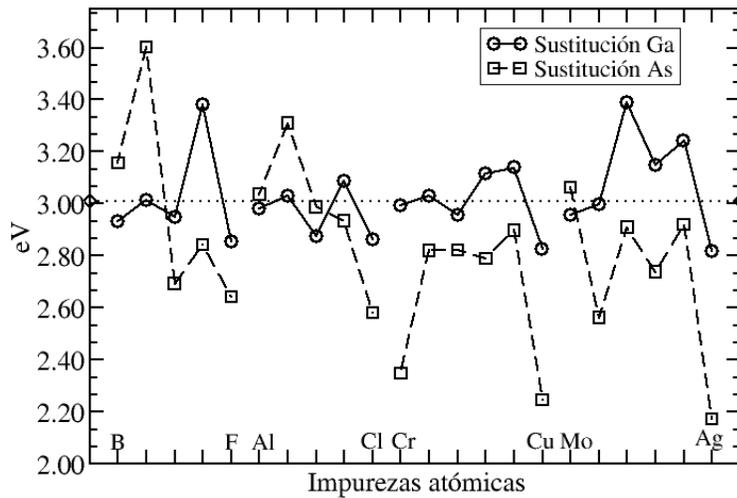


Figura 37: Afinidad electrónica vertical de los cúmulos dopados con las impurezas de estudio, obtenidos con ADF. Cada uno de los puntos en la gráfica representa un cúmulo con una impureza sustituida en un sitio Ga (círculo) o en un sitio As (cuadrado). La línea horizontal punteada indica el valor de la afinidad electrónica del cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  puro.

### 8.3. Electronegatividad

#### Resultados Obtenidos con SIESTA

La mayoría de los valores de electronegatividad de los cúmulos dopados se encuentra por debajo del valor calculado para el cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ , que es de 4.919 eV, de nuevo, aparecen casos en los que hay una variación par-impar de este descriptor a lo largo de una serie (Figura 38).

#### SERIE B-F

Los valores de electronegatividad en la serie B-F se encuentran entre los 4.321 eV (O sustituido en As) y los 5.115 eV (C sustituido en As). En los casos de sustitución en sitios Ga, la electronegatividad tiene valores cercanos en sustitución B y O (4.858 y 4.857 eV, respectivamente) que corresponden a los valores máximos. El valor mínimo de electronegatividad lo presenta el caso de sustitución por C (4.470 eV). En los casos de sustitución en sitios As, la electronegatividad es máxima cuando se sustituye el C (5.115 eV) y mínima cuando se sustituye el O (4.321 eV).

#### SERIE Al-Cl

En la serie Al-Cl, la electronegatividad de los cúmulos dopados se encuentra entre los 4.318 eV (Cl sustituido en As) y los 4.921 eV (P sustituido en As). En los casos de sustitución en sitios Ga, puede apreciarse la variación par-impar, donde la electronegatividad es menor cuando las impurezas atómicas tienen un número par de electrones. En los casos de sustitución en sitios As la electronegatividad se incrementa hasta llegar al valor del caso de sustitución con P y luego disminuye hasta el valor del caso de sustitución con Cl.

#### SERIE Cr-Cu

En la serie Cr-Cu, la electronegatividad de los cúmulos dopados se encuentra entre los 4.383 eV (Cr sustituido en As) y los 5.022 eV (Cr sustituido en Ga). Al igual que con la afinidad electrónica, los valores de electronegatividad dependen del sitio de dopaje: los casos de dopaje en sitios Ga presentan una electronegatividad mayor que los casos de dopaje en sitios As. En estos últimos, se presenta una variación par-impar que tiende a decrecer. Mientras que en los casos de dopaje en sitios Ga, la electronegatividad decrece conforme se avanza en la serie y luego vuelve a incrementarse en el caso del dopaje con Cu.

#### SERIE Mo-Ag

En la serie Mo-Ag, la electronegatividad de los cúmulos dopados se encuentra entre los 4.351 eV (Pd sustituido en As) y los 4.942 eV (Ru sustituido en Ga). La variación de la electronegatividad sigue un comportamiento par-impar en los casos de sustitución en sitios As, mientras que en los casos de sustitución en sitios Ga, la electronegatividad tiende a incrementarse. Particularmente se observa que la electronegatividad en los casos de dopaje con Tc, tiene un valor similar, sea sustituido en As o bien en Ga.

## Resultados Obtenidos con ADF

El comportamiento de la afinidad electrónica obtenida con ADF para los cúmulos dopados con impurezas del grupo  $p$ , es similar al obtenido usando SIESTA, los cúmulos dopados con impurezas de metales de transición, son los que presentan valores de electronegatividad que difieren de los predichos usando SIESTA. Los valores de electronegatividad se encuentran entre los 4.296 eV (O sustituido en sitio As) y los 5.249 eV (C sustituido en As). La electronegatividad del cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  obtenida, es de 4.978 eV (Figura 39).

### SERIE B-F

Los valores de electronegatividad en la serie B-F se encuentran entre los 4.296 eV (O sustituido en As) y los 5.249 eV (C sustituido en As). En los casos de sustitución en sitios Ga, la electronegatividad tiene valores cercanos en sustitución B y O (4.909 y 4.886 eV, respectivamente) que corresponden a los valores máximos. El valor mínimo de electronegatividad lo presenta el caso de sustitución por C (4.470 eV). En los casos de sustitución en sitios As, la electronegatividad es máxima cuando se sustituye el C (5.249 eV) y mínima cuando se sustituye el O (4.296 eV).

### SERIE Al-Cl

En la serie Al-Cl, la electronegatividad de los cúmulos dopados se encuentra entre los 4.281 eV (Cl sustituido en As) y los 4.960 eV (P sustituido en As). En los casos de sustitución en sitios Ga, puede apreciarse la variación par-impar, donde la electronegatividad es menor cuando las impurezas atómicas tienen un número par de electrones. En los casos de sustitución en sitios As la electronegatividad se incrementa hasta llegar al valor del caso de sustitución con P y luego disminuye hasta el valor del caso de sustitución con Cl.

### SERIE Cr-Cu

En la serie Cr-Cu, la electronegatividad de los cúmulos dopados se encuentra entre los 4.420 eV (Ni sustituido en As) y los 4.967 eV (Cr sustituido en Ga). Al igual que con la afinidad electrónica, los valores de electronegatividad son mayores cuando las impurezas se encuentran en sitios Ga (salvo en el caso del Co) y menores cuando se encuentran en sitios As (salvo en el caso del Co). La variación par-impar observada en los casos de dopaje en sitios Ga, observada en los resultados con SIESTA, se presenta menos pronunciada en los resultados obtenidos con ADF. En el dopaje en sitios Ga, la electronegatividad desciende desde el valor que tiene la sustitución con Cr (4.967 eV), hasta el valor que se tiene en la sustitución con Co (4.520 eV) y luego vuelve a subir hasta los valores de sustitución con Cu (4.819 eV). Ninguno de los cúmulos presenta un valor de electronegatividad mayor al de la del cúmulo sin dopar.

### SERIE Mo-Ag

En la serie Mo-Ag, la electronegatividad de los cúmulos dopados se encuentra entre los 4.430 eV (Pd sustituido en As) y los 5.000 eV (Ru sustituido en Ga). La variación par-impar observada en los resultados con SIESTA no aparece en este caso. Salvo por el dopaje con Mo, los valores de electronegatividad son mayores cuando se dopa en sitios Ga que cuando se hace en sitios As.

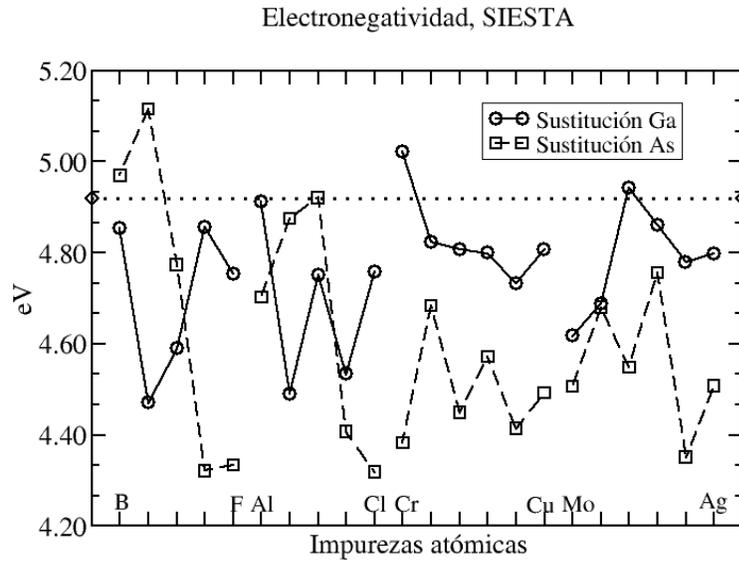


Figura 38: Electronegatividad de los cúmulos dopados con las impurezas de estudio, obtenidos con SIESTA. Cada uno de los puntos en la gráfica representa un cúmulo con una impureza sustituida en un sitio Ga (círculo) o en un sitio As (cuadrado). La línea horizontal punteada indica el valor de la electronegatividad del cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  puro.

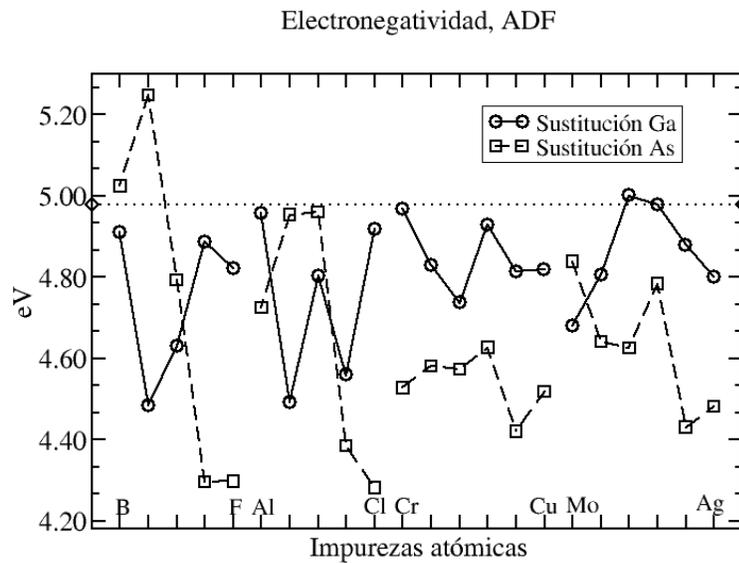


Figura 39: Electronegatividad de los cúmulos dopados con las impurezas de estudio, obtenidos con ADF. Cada uno de los puntos en la gráfica representa un cúmulo con una impureza sustituida en un sitio Ga (círculo) o en un sitio As (cuadrado). La línea horizontal punteada indica el valor de la electronegatividad del cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  puro.

## 8.4. Dureza

### Resultados Obtenidos con SIESTA

La mayoría de los valores de la dureza calculada, al igual que los obtenidos de la electronegatividad son menores que el calculado del cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ , que es de 1.935 eV, se observan variaciones de tipo par-impar a lo largo de las series B-F, Al-Cr y Mo-Ag. Así mismo, se observa que los cúmulos endoédricos son los que presentan los valores más elevados de dureza (Figura 40).

#### SERIE B-F

Los valores de dureza de los cúmulos dopados de la serie B-F, se encuentran entre los 1.506 eV (O sustituido en As) y los 2.087 eV (N sustituido en As). En ambos casos de sustitución (Ga y As), puede apreciarse una variación de tipo par-impar, en la que los valores más elevados corresponden a aquellos en los que la impureza tiene un número impar de electrones. Con respecto al valor de la dureza del cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ , sólo el dopaje con B en Ga y el dopaje con N en As son superiores en dureza.

#### SERIE Al-Cl

En la serie Al-Cl, los valores de la dureza de los cúmulos dopados se encuentran entre los 1.500 eV (S sustituido en As) y los 1.955 eV (P sustituido en Ga). La variación de los valores de dureza es similar a la que se obtiene en la serie B-F. Una característica que resalta en ambas series, es el dopaje en sitios Ga con C y Si y el dopaje en sitios As con O y S, tienen, los cuatro, valores de dureza muy próximas y menores a la del cúmulo puro. Mientras que el dopaje en sitios Ga con B, F, Al y Cl, también presenta valores muy próximos de dureza. En general se observa que los valores de dureza de ambas series son comparativamente similares.

#### SERIE Cr-Cu

En la serie Cr-Cu, los valores de la dureza se encuentran entre los 1.721 eV (Cu sustituido en As) y los 2.252 eV (Cu sustituido en As). La variación de la dureza no sigue, en este caso, el comportamiento par-impar observado anteriormente. Encontramos que los valores de dureza en los casos de dopaje en sitios Ga con Cr, Mn, Fe, Co y Ni, y en los casos de dopaje en sitios As con Mn, Fe, Co y Ni, son cercanos, mientras que los valores de dureza en los casos de sustitución con Cr y Cu en sitios As son considerablemente elevados y distintos de los anteriores y representan los valores más elevados de dureza de toda la serie. Al igual que en el caso de la afinidad electrónica, estos valores corresponden con los de los únicos cúmulos endoédricos de la serie.

#### SERIE Mo-Ag

En el caso de la serie Mo-Ag, los valores de dureza se encuentran entre los 1.517 eV (Ru sustituido en Ga) y los 2.248 eV (Ag sustituida en As). De manera similar a las series B-F y Al-Cl, la variación de la dureza sigue un comportamiento par-impar, que en este caso tiende a ser creciente. La variación par-impar es similar tanto en los casos de sustitución en sitios As como en sitios Ga, siendo el dopaje con impurezas que tienen

un número par de electrones, menor en relación con los casos de dopaje con impurezas que tienen un número impar de electrones. Así como en la serie Cr-Cu, en esta serie, el cúmulo endoédrico de Ag dopado en sitio As es el que tiene el valor máximo de dureza de toda la serie.

### **Resultados Obtenidos con ADF**

Los resultados obtenidos con ADF de la dureza de los cúmulos muestran un comportamiento similar al observado en los resultados obtenidos con SIESTA en todas las series. Se encuentran variaciones par-impar en las series B-F, Al-Cl y Mo-Ag, siendo los cúmulos con número de electrones impar, aquellos que muestran valores de dureza menores a los de los cúmulos con número par de electrones. El valor de la dureza del cúmulo sin dopar es de 1.969 eV (Figura 41).

### **SERIE B-F**

Los valores de dureza de los cúmulos dopados de la serie B-F, se encuentran entre los 1.454 eV (O sustituido en As) y los 2.099 eV (N sustituido en As). En ambos casos de sustitución (Ga y As), puede apreciarse una variación de tipo par-impar, en la que los valores más elevados corresponden a aquellos en los que la impureza tiene un número impar de electrones. Con respecto al valor de la dureza del cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ , sólo el dopaje con B en Ga y el dopaje con N en As son superiores en dureza.

### **SERIE Al-Cl**

En la serie Al-Cl, los valores de la dureza de los cúmulos dopados se encuentran entre los 1.450 eV (S sustituido en As) y los 2.054 eV (Cl sustituido en Ga). De forma similar a los resultados obtenidos con SIESTA, los valores de la dureza de los cúmulos dopados con impurezas del grupo *p* tienen valores que son comparativamente similares en magnitud y comportamiento (con excepción del N dopado en sitios As).

### **SERIE Cr-Cu**

En la serie Cr-Cu, los valores de la dureza se encuentran entre los 1.522 eV (Ni sustituido en As) y los 2.271 eV (Cu sustituido en As). La variación de la dureza no sigue, en este caso, el comportamiento par-impar observado anteriormente. Los valores de dureza máximos corresponden con los casos de dopaje con Cr y Cu en sitios As (cúmulos de tipo endoédrico). Mientras que el resto de los cúmulos presentan valores relativamente próximos.

### **SERIE Mo-Ag**

En el caso de la serie Mo-Ag, los valores de dureza se encuentran entre los 1.612 eV (Ru sustituido en Ga) y los 2.308 eV (Ag sustituida en As). De manera similar a las series B-F y Al-Cl, la variación de la dureza sigue un comportamiento par-impar, que en este caso tiende a ser creciente. Los cúmulos de tipo endoédrico son en este caso, aquellos en los que se dopó Mo y Ag en un sitio As, pese a este hecho, no exhiben valores similares de dureza, resultado de relevancia pues es indicativo que esta propiedad podría no estar relacionada con la estructura de los cúmulos.

Dureza, SIESTA

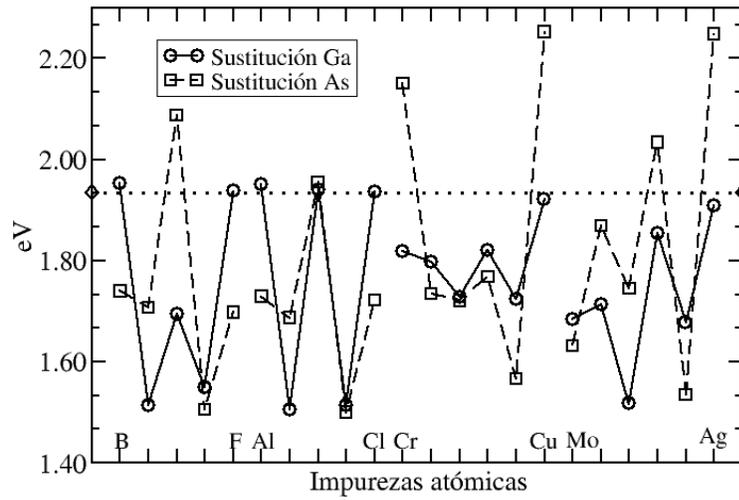


Figura 40: Dureza de los cúmulos dopados con las impurezas de estudio obtenidos con SIESTA. Cada uno de los puntos en la gráfica representa un cúmulo con una impureza sustituida en un sitio Ga (círculo) o en un sitio As (cuadrado). La línea horizontal punteada indica el valor de la dureza del cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  puro.

Dureza, ADF

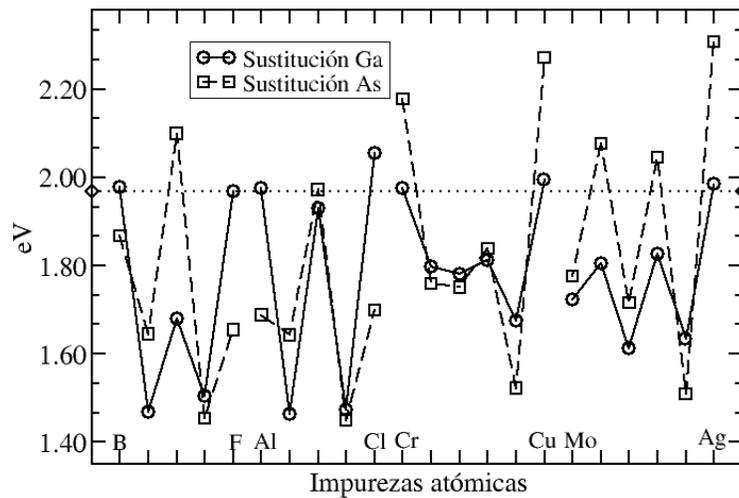


Figura 41: Dureza de los cúmulos dopados con las impurezas de estudio obtenidos con ADF. Cada uno de los puntos en la gráfica representa un cúmulo con una impureza sustituida en un sitio Ga (círculo) o en un sitio As (cuadrado). La línea horizontal punteada indica el valor de la dureza del cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  puro.

## 8.5. Blandura

### Resultados Obtenidos con SIESTA

Los valores de blandura de los cúmulos dopados siguen tendencias generales que son similares a los de la dureza. Esto, debido a la definición de la blandura como el inverso de la dureza; por tanto la variación de los valores de blandura en los cúmulos dopados puede inferirse directamente de los resultados de la dureza, como su inverso. El valor de la blandura del cúmulo de GaAs sin dopar es de  $0.517 \text{ eV}^{-1}$  (Figura 42). Los valores de blandura de los cúmulos se encuentran entre los  $0.440 \text{ eV}^{-1}$  y los  $0.667 \text{ eV}^{-1}$ . Al igual que en el caso de la dureza, los valores de blandura son similares en el caso de dopaje con impurezas del grupo  $p$ , mientras que en el caso de dopaje con impurezas del grupo  $d$ , son notables los casos de cúmulos endoédricos, que en este caso representan los cúmulos con los valores más pequeños de blandura de todas las series.

### Resultados Obtenidos con ADF

Al igual que los resultados obtenidos con SIESTA, los valores obtenidos para la blandura de los cúmulos siguen un comportamiento que es similar e inverso al de la dureza. Los cúmulos dopados con impurezas del grupo  $p$  alcanzan valores de blandura mayores a los que fueron dopados con impurezas de metales de transición. El valor de la blandura del cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  es de  $0.508 \text{ eV}^{-1}$  (Figura 43). Los valores de la blandura de los cúmulos dopados se encuentran entre los  $0.433 \text{ eV}^{-1}$  (Ag sustituida en As) y los  $0.688 \text{ eV}^{-1}$ . Resultados que indican el efecto que tienen las impurezas en general, de disminuir el valor de la blandura del  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ .

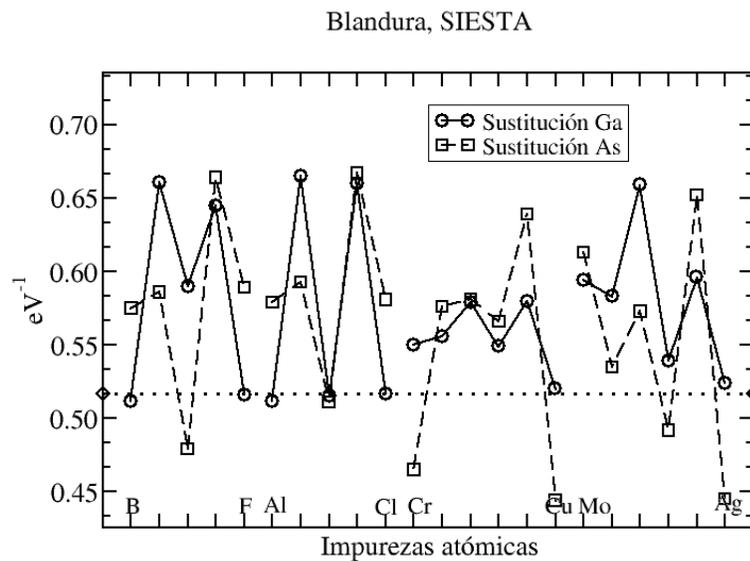


Figura 42: Blandura de los cúmulos dopados con las impurezas de estudio obtenidos con SIESTA. Cada uno de los puntos en la gráfica representa un cúmulo con una impureza sustituida en un sitio Ga (círculo) o en un sitio As (cuadrado). La línea horizontal punteada indica el valor de la blandura del  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ .

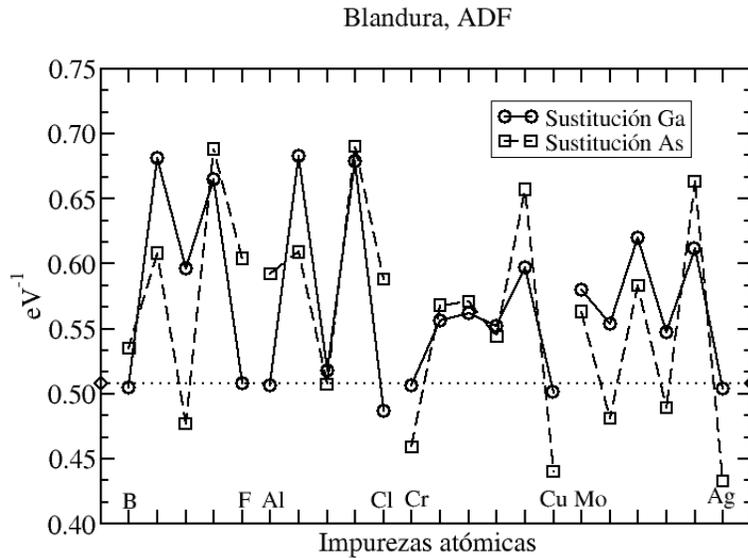


Figura 43: Blandura de los cúmulos dopados con las impurezas de estudio obtenidos con ADF. Cada uno de los puntos en la gráfica representa un cúmulo con una impureza sustituida en un sitio Ga (círculo) o en un sitio As (cuadrado). La línea horizontal punteada indica el valor de la blandura del  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ .

## 8.6. Electrofilicidad

### Resultados Obtenidos con SIESTA

Los valores de la electrofilicidad obtenidos son similares a los de la afinidad electrónica, comparten la misma tendencia general en cada serie y al igual que en aquella, en el caso de la electrofilicidad, los cúmulos endoédricos (Cr, Cu y Ag sustituidos en As) vuelven a ser notables debido a que presentan los valores mínimos de electrofilicidad. La electrofilicidad del  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  calculada es de 6.252 eV, mientras que la de los cúmulos dopados se encuentra entre los 4.465 eV y los 8.050 eV (Figura 44).

### Resultados Obtenidos con ADF

Por su parte, los valores de la electrofilicidad obtenidos con ADF, también son similares a los de la afinidad electrónica, no necesariamente los cúmulos endoédricos (Cr, Cu y Ag sustituidos en As) presentan los valores mínimos de electrofilicidad. La electrofilicidad calculada del cúmulo de GaAs no dopado es de 6.252 eV, mientras que la de los cúmulos dopados se encuentra entre los 4.465 eV y los 8.050 eV (Figura 45).

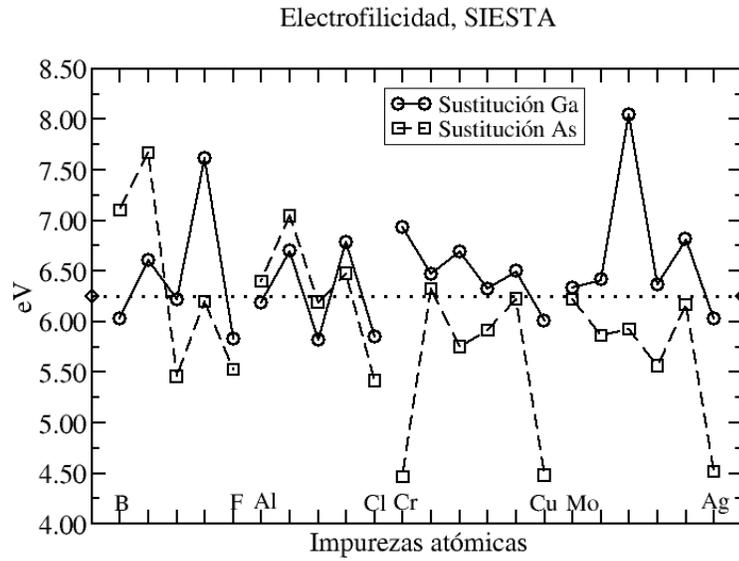


Figura 44: Electrofilicidad de los cúmulos dopados con las impurezas de estudio obtenidos con SIESTA. Cada uno de los puntos en la gráfica representa un cúmulo con una impureza sustituida en un sitio Ga (círculo) o en un sitio As (cuadrado). La línea horizontal punteada indica el valor de electrofilicidad del  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ .

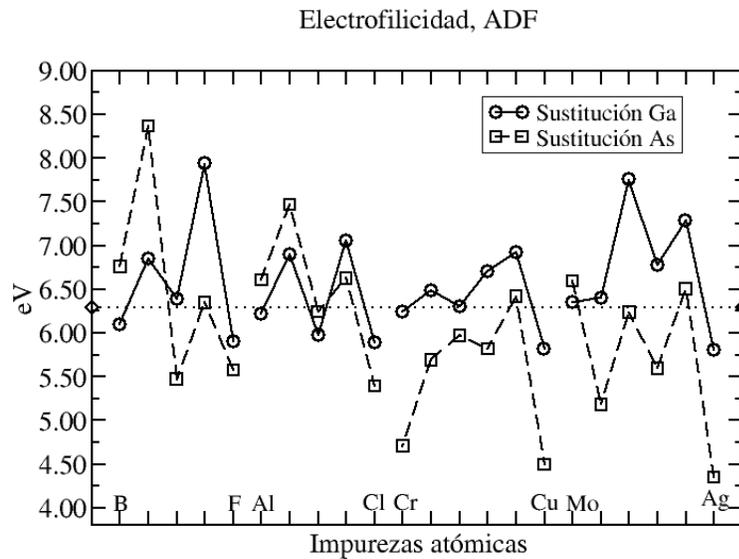


Figura 45: Electrofilicidad de los cúmulos dopados con las impurezas de estudio obtenidos con ADF. Cada uno de los puntos en la gráfica representa un cúmulo con una impureza sustituida en un sitio Ga (círculo) o en un sitio As (cuadrado). La línea horizontal punteada indica el valor de electrofilicidad del  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ .

## 9. Análisis Global de Resultados

El estudio teórico-computacional que ha sido llevado a cabo, ha dado como resultado la predicción de diferentes propiedades del cúmulo  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  dopado, sin embargo, la complejidad del estudio radica en el uso de los dos paquetes computacionales empleados, así como en la elección de los dos posibles sitios de dopaje considerados. El análisis siguiente, pretende servir como un tamiz para identificar a los casos de mayor interés, así como establecer los factores de mayor relevancia que contribuyen a las propiedades de los cúmulos dopados.

El primer aspecto que debemos considerar es el uso de los dos paquetes computacionales, ADF y SIESTA. Los cuales implementan la DFT de manera distinta. SIESTA recurre al uso de pseudopotenciales en el que se consideran solamente a los electrones de valencia de forma explícita, mientras que ADF utiliza un método *all-electron*, en el que todos los electrones del sistema son considerados de forma explícita. Los orbitales que utiliza SIESTA son combinaciones lineales de orbitales atómicos, que representan solamente a los electrones de valencia de los átomos, expresados en una base de tipo doble- $\zeta$  doblemente polarizada. ADF utiliza orbitales de tipo Slater, expresados en una base triple- $\zeta$  doblemente polarizada, que es mucho más grande que la utilizada en SIESTA.

Las características del método utilizado en ADF permiten, en principio, obtener resultados que son más precisos que los obtenidos con SIESTA. Por ello, en general son más confiables los resultados en ADF. Cualitativamente los resultados obtenidos con ambos métodos son similares, el comportamiento que sigue la energía de enlace, espín, descriptores de reactividad y GHL, tiene coherencia con el uso tanto de SIESTA como de ADF. Consideraremos primordiales a los resultados obtenidos con ADF, tomando en cuenta en lo subsiguiente, que los resultados con SIESTA son parecidos.

El segundo aspecto a resaltar es el de la elección del sitio de dopaje, ya que tomamos en cuenta dos posibles sitios de sustitución, es necesario realizar el análisis de la estructura, estabilidad y propiedades obtenidas para cada uno. Esto con la finalidad de comparar y establecer conclusiones con base en los objetivos planteados.

### Dopaje en Sitios As:

De acuerdo con los resultados obtenidos de energía de enlace por átomo, encontramos que la mayoría de las impurezas atómicas dopadas incrementa la energía de enlace del cúmulo, volviéndolo más inestable (ver apéndice D). Los resultados obtenidos con ADF, muestran que solamente el dopaje con C, N, O y Rh tiende a disminuir la energía de enlace por átomo del cúmulo. La energía de enlace obtenida con SIESTA sigue un comportamiento similar a la de ADF, pero en este caso, se predicen como más estables los dopajes hechos con C, N, O, P y S. Estos resultados son interesantes puesto que vemos que el dopaje en sitios As es favorecido principalmente con elementos del grupo  $p$ .

Considerando los resultados en energías de enlace anteriores, examinando la estructura y el parámetro de orden calculado, vemos que el efecto de las impurezas sobre la estructura no dopada, puede seguir uno de tres comportamientos distintos: las impurezas pueden deformar localmente al cúmulo, pueden modificar su estructura, abriéndola, o bien, puede propiciarse la formación de estructuras de tipo endoédrico. Las impurezas atómicas del grupo  $p$  tienden a formar enlaces más pequeños con los átomos vecinos que se presentan en el cúmulo, dando como resultado una distorsión local más pronunciada que la observada en el dopaje con

impurezas del grupo  $d$ . Este efecto se observa principalmente en el dopaje con los miembros del medio de cada serie (C, N, O y Si, P, S). Por su parte, los halógenos (F y Cl) tienden a abrir la estructura de caja cerrada, lo cual puede atribuirse a su capacidad para formar un sólo enlace. Las impurezas que más deforman al cúmulo, son las de la serie B-F, colocándose en el mismo plano que sus primeros vecinos. Este efecto aparece también en los miembros de la serie Al-Cl, pero es menos pronunciado.

Las impurezas atómicas del grupo  $d$ , pueden posicionarse en la superficie de la estructura del cúmulo, o bien, dentro (tipo endoédricas). Las impurezas dopantes que forman estructuras endoédricas encontradas fueron el Cr, Cu, Mo y Ag (En SIESTA se excluye al Mo). Aquellas impurezas que se mantienen en la superficie del cúmulo, tienden a orientarse hacia afuera y a formar enlaces con sus tres primeros vecinos de longitud cercana (dentro del 10% de diferencia) a la que tiene el cúmulo no dopado.

Los valores del GHL de estas especies son importantes, pues los valores obtenidos les caracterizan como especies semiconductoras, los semiconductores pueden presentar valores pequeños del GHL pero nunca nulos. Además, el GHL está relacionado con la estabilidad química que tienen las especies, ya que en la mayoría de los casos, el descriptor de dureza es proporcional a éste. Las especies resultantes con un GHL elevado son de interés puesto que se busca que tengan un comportamiento semiconductor y que además posean estabilidad química.

La naturaleza electrónica de las impurezas tiene efectos en el GHL del cúmulo, esto puede apreciarse en el comportamiento alternado del GHL que se presenta en el dopaje con los elementos de la serie  $p$ , el GHL en este caso es mayor para los sistemas de capa cerrada (dopados con B, N, F, Al, P, Cl) con respecto a los de capa abierta (dopados con C, O, Si, S). Incrementándose por encima del que tiene el cúmulo puro en el caso del dopaje con B, N, F y P. En el dopaje con metales del grupo  $d$ , el GHL es máximo en los casos endoédricos (Cr, Cu y Ag) y del Rh, incrementándose por encima del valor del GHL del cúmulo puro.

Los descriptores de reactividad química nos permiten identificar la posible reactividad de las especies de estudio. Existen cambios notables en los valores de los descriptores cuando el  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  es dopado. El cambio en el potencial de ionización y la afinidad electrónica determinarán de forma directa a los demás descriptores, que se encuentran en función de éstos. El potencial de ionización es una medida de la dificultad para remover un electrón de una especie molecular o atómica, mientras que la afinidad electrónica es la energía liberada cuando un electrón es añadido a la capa de valencia de algún sistema molecular, en este sentido, la afinidad electrónica es una medida de la tendencia a formar especies con carga negativa, entre más elevado es el valor de la afinidad electrónica existe mayor tendencia a esto.

Con excepción del Cl, todas las demás impurezas atómicas tienen el efecto de disminuir el potencial de ionización ( $I$ ) del  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ . De las impurezas del grupo  $p$ , son los calcógenos y halógenos aquellos que tienen mayor participación en éste efecto (disminuyen  $I$  hasta en 1 eV), y son, junto con el N, las especies que disminuyen el valor de la afinidad electrónica ( $A$ ). Los valores de  $I$  y  $A$  son poco afectados en el dopaje con P.

Estos resultados sugieren que el principal efecto que tienen las impurezas del grupo  $p$  es el de facilitar la formación de iones, tendiendo a la formación de aniones con los primeros miembros de la serie y a la formación de cationes con los últimos, y siendo el P la especie que tiene menor participación en este efecto. Los metales de transición dopantes disminuyen al potencial de ionización y a la afinidad electrónica del  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ , formando especies con mayor tendencia a ionizarse o adquirir carga positiva. Los cúmulos que son más propensos a esto son los dopados con Cr, Ni, Cu, Pd y Ag.

La variación de los valores de los demás descriptores de reactividad es similar a la observada en  $I$  y  $A$ . La electronegatividad calculada ( $\chi$ ) se interpreta, como la capacidad que tendrían los cúmulos dopados para atraer densidad electrónica hacia sí, en un enlace con alguna otra especie. Los valores de electronegatividad siguen una tendencia similar a los de  $I$ . Las especies más propensas a ionizarse formando aniones son las mismas que tienen los valores de electronegatividad más elevados (dopadas con B, C, Al, Si), mientras que las que tienden a formar cationes son las que tienen menores valores de electronegatividad (dopadas con O, S, F, Cl). Las especies atómicas más electronegativas confieren menor electronegatividad al  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  una vez dopado, regla que se sigue de forma general.

Como se mencionó, la dureza de las especies se encuentra relacionada con el GHL, encontramos que la variación en la dureza de las especies dopadas es similar a la del GHL. Las especies duras tienen un GHL grande, mientras que las especies que son blandas tienen un GHL pequeño (lo cual está en concordancia con los gráficos de las figuras 42 y 43). La dureza está relacionada con la capacidad que tiene una especie molecular de distorsionar su densidad de carga en presencia de otra densidad, o bien, de distorsionar la densidad de carga de otras especies moleculares, es decir, está relacionada con el poder polarizante de la especie. Las especies duras sólo podrán reaccionar con otras especies de similar dureza. Esto último, debido a que frente a especies blandas, la densidad de carga de las especies duras, no puede distorsionarse lo suficiente como para asegurar la generación de un enlace químico.

Finalmente, los valores del descriptor electrofilicidad, son similares a los que de la afinidad electrónica, y son generalmente interpretados como la capacidad que tienen las moléculas de actuar como electrófilos (especies capaces de aceptar densidad de carga en una reacción química). La electrofilicidad de los cúmulos dopados sigue el mismo comportamiento que el observado en su afinidad electrónica. En este caso, el dopaje con B, C, Al y Si, dota de mayor electrofilicidad al cúmulo de GaAs que en los casos de, por ejemplo, calcógenos, halógenos o cúmulos con estructuras endoédricas. Los valores elevados de electrofilicidad son un indicativo de la facilidad de los sistemas para reaccionar con especies ricas en electrones.

## Dopaje en Sitios Ga:

En comparación con el dopaje en sitios As, el realizado en sitios Ga pone de manifiesto el efecto que tiene el sitio de dopaje en las propiedades de los cúmulos. Para empezar, a diferencia del anterior, exceptuando el dopaje con Ag y con Cl, el resto de las estructuras dopadas en sitios Ga tienen energías de enlace menores que la del cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ . Lo anterior es indicativo del efecto directo que tiene la interacción de la impureza con los primeros vecinos, así como de la geometría original que tienen los átomos en el cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ .

No se encontraron estructuras endoédricas en el dopaje en sitios Ga. En la mayoría de los casos, las impurezas atómicas tienden a orientarse hacia el interior del cúmulo en vez del exterior (como en el dopaje en sitios As), característica que puede apreciarse por la desviación de los valores del parámetro de orden angular. Las especies que tienen mayor participación en la deformación del cúmulo puro, son los halógenos (que abren la estructura de caja cerrada), el P, el S, el Co, el Ru, el Rh y el Pd.

El GHL (y también la dureza) sigue un comportamiento que es similar al observado en los casos de dopaje en sitios As. En las impurezas del grupo  $p$  el GHL tiene valores alternantes, mayores en los casos de cúmulos de capa cerrada, que en los casos de cúmulos de capa abierta. Solamente en el dopaje con B, F, Al, y Cl, el GHL es mayor del que presenta el  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ . Como en el caso de dopaje anterior (en sitios As), el dopaje con P mantiene el valor del GHL del cúmulo puro. Podemos esperar entonces que tales especies sean también las más duras de la serie  $p$ .

En el caso del dopaje con metales de transición, el GHL en todos los casos es menor que el del  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ . Siendo el dopaje con Co, Rh, Cu y Ag, los casos en los que el GHL es máximo, y por tanto, en los que la dureza es máxima. Tanto en el dopaje en sitios Ga como en sitios As, los valores del GHL se encuentran entre los 0.250 eV y 1.750 eV, con lo que se puede esperar que mantengan el comportamiento semiconductor.

En este caso, el potencial de ionización de los cúmulos dopados con átomos del grupo  $p$  cambia drásticamente a lo largo del periodo. En la serie B-F podemos observar una disminución pronunciada al pasar del B al C. El C es la especie que más disminuye el potencial de ionización, conforme se avanza hacia el F, este potencial se incrementa. A diferencia del dopaje en sitios As, las especies más electronegativas de ésta serie, generan cúmulos que son más difíciles de ionizar.

En la serie Al-Cl, los valores del potencial de ionización tienen un comportamiento alternado, siendo máximos en cúmulos de capa cerrada (dopados con Al, P, Cl) que en los de capa abierta (dopados con Si, S), característica no observada en el dopaje en sitios As. En este caso, la configuración electrónica es la que tiene mayor influencia en el valor del potencial de ionización. En el dopaje con metales de transición, la variación del potencial de ionización tiene menor variación que en los casos anteriores (dopaje con impurezas del grupo  $p$ ). El dopaje con Cr mantiene el potencial de ionización del cúmulo puro, en los demás casos el potencial de ionización disminuye, encontrándose en el rango de 6.40 a 6.80 eV, que caracteriza a especies propensas a ionizarse.

La afinidad electrónica de los cúmulos dopados con impurezas del grupo  $p$ , tiene también un comportamiento alternado, en este caso, las especies con capa abierta presentan los valores más grandes de afinidad electrónica, siendo especies con tendencia a formar especies negativas. Las impurezas que tienen un mayor efecto en la afinidad electrónica son los calcógenos, caracterizando cúmulos más propensos a formar especies con carga negativa que el cúmulo puro.

Al dopar con metales de transición, la afinidad electrónica, se incrementa cuando se dopa con Ni, Ru, Rh y Pd, caracterizando cúmulos con mayor tendencia a formar aniones que el resto. Los cúmulos dopados con Co, Cu y Ag tienen valores de tal descriptor, considerablemente menores que el resto, serán menos propensos a ionizarse formando aniones, o bien, a aceptar densidad de carga formando especies cargadas negativamente. Los valores de electrofilicidad de los cúmulos dopados es similar al de afinidad electrónica, teniendo comportamientos análogos. Los cúmulos con valores elevados de afinidad electrónica, tenderán a comportarse como electrófilos fuertes, siendo capaces de reaccionar con especies ricas en electrones.

Salvo por pocas excepciones, el comportamiento que describen los valores de la electronegatividad es parecido al que muestra el potencial de ionización (más no idéntico), en todos los casos, el valor de la electronegatividad es menor al del cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ , las especies dopadas en sitios Ga, tienen menor capacidad para atraer electrones hacia sí. Sin embargo, aparece un incremento inusual en los valores de electronegatividad de los cúmulos de la serie B-F, que comienza a partir del dopaje con C. En la serie Al-Cl, la electronegatividad sigue un comportamiento alternado, siendo los cúmulos de capa cerrada los que presentan los valores más elevados de electronegatividad.

Otros casos inusuales de variación de la electronegatividad ocurren en el dopaje con metales de transición, los valores se incrementan a lo largo de la serie del Co al Cu y del Mo al Ru. Esta variación es inusual, puesto que conforme se incrementa el número de electrones en un sistema, se espera que la electronegatividad disminuya, esto debido a que cada vez se necesitaría mayor cantidad de energía para almacenar más densidad de carga en el sistema. El incremento de la electronegatividad, es indicativo de la capacidad que tienen estos sistemas para almacenar mayor densidad de carga. Y que, como se ha observado, en el caso de los dopajes de la serie Al-Cl, depende en gran medida de la configuración electrónica de los cúmulos.

Finalmente, los valores de dureza de los cúmulos dopados en sitios Ga, son similares a los obtenidos del GHL, aunque existe desviación del comportamiento general en el dopaje con Cr, Mn, Co y Tc. Las especies más duras encontradas son las dopadas con Cr, Co, Cu y Ag, la dureza de estas especies es similar a la del  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ , de modo que se espera que la respuesta de estos cúmulos frente a otras densidades de carga, sea similar a la del cúmulo puro.

## Sistemas de Mayor interés

La pregunta principal que inspira el presente trabajo de tesis, es la de identificar cuáles son las características más importantes que puede poseer el cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  dopado. Las cuales han sido previamente descritas. Por otra parte, de todos los sistemas estudiados, surgen algunos que tienen mayor interés por presentar propiedades que serían deseables de ser aprovechadas con fines tecnológicos.

Desde un punto de vista tecnológico, los sistemas de mayor interés son aquellos que sean candidatos potenciales de fungir como semiconductores magnéticos. Se busca entonces, que presenten una energía de enlace comparable, o menor a la del  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ , ya que con esta característica, tales cúmulos pueden ser preparados más fácilmente de forma experimental. Contar además con un GHL suficientemente grande, esto para que las propiedades semiconductoras puedan manifestarse. Y que tengan la suficiente estabilidad química como para evitar que interaccionen fuertemente con otras especies químicas del entorno. Además, se busca que posean momento magnético, dejando de lado a aquellas especies de capa cerrada.

Los resultados indican que todos los cúmulos dopados obtenidos, presentan un GHL aceptable como para considerar que el comportamiento semiconductor pueda presentarse, esto se observa en el dopaje en sitios As y en sitios Ga. Encontramos además que la estabilidad depende considerablemente del sitio dopante, siendo los sitios Ga aquellos de preferencia energética y, que presentan energías de enlace menores que las del cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ , siendo más estables.

Dentro de éste grupo, los cúmulos dopados con impurezas del grupo  $p$ , sólo pueden presentar estructuras de capa abierta o cerrada, siendo las estructuras de capa cerrada adecuadas por su estabilidad química (alta dureza, baja electrofilicidad), pero que carecen de momento magnético. Son los dopajes hechos con impurezas del grupo  $d$  los que son de mayor interés, dado que cumplen con todas las características deseadas, siendo el Cr, Mn, Fe, Ni, Mo, Tc, Ru y Pd, las impurezas que introducen momentos magnéticos a los cúmulos.

Por sus propiedades físicas, los cúmulos dopados con estas impurezas constituyen un grupo de interés, para ser considerados como DMS's. Sin embargo, tienen un carácter electrófilo considerable, estas especies pueden fungir como electrófilos fuertes, teniendo interacción con especies químicas ricas en electrones. Considerando esto último, las especies que son de mayor interés tecnológico, son los cúmulos dopados con Cr, Mn, Fe, Mo y Tc. El cúmulo dopado con Cr destaca de entre éstos por poseer el valor de dureza más grande. El resto, a pesar de ser más blandos, destacan por tener valores de electrofilicidad que son cercanos al del  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ .

Los cúmulos dopados con las mismas impurezas en sitios As, también pueden constituir un grupo aceptable de ser considerado como DMS's, ya que en este caso cuentan con suficiente estabilidad química. Pero que tienen la desventaja de contar con energías de enlace más elevadas y por tanto, son comparativamente menos estables que los propuestos.

## Parte VI

# Conclusiones y Perspectivas

Se llevó a cabo un estudio teórico-computacional sobre el efecto del dopaje sustitucional con impurezas de los grupos  $p$  y  $d$  en el cúmulo  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ . Con base en los objetivos planteados y atendiendo a los resultados obtenidos, se concluye lo siguiente:

De acuerdo a la energía de enlace que presentan los sistemas, es posible el dopaje del  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ , en los sitios As y Ga con las impurezas propuestas, siendo el grupo de cúmulos dopados en sitios Ga aquellos que tienen mayor estabilidad en comparación con los cúmulos dopados en sitios As. Como se esperaba, el dopaje con las impurezas atómicas propuestas modifica a las propiedades físicas y químicas del  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ . Los factores de mayor relevancia que contribuyen a las propiedades de los cúmulos dopados son, el sitio de dopaje, el tipo de impureza y la configuración electrónica resultante del dopado.

Atendiendo a los valores del parámetro de orden calculados, se identificaron los cambios estructurales que resultan del dopaje, los cuales dependen del tipo de impurezas dopantes. Las impurezas del grupo  $p$  (con excepción de los halógenos), generan deformaciones locales a la estructura del  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  en el sitio de dopaje. Estas impurezas, tienden a la formación de distancias de enlace más pequeñas con sus primeros vecinos que las del  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ . Los halógenos, por otro lado tienen el efecto de abrir la estructura del  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  en el sitio de dopaje.

Los átomos del grupo  $d$  tienden a formar estructuras que pueden ser de tres tipos distintos: a) Estructuras con deformación local moderada, caracterizada por cambios relativamente pequeños en la distancia de enlace y ángulos de enlace con sus primeros vecinos. b) Estructuras con deformación local considerable, en las que las impurezas pueden distorsionar la vecindad del sitio de dopaje, presentando un orden de enlace mayor a tres. c) Estructuras de tipo endoédrico, en las que la impureza tiende a localizarse en el interior de la estructura del  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ , y que fueron observadas únicamente en algunos casos de dopaje en sitios As.

La posición y orientación de las impurezas atómicas del grupo  $d$  están relacionadas con el sitio de dopaje. Las impurezas dopadas en sitios As tienden a orientarse hacia afuera del cúmulo de GaAs (exceptuando los casos endoédricos). Cuando el dopaje se realiza en sitios Ga, las impurezas tienden a orientarse hacia el interior del cúmulo (permaneciendo cerca de la superficie).

En la mayoría de los casos, el GHL de las especies dopadas es menor que el del  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ . Sin embargo, pese al cambio del GHL tras el dopaje, las especies dopadas pueden seguir manteniendo sus propiedades semiconductoras, lo cual dependerá del sustrato o matriz donde se encuentren. Además, el dopaje introduce cambios significativos en las propiedades químicas del  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ , lo cual se observa al comparar los valores de los descriptores químicos de las especies dopadas con los del  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ . En general, cuando el dopaje es realizado en sitios As, los cúmulos tienden a ser menos reactivos que cuando el dopaje es realizado en sitios Ga. La estabilidad química se incrementa considerablemente cuando se forman estructuras de tipo endoédrico, los cuales presentan altos valores de dureza. En comparación con los casos de dopaje con átomos del grupo  $p$ , el dopaje con átomos del grupo  $d$  genera cúmulos que son más propensos de ser ionizados.

Los cúmulos dopados son altamente sensibles al espín electrónico, lo cual se observa principalmente en los casos de dopaje con metales de transición. En los casos de dopaje con impurezas del grupo  $p$ , cuando el número total de electrones es par, los estados de menor energía son siempre estados con cero polarización de espín. Cuando el número total de electrones es impar, los estados de menor energía presentan polarización de espín 1. No en todos los casos de dopaje con metales de transición se obtuvieron estructuras con un momento magnético neto, tampoco en los casos de dopaje con impurezas del grupo  $p$ , lo cual refuta parte de la hipótesis planteada.

Finalmente, los sistemas dopados en sitios Ga con Cr, Mn, Fe, Mo y Tc, son los más interesantes desde un punto de vista tecnológico. Esto debido a que presentan propiedades magnéticas, semiconductoras y químicas que les confieren el potencial de ser usados en el diseño de nuevos nanomateriales.

## 10. Trabajo Futuro

Se encontró una relación entre las propiedades de los cúmulos con el sitio de dopaje, cualitativamente identificamos a los sitios Ga como aquellos que tienen preferencia energética. Parte del trabajo futuro que puede llevarse a cabo, es el de identificar cómo es la interacción electrónica entre los átomos dopantes con sus primeros vecinos. Esto, debido a que la mayor parte de la deformación estructural ocurre en la localidad del sitio de dopaje.

Puede llevarse a cabo un análisis de descomposición de la energía. Este método permite una interpretación cuantitativa de los enlaces químicos en términos de tres interacciones principales [80]. La interacción instantánea entre dos fragmentos en una molécula, se particiona en tres términos, llamados; (1) la interacción cuasi-clásica electrostática entre los fragmentos, (2) la interacción repulsiva de intercambio (interacción de Pauli), entre los electrones de los fragmentos, y (3) la interacción orbital (covalente) que proviene de la relajación orbital y del mezclado orbital entre los fragmentos. El último término puede ser descompuesto en contribuciones de los orbitales con diferentes simetrías, haciendo posible distinguir entre los enlaces  $\sigma$ ,  $\pi$ , y  $\delta$ .

Las estructuras de mayor estabilidad química encontradas, fueron las de los cúmulos endoédricos, esta estabilidad es deseable en los nanomateriales, no sólo para aplicaciones tecnológicas sino también como un indicativo de la facilidad para obtenerlos de forma experimental. Otro enfoque alternativo sobre este trabajo, es el del planteamiento de superátomos semiconductores. El interés por los superátomos se debe a que éstos son cúmulos que exhiben alguna de las propiedades de los átomos elementales.

En el trabajo de Lebon y colaboradores [81], se reporta un estudio computacional sobre el superátomo estable obtenido del dopaje endoédrico del cúmulo de  $Zn_{17}$  con Cr. El cual tiene la característica principal de mantener el momento magnético de espín del átomo de Cr ( $6 \mu_B$ ). En analogía con este trabajo, se pretende realizar un estudio similar utilizando el  $Ga_{12}As_{12}$ , y doparlo con las impurezas de mayor interés encontradas, que corresponden a los primeros elementos de las series de transición, esperando encontrar superátomos estables que posean propiedades magnéticas y semiconductoras.

## Referencias

- [1] L. Prat and J. Calderer. *Dispositivos electrónicos y fotónicos. Fundamentos*. Edicions UPC SL, 2010.
- [2] J. K. Furdyna. Diluted magnetic semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 64(4):R29–R64, 1988.
- [3] J. S. Blakemore. *Gallium Arsenide: Edited by John S. Blakemore*. Number 1. Springer Science & Business Media, 1987.
- [4] J. S. Blakemore. Semiconducting and other major properties of gallium arsenide. *Journal of Applied Physics*, 53(10):R123–R181, 1982.
- [5] S. Adachi. *GaAs and related materials: bulk semiconducting and superlattice properties*. World Scientific, 1994.
- [6] J. A. Alonso. *Structure and Properties of Atomic Nanoclusters*. Imperial College Pr, 2011.
- [7] J. M. Besson, J. P. Itie, A. Polian, G. Weill, J. L. Mansot, and J. Gonzalez. High-pressure phase transition and phase diagram of gallium arsenide. *Physical Review B*, 44(9):4214, 1991.
- [8] S. Ono and T. Kikegawa. Phase transformation of GaAs at high pressures and temperatures. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 113:1–4, 2018.
- [9] E. Gaffet. Nanomaterials: a review of the definitions, applications, health effects. how to implement secure development. 2011.
- [10] A. S. Edelstein and R. C. Cammaratra. *Nanomaterials: synthesis, properties and applications*. CRC press, 1998.
- [11] P. Karamanis. Structures and electric properties of semiconductor clusters. *Handbook of Computational Chemistry*, pages 1097–1137, 2016.
- [12] J. Zhao, X. Huang, P. Jin, and Z. Chen. Magnetic properties of atomic clusters and endohedral metallofullerenes. *Coordination Chemistry Reviews*, 289:315–340, 2015.
- [13] A. Menéndez Velázquez. *Una revolución en miniatura: Nanotecnología al servicio de la humanidad (Spanish Edition)*. U. Valencia, 2011.
- [14] D. E. Goldberg and J. H. Holland. Genetic algorithms and machine learning. *Machine learning*, 3(2):95–99, 1988.
- [15] G. L. Gutsev, M. D. Mochena, B. C. Saha, C. A. Weatherford, and P. A. Derosa. Structure and properties of  $(\text{GaAs})_n$  clusters. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 7(1):254–263, 2010.
- [16] P. Karamanis and C. Pouchan. How large are the microscopic electronic dipole (hyper) polarizabilities of  $\text{Cd}_n\text{Te}_n$  bare clusters compared to those of  $\text{Cd}_n\text{S}_n$  and  $\text{Cd}_n\text{Se}_n$ ? a systematic ab initio study. *Chemical Physics Letters*, 474(1-3):162–167, 2009.
- [17] S. C. O' brien, Y. Liu, Q. Zhang, J. R. Heath, F. K. Tittel, R. F. Curl, and R. E. Smalley. Supersonic cluster beams of III-V semiconductors:  $\text{Ga}_x\text{As}_y$ . *The Journal of chemical physics*, 84(7):4074–4079, 1986.
- [18] J. J. BelBruno. Bonding and energetics in small clusters of gallium and arsenic. *Heteroatom Chemistry: An International Journal of Main Group Elements*, 14(2):189–196, 2003.

- [19] K. A. Jackson, M. Horoi, I. Chaudhuri, T. Frauenheim, and A. A. Shvartsburg. Unraveling the shape transformation in silicon clusters. *Physical review letters*, 93(1):013401, 2004.
- [20] P. Karamanis, D. Xenides, and J. Leszczynski. Polarizability evolution on natural and artificial low dimensional binary semiconductor systems: A case study of stoichiometric aluminum phosphide semiconductor clusters. *The Journal of chemical physics*, 129(9):094708, 2008.
- [21] D. Y. Zhang, D. Bégué, and C. Pouchan. Density functional theory studies of correlations between structure, binding energy, and dipole polarizability in Si<sub>9</sub> and Si<sub>12</sub>. *Chemical physics letters*, 398(4-6):283–286, 2004.
- [22] P. Karamanis, P. Carbonnière, and C. Pouchan. Structures and composition-dependent polarizabilities of open-and closed-shell Ga<sub>n</sub>As<sub>m</sub> semiconductor clusters. *Physical Review A*, 80(5):053201, 2009.
- [23] L. Wang, L. P. F. Chibante, F. K. Tittel, R. F. Curl, and R. E. Smalley. Ammonia chemisorption on gallium arsenide clusters. *Chemical Physics Letters*, 172(5):335–340, 1990.
- [24] C. Jin, K. J. Taylor, J. Conceicao, and R. E. Smalley. Ultraviolet photoelectron spectra of gallium arsenide clusters. *Chemical physics letters*, 175(1-2):17–22, 1990.
- [25] R. Schäfer and J. A. Becker. Photoabsorption spectroscopy on isolated Ga<sub>N</sub>As<sub>M</sub> clusters. *Physical Review B*, 54(15):10296, 1996.
- [26] G. W. Lemire, G. A. Bishea, S. A. Heidecke, and M. D. Morse. Spectroscopy and electronic structure of jet-cooled GaAs. *The Journal of chemical physics*, 92(1):121–132, 1990.
- [27] K. Balasubramanian. Enumeration of the isomers of the gallium arsenide clusters (Ga<sub>m</sub>As<sub>n</sub>). *Chemical physics letters*, 150(1-2):71–77, 1988.
- [28] R. M. Graves and G. E. Scuseria. A binitio theoretical study of small GaAs clusters. *The Journal of chemical physics*, 95(9):6602–6606, 1991.
- [29] D. W. Liao and K. Balasubramanian. Electronic structure of the III-V tetramer clusters and their positive ions. *Chemical Physics - CHEM PHYS*, 96:8938–8947, 06 1992.
- [30] L. Lou, L. Wang, L. P. F. Chibante, R. T. Laaksonen, P. Nordlander, and R. E. Smalley. Electronic structure of small GaAs clusters. *The Journal of chemical physics*, 94(12):8015–8020, 1991.
- [31] L. Lou, P. Nordlander, and R. E. Smalley. Electronic structure of small GaAs clusters. II. *The Journal of chemical physics*, 97(3):1858–1864, 1992.
- [32] W. Andreoni. Iii-v semiconductor microclusters: structures, stability, and melting. *Physical Review B*, 45(8):4203, 1992.
- [33] K. M. Song, A. K. Ray, and P. K. Khowash. On the electronic structures of GaAs clusters. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 27(8):1637, 1994.
- [34] H. K. Quek, Y. P. Feng, and C. K. Ong. Tight binding molecular dynamics studies of Ga<sub>m</sub>As<sub>n</sub> and Al<sub>m</sub>As<sub>n</sub> clusters. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 42(4):309–317, 1997.
- [35] J. Y. Yi. Atomic and electronic structures of small GaAs clusters. *Chemical Physics Letters*, 325(1):269–274, 2000.

- [36] W. Zhao, P. Cao, B. Li, B. Song, and H. Nakamatsu. Study of the stable structures of  $\text{Ga}_4\text{As}_4$  cluster using FP-LMTO MD method. *Physical Review B*, 62(24):17138, 2000.
- [37] W. Zhao and P. Cao. Study of the stable structures of  $\text{Ga}_6\text{As}_6$  cluster using FP-LMTO MD method. *Physics letters A*, 288(1):53–57, 2001.
- [38] W. Zhao, P. Cao, and W. Duan. Study of structure characteristics of the  $\text{Ga}_8\text{As}_8$  cluster. *Physics letters A*, 349(1):224–229, 2006.
- [39] A. Costales, A. K. Kandalam, R. Franco, and R. Pandey. Theoretical study of structural and vibrational properties of  $(\text{AlP})_n$ ,  $(\text{AlAs})_n$ ,  $(\text{GaP})_n$ ,  $(\text{GaAs})_n$ ,  $(\text{InP})_n$ , and  $(\text{InAs})_n$  clusters with  $n = 1, 2, 3$ . *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(8):1940–1944, 2002.
- [40] Y. Sun, X. Chen, L. Sun, X. Guo, and W. Lu. Nanoring structure and optical properties of  $\text{Ga}_8\text{As}_8$ . *Chemical physics letters*, 381(3):397–403, 2003.
- [41] P. Karamanis, D. Begué, and C. Pouchan. Structure and Polarizability of Small  $(\text{GaAs})_n$  Clusters ( $n = 2, 3, 4, 5, 6$ , and  $8$ ). *Computing Letters*, 2(4):255–258, 2006.
- [42] J. Zhao, R. H. Xie, X. Zhou, X. Chen, and W. Lu. Formation of stable fullerene-like  $\text{Ga}_n\text{As}_n$  clusters ( $6 \leq n \leq 9$ ): Gradient-corrected density-functional theory and a genetic global optimization approach. *Physical Review B*, 74(3):035319, 2006.
- [43] Y. P. Feng, T. B. Boo, H. H. Kwong, C. K. Ong, V. Kumar, and Y. Kawazoe. Composition dependence of structural and electronic properties of  $\text{Ga}_m\text{As}_n$  clusters from first principles. *Physical Review B*, 76(4):045336, 2007.
- [44] P. Karamanis, C. Pouchan, C. A. Weatherford, and G. L. Gutsev. Evolution of properties in prolate  $(\text{GaAs})_n$  clusters. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(1):97–107, 2010.
- [45] N. Gaston and A. J. Parker. On the bonding of  $\text{Ga}_2$ , structures of  $\text{Ga}_n$  clusters and the relation to the bulk structure of gallium. *Chemical Physics Letters*, 501(4-6):375–378, 2011.
- [46] K. G. Steenbergen and N. Gaston. First-principles melting of gallium clusters down to nine atoms: structural and electronic contributions to melting. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(37):15325–15332, 2013.
- [47] Q. L. Lu, J. W. Meng, W. J. Song, Y. W. Mu, and J. G. Wan. Stuffing enhances the stability of medium-sized  $(\text{GaAs})_n$  clusters. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(24):12835–12840, 2013.
- [48] C. M. Krammel, L. Nattermann, E. Sterzer, K. Volz, and P. M. Koenraad. Structural and electronic properties of isovalent boron atoms in GaAs. *Journal of Applied Physics*, 123(16):161589, 2018.
- [49] G. L. Gutsev, M. D. Mochen, and C. W. Bauschlicher. Structure and magnetic properties of  $(\text{GaAs})_n\text{Mn}_m$  and  $(\text{GaAs})_n\text{Fe}_m$  clusters. *Chemical physics letters*, 439(1-3):95–101, 2007.
- [50] P. Mahadevan, J. M. Osorio-Guillen, and A. Zunger. Origin of transition metal clustering tendencies in GaAs based dilute magnetic semiconductors. *Applied Physics Letters*, 86(17):172504, 2005.
- [51] N. S. Ostlund and A. Szabo. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*. Dover Publications Inc New edition edn, 1996.

- [52] F. Bickelhaupt, E. Matthias, and J. Baerends. Kohn-sham density functional theory: predicting and understanding chemistry. *Reviews in computational chemistry*, pages 1–86, 2000.
- [53] R. G. Parr. Density functional theory of atoms and molecules. In *Horizons of Quantum Chemistry*, pages 5–15. Springer, 1980.
- [54] R. G. Parr and W. Yang. Density-functional theory of the electronic structure of molecules. *Annual review of physical chemistry*, 46(1):701–728, 1995.
- [55] J. Simons. *An introduction to theoretical chemistry*. Cambridge University Press, 2003.
- [56] I. N. Levine. *Quantum Chemistry 6Th Ed*. Prentice-Hall Of India Pvt. Limited, 2009.
- [57] P. Geerlings, S. Fias, Z. Boisdenghien, and F. De Proft. Conceptual DFT: Chemistry from the linear response function. *Chemical Society Reviews*, 43(14):4989–5008, 2014.
- [58] P. Geerlings and F. De Proft. Conceptual DFT: the chemical relevance of higher response functions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(21):3028–3042, 2008.
- [59] E. G. Lewars. *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Springer, 2010.
- [60] T. Tsuneda, J. W. Song, S. Suzuki, and K. Hirao. On koopmans theorem in density functional theory. *The Journal of chemical physics*, 133(17):174101, 2010.
- [61] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18):3865, 1996.
- [62] C. Filippi, D. J. Singh, and C. J. Umrigar. All-electron local-density and generalized-gradient calculations of the structural properties of semiconductors. *Physical Review B*, 50(20):14947, 1994.
- [63] J. Zhao, X. Zhou, X. Chen, J. Wang, and J. Jellinek. Density-functional study of small and medium-sized  $As_n$  clusters up to  $n=28$ . *Physical Review B*, 73(11):115418, 2006.
- [64] S. Huzinaga. Gaussian-type functions for polyatomic systems. I. *The Journal of chemical physics*, 42(4):1293–1302, 1965.
- [65] T. H. Dunning and P. J. Hay. Methods of electronic structure theory. In *Modern theoretical chemistry*, volume 3, page 1. Plenum Press New York, 1977.
- [66] G. L. Gustev, R. H. Jr. O Neal, B. C. Saha, M. D. Mochena, E. Johnson, and C. W. Jr. Bauschlicher. Optical Properties of  $(GaAs)_n$  Clusters ( $n=2-16$ ). *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(43):10728–10735, 2008.
- [67] P. Karamanis and C. Pouchan. On the shape dependence of cluster (hyper) polarizabilities. a combined ab initio and dft study on large fullerene-like gallium arsenide semiconductor clusters. *International Journal of Quantum Chemistry*, 111(4):788–796, 2011.
- [68] J. Wang, L. Ma, J. Zhao, G. Wang, X. Chen, and R. Bruce King. Electronic and magnetic properties of manganese and iron-doped  $Ga_nAs_n$  nanocages ( $n=7-12$ ). *The Journal of chemical physics*, 129(4):044908, 2008.

- [69] N. L. Hadipour, A. Ahmadi Peyghan, and H. Soleymanabadi. Theoretical study on the Al-doped ZnO nanoclusters for CO chemical sensors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(11):6398–6404, 2015.
- [70] P. Lu, C. Wu, Z. Cong, Y. Li, X. Zhang, Z. Yu, and H. Cao. Fe-Doped Ga<sub>12</sub>N<sub>12</sub> Clusters: Electronic and Magnetic Properties. *Modern Physics Letters B*, 27(30):1350222, 2013.
- [71] J. A. Rodríguez Jiménez. Estudio teórico-computacional sobre las propiedades químicas y físicas de los cúmulos de arseniuro de galio (GaAs). August 2017.
- [72] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11):2745, 2002.
- [73] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, and T. Ziegler. Chemistry with ADF. *J. Comput. Chem.*, 22(9):931–967, 2001.
- [74] Evert Jan Baerends, Tom Ziegler, A. J. Atkins, Jochen Autschbach, Donald Bashford, O. Baseggio, A. Bérces, F. Matthias Bickelhaupt, C. Bo, P. M. Boerritger, Luigi Cavallo, C. Daul, D. P. Chong, D. V. Chulhai, L. Deng, R. M. Dickson, J. M. Dieterich, D. E. Ellis, M. van Faassen, A. Ghysels, A. Giammona, Stan J. A. van Gisbergen, A. Goetz, A. W. Götz, S. Gusarov, F. E. Harris, P. van den Hoek, Z. Hu, Christoph R. Jacob, H. Jacobsen, L. Jensen, L. Joubert, J. W. Kaminski, G. van Kessel, C. König, F. Kootstra, A. Kovalenko, Mykhaylo Krykunov, Erik van Lenthe, D. A. McCormack, A. Michalak, M. Mitoraj, S. M. Morton, Johannes Neugebauer, V. P. Nicu, Louis Noodleman, V. P. Osinga, S. Patchkovskii, Michele Pavanello, C. A. Peeples, Pierre Herman Theodoor Philipsen, D. Post, Cory C. Pye, H. Ramanantoanina, P. Ramos, W. Ravenek, J. I. Rodríguez, P. Ros, R. Rüger, P. R. T. Schipper, D. Schlüns, H. van Schoot, G. Schreckenbach, J. S. Seldenthuis, Mike Seth, Jaap G. Snijders, Miquel Solà, Stener M., M. Swart, D. Swerhone, G. te Velde, V. Tognetti, P. Vernooijs, L. Versluis, Lucas Visscher, O. Visser, Fan Wang, T. A. Wesolowski, E. M. van Wezenbeek, G. Wiesenekker, S. K. Wolff, T. K. Woo, and A. L. Yakovlev. ADF2014, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <https://www.scm.com>.
- [75] G. L. Gustev, R. H. Jr. O Neal, K. G. Belay, and C. A. Weatherford. Non-quantum-confinement optics in (CdS)<sub>n</sub> clusters. *Chemical Physics*, 368(3):113–120, 2010.
- [76] L. Wang and J. Zhao. Lowest-energy structures and photoelectron spectra of In<sub>n</sub>P<sub>n</sub> (n= 1–12) clusters from density functional theory. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 862(1-3):133–137, 2008.
- [77] E. Van Lenthe, J. G. Snijders, and E. J. Baerends. The zero-order regular approximation for relativistic effects: The effect of spin-orbit coupling in closed shell molecules. *The Journal of chemical physics*, 105(15):6505–6516, 1996.
- [78] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, and G. R. Hutchison. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of cheminformatics*, 4(1):17, 2012.
- [79] Jmol: un visor java de código abierto para estructuras químicas en tres dimensiones. <http://www.jmol.org/>, 2018.

- [80] M. von Hopffgarten and G. Frenking. Energy decomposition analysis. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2(1):43–62, 2012.
- [81] A. Lebon, A. Aguado, and A. Vega. A new magnetic superatom: Cr@Zn<sub>17</sub>. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(42):28033–28043, 2015.
- [82] D. S. Ginter, M. L. Ginter, and K. K. Innes. Electronic spectra of the Ga<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>, and Tl<sub>2</sub> Molecules. *The Journal of Physical Chemistry*, 69(7):2480–2483, 1965.
- [83] X. Tan and P. J. Dagdigian. Electronic spectrum of the gallium dimer. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(15):2642–2649, 2003.
- [84] Y. Zhao, W. Xu, Q. Li, Y. Xie, and H. F. Schaefer III. The arsenic clusters As<sub>n</sub> (n= 1–5) and their anions: Structures, thermochemistry, and electron affinities. *Journal of computational chemistry*, 25(7):907–920, 2004.
- [85] M. Shen and H. F. Schaefer III. Dodecahedral and smaller arsenic clusters: As<sub>n</sub>, n= 2, 4, 12, 20. *The Journal of chemical physics*, 101(3):2261–2266, 1994.
- [86] M. Reiher and A. Wolf. *Relativistic quantum chemistry: the fundamental theory of molecular science*. John Wiley & Sons, 2014.
- [87] Scientific Computing & Modeling N.V. *Scientific Computing & Modeling, ADF Manual*. Vrije Universiteit, Theoretical Chemistry, De Boelelaan 1083; 1081 H.V. Amsterdam; The Netherlands, release 2014 edition, 2014.

## Parte VII

# Apéndices

## A. Química Cuántica y Computacional

El estudio de la materia a escala molecular por métodos computacionales (el conjunto de técnicas de cálculo implementadas en un ordenador) se vale de diversas herramientas, de las cuales las principales se dividen en cinco clases:

1. Mecánica Molecular: la cual se basa en aproximar a las moléculas como una colección de esferas (átomos) unidas por resortes (enlaces). En esta aproximación la energía es representada a partir de distintos parámetros geométricos (distancias de enlace, ángulos de enlace y ángulos diedros) y correcciones adicionales. Si se dispone de la información suficiente para conocer la distancia a la que se separan los átomos (distancia de enlace), el ángulo que forman entre ellos y la energía necesaria para estirarlas y deformarlas, entonces podemos calcular la energía de una colección dada de átomos, y en consecuencia la de una molécula. Es posible modificar la configuración geométrica de la molécula en cuestión y volver a calcular la energía para la nueva geometría. Repitiendo este proceso una y otra vez, hasta conseguir la configuración de menor energía entre todas, es lo que se conoce como optimización geométrica. Esta herramienta no considera la estructura electrónica del conjunto de átomos.
2. Cálculos *ab initio* (del latín, a primeros principios): Los cuales están basados en la mecánica cuántica y consisten en hallar la solución a la ecuación de Schrödinger para un conjunto de átomos (molécula) dado. La solución a tal ecuación, en muchos casos no puede realizarse de manera completamente analítica, por lo que se recurre a ciertas aproximaciones, sin embargo, los cálculos a primeros principios no suponen recurrir a la modificación del Hamiltoniano ni la introducción de información empírica en las ecuaciones resultantes. A partir de este tipo de cálculos se obtiene una función de onda una energía total del sistema [59]. La función de onda obtenida es utilizada para calcular la distribución electrónica en la molécula.
3. Cálculos semiempíricos: Al igual que los cálculos *ab initio*, estos se enfocan en la solución a la ecuación de Schrödinger, pero difieren en la forma en que esta ecuación es solucionada. Para resolverla, los cálculos semiempíricos no evalúan las complicadas integrales que aparecen en los *ab initio*, en su lugar, los valores de estas integrales son sustituidos por otros que fueron previamente calculados con métodos *ab initio*, y que se conoce que han dado buenos resultados, o bien, se sustituyen por valores obtenidos experimentalmente, por lo general los valores sustituidos se encuentran compilados en una especie de base de datos (parámetros). Al procedimiento de insertar valores experimentales o teóricos de cálculos más precisos en un procedimiento matemático, es conocido como parametrización. Es la mezcla de la teoría y el experimento la que le da a estos métodos el nombre de "semiempíricos" [59].
4. Cálculos de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés): Los cuales utilizan la densidad electrónica con el propósito de calcular las propiedades de los sistemas moleculares. Al igual que los anteriores se concentran en la solución de la ecuación de Schrödinger, pero difieren en que no se calcula una función de onda convencional, sino que se deriva una expresión equivalente en términos de la densidad electrónica del sistema. Más adelante se hablará de la DFT con mayor detalle.

5. Cálculos de dinámica molecular: estos aplican las leyes de movimiento de la mecánica clásica a las moléculas. Regularmente son utilizados en sistemas de pesos moleculares suficientemente grandes, en los que los efectos cuánticos tienen poca importancia.

En las siguientes secciones se describirán someramente a algunas de las aproximaciones más utilizadas, así mismo se describirá la teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), con más detalle, ya que esta teoría constituye en gran parte la base teórica del presente estudio.

## A.1. Química Cuántica

La Química Cuántica nació de la implementación de la teoría de la Mecánica Cuántica al estudio de los problemas en Química. Como campo de estudio, la Química cuántica se ha encargado de varios aspectos concernientes a la Química en los que ha sido posible establecer una interpretación de la teoría cuántica en términos de las propiedades de estudio, así, ha sido posible: la interpretación de los espectros atómicos y moleculares, el cálculo de las propiedades estructurales de las moléculas (longitudes de enlace, ángulos de enlace, ángulos diedros, entre otras), el modelado de los estados de transición hipotéticos de las reacciones químicas (lo que permite la estimación de las constantes de velocidad de reacción) y el estudio de los mecanismos de reacción, entre otras.

El problema básico al que uno se enfrenta es el del cálculo de la estructura electrónica de un sistema molecular o atómico, lo cual conlleva la descripción del estado del sistema de electrones mutuamente interactuantes, y que se encuentran bajo el potencial externo aportado por los núcleos presentes en la molécula (o átomo) de estudio.

Para describir el estado de un sistema mecano-cuántico (por ejemplo, un conjunto de electrones), se postula la existencia de la función de onda ( $\Psi(\mathbf{r}, t)$ ), la cual contiene toda la información que es posible conocer acerca del sistema de interés. Esta función viene dada por la ecuación de Schrödinger. Para un sistema unidimensional de una sola partícula, la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo viene dada por la siguiente expresión:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t)\Psi(x, t) \quad (44)$$

donde la función  $V(x, t)$  es un potencial que depende de las condiciones particulares del sistema de interés.

Esta ecuación permite conocer la evolución temporal de un sistema mecano cuántico. Para muchas de las aplicaciones en Química Cuántica, no es necesario el empleo de esta ecuación, sino que se utiliza la forma independiente del tiempo. La ecuación independiente del tiempo puede derivarse a partir del método de separación de variables de la ecuación (44) y bajo el supuesto de que el potencial  $V$  es independiente del tiempo (lo cuál se cumple en los problemas estacionarios). Para un sistema tridimensional la ecuación independiente del tiempo está dada por

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(x, y, z) + V(x, y, z)\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (45)$$

donde  $\nabla^2$  es el operador Laplaciano,  $E$ , corresponde a la energía total del sistema. Solucionar la ecuación independiente del tiempo supone resolver un problema de valores propios, donde se encuentran los vectores propios (la función de onda) y los valores propios (los valores de la energía del sistema).

A la función de onda que describe a un sólo electrón se le denomina “*orbital*”. Si dicha función sólo depende de las coordenadas en el espacio del electrón, entonces recibe el nombre de “*orbital espacial*”. La función de onda que describe completamente al electrón debe contener, además, la información del espín electrónico. A este tipo de orbitales se les conoce como “*espín-orbitales*”. Por otro lado, siendo los electrones fermiones, el principio de antisimetría demanda que las funciones de onda que describen a un conjunto de electrones sean antisimétricas con respecto al intercambio de dos electrones cualesquiera, una función de onda correcta para un sistema electrónico debe considerar este principio [51].

La ecuación de Schrödinger tiene solución analítica exacta para diversos casos (partícula en una caja, partícula en un círculo, pozo cuadrado, oscilador armónico, el átomo de hidrógeno, entre otros), sin embargo para el caso de los sistemas polielectrónicos esta ecuación no tiene una solución analítica exacta. A pesar de ello, se han ideado distintas aproximaciones que permiten obtener soluciones cercanas y precisas a los valores reales que se esperaría encontrar de manera analítica. En estos casos se hace uso de métodos numéricos para encontrar las soluciones aproximadas de la función de onda y de la energía del sistema de estudio.

### A.1.1. Aproximaciones más Utilizadas

La ecuación de Schrödinger no relativista e independiente del tiempo para un sistema con  $N$  electrones y  $M$  núcleos puede escribirse utilizando el Hamiltoniano siguiente expresado en unidades atómicas:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (46)$$

donde  $R_{AB}$  es la distancia entre el núcleo  $A$  y el núcleo  $B$ ,  $r_{ij}$ , la distancia entre el electrón  $i$  y el electrón  $j$ ,  $M_A$ , la masa del núcleo  $A$  y  $Z_A$ , su número atómico. El primer término de la ecuación (46) describe la energía cinética de los electrones. El segundo término, describe la energía cinética de los núcleos. El tercer término representa la atracción Coulómbica entre los electrones y los núcleos. Finalmente el cuarto y quinto términos representan la repulsión electrostática entre los electrones y entre los núcleos, respectivamente [51, 56].

La dificultad en resolver la ecuación de Schrödinger con el Hamiltoniano antes descrito estriba en que esta ecuación no es separable debido a los términos de repulsión. Sin embargo, los núcleos atómicos son mucho más masivos y grandes en comparación con los electrones, podemos por tanto plantear que el movimiento de los núcleos será mucho más lento con respecto al de los electrones (o bien nulo), considerandolos estáticos, esta es la aproximación de Born-Openheimer. Como consecuencia de esta famosa aproximación, el término de energía cinética de los núcleos puede despreciarse de la ecuación (46), a la vez que puede considerarse su repulsión como una constante. Como los únicos términos que son relevantes bajo esta aproximación son los electrónicos, al Hamiltoniano resultante se le conoce como Hamiltoniano electrónico y está dado por:

$$\hat{H}_{\text{elec}} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (47)$$

La función de onda electrónica es aquella que es obtenida de la ecuación de Schrödinger que contiene solamente al Hamiltoniano electrónico. Esta función describe el movimiento de los electrones y depende explícitamente de las coordenadas electrónicas, pero, a su vez, depende paramétricamente de las coordenadas nucleares [51]. Es por esta dependencia paramétrica que la energía total obtenida con éste Hamiltoniano corresponde a la energía electrónica más la contribución de la repulsión de los núcleos:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{elec}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (48)$$

El uso del Hamiltoniano electrónico puede ser utilizado para el estudio de algunos sistemas simples. Sin embargo, pese a la aproximación hecha, la ecuación de Schrödinger sigue siendo bastante difícil de ser solucionada analíticamente. Dos aproximaciones más han sido planteadas para resolver la ecuación por métodos *ab initio* estos serán mencionados brevemente a continuación.

### A.1.2. Método Variacional

El método variacional se basa en el uso del teorema variacional:

“Dado un sistema cuyo operador Hamiltoniano es independiente del tiempo y cuyo valor propio de la energía más bajo es  $E_1$ , si  $\phi$  es cualquier función dependiente de las coordenadas del sistema, normalizada, bien comportada y que satisface las condiciones límite del problema, entonces:

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle \geq E_1 \quad (49)$$

Este teorema permite calcular, a partir de una función de prueba ( $\phi$ ) que cumpla con los requerimientos antes mencionados, un límite superior a la energía del estado fundamental del sistema. El método variacional consiste en probar diferentes funciones de prueba a modo de encontrar aquella que proporcione el valor expectación de la energía más bajo [56].

Cuanto más bajo sea el valor expectación de la energía computado con las funciones de prueba, más próxima será la aproximación que se obtenga para la energía del estado fundamental del sistema. En la práctica se introducen diferentes parámetros dentro de una función de prueba y se evalúa el valor expectación de la energía dado en (49), la variación de los parámetros establecidos permite hacer una aproximación a la función de onda del sistema y a la energía total del estado fundamental. La mayoría de los métodos computacionales se valen del teorema variacional, empleando una función de prueba variacional que consiste en una superposición lineal de un conjunto de funciones base conocidas.

### A.1.3. Hartree-Fock

La aproximación de Hartree-Fock permite encontrar la función de onda que describe a un sistema polieletrónico, esto se logra considerando a cada uno de los electrones del sistema como partículas que se mueven bajo la acción de un campo de carga negativa, este campo está constituido por la contribución de los demás electrones presentes en el sistema. Además, este campo se considera uniforme.

Bajo la aproximación de Hartree-Fock la función de onda del sistema polielectrónico, es tomada como un producto antisimetrizado de funciones de onda monoeléctricas. Además, se asume que los electrones que componen al sistema son independientes unos de otros. Por tanto, el Hamiltoniano total puede ser expresado como una suma de Hamiltonianos monoeléctricos. La función de onda más simple usada para describir a un sistema con  $N$  electrones está dada por el determinante de Slater definido como:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_N\rangle \quad (50)$$

Donde cada  $\chi_i$  es un espín orbital [51]. Utilizando esta función de onda, junto con el teorema variacional, es posible encontrar la mejor función de onda, y a su vez, la energía más aproximada al estado base del sistema, siendo:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (51)$$

Podemos minimizar la energía  $E_0$  con respecto a los espín-orbitales elegidos. Esta minimización conduce a la conocida ecuación de Hartree-Fock, que a su vez, permite determinar a los espín-orbitales óptimos para la descripción del sistema de estudio. La ecuación de Hartree-Fock es la siguiente:

$$f(\hat{i})\chi(x_i) = \varepsilon\chi(x_i) \quad (52)$$

donde  $f(\hat{i})$  es el operador de Fock dado por:

$$f(\hat{i}) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{i,A}} + v^{\text{HF}}(i) \quad (53)$$

donde  $v^{\text{HF}}(i)$ , es el potencial promedio experimentado por el  $i$ -ésimo electrón debido a la presencia de los demás electrones (conocido como potencial de Hartree-Fock), así, la esencia de la aproximación de Hartree-Fock es la de reemplazar el complicado problema de varios electrones, por un problema monoeléctrico, en el que la repulsión electrón-electrón es tratada como un promedio [56].

El potencial de Hartree-Fock depende de los espín-orbitales de los demás electrones, propiedad que hace que la ecuación (52) sea impropia y debe ser resuelta iterativamente. El procedimiento utilizado para resolver esta ecuación es conocido como método del campo autoconsistente (SCF, por sus siglas en inglés). Al resolver la ecuación (52) se obtiene un conjunto de espín orbitales ortonormales  $\{\chi_k\}$  con energías  $\{\varepsilon_k\}$ . Los  $N$  espín-orbitales con las energías más bajas son aquellos que están *ocupados*. El determinante de Slater formado por estos orbitales es lo que constituye la función de onda del estado base de Hartree-Fock, la cuál es considerada como la mejor función de onda variacional [51].

La energía total de Hartree-Fock para un sistema de capa cerrada está dada por:

$$E = C \sum_i n_i \varepsilon_i \quad (54)$$

Donde  $C$  es una constante y  $n_i$  es el número de ocupación del  $i$ -ésimo espín-orbital. El valor de  $C$  que ha sido aceptado se encuentra alrededor de  $3/2$  [51].

En la práctica, la ecuación de Hartree-Fock es resuelta utilizando un conjunto finito de  $K$  funciones espaciales  $\{\phi_\mu(r) | \mu = 1, 2, \dots, K\}$ . Considerando un sistema de  $N$  electrones, con un conjunto de  $K$  funciones base se pueden formar  $2K$  espín-orbitales, de los cuales  $N$  son ocupados y  $2K - N$  son desocupados. Conforme el número de funciones base se incrementa, el cálculo de la energía total y de la función de onda del sistema se vuelve más preciso, esto ocurre hasta el límite conocido como límite de Hartree-Fock. En la práctica, cualquier valor finito  $K$  de funciones base empleado dará una energía que se encuentra por encima del límite de Hartree-Fock

#### **A.1.4. Método del campo Autoconsistente (SCF)**

Este es un método iterativo que involucra la selección de un Hamiltoniano aproximado, consiste en introducir un conjunto de espín-orbitales inicial. Estos son considerados como funciones variacionales de prueba.

Para el método de Hartree-Fock, la ecuación de Hartree-Fock se resuelve con el conjunto de espín-orbitales inicial, a partir de las soluciones, uno puede obtener nuevos campos y repetir el proceso, esto hasta que los nuevos campos dejan de ser diferentes a los anteriormente calculados y los espín-orbitales usados para construir el operador de Fock son los mismos que sus eigenfunciones, cuando se logra esto, se dice que se ha alcanzado la autoconsistencia del método [51].

## B. Tablas de Comparación

### B.1. Tabla de Comparación de Energías de Enlace por Átomo.

En la siguiente tabla, se presentan los valores obtenidos de energía de enlace por átomo de los cúmulos de 2 átomos:  $As_2$ ,  $Ga_2$  y GaAs, calculada con SIESTA (PBE/DZP) y con ADF (PBE/TZ2P), estos cálculos se indican en negritas en la tabla. Así mismo se incluyen los resultados correspondientes reportados en otros trabajos teórico-computacionales y experimentales.

Tabla 1: Tabla de comparación de la energía de enlace por átomo calculada con SIESTA, ADF y otros trabajos teórico-computacionales. Los valores que se indican se encuentran en unidades de eV/átomo.

Método\Cúmulo	$As_2$	$Ga_2$	GaAs
<b>PBE/DZP</b>	<b>-2.54</b>	<b>-1.11</b>	<b>-1.47</b>
<b>PBE/TZ2P</b>	<b>-2.12</b>	<b>-0.85</b>	<b>-1.12</b>
B3PW91/TZP <sup>1</sup>	-2.03	-0.91	-1.01
B3LYP/6-311+G(d) <sup>2</sup>	-3.61	-0.63	-1.43
TBMD <sup>3*</sup>	-4.00	-1.76	-2.08
LSDA/DNP <sup>4</sup>	-4.77	-1.74	-1.08
PW91 <sup>5**</sup>		-0.69	
MP4SDTQ <sup>6***</sup>			-1.53

1.- Ref. [18]

2.- Ref. [43]

3.- Ref. [34]

4.- Ref. [30, 31]

5.- Ref. [45]

6.- Ref. [33]

\* Tight Binding Molecular Dynamics Method

\*\* Base aug-cc-pVDZ-PP

\*\*\* Unrestricted Hartree-Fock - Many Body Perturbation Theory/Hay-Wadt Effective Core Potentials

## B.2. Tabla de Comparación de Longitud de Enlace.

En la siguiente tabla se presenta la lóngritud de enlace de los cúmulos de 2 átomos:  $As_2$ ,  $Ga_2$  y GaAs, calculada con SIESTA (PBE/DZP) y con ADF (PBE/TZ2P), estos cálculos se indican en negritas en la tabla. Así mismo se incluyen los resultados correspondientes reportados en otros trabajos teórico-computacionales y experimentales.

Tabla 2: Tabla de comparación de longitud de enlace, obtenida con SIESTA, ADF y reportada en otros trabajos. Los valores que se indican se encuentran en angstroms (Å).

Método/Cúmulo	$As_2$	$Ga_2$	GaAs
<b>PBE/DZP</b>	<b>2.15</b>	<b>2.83</b>	<b>2.70</b>
<b>PBE/TZ2P</b>	<b>2.12</b>	<b>2.71</b>	<b>2.58</b>
LSDA/DNP <sup>1</sup>	2.11	2.72	2.55
TBMD <sup>2</sup>	2.02	2.68	2.39
B3LYP/6-311+G(d) <sup>3</sup>	2.10	2.68	
B3PW91/TZP <sup>4</sup>	2.12	2.42	2.67
B3LYP/TZP <sup>4</sup>	2.14		2.71
PW91/TZP <sup>4</sup>	2.12		2.66
B3P86/TZP <sup>4</sup>	2.12		2.70
BHLYP/DZP++ <sup>5</sup>	2.08		
B3LYP/DZP++ <sup>5</sup>	2.22		
PB86/DZP++ <sup>5</sup>	2.13		
BLYP/DZP++ <sup>5</sup>	2.14		
B3P86/DZP++ <sup>5</sup>	2.09		
LSDA/DZP++ <sup>5</sup>	2.09		
SCF/SV <sup>6</sup>	2.08		
SCF/DZ <sup>6</sup>	2.08		
SCF/DZP <sup>6</sup>	2.06		
SCF/TZ2P <sup>6</sup>	2.06		
MP2/DZP <sup>6</sup>	2.12		
CISD/DZP <sup>6</sup>	2.07		
CCSD/DZP <sup>6</sup>	2.10		
CCSD(T) <sup>8</sup>		2.73	
CASSF <sup>9</sup>		2.72	
PBE/DNP <sup>11</sup>			2.61
MRSDCI <sup>12</sup>			2.60
UHF MBPT <sup>13</sup>			2.42
Experimental	2.10 <sup>7</sup>	2.75 <sup>10</sup>	2.53 <sup>14</sup>
RMSD <sup>15</sup>	0.04	0.13	0.13

1.- Ref. [30, 31]

2.- Ref. [34]

3.- Ref. [43]

4.- Ref. [18]

5.- Ref. [84]

6.- Ref. [85]

7.- Ref. [26]

8.- Ref. [45]

15.- Raíz de la desviación cuadrática media (RMSD, por sus siglas en inglés), calculada considerando los datos reportados encontrados y el valor experimental como la medida media.

9.- Ref. [45]

10.- Ref. [82, 83]

11.- Ref. [63]

12.- Ref. [29]

13.- Ref. [33],

14.- Ref. [26]

### B.3. Tabla de Comparación del Potencial de Ionización y Afinidad Electrónica Vertical.

En la siguiente tabla, se presentan los valores calculados para el potencial de ionización y afinidad electrónica, calculados con SIESTA (PBE/DZP) y con ADF (PBE/TZ2P), para los cúmulos de 2 átomos:  $As_2$ ,  $Ga_2$  y  $GaAs$ . Los resultados obtenidos con SIESTA y con ADF, están indicados en negritas en la tabla. Se incluyen resultados reportados en trabajos previos.

Tabla 3: Potencial de ionización vertical y afinidad electrónica vertical de los cúmulos de  $As_2$ ,  $Ga_2$  y  $GaAs$  (en eV). Se incluyen los resultados de otros trabajos previos. El valor del potencial de ionización está indicado por  $I$  y el valor de la afinidad electrónica por  $A$ .

Método\Cúmulo	$As_2$		$Ga_2$		$GaAs$	
	$I$	$A$	$I$	$A$	$I$	$A$
<b>PBE/DZP</b>	9.73	0.49	5.95	0.76	7.76	1.11
<b>PBE/TZ2P</b>	9.72	0.70	6.21	1.08	7.85	1.67
B3LYP/6-311+G(d) <sup>1</sup>	9.53	0.90	5.50	1.05	6.83	2.79
LSDA/DNP <sup>2</sup>	10.30	0.63	6.60	1.60	7.80	1.82

1.- Ref. [43]

2.- Ref. [30, 31]

## C. Detalles Sobre los Métodos Computacionales

Se presentan algunos detalles relacionados con los métodos seguidos por el software computacional. Se hace mención, además, de los detalles más importantes que fueron considerados para el cálculo de las estructuras consideradas.

### C.1. Método SIESTA

La iniciativa española de simulaciones electrónicas con miles de átomos (SIESTA, por sus siglas en inglés), es un método y una implementación computacional para llevar a cabo cálculos de simulación estructura electrónica y dinámica molecular, de sólidos y moléculas. El control que se tiene sobre los parámetros en el cálculo es una de las principales ventajas que tiene SIESTA, ya que esto nos permite hacer, desde cálculos rápidos y de carácter exploratorio, hasta cálculos de elevada precisión. Las siguientes características son las más importantes a resaltar:

- SIESTA permite cálculos DFT, tratando la parte de intercambio y correlación bajo la aproximación de densidad local (LDA y LSDA), o bien, bajo la aproximación de gradiente generalizado (GGA) o bien, permite hacer cálculos con funcionales que incluyen interacciones de Van der Waals (VDW-DF).
- Usa pseudopotenciales de norma conservada, en su forma no local propuesta por Kleinman y Bylander, (Ref. [72]).
- Usa orbitales atómicos como conjunto base, que son el producto de una función radial numérica y de un armónico esférico.

- Proyecta las funciones de onda electrónicas y la densidad de carga en una malla en el espacio real, esto, en orden de calcular los potenciales de Hartree, y de intercambio y correlación, así como sus elementos de matriz.
- Permite el uso de funciones de onda de tipo Wannier, las cuales permiten que el tiempo y la memoria utilizados para minimizar la energía, escalen linealmente con el tamaño del mismo.

SIESTA es un método que se basa en la utilización de orbitales atómicos, en conjunto con pseudopotenciales, de modo que el tratamiento que se hace, recae directamente sobre los electrones de valencia de los átomos. Los cálculos realizados hacen uso de una base numérica, que fue probada y calibrada anteriormente [71], además de esto, los cálculos se llevan a cabo en el formalismo de la GGA, PBE/DZP, sin restricciones de espín.

## C.2. Método en ADF

Las siglas que designan ADF, indican el “Amsterdam Density Functional program package”. SIESTA y ADF difieren en varios aspectos, técnicos, computacionales y teóricos. ADF se vale de una aproximación orientada a fragmentos. Esta aproximación consiste en tratar al sistema poliatómico de estudio como conceptualmente construido de fragmentos (un átomo, una sección molecular o bien una molécula completa se consideran fragmentos en ADF). Los orbitales monoeléctronicos moleculares, son calculados como combinaciones lineales de los orbitales de los fragmentos, los resultados dados por ADF están en términos de las propiedades de aquello que el software considere definido como un fragmento [73], en el caso de los cálculos llevados a cabo, los átomos que componen a los cúmulos corresponden a los fragmentos reconocidos por ADF. La interfaz sencilla, la automatización de muchos de los parámetros involucrados, y la posibilidad de hacer cálculos con cualquier átomo de la tabla periódica, son algunas de las características que vuelven a ADF atractivo para su uso, las siguientes son algunas de las características más importantes del método usado en ADF:

- ADF permite llevar a cabo cálculos con la LDA, GGA, con funcionales híbridos (aquellos que mezclan una parte de Hartree-Fock con otra DFT), y también los cálculos tipo meta-GGA son posibles.
- ADF permite la introducción de efectos relativistas, esto, recurriendo a la aproximación conocida por sus siglas en inglés como ZORA, o bien al formalismo de Pauli (utilizado y desarrollado previamente).
- ADF utiliza los orbitales de tipo Slater como funciones base (STOs), centrados en el núcleo.

Los cálculos llevados a cabo con ADF se realizaron, bajo el formalismo de la GGA, PBE/TZ2P. Los cálculos realizados se llevaron a cabo a espín fijo. Para los cálculos en los que aparecen los metales de la segunda serie de transición (Serie Mo-Ag), ADF automáticamente hace uso de la aproximación conocida como ZORA, en estos casos, ADF introduce automáticamente la base TZ2P+, la cuál contiene las mismas funciones que la TZ2P, salvo que se agrega una función d-STO y una función f-STO, agrandando al conjunto base.

### C.2.1. ZORA

La aproximación regular de orden cero a la ecuación de Dirac (ZORA, por sus siglas en inglés), es introducida por ADF en los casos de dopaje con metales de la serie Mo-Ag. Las ecuaciones de Kohn-Sham de la DFT pueden escribirse tanto en el caso relativista como en el no-relativista como:

$$[\mathbf{T} + \mathbf{V}^{\text{KS}}]\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad (55)$$

Donde  $\mathbf{V}^{\text{KS}}$  es el potencial local de Kohn-Sham y  $\mathbf{T}$ , es el operador de energía cinética, el cual es modificado dependiendo de si se consideran los efectos relativistas o no, teniendo:

$$\mathbf{T}^{\text{Dirac}} = \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \frac{c^2}{(2c^2 + \varepsilon_i - \mathbf{V}^{\text{KS}})} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \quad (56)$$

$$\mathbf{T}^{\text{ZORA}} = \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \frac{c^2}{(2c^2 - \mathbf{V}^{\text{KS}})} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \quad (57)$$

$$\mathbf{T}^{\text{NR}} = \frac{\vec{p}^2}{2} \quad (58)$$

$\mathbf{T}^{\text{Dirac}}$  es el operador de energía cinética de la ecuación de Dirac,  $\mathbf{T}^{\text{ZORA}}$  es el operador de energía cinética de la aproximación ZORA de la ecuación de Dirac, y  $\mathbf{T}^{\text{NR}}$  es el operador de energía cinética en el caso no relativista habitual. En las ecuaciones (56) y (57),  $\vec{\sigma}$  es el vector formado por las matrices de Pauli  $\vec{\sigma} = (\vec{\sigma}_x, \vec{\sigma}_y, \vec{\sigma}_z)$ ,  $\vec{p} = -i\hbar\nabla$  es el operador de momento y  $c$  es la velocidad de la luz.

El resultado de sustituir la expresión (57) en (55) constituye la conocida ecuación ZORA. Esta aproximación constituye una corrección relativista eficiente que tiene efectos correctivos importantes en las regiones cercanas al núcleo, donde los efectos relativistas son más pronunciados [86]. Una de las desventajas de esta aproximación es que, para cambios constantes en el potencial electrostático, es posible obtener cambios constantes en la energía. Por esta razón, la implementación de ZORA en los cálculos efectuados en ADF, introduce un pequeño margen de error que según se indica en el manual de usuario [87], el cual puede considerarse despreciable.

## D. Compendio de Resultados

### D.1. Energías de Enlace

En las figuras 46 y 47, se presentan los gráficos de energía de enlace de los cúmulos de estudio, en cada gráfico se presentan todos los resultados obtenidos para cada serie, indicando la impureza dopante. La línea discontinua, representa el valor de la energía de enlace por átomo de el cúmulo puro de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$ .

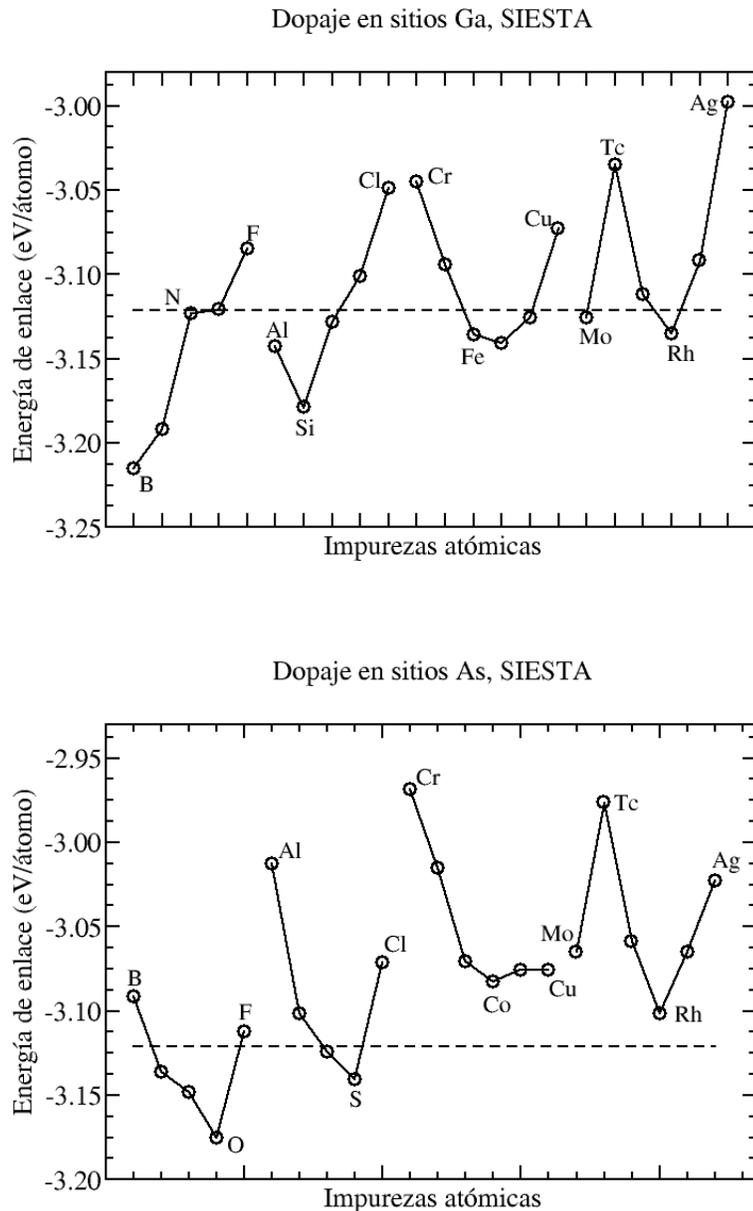


Figura 46: Energía de enlace por átomo de todos los sistemas de estudio, obtenidas usando SIESTA. Cada uno de los puntos en los gráficos representa un cúmulo de estudio dopado con la impureza indicada. En el gráfico se muestran los valores de la energía de enlace por átomo en eV/átomo, representados en el eje  $y$ .

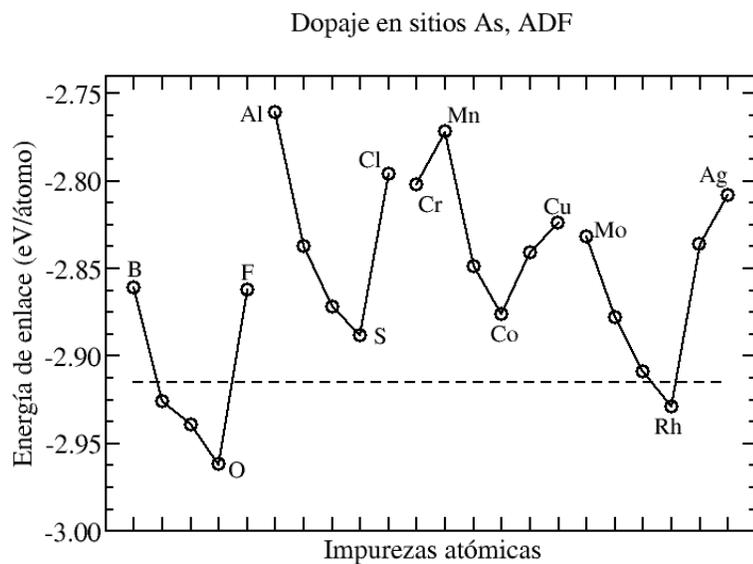
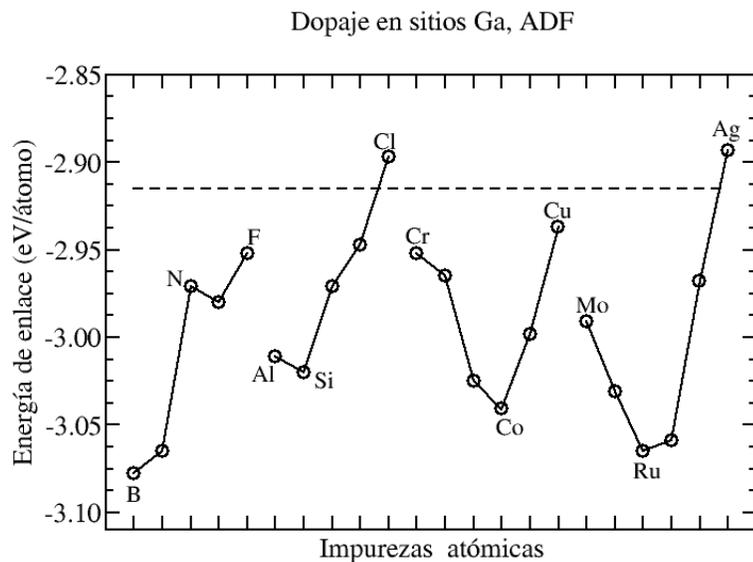


Figura 47: Energía de enlace por átomo de todos los sistemas de estudio, obtenidas usando ADF. Cada uno de los puntos en los gráficos representa un cúmulo de estudio dopado con la impureza indicada. En el gráfico se muestran los valores de la energía de enlace por átomo en eV/átomo, representados en el eje  $y$ .

## D.2. Resultados Numéricos del Parámetro de Orden

En las tablas 4 a7 se presentan los valores numéricos de los parámetros de orden calculados, aquellos cúmulos del tipo endoédrico no fueron considerados y se indican en la tabla con puntos suspensivos (...). En negritas se indica el valor del parámetro de orden en el caso del cúmulo puro, indicando el átomo en el sitio de dopaje correspondiente (As o Ga).

Tabla 4: Registro de resultados numéricos del parámetro de orden de los cúmulos dopados con impurezas de la serie p, obtenidos con SIESTA.

Sustituciones en sitios Ga (SIESTA)				Sustituciones en sitios As (SIESTA)			
Impureza	<b>a+b+c</b>	<b>D</b>	$\Omega$	Impureza	<b>a+b+c</b>	<b>D</b>	$\Omega$
<b>Ga</b>	<b>7.58</b>	<b>1.00</b>	<b>0.00</b>	<b>As</b>	<b>7.58</b>	<b>1.00</b>	<b>0.00</b>
B	6.22	0.82	0.00	B	6.51	0.86	-0.28
C	5.95	0.78	0.05	C	6.18	0.82	-0.24
N	5.93	0.78	0.00	N	6.09	0.80	-0.32
O	6.19	0.82	0.00	O	6.32	0.83	-0.29
F	9.08	1.20	0.12	F	7.00	0.92	-0.34
Al	7.43	0.98	0.00	Al	7.87	1.04	-0.03
Si	7.11	0.94	0.00	Si	7.52	0.99	-0.03
P	7.28	0.96	0.07	P	7.29	0.96	-0.04
S	7.33	0.97	0.07	S	7.46	0.98	-0.10
Cl	9.9	1.31	0.19	Cl	8.08	1.07	-0.22

Tabla 5: Registro de resultados numéricos del parámetro de orden de los cúmulos dopados con impurezas de la serie p, obtenidos con ADF.

Sustituciones en sitios Ga (ADF)				Sustituciones en sitios As (ADF)			
Impureza	<b>a+b+c</b>	<b>D</b>	$\Omega$	Impureza	<b>a+b+c</b>	<b>D</b>	$\Omega$
<b>Ga</b>	<b>7.35</b>	<b>1.00</b>	<b>0.00</b>	<b>As</b>	<b>7.35</b>	<b>1</b>	<b>0.00</b>
B	6.14	0.84	0.00	B	6.24	0.85	-0.30
C	5.84	0.79	0.00	C	5.81	0.79	-0.29
N	5.79	0.79	0.01	N	5.65	0.77	-0.33
O	6.04	0.82	0.01	O	5.85	0.80	-0.32
F	10.25	1.39	0.22	F	6.63	0.90	-0.35
Al	7.30	0.99	0.00	Al	7.66	1.04	-0.04
Si	7.00	0.95	0.00	Si	7.30	0.99	0.03
P	7.18	0.98	0.07	P	7.04	0.96	-0.04
S	7.20	0.98	0.07	S	7.11	0.97	-0.11
Cl	10.13	1.38	0.24	Cl	7.80	1.06	-0.20

Tabla 6: Registro de resultados numéricos del parámetro de orden de los cúmulos dopados con impurezas de la serie d, obtenidos con SIESTA.

Sustituciones en sitios Ga (SIESTA)				Sustituciones en sitios As (SIESTA)			
Impureza	<b>a+b+c</b>	<b>D</b>	$\Omega$	Impureza	<b>a+b+c</b>	<b>D</b>	$\Omega$
<b>Ga</b>	<b>7.58</b>	<b>1.00</b>	<b>0.00</b>	<b>As</b>	<b>7.58</b>	<b>1.00</b>	<b>0.00</b>
Cr	7.77	1.03	0.00	Cr	...	...	...
Mn	7.48	0.99	0.00	Mn	7.40	0.98	-0.07
Fe	7.24	0.96	0.01	Fe	7.25	0.96	-0.04
Co	6.91	0.91	0.07	Co	7.03	0.93	-0.05
Ni	7.08	0.93	0.05	Ni	7.13	0.94	0.00
Cu	7.26	0.96	0.00	Cu	...	...	...
Mo	7.61	1.00	0.00	Mo	7.65	1.01	0.00
Tc	7.71	1.02	0.00	Tc	7.62	1.01	-0.02
Ru	7.22	0.95	0.04	Ru	7.33	0.97	-0.02
Rh	7.27	0.96	0.05	Rh	7.34	0.97	0.00
Pd	7.51	0.99	0.04	Pd	7.56	1.00	0.03
Ag	7.86	1.04	0.00	Ag	...	...	...

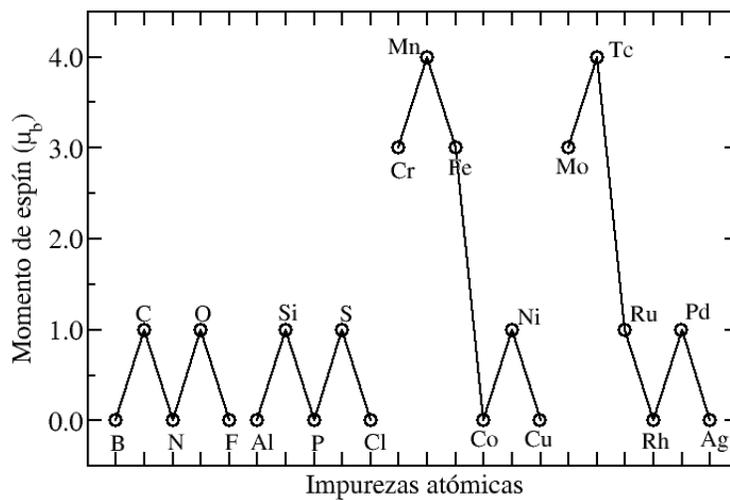
Tabla 7: Registro de resultados numéricos del parámetro de orden de los cúmulos dopados con impurezas de la serie d, obtenidos con ADF.

Sustituciones en sitios Ga (ADF)				Sustituciones en sitios As (ADF)			
Impureza	<b>a+b+c</b>	<b>D</b>	$\Omega$	Impureza	<b>a+b+c</b>	<b>D</b>	$\Omega$
<b>Ga</b>	<b>7.35</b>	<b>1.00</b>	<b>0.00</b>	<b>As</b>	<b>7.35</b>	<b>1.00</b>	<b>0.00</b>
Cr	7.35	1.00	0.01	Cr	...	...	...
Mn	7.37	1.00	0.00	Mn	7.13	0.97	0.01
Fe	7.07	0.96	0.01	Fe	7.12	0.97	0.05
Co	6.87	0.93	0.06	Co	6.83	0.93	-0.02
Ni	6.97	0.95	0.06	Ni	6.93	0.94	0.01
Cu	7.15	0.97	0.00	Cu	...	...	...
Mo	7.57	1.03	0.05	Mo	...	...	...
Tc	7.72	1.05	0.14	Tc	7.25	0.99	0.05
Ru	7.18	0.98	0.03	Ru	7.13	0.97	0.01
Rh	7.27	0.99	0.04	Rh	7.14	0.97	0.03
Pd	7.50	1.02	0.05	Pd	7.39	1.01	0.10
Ag	7.84	1.07	0.00	Ag	...	...	...

### D.3. Momento de Espín de los Cúmulos de Estudio

A continuación se presentan, en las figuras 48 y 49 los valores del momento de espín determinados para los cúmulos de estudio, estos se presentan de forma gráfica. El momento de espín del cúmulo de  $\text{Ga}_{12}\text{As}_{12}$  es cero, como puede apreciarse en los gráficos, este momento cambia considerablemente frente a la presencia de impurezas. Estos valores corresponden a los de las estructuras de menor energía encontradas.

### Sustitución Ga, SIESTA



### Sustitución As, SIESTA

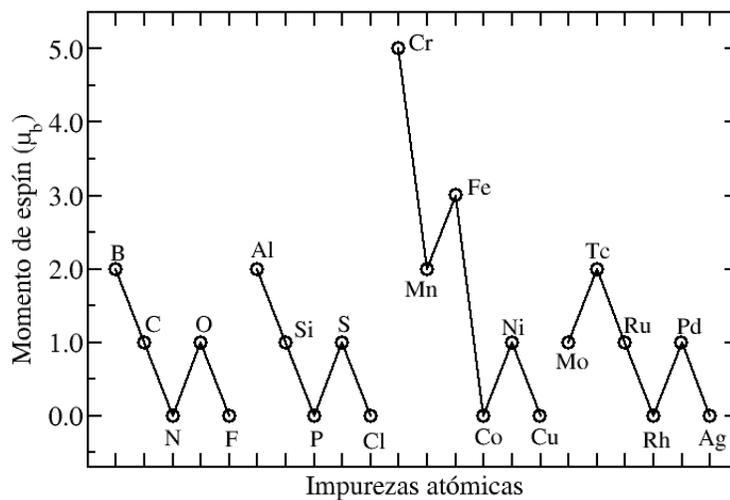


Figura 48: Momento de espín de los cúmulos de estudio utilizando SIESTA. Cada uno de los puntos en el gráfico representa un cúmulo dopado, la impureza dopante se indica en cada punto.

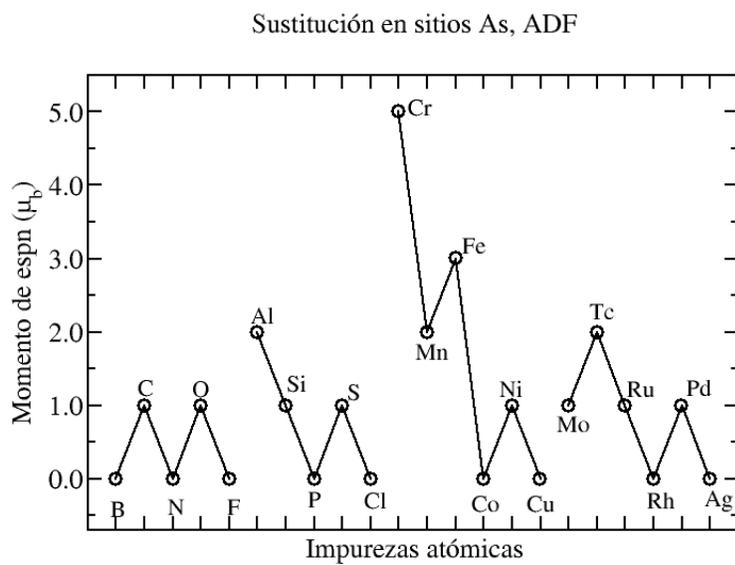
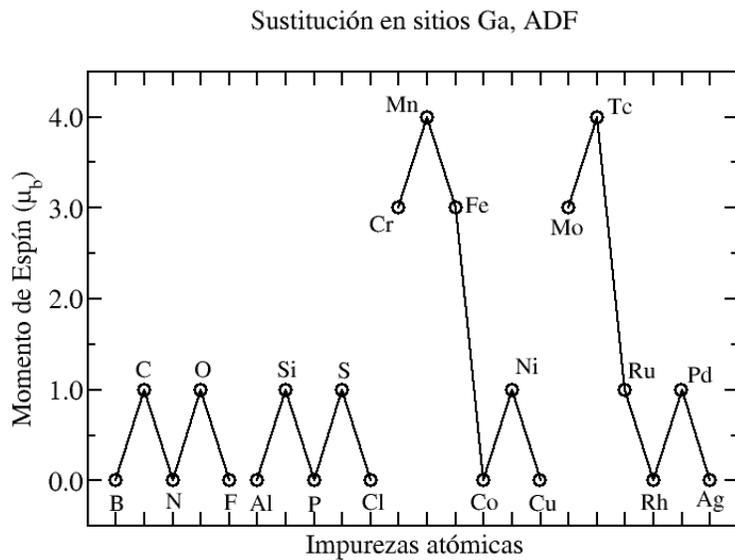


Figura 49: Momento de espín de los cúmulos de estudio utilizando ADF. Cada uno de los puntos en el gráfico representa un cúmulo dopado, la impureza dopante se indica en cada punto.