

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD ZACATENCO

DOCTORADO EN NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

**“Síntesis de conductores transparentes basados en grafeno y cálculos de primeros
principios”**

T E S I S

Que presenta

M. en C. Fernando Montejo Alvaro

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias en Nanociencias y Nanotecnología

Director de la Tesis: **Dr. Arturo Isaías Martínez Enríquez**

Ciudad de México

Febrero, 2019

Dedicado a mis padres, a mis hermanos y a mi novia Yessi. Que gracias a ellos he logrado uno de mis mayores anhelos en la vida.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Arturo I. Martínez Enríquez por su apoyo profesional como director de tesis durante el desarrollo de la tesis doctoral y a los doctores que fungieron como revisores de este trabajo por sus invaluable observaciones.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, por la infraestructura proporcionada para realizar mis estudios en el programa de Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el gran apoyo económico que me brindó durante mis estudios de doctorado.

Al la Universidad Católica del Norte en Antofagasta, Chile por la infraestructura proporcionada durante la estancia de investigación, en especial, al Dr. Ramón A. Zárate Aliaga por el apoyo otorgado.

Al Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM), a través del Centro Mexicano de Innovación en Energía Solar (CeMIE-Sol) por el apoyo económico recibido, en el marco de la Convocatoria 2013-02, del FONDO SECTORIAL CONACYT-SENER-SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA, dentro del Proyecto Estratégico No. P-35 Con título: “Desarrollo de Celdas Solares con materiales novedosos”, por medio del cual fue posible desarrollar la investigación y apoyar la formación de recursos humanos a nivel posgrado.

CONTENIDO

| | |
|---|------|
| LISTA DE ABREVIATURAS | v |
| RESUMEN | vii |
| ABSTRACT..... | viii |
| CAPÍTULO 1. Introducción..... | 1 |
| 1.1 Hipótesis..... | 1 |
| 1.2 Objetivo general | 1 |
| 1.3 Objetivos específicos..... | 2 |
| 1.4 Antecedentes | 2 |
| 1.5 Celdas fotovoltaicas | 4 |
| 1.6 Técnicas de fabricación de las películas delgadas..... | 8 |
| CAPÍTULO 2. Películas conductoras transparentes de grafeno | 15 |
| 2.1 Introducción | 15 |
| 2.2 Desarrollo experimental | 16 |
| 2.3 Resultados y discusión | 19 |
| 2.4 Conclusiones | 30 |
| CAPÍTULO 3. Búsqueda de funcionales para simulación en grafeno..... | 31 |
| 3.1 Introducción | 31 |
| 3.2 Antecedentes | 31 |
| 3.3 Importancia de la adsorción de moléculas en grafeno | 34 |
| 3.4 Detalles computacionales | 34 |
| 3.5 Resultados y discusión | 36 |
| 3.6 Conclusiones | 64 |
| CAPÍTULO 4. Interacción de los QDs de grafeno y cúmulos metálicos | 66 |
| 4.1 Introducción | 66 |
| 4.2 Detalles computacionales | 68 |
| 4.3 Resultados y discusión | 69 |
| 4.4 Conclusiones | 83 |
| CONCLUSIONES GENERALES..... | 84 |
| REFERENCIAS..... | 85 |
| PUBLICACIONES | 107 |

LISTA DE ABREVIATURAS

DFT Teoría de los funcionales de la densidad

CdTe celdas de telurio de cadmio

CIS celdas compuestas de cobre, indio y selenio

CIGS celdas basadas en cobre, indio, galio y selenio

DSSC celdas solares sensibilizadas por colorantes

RF radio frecuencia

FTO óxido de estaño dopado con flúor

ITO óxido de indio dopado con estaño

TCOs óxidos conductores transparentes

TCMs materiales conductores transparentes

OLEDs dispositivos orgánicos emisores de luz

CVD depósito químico de vapor

HF ácido fluorhídrico

XRD difracción de rayos X

AFM microscopía de fuerza atómica

XPS espectroscopía foto-electrónica de rayos X

IO óxido de hierro

GQDs puntos cuánticos de grafeno

XC correlación/intercambio

VDW Van der Waals

NL No-Local

GGA aproximación del gradiente generalizado

BSSE error de la superposición del conjunto de bases

gCP corrección geométrica de contrapeso

HLG homo-lumo gap

LDA aproximación de la densidad local

ELF función de localización electrónica

NCI interacción no covalente

RDG gradiente reducido de la densidad

QTAIM teoría cuántica de átomos en moléculas

BCP puntos críticos de enlace

CCP punto crítico de jaula

GO óxido de grafeno

HOMO orbital de mayor energía ocupado

LUMO orbital de menor energía desocupado

RESUMEN

Esta tesis reporta las propiedades ópticas, eléctricas y morfológicas de películas de grafeno. En primer lugar, los sustratos de vidrio se recubrieron con películas de óxido de hierro (IO) utilizando un método de rocío pirolítico. Posteriormente, se empleó la técnica de pulverización catódica para la formación de películas conductoras grafeno sobre las capas IO (películas IO/grafeno). De acuerdo con los espectros XPS, el grafeno se enlazó a las películas IO a través de los grupos funcionales que contienen oxígeno. Además, la resistencia eléctrica de las películas se obtuvo con el método de cuatro puntas, encontrando valores en el rango de 16-19.5 $k\Omega/\square$, que son considerablemente más bajos que los reportados previamente en la literatura. Además, las mediciones ópticas revelaron que las películas IO/grafeno sometidas a tratamiento térmico adicional presentó una transmitancia $\approx 11\%$ más alta que los sin tratamiento térmico. De hecho, esas películas tratadas térmicamente presentaron una transparencia superior al 80% para longitudes de onda superiores a 850 nm y un alto módulo de elasticidad de 174 GPa, que los hacen buenos candidatos para ser utilizados como electrodos conductores transparentes en celdas solares que absorben el componente infrarrojo cercano de la luz solar. Los resultados presentados sugieren que las películas de grafeno en vidrio se pueden usar como electrodos para la fabricación de celdas solares transparentes. Además, para explicar las interacciones del grafeno con diferentes sistemas químicos, se realizaron cálculos teóricos basados en la teoría de funcionales de la densidad.

ABSTRACT

This thesis reports the optical, electrical and morphological properties of graphene films. First, the glass substrates were coated with iron oxide (IO) films using a pyrolysis spray method. Subsequently, the sputtering technique was used for the formation of graphene conductive films on the IO layers (IO/graphene films). According to the XPS spectra, the graphene was linked to the IO films through functional oxygen groups. In addition, the sheet resistance of the films was obtained with the four-point method, finding values in the range of 16-19.5 k Ω / \square , which are considerably lower than those previously reported in the literature. In addition, the optical measurements revealed that the IO/graphene films subjected to additional heat treatment had a transmittance \approx 11% higher than those without thermal treatment. In fact, these thermally treated films showed a transparency higher than 80% for wavelengths higher than 850 nm and a high modulus of elasticity of 174 GPa, which make them good candidates to be used as transparent conductive electrodes in solar cells that absorb the Near infrared component of sunlight. The results presented suggest that glass graphene films can be used as electrodes for the manufacture of transparent solar cells. In addition, to explain the behavior of the graphene, several theoretical calculations were made based on the functional density theory.

CAPÍTULO 1. Introducción

En este trabajo se desarrollan películas delgadas conductoras transparentes basadas en grafeno. Estas películas se fabricaron mediante la técnica de la pulverización catódica (sputtering). El estudio de estos sistemas se complementa con cálculos teóricos, los cuales se utilizan como herramienta para comprender la estructura electrónica del grafeno, su interacción con moléculas de gases y cúmulos de metales de transición. La parte experimental comprende la obtención del grafeno como película delgada por sputtering; esta técnica se presenta como ruta alterna para la síntesis de grafeno en forma de película delgada con alta adherencia. Dadas sus características ópticas y eléctricas, estas películas pueden utilizarse en electrónica, particularmente en celdas solares y sensores de gases. El estudio teórico se desarrolla en dos partes; la primera evalúa distintos funcionales para modelar las interacciones de diferentes moléculas tales como el H₂O, NH₃, CO₂, CO y CH₄ sobre grafeno prístino y dopado. Mientras que, en la segunda parte se evalúan las interacciones entre el grafeno y cúmulos metálicos como el Ni₁₃, Cu₁₃ y Fe₁₃.

1.1 Hipótesis

Mediante el uso de películas delgadas de metales de transición, es posible fabricar películas conductoras transparentes de grafeno mediante la técnica de pulverización catódica. Los metales de transición podrían ayudar a formar enlaces fuertes con los átomos de carbón y esto promovería el crecimiento del grafeno.

1.2 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar películas conductoras transparentes de grafeno usando sustratos de metales de transición (Fe, Ni y Cu) mediante la técnica de pulverización catódica y su estudio teórico por el método de primeros principios.

1.3 Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar películas de óxido de hierro sobre sustratos de vidrio.
- Sintetizar películas conductoras transparentes de grafeno usando el óxido de hierro como sustrato.
- Caracterizar y analizar las propiedades morfológicas, mecánicas, eléctricas y ópticas de las películas conductoras de grafeno obtenidas.
- Evaluar funcionales y conjuntos de bases para la simulación de grafeno.
- Estudiar y analizar las propiedades estructurales y electrónicas de la adsorción de moléculas de gases en grafeno prístino y dopado por la Teoría de los Funcionales de la Densidad.
- Estudiar y analizar por DFT, las propiedades estructurales y electrónicas de la interacción de Fe₁₃, Ni₁₃ y Cu₁₃ con grafeno.

1.4 Antecedentes

El grafeno es una de las formas alotrópicas del carbono y es de gran interés científico debido a sus sobresalientes propiedades eléctricas, ópticas y térmicas. Este material consiste en una estructura nanométrica bidimensional, en donde los átomos de carbono están unidos por enlaces covalentes mediante orbitales híbridos sp^2 formando una red plana de tipo hexagonal. La existencia del grafeno se conocía desde hace mucho tiempo reportado en el trabajo de A.J. Van Bommel y colaboradores [1]. Este material fue aislado y analizado por primera vez en el 2004 en la Universidad de Manchester por Andre K. Geim y Konstantin S. Novoselov, quienes en su investigación caracterizaron las propiedades estructurales y eléctricas de dicho material [2].

Investigaciones recientes sobre las propiedades del grafeno, indican que posee un alto coeficiente de conductividad térmica de $\kappa \approx 630 \text{ W/(m.K)}$ [3] y una alta conductividad eléctrica [4]. Su movilidad electrónica promedio a la temperatura ambiente puede llegar hasta $\sim 15,000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ y $\sim 60,000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ a 4 K [2] muy superior a la de un transistor de

silicio, en otras investigaciones se alcanzan hasta $\sim 200,000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [5] y $230,000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [6]. Además, posee una alta elasticidad, dureza, resistencia mecánica y es un material transparente en el rango ultravioleta visible [7,8]. Debido a sus excelentes propiedades, las aplicaciones del grafeno son prácticamente ilimitadas sugiriendo que en un futuro podremos ver dispositivos electrónicos compuestos de grafeno. En el campo de la electrónica, varios grupos de investigación están desarrollando dispositivos electrónicos flexibles, semiconductores, etc. Por otro lado, los semiconductores consisten en billones de transistores de silicio que, para aumentar su rendimiento se requiere aumentar el número de transistores y reducir su tamaño para aumentar la movilidad electrónica. Debido a esta limitante, el grafeno se ha considerado como un candidato potencial para el desarrollo de semiconductores, ya que posee una gran movilidad de sus electrones (aproximadamente 200 veces mayor que la del silicio). Sin embargo, el uso del grafeno en dispositivos electrónicos sigue siendo difícil debido a que es un material conductor por lo que ha sido complicado la fabricación de transistores. Actualmente, la investigación se ha centrado en el dopado químico del grafeno para estudiar y modificar sus propiedades electrónicas lo que podría incrementar su futura aplicación en los semiconductores.

Otra de las investigaciones destacadas sobre el grafeno está en la aplicación sobre las celdas solares. Se ha demostrado que la unión tipo Schottky basadas en grafeno es bastante prometedora para el desarrollo de diversos dispositivos fotovoltaicos novedosos, eficientes y de bajo costo [9,10]. Hasta la fecha se ha reportado el 8.6 % de rendimiento de las celdas solares con juntura tipo Schottky basado en grafeno/Si-n [11]. Actualmente, la búsqueda de nuevos materiales con buena estabilidad, alta transparencia y excelente conductividad es uno de los objetivos de la optoelectrónica. Recientemente, se han desarrollado compuestos transparentes y conductores basados en grafeno, sin embargo, la conductividad de dichos compuestos transparentes es aún baja, ya que oscila entre 550 S/cm [9].

Existen varias técnicas para la producción de películas delgadas y óxidos conductores transparentes. De acuerdo a la literatura, el método de CVD ha sido ampliamente usado para el crecimiento de grafeno y nanotubos de carbono usando nanopartículas metálicas tales como el Fe, Ni y Co como catalizadores [12]. Sin embargo, este método presenta

algunos problemas tales como la falta de uniformidad, valores altos de rugosidad y baja transmitancia por debajo del 80 %. Además, es un método muy caro y no es fácilmente escalable para la producción en masa y requiere un proceso adicional tales como el desbaste químico para la transferencia del grafeno al sustrato aislante. Por esta razón, se empleó la técnica de pulverización catódica como un método alternativo para producir películas delgadas de grafeno ya que ofrece superficies homogéneas y libres de impurezas, además es fácilmente escalable para la fabricación de óxidos conductores transparentes de grandes áreas [13]. El óxido de hierro fue empleado como catalizador para el crecimiento de las películas delgadas de grafeno, dicho óxido ha sido usado previamente por otros autores para el crecimiento de nanotubos de carbón por CVD [14,15].

Con base en lo anterior, la búsqueda de nuevas alternativas y propuestas para el desarrollo de dispositivos electrónicos con base grafeno, ha sido la motivación para el desarrollo de la presente tesis estudiando las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas de este material. La introducción de las películas de IO es algo novedoso en este trabajo para la producción de conductores transparentes basados en grafeno sin un proceso adicional para la transferencia de la película al sustrato. Además, en este trabajo se abordan temas tales como la adsorción de moléculas de H₂O, NH₃, CO, CO₂ y CH₄ en grafeno prístino y dopado. También se lleva a cabo la investigación teórica, donde se utiliza el formalismo de primeros principios o *ab-initio* mediante la teoría de los funcionales de la densidad (Density Functional Theory (DFT)), implementados en el código Orca [16]. Dicho código requiere como información inicial el número y tipo de átomos de cada sistema y las posiciones aproximadas en la estructura. El código Orca se utilizó para estudiar las propiedades estructurales de los sistemas obteniendo las energías de adsorción y las distancias de enlace.

1.5 Celdas fotovoltaicas

Una celda fotovoltaica es un dispositivo electrónico que convierte la radiación solar en energía eléctrica mediante el efecto fotovoltaico. Su funcionamiento básico se debe al efecto fotoeléctrico, el cual fue observado por primera vez por Edmond Becquerel en 1839. Becquerel descubrió que se generaba corriente eléctrica cuando se iluminaba uno de los

dos electrodos de platino sumergidos en una solución electrolítica. La estructura de una celda solar típica está conformada por dos tipos de semiconductores, generalmente tipo p y tipo n como se muestra en el esquema de la Figura 1.1. La juntura p - n es la parte más importante de las celdas, ya que el semiconductor tipo n proporciona un exceso de electrones mientras que el tipo p , una deficiencia de electrones (huecos).

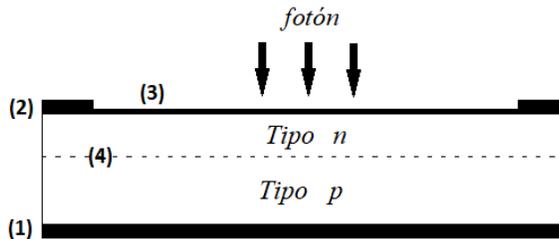


Figura 1.1 Esquema de la estructura de una celda fotovoltaica: (1) contacto metálico posterior, (2) contacto metálico frontal, (3) capa anti-reflejante y (4) juntura p - n .

Cuando la radiación solar incide sobre la celda fotovoltaica, la energía de los fotones es absorbida por los electrones del semiconductor. Los electrones del semiconductor tipo p migran hacia la región tipo n , formando pares electrón-hueco (excitón), los cuales son los portadores de carga. Los excitones más próximos a la juntura generan un gradiente de potencial que son acelerados por un campo eléctrico, generando que el electrón-hueco se separe y se dé origen a una corriente eléctrica como se muestra en el esquema de la Figura 1.2.

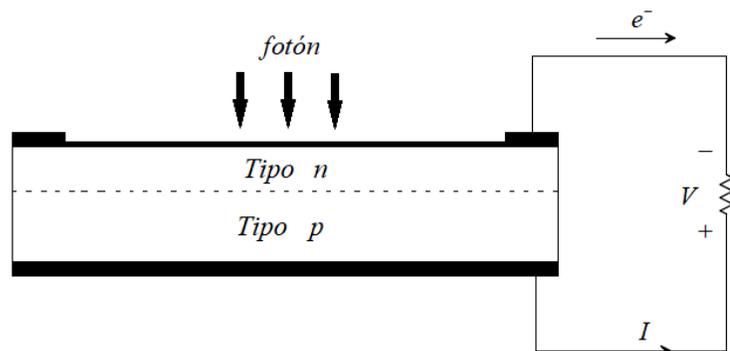


Figura 1.2 Esquema del efecto fotovoltaico de una celda solar.

1.5.1 Tipos de celdas fotovoltaicas

Las celdas fotovoltaicas se clasifican dependiendo del material empleado, de la estructura cristalina y la estructura del dispositivo. Además, se pueden catalogar según la generación a la que pertenecen, el orden de importancia y su relevancia en la historia de las celdas solares. A continuación, se describen algunos tipos de celdas solares:

- ❖ ***Celdas solares de primera generación.*** Las celdas fotovoltaicas de primera generación utilizan obleas de silicio para su fabricación, las cuales son de tipo monocristalino y policristalino. Cada oblea suministra de 2-3 watts de potencia incrementando con el uso de módulos solares, el cual consiste en muchas celdas. Por su tecnología bien desarrollada y debido a su alta eficiencia, estas celdas son las más comercializadas. Las celdas de silicio monocristalino (Si-mono) se componen de un solo cristal y las policristalinas de muchos cristales (Si-poli). A pesar de que la eficiencia del Si-mono es superior a las celdas de tipo Si-poli con valores de 26.7 % y 21.9 %, respectivamente, la fabricación de las obleas Si-poli son más fáciles y baratas.
- ❖ ***Celdas solares de segunda generación.*** Las celdas de segunda generación son fabricadas y desarrolladas en películas delgadas de Si-poli, silicio amorfo, celdas de telurio de cadmio (CdTe), celdas compuestas de cobre, indio y selenio (CIS) y celdas basadas en cobre, indio, galio y selenio (CIGS). El límite de la eficiencia máxima teórica para la celda tipo CIGS es del 30 % [17], mientras que los valores experimentales reportados son del 22.6 % [18] y recientemente un máximo de 24.35 % [19].
- ❖ ***Celdas solares de tercera generación.*** Finalmente, las celdas solares de tercera generación se basan en celdas fabricadas con nanocristales, polímeros, celdas solares sensibilizadas por colorante y celdas solares concentradas. Las celdas solares sensibilizadas con colorantes (Dye Sensitized Solar Cells (DSSC) contienen moléculas de colorantes entre los electrodos. Estas celdas están constituidas por un electrodo de un óxido semiconductor, generalmente dióxido de titanio (TiO₂),

recubierto por una capa de un compuesto orgánico que actúa como sensibilizador. La Figura 1.3 muestra el esquema de una celda tipo DSSC, donde el par electrón hueco es generado por el colorante y transportado por las nanopartículas de TiO_2 . La eficiencia reportada en la literatura es de 12 % [20].

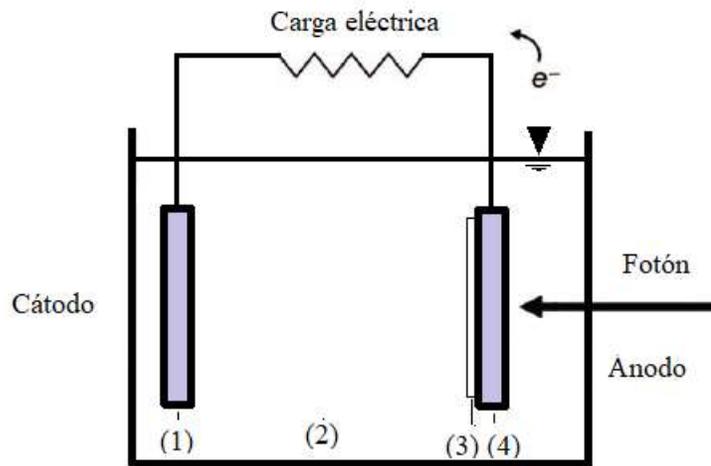


Figura 1.3 Representación esquemática de las celdas solares sensibilizadas por colorante: 1) contraelectrodo, 2) electrolito, 3) óxido conductor y 4) foto-electrodo.

Las celdas de tercera generación incluyen distintas tecnologías de fabricación como las celdas de estructura tandem, multijunturas o multicapas, etc. Estas celdas, emplean en su estructura materiales orgánicos, organometálicos e inorgánicos. En la Tabla 1.1 se presenta un resumen de la eficiencia de varios tipos de celdas que ha sido reportada en la literatura. Las celdas de tipo multicapas es la que mayor eficiencia presenta con un valor de 40.8 % respecto a los otros tipos de celdas solares fotovoltaicas seguido de la celda de silicio monocristalino con 26.7 %.

Tabla 1.1 Eficiencia de diferentes tipos de celdas media bajo el espectro global AM1.5 (1000 W/m²) a 25 °C.

| Celda solar | Eficiencia (%) | Laboratorio/compañía | Referencia |
|--------------------|----------------|--------------------------------------|------------|
| Si-mono | 26.7 ± 0.5 | Kaneka corporation | [21] |
| Si-poli | 21.9 | FhG-ISE, n-type | [22] |
| Si-amorfo | 11.3 | The Hong Kong Polytechnic University | [23] |
| Celda HIT | 24.7 | Sanyo Corporation | [24] |
| Celda GaAs | 27.6 | Alta Devices, Inc | [25] |
| Celda InP | 24.2 ± 0.5 | NREL | [26] |
| Celda multicapa | 40.8 | National Renewable Energy Laboratory | [27] |
| CdTe | 16.5 | National Renewable Energy Laboratory | [27] |
| CIGCS | 24.35 | University of Bordj-Bou-Arredj | [19] |
| CuInS ₂ | 12.5 | Hahn Meitner Institute | [27] |
| DSSC | 12 | Sharp | [20] |
| Celda orgánica | 11.2 ± 0.3 | Toshiba | [28] |
| Perovskita | 20.9 ± 0.7 | KRICT | [29] |
| Grafeno | 8.6 | University of Florida, Gainesville | [11] |

Todas las celdas fotovoltaicas tienen algo en común, la forma como se genera electricidad; es decir, se origina mediante el efecto fotovoltaico. Las celdas comerciales más producidas son de silicio, en sus diferentes estructuras cristalinas (Figura 1.4).

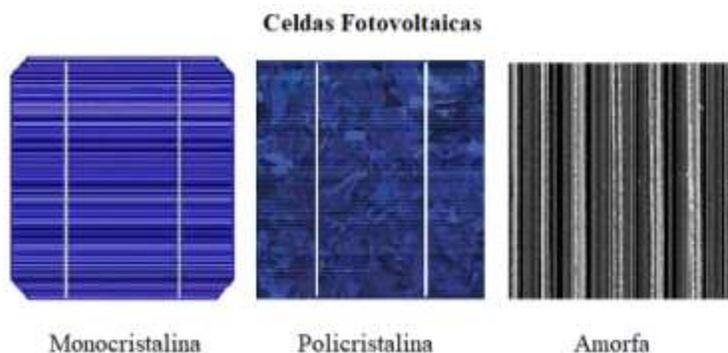


Figura 1.4 Celdas Fotovoltaicas de Silicio y sus diferentes estructuras cristalinas.

1.6 Técnicas de fabricación de las películas delgadas

Las películas delgadas son capas finas de materiales con espesores que van desde fracciones de nanómetros hasta varios micrómetros, las cuales son creadas por acumulación de átomos y moléculas depositados sobre un sustrato. El avance tecnológico

ha permitido el desarrollo de nuevas técnicas de fabricación de películas delgadas debido a la necesidad de aplicarlos en dispositivos ópticos y electrónicos a nivel industrial; sin embargo, sigue en constante desarrollo para la producción en masa y la reducción del costo de producción.

Actualmente existen varias técnicas de fabricación de las películas delgadas que se pueden clasificar en: métodos físicos, fisicoquímicos, métodos químicos en fase gaseosa y en fase líquida. En la Tabla 1.2 se presentan los diferentes métodos y técnicas usadas en la fabricación de las películas delgadas. La síntesis de las películas delgadas es bastante controlada, la cual ha sido fundamental en muchas aplicaciones que va desde la fabricación de un espejo doméstico, hasta dispositivos electrónicos, óxidos conductores transparentes, recubrimientos ópticos semiconductores, celdas solares, fotodetectores, etc.

Tabla 1.2 Métodos de fabricación de las películas delgadas

| Método | Técnica | Tipo |
|--------------------------|---|---|
| Físicos | Evaporación Epitaxia de haces moleculares | Al vacío, térmica y haces de electrones MBE |
| Físico-químicos | Pulverización catódica Plasma Térmicos | Fuente radio frecuencia (RF), Fuente DC Multimagnético, ablación, MIBERS, ECR Óxidación, nitrurización, polimerización, etc |
| Químicos en fase vapor | Depósito químico en fase vapor Epitaxia en fase vapor Implantación iónica | MOCVD, APCVD, LPCVD, PHCVD, LCVD, PECVD VPE - |
| Químicos en fase líquida | Rocío pirolítico Electrodeposición Epitaxia en fase líquida Técnicas mecánicas | Neumático, ultrasónico y electrostático Anodización, por reducción, anelectrolítica LPE Inmersión, centrifugación, pulverización |

1.6.1 Rocío pirolítico

La técnica de fabricación por rocío pirolítico se emplea para producir películas delgadas a gran escala. Es una técnica muy versátil que ha sido utilizada para la fabricación de capas delgadas y gruesas con un costo de producción relativamente económico y rápido. Chamberlin y Skarman fueron los primeros en emplear esta técnica para depositar películas de CdS en aplicaciones para celdas solares [30]. El sistema de rocío pirolítico consiste en un atomizador, una solución precursora, un sustrato, una fuente de calor (lámpara de halógeno) y un controlador de temperatura. El atomizador es el elemento que sirve para generar el aerosol y pueden ser de tipo neumático, ultrasónico y electrostático. En la generación de aerosol en forma neumático, la solución atomizada emplea aire a presiones mayores que la atmosférica proveniente de un compresor. Cuando el aire comprimido llega al nebulizador, la solución precursora contenida es empujada y transformada en pequeñas gotas por la presión del aire. Durante el proceso de depósito por rocío pirolítico, las pequeñas gotas del precursor son rociadas en forma de aerosol sobre el sustrato caliente.

En la Figura 1.5 muestra los elementos principales de un sistema de rocío pirolítico con atomizador neumático. El sistema está compuesto de un compresor de aire, una válvula reguladora de presión, un nebulizador, una lámpara de halógeno de 500 W, un portador de sustrato (placa de acero) y un transformador variable tipo VARIAC. El aire comprimido es enviado al nebulizador para generar las gotas de la solución precursora y la presión es regulada por una válvula. La placa de acero es calentada por una lámpara de halógeno de 500 W y regulando el voltaje con un VARIAC, con la ayuda de un multímetro se visualiza la temperatura medida por un termopar.

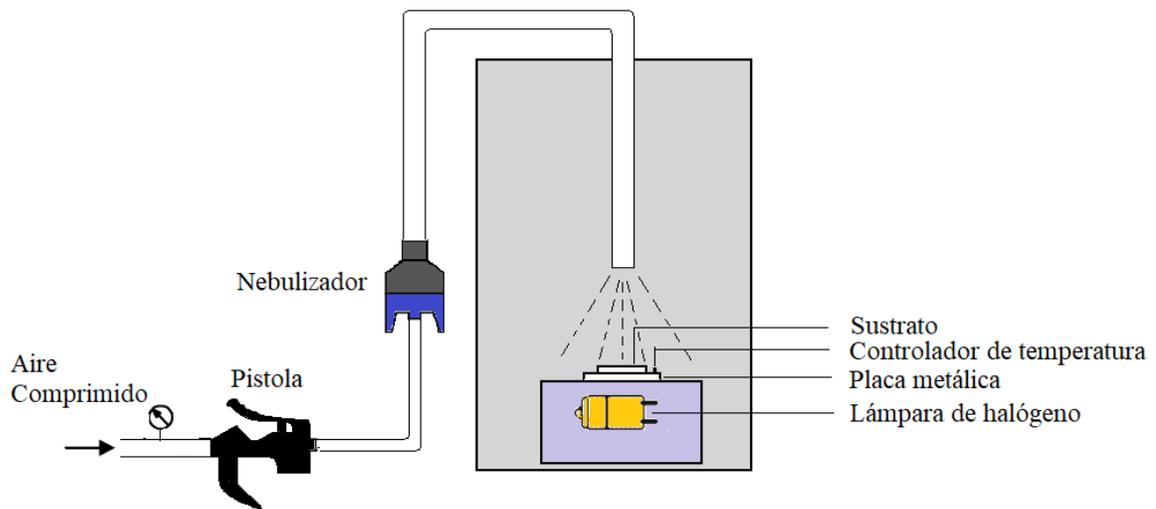


Figura 1.5 Esquema de funcionamiento de rocío pirolítico y sus elementos principales.

La temperatura del sustrato y la distancia entre el atomizador y el sustrato son parámetros muy importantes que influyen en la morfología de las películas. Viguié y Spitz estudiaron el efecto de la temperatura del sustrato durante el proceso de fabricación [31]. Ellos concluyeron que la morfología de las películas no solo depende de la temperatura sino también de otros factores como el flujo del gas acarreador, la concentración de la solución, el tamaño de las gotas y la tasa de flujo. Las gotas en forma de aerosol experimentan cambios físicos y químicos antes de llegar a la superficie del sustrato. Al estar en contacto con el ambiente, diferentes fuerzas actúan sobre ella (gravitacional, eléctrica, termoforética y la fuerza de Stokes) y experimentan evaporación durante su trayectoria. El proceso de rocío pirolítico es una técnica muy barata que no requiere vacío y de fácil implementación comparada con otras técnicas de fabricación de películas delgadas. Además, con esta técnica se pueden obtener varias capas de películas en tiempos cortos. Actualmente, se ha empleado para depositar varios materiales, tales como óxidos de hierro [32], óxido de estaño dopado con flúor (Fluorine doped Tin Oxide (FTO)) [33], óxido de indio dopado con estaño (Tin doped Indium Oxide (ITO)) [34], FeO, In_2O_3 , PbO, ZnO, ZrO_2 , entre otros.

1.6.2 Pulverización catódica

La pulverización catódica es un proceso de fabricación física de un material sobre un sustrato, en el que el material sólido (blanco) es bombardeado por iones de un gas inerte.

Esta técnica se hace en una cámara de vacío, en donde se genera un plasma mediante la aplicación de un voltaje y el suministro del gas inerte que puede ser He, Ne, Ar, O, entre otros. El mecanismo de pulverización catódica se da cuando se genera el plasma, los iones del gas (carga positiva) son acelerados por un campo eléctrico para bombardear la superficie del blanco. Cuando el ion golpea la superficie del blanco, una parte de su energía es transferida al átomo del material generando una colisión en cascada (Figura 1.6). Los átomos que adquieren suficiente energía por las múltiples colisiones son arrancados por la transferencia de momento. Estos átomos se trasladan a través del vacío hacia el sustrato donde son depositados en forma de películas delgadas.

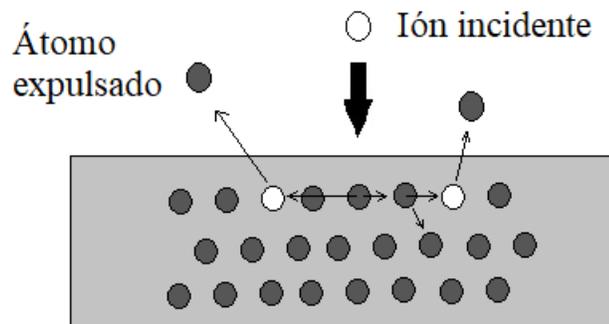


Figura 1.6 Esquema del mecanismo de pulverización catódica

El proceso de pulverización catódica se realiza a presión de vacío y el sistema consta de una cámara de vacío y de dos electrodos: uno para el porta-muestras (ánodo) y el otro donde va colocado el blanco (cátodo). El esquema básico de un equipo de pulverización catódica se presenta en la Figura 1.7.

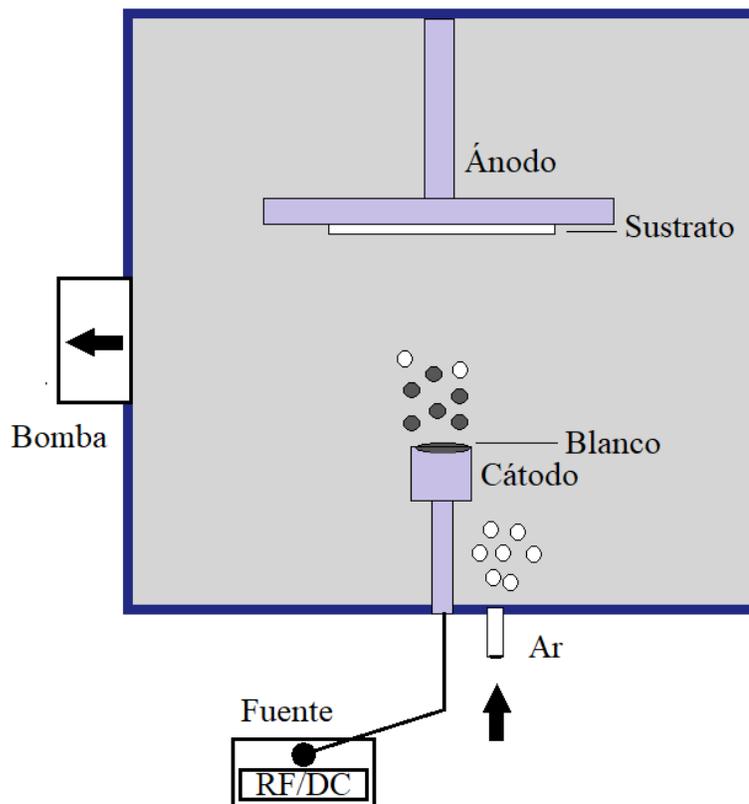


Figura 1.7 Esquema básico de un sistema de pulverización catódica.

1.6.3 Factores de fabricación por pulverización catódica

En este tipo de fabricación de películas, la capa depositada crece sobre la superficie del sustrato y la estructura depende de algunos factores que intervienen antes y durante el depósito. El control de estos factores es fundamental para obtener películas delgadas homogéneas y las características que se desee. Los principales factores se exponen a continuación:

La presión de vacío: La presión de vacío es uno de los parámetros a controlar para hacer un buen depósito de películas delgadas. A presiones bajas producen altas velocidades de bombardeo en el blanco aumentando la tasa de depósito, mientras que, a altas presiones las velocidades de bombardeo son bajas disminuyendo así la tasa de depósito. Generalmente, el depósito puede estar hecho en un buen vacío ($<10^{-5}$ Torr). Una baja presión del gas indica que las partículas pulverizadas son transportadas del blanco al sustrato sin colisiones en fase gaseosa, es decir a una presión inferior a 5 mTorr. En cambio, un gas a alta presión las

partículas producen colisiones en fase gaseosa y termalización de las partículas expulsadas, reduciendo así su energía cinética (presiones mayores a 5 mTorr y menores a 50 mTorr).

Distancia entre el sustrato y el blanco: Los átomos expulsados del blanco viajan a través del vacío con suficiente fuerza para llegar al sustrato. La tasa de depósito depende de la distancia entre el sustrato y el blanco, la energía de los átomos que alcanzan el sustrato será mayor a distancias cortas, por lo tanto, la tasa de depósito será mayor. Por el contrario, cuando la distancia es muy grande, la tasa de depósito es menor.

Temperatura del sustrato: La temperatura del sustrato tiene una gran influencia en la estructura que se desea obtener y la homogeneidad de la película delgada.

Tipo de fuente: El tipo de fuente a seleccionar es importante ya que influye directamente en la tasa de depósito. Si el blanco es conductor, se sugiere una fuente de corriente directa (fuente DC) mientras que, para la fuente por radio frecuencia (RF) se emplea cuando el blanco es poco conductor.

CAPÍTULO 2. PELÍCULAS CONDUCTORAS TRANSPARENTES DE GRAFENO

2.1 Introducción

Los óxidos conductores transparentes (Transparent Conducting Oxides (TCOs)) se han utilizado ampliamente en muchos dispositivos optoelectrónicos, como pantallas táctiles, sensores y dispositivos emisores de luz y celdas solares [35–38]. El óxido de estaño dopado con indio y el óxido de estaño dopado con flúor son materiales con excelente conductividad eléctrica y alta transparencia [39,40]. Sin embargo, estos TCOs tienen una baja transparencia en la región del infrarrojo cercano [41] y presentan algunas limitaciones para los dispositivos flexibles [42]. Además, la escasez y el alto costo del indio y la pérdida de corriente en el FTO son algunas limitaciones de los TCOs convencionales [43]. Debido a estas desventajas, las investigaciones se han centrado en la búsqueda de nuevos materiales conductores transparentes (Transparent Conductive Materials (TCMs)) que posean propiedades y características superiores.

El grafeno es un candidato fuerte para aplicaciones en dispositivos electrónicos porque tiene una alta transparencia y una alta conductividad eléctrica [44]. Recientemente, se ha estudiado el óxido de grafeno como un material que proporciona un camino alternativo al grafeno debido a sus excelentes propiedades mecánicas y ópticas [45–47]. El grafeno es un material atractivo para la detección de gases debido a su alta sensibilidad a los gases reactivos y la alta compatibilidad con el medio ambiente [48]. Este material es procesado fácilmente y puede ser impreso en sustratos flexibles o sólidos con métodos de bajo costo [49].

De manera particular, las películas de grafeno son prometedoras para el desarrollo de sustratos transparentes y eléctricamente conductores que pueden ser empleados para la fabricación de celdas solares y dispositivos orgánicos emisores de luz (organic light emitting Devices (OLEDs)) [50,51]. Las películas de grafeno han sido sintetizadas con los métodos de recubrimiento por inmersión (Deep-coating), recubrimiento por centrifugación

(spin coating), deposición química de vapor (Chemical Vapor Deposition (CVD)), spray y ablación láser [42,52–55]. Sin embargo, las películas de grafeno preparadas con estos últimos métodos presentan valores de transmitancia por debajo del 80%, falta de uniformidad y valores altos de rugosidad por encima de 100 nm. Además, estos métodos son caros y no son fácilmente escalables para la producción en masa o implican tratamientos químicos de superficie que pueden dejar impurezas en las películas, las cuales son perjudiciales para su rendimiento eléctrico.

Debido a las razones anteriores, es necesario un método de bajo costo y rápido que pueda producir películas de grafeno altamente uniformes, con una rugosidad muy baja y una baja resistencia de lámina. De esta forma, podrían usarse como electrodos para las aplicaciones en celdas solares, dispositivos emisores de luz o sensores de gases. Un método alternativo que puede producir películas altamente homogéneas sin impurezas superficiales es la pulverización catódica y puede ser fácilmente escalable para la fabricación de electrodos conductores con áreas grandes [13]. Por lo tanto, en este trabajo, se propone una nueva ruta para la fabricación de las películas de grafeno mediante la técnica de pulverización catódica. Antes de depositar las películas de grafeno, se depositó una película de óxido de hierro sobre el sustrato de vidrio mediante la técnica de rocío pirolítico. Esta es otra novedad de este trabajo de tesis, debido a que la capa de óxido de hierro facilitó el crecimiento de grafeno al crear sitios de anclaje. Además, las películas semiconductoras de óxido de hierro son química y térmicamente estables [56,57]. Las películas sintetizadas presentaron una alta transmitancia (superior al 80 %) en la región NIR, baja rugosidad (< 3 nm), alto módulo de elasticidad de 188 ± 39 GPa, y una baja resistencia de la lámina en el rango de 16-19.5 $k\Omega/\square$. Esas características sugieren que las películas de grafeno podrían utilizarse como electrodos para aplicaciones en celdas solares o sensores de gases.

2.2 Desarrollo experimental

Las películas delgadas de grafeno se depositaron en sustratos de vidrio, obleas de silicio y en celdas solares comerciales de silicio monocristalino por el método de evaporación catódica. Adicionalmente, estas películas fueron crecidas en películas de óxido de

hierro/vidrio y obleas de silicio. Las películas de óxido de hierro fueron depositadas por el método de rocío pirolítico.

2.2.1 Preparación de los sustratos

Para la fabricación de las películas delgadas, los sustratos se sometieron a una limpieza previa al depósito con la finalidad de eliminar grasa e impurezas presentes sobre la superficie del material. Para lograr una buena adherencia de los materiales a depositar, los sustratos deben de estar limpios y libre de polvos para evitar la contaminación de la película que se desea obtener. Los sustratos de vidrio y celda comercial fueron colocados en un vaso de precipitado para lavarlos con jabón líquido y después fueron enjuagados con agua. Este proceso se repitió dos veces para asegurar la eliminación de la grasa de la superficie. Después se enjuagaron con agua desionizada y fueron sometidos a un baño de acetona por medio de un ultrasonido durante 5 minutos. Posteriormente se enjuagaron con agua desionizada y se llevaron a otro proceso de limpieza en alcohol etílico por medio del ultrasonido por un periodo de 5 minutos. Finalmente, los sustratos se secaron con nitrógeno.

2.2.2 Síntesis de las películas de óxido de hierro/grafeno

Las películas de grafeno fueron depositadas mediante pulverización catódica sobre sustratos de vidrio previamente revestidos con películas de óxido de hierro (IO). Las películas IO/grafeno fueron preparadas en dos pasos: primeramente, las películas de óxido de hierro fueron preparadas por rocío pirolítico disolviendo $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua desionizada a una concentración de 0.1 M a 400 °C. La distancia entre la boquilla y el sustrato fue de 6 cm con un tiempo de depósito de 20 segundos. Después, los sustratos fueron limpiados con aire comprimido para ser introducidos en la cámara de pulverización catódica y calentados a una temperatura de 400 °C.

Para la pulverización del grafito se empleó un magnetron de radio frecuencia (RF) usando el grafito como blanco (pureza del 99.99 % y un diámetro de 7.5 cm) y la distancia entre el blanco y el sustrato fue de 7.5 cm. La presión en la cámara de vacío fue de 1×10^{-6} Torr antes del depósito y aumentó a 1.5×10^{-1} Torr durante el depósito en atmósfera de Ar. La

potencia RF fue de 150 W y el tiempo total de depósito fue de 30 minutos. Posteriormente, algunas muestras se sometieron a un calentamiento adicional a 600 °C durante 10 minutos en la cámara de vacío utilizando tres lámparas halógenas de 500 W conectadas en paralelo. La presión en la cámara de vacío fue de 1×10^{-1} Torr durante el proceso de calentamiento. En este trabajo, se estudiaron dos tipos de películas IO/G: la muestra G30 y G30T, ambas películas tuvieron un depósito de grafeno durante 30 minutos, donde G30T recibió un tratamiento de calentamiento adicional a 600 °C.

2.2.3 Caracterización de las películas de óxido de hierro/óxido de grafeno

La caracterización estructural de las muestras se realizó mediante difracción de rayos X (XRD) en un equipo Bruker D2 con radiación de cobre $K\alpha_1$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) a un ángulo de incidencia de 2° en el rango de $8-80^\circ$. La topografía de las películas delgadas se midió mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) usando el modo acústico.

Los espectros de transmitancia de las muestras se midieron usando un UV-VIS espectrofotómetro Cary 7000 (Agilent) equipado con una esfera de integración. La composición química elemental fue medida usando la espectroscopía foto-electrónica de rayos X (XPS) con un sistema Thermo Scientific KAlpha. Las mediciones Raman en el rango de $300-1600 \text{ cm}^{-1}$ se llevaron a cabo usando un Witec CRC200 con un láser de longitud de onda de 514.5 nm. La potencia óptica usada para todas las mediciones Raman fue de 9.4 mW y el área de alrededor de 189 \mu m^2 . Finalmente, los espesores de todas las capas se determinaron utilizando un perfilómetro KLA Tencor (modelo D-600).

Las propiedades mecánicas de las películas delgadas IO/grafeno fueron caracterizadas por nano-indentación (Rtec Nano-Tribometer) usando un indentador de diamante Berkovich con un radio de 50 nm. Todas las pruebas de indentación fueron realizadas a temperatura ambiente. Los experimentos de carga y descarga fueron realizados para entender los efectos de diferentes cargas. Un tiempo de carga de 100 s, un tiempo de espera de 2 s y un tiempo de descarga de 100 s fueron usados. Las cargas variaron de 1 a 200 mN (régimen de carga baja). Un equipo de 4 sondas GW Instek (grafenoM-802), que permite hacer mediciones a cuatro puntas fue usado para medir la resistencia de la lámina de las películas IO/grafeno

con tamaños de 4 cm². Las sondas fueron calibradas primero usando un sustrato de óxido de indio y estaño (ITO) antes de la medición y se tomaron cinco lecturas en 10 muestras diferentes para obtener un valor promedio de la resistencia eléctrica.

2.3 Resultados y discusión

2.3.1 Caracterización de las películas de óxido de hierro

Las películas de grafeno depositadas sobre los sustratos de vidrio no tienen buena adherencia y se desprenden fácilmente del sustrato. Por esta razón, se deposita previamente una capa delgada de óxido de hierro sobre vidrio, el cual ayuda a la adherencia de las películas de grafeno. Es importante resaltar que otras 2 películas de IO también fueron depositadas sobre vidrio con tiempos de 20 y 35 minutos, esas muestras fueron denominadas G20 y G35, respectivamente. Tales muestras no se caracterizaron completamente en este trabajo, ya que el G20 era demasiado frágil y se observaron algunas grietas evidentes en la superficie. En cambio, la muestra G35 su transmitancia fue inferior al 60%, lo que la hace inadecuada como electrodo transparente para su aplicación en celdas solares o dispositivos emisores de luz.

La Figura 2.1a muestra el patrón de difracción de rayos X con incidencia rasante de las películas de IO donde una banda ancha de difracción es vista en 28°, esta banda ancha se formó debido a la pobre estructura cristalina de las películas delgadas. De acuerdo con la literatura, dicho pico de difracción está asociado a la fase ferrihidrita [58]. Para confirmar esto, se llevó a cabo un estudio de espectroscopía Raman, el cual se presenta en la Fig. 2.1b. Como se puede observar, se muestran algunos picos Raman débiles en 700 y 1100 cm⁻¹, los cuales son atribuidos a la fase ferrihidrita [59]. Este material es considerado como un óxido de hierro metaestable pobremente cristalizado y ha sido reportado como película delgada [59].

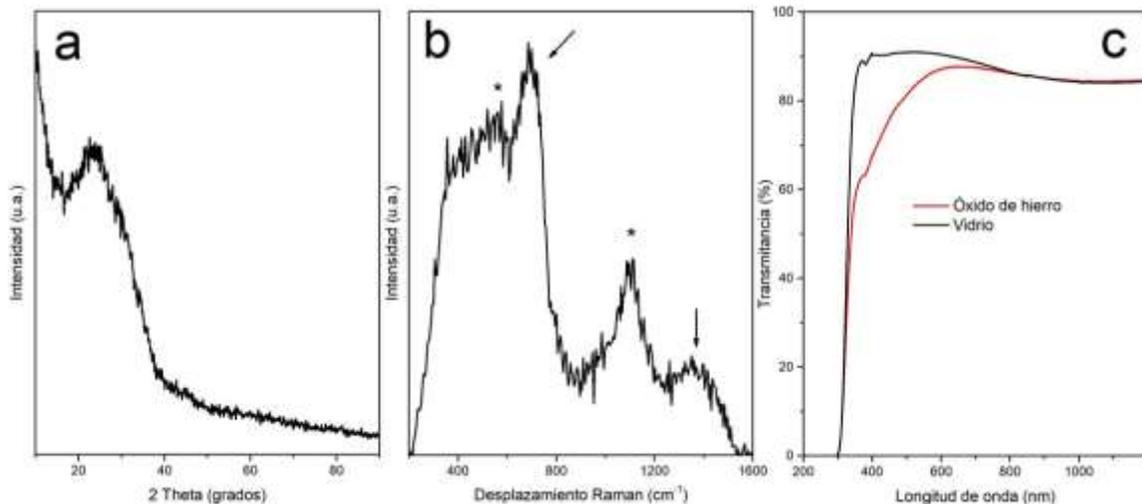


Figura 2.1 Resultados de la caracterización de las películas de óxido de hierro: a) patrones XRD, espectro Raman y c) espectro de transmisión (incluyendo el espectro del vidrio). *Modos Raman del vidrio soda-lime

La Figura 2.1c muestra los espectros de transmitancia (% T) de las películas IO depositadas sobre vidrio. Como se observó, el sustrato de vidrio tiene una transmitancia superior al 85% en el rango de 400-2400 nm, mientras que las películas IO disminuyen su % T en el rango de 380-650 nm. Un resultado importante es que, la transmitancia de las películas IO obtenidas aquí es igual a la del sustrato de vidrio para $\lambda > 650$ nm, lo que significa que la presencia de esta última capa no es perjudicial para las propiedades ópticas de los sustratos.

Por otro lado, el espectro de XPS de las películas de óxido de hierro en la Figura 2.2a muestra dos bandas centradas en 710.8 eV y 723.9 eV, que corresponden a los orbitales Fe-2p_{3/2} y Fe-2p_{1/2} de los iones Fe³⁺. De acuerdo con la literatura, esas bandas son asociadas a la fase ferrihidrita [60]. El espectro O-1s en la Figura 2.2b muestra una banda centrada en 530.1 eV, la cual es atribuida al enlace Fe-O, mientras que el componente en 531.9 eV ha sido asignado a grupos hidroxilo. Finalmente, el pico en 533.0 eV es asociado al agua adsorbido en la película delgada [60].

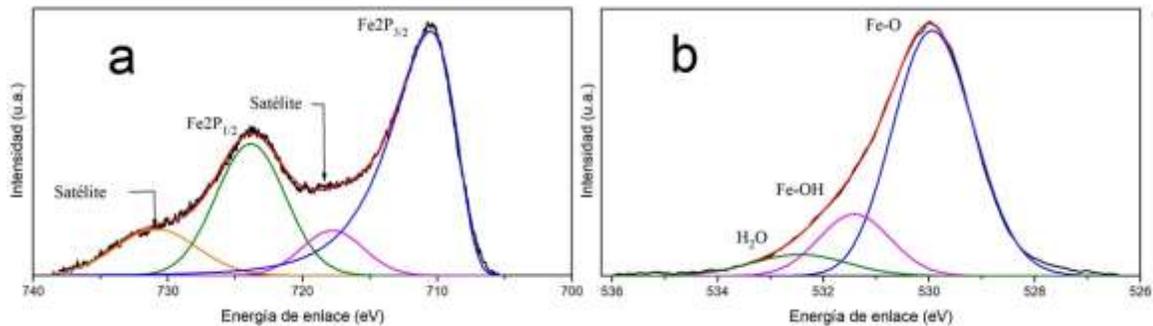


Figura 2.2 Espectros XPS de los orbitales de la película de óxido de hierro: a) Fe-2p y b) O-1s.

2.3.2 Caracterización de las películas de grafeno

La caracterización de las películas de grafeno obtenidas mediante pulverización catódica se describe a continuación. La Figura 2.3 muestra los espectros Raman de las muestras G30 y G30T. Como se observa, hay dos bandas Raman en 1350.1 cm^{-1} (banda D) y 1610.2 cm^{-1} (banda G) las cuales corresponden al grafeno [61]. La banda G es atribuida al modo de expansión-contracción de la estructura y al fonón de la hibridación sp^2 del C. La banda D es relacionada con el defecto de las diferentes estructuras de carbono, como las vacancias, los límites de grano de los cristales y las distorsiones [62–65]. La relación de intensidad (I) de las bandas D y G indica la calidad y la densidad de defectos en las muestras. El valor de la relación I_D/I_G encontrado fue de 0.99 y 0.69 para G30 y G30T, respectivamente. Dado que todas las relaciones de intensidad I_D/I_G están por debajo de 1, las películas sintetizadas presentan una densidad de defectos muy baja. La disminución en la relación I_D/I_G después del tratamiento térmico sugiere que las muestras mejoraron su calidad cristalina, el cual redujo aún más los defectos estructurales [66].

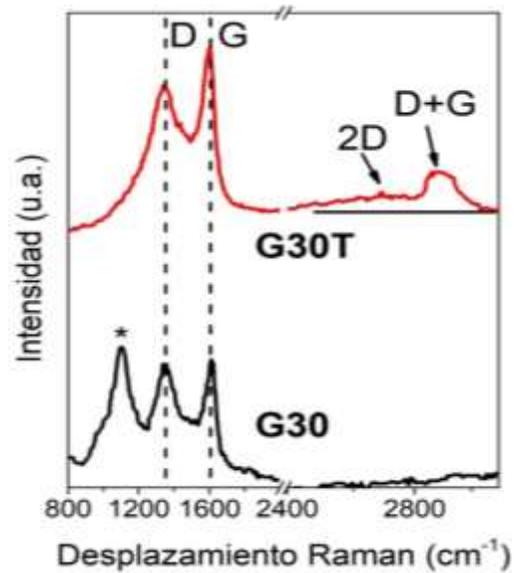


Figura 2.3 a) Espectros Raman de las películas IO/grafeno, *modo Raman del vidrio Soda-lime

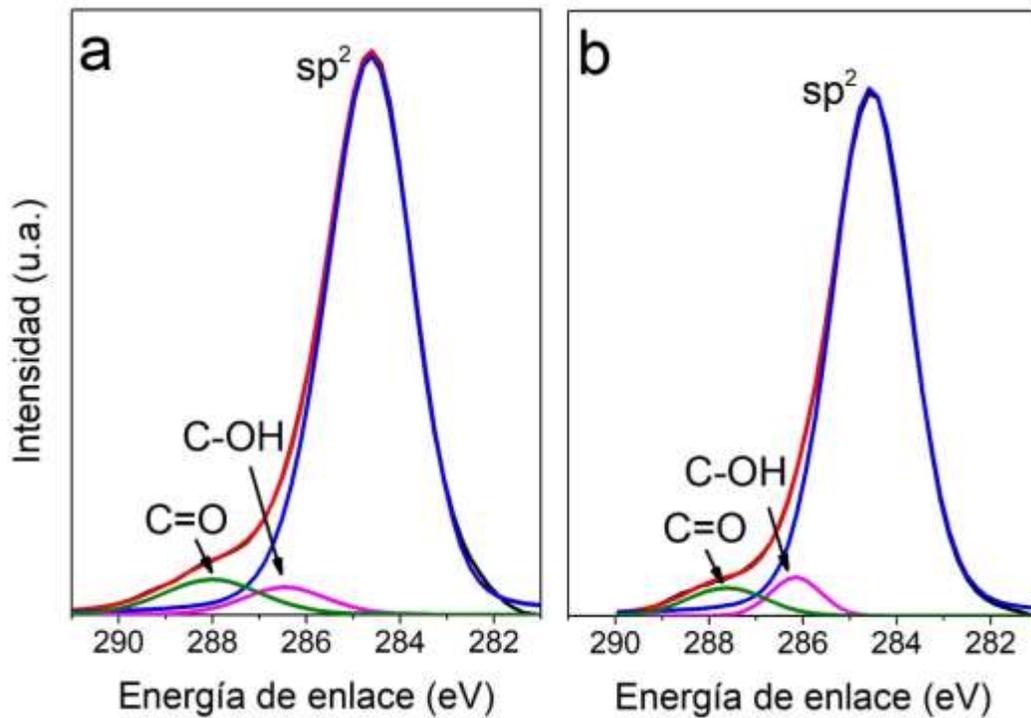


Figura 2.4 a) y b) Espectros XPS para el orbital C1s orbital correspondiente a las muestras G30 y G30T, respectivamente.

El XPS fue usado para determinar las especies químicas existentes en las películas y para corroborar la presencia de grafeno. La Fig. 2.4a muestra los espectros XPS de la muestra G30, y sus espectros XPS fueron deconvolucionados en dos bandas. El componente a 284.6 eV se atribuye al enlace C=C (hibridación sp^2) [67,68]. Las energías de enlace en 286.5 y 287.6 eV son relacionadas a los grupos C-OH y carbonilo (C=O), respectivamente [69,70]. El espectro C-1s de la muestra G30T fue similar al de G30, ver Figura 2.4b. El porcentaje relativo del área correspondiente a cada banda deconvolucionada fueron calculados y son resumidos en la Tabla 2.1. Es evidente que el enlace C=C domina en ambas muestras. Después del tratamiento térmico, el porcentaje de hibridación sp^2 aumentó de 89.3 a 91.7 %, mientras que los grupos funcionales (C-OH y C=O) disminuyeron su porcentaje relativo cuando las películas son tratadas térmicamente a 600 °C (ver Tabla 2.1). Los grupos hidroxilo y los grupos funcionales que contienen oxígeno en las películas IO (véase las Figuras 2.4a y 2.4b) formaron enlaces fuertes con los grupos funcionales carbonilo y oxígeno presentes en grafeno [71]. Por esta razón, las películas de IO/grafeno tienen una alta adherencia y no se desprenden fácilmente del sustrato de vidrio. Si no se deposita una película IO previamente sobre el sustrato de vidrio, la película de grafeno es depositada débilmente y puede ser desprendida fácilmente. La formación de tales enlaces fuertes ha sido observado en los materiales híbridos grafeno/IO utilizados para la remoción de contaminantes orgánicos del agua [71]. Las películas de IO sobre vidrio promueven el crecimiento del grafeno fuertemente adherido al sustrato y su presencia es necesaria para la formación de películas transparentes de grafeno, debido a que el grafeno no puede crecer sobre sustratos de vidrio prístino.

Tabla 2.1 Porcentaje relativa (%) del área bajo la curva de los componentes presentes en los orbital C-1s para las películas de grafeno. La desviación de estándar de los valores porcentuales para G30 y G30T fueron del 2%.

| Muestra | Energía de Enlace (eV) | Enlace | % |
|---------|------------------------|----------------|------|
| G30 | 284.6 | C=C (sp^2) | 89.3 |
| | 286.5 | C-OH | 4.3 |
| | 288 | C=O | 6.4 |
| G30T | 284.6 | C=C (sp^2) | 91.7 |
| | 286.2 | C-OH | 3.9 |
| | 287.6 | C=O | 4.4 |

2.3.2.1 Topografía superficial y resistencia eléctrica

La rugosidad y la resistencia de la lámina de las películas IO/grafeno son parámetros críticos que pueden determinar si son útiles o no como electrodos transparentes para la fabricación de células solares o dispositivos emisores de luz [55,72]. Los resultados del método de cuatro sondas indicaron que las muestras G30 y G30T tuvieron resistencias de las láminas de $19.6 \pm 0.2 \text{ k}\Omega/\square$ y $16 \pm 0.2 \text{ k}\Omega/\square$, respectivamente. Esos valores son mucho más bajos que los reportados por otros grupos en el rango de 58-1000 $\text{k}\Omega/\square$ [52–54], esto significa que las películas son más conductoras. Los resultados también indican que la resistencia de la lámina fue ~18% menor en la muestra G30T con respecto a G30; y esto es debido a que el tratamiento térmico favoreció la formación de enlaces C=C (véanse los porcentajes para C=C en la Tabla 2.1), a su vez, mejoró la cristalinidad e incrementó las propiedades de conducción eléctrica. Las Figuras 2.5a y 2.6a muestran las imágenes AFM de las películas de IO y las muestras G30T, respectivamente. La Figura 2.5a revela que las películas de óxido de hierro están formadas por granos esféricos con tamaños en el rango de 50-100 nm con una rugosidad de 7.8 nm. Además, algunos huecos u orificios son observados, indicando la presencia de poros, ver puntos negros. Después del depósito de grafeno en la película de IO, ver Figura 2.6a (muestra G30), la morfología de la superficie cambió drásticamente, ya que la porosidad de las películas es reducida y los huecos no son

observados. Consecuentemente, la rugosidad media de las películas disminuyó de 7.1 nm a 2.84 nm después del depósito de grafeno en las películas de IO (muestra G30), esto significa que la película es más homogénea. Las Figuras 2.5b y 2.6b muestran un perfil representativo (raíz cuadrada media, RMS) para visualizar las variaciones de la topografía en las películas de IO y IO/grafeno, respectivamente.

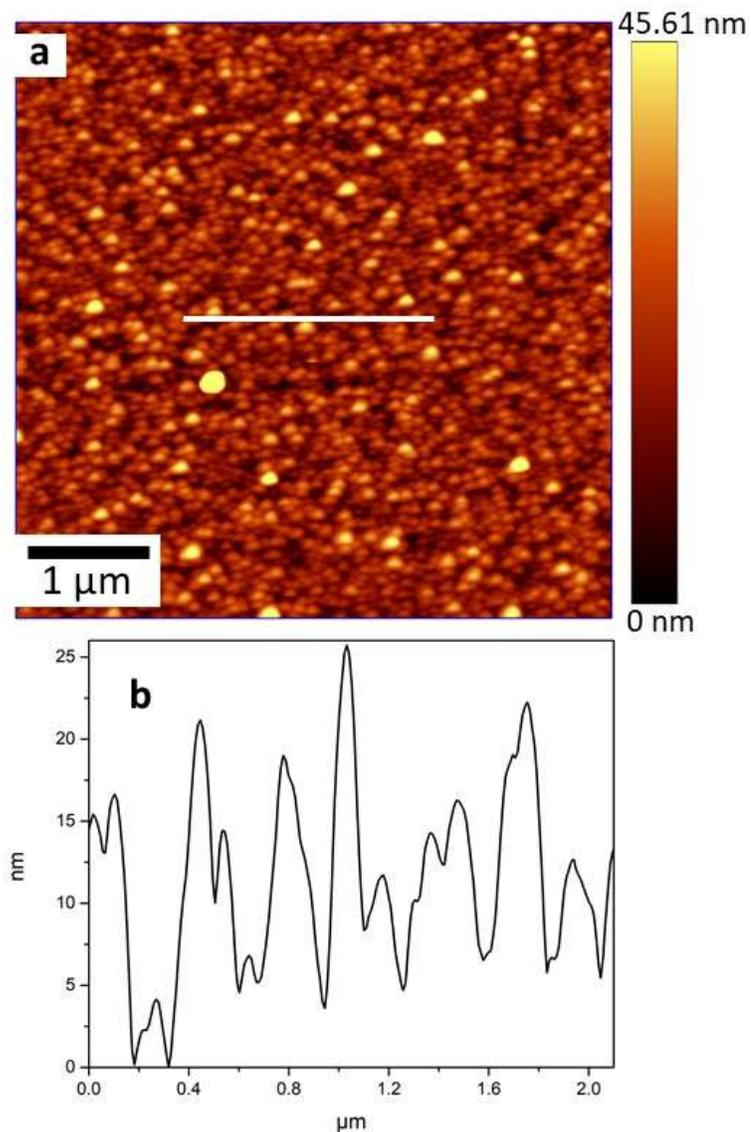


Figura 2.5 a) Imagen AFM de las películas de IO y b) su perfil representativo para la topografía de las películas IO, respectivamente.

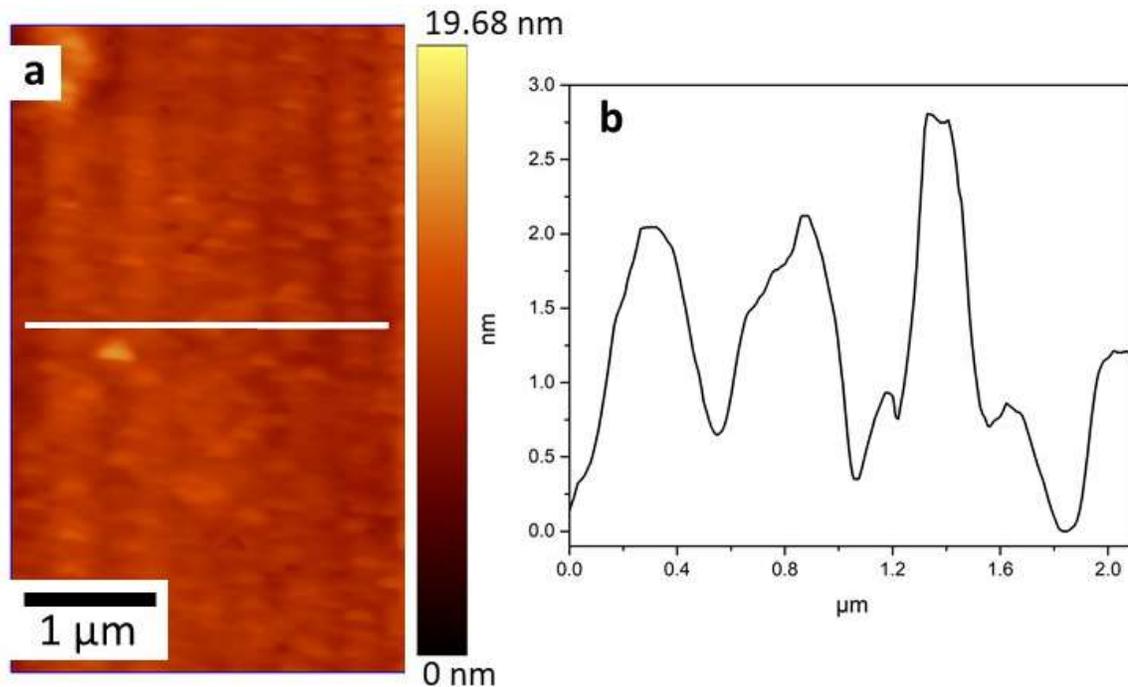


Figura 2.6 a) Imagen AFM de las películas de IO/grafeno (muestra G30T) y b) su perfil representativo para la topografía de las películas de IO/grafeno, respectivamente.

2.3.2.2 Propiedades ópticas y mecánicas de las películas de IO/grafeno

La Figura 2.7 muestra los espectros de transmitancia de las muestras G30 y G30T para el rango visible e infrarrojo cercano. En ambas muestras, se observa una alta transparencia en el rango visible. La muestra G30T con el tratamiento térmico adicional exhibió los valores de transmitancia más altos de 57.6 -81.5% en el rango 350-850 nm, mientras que la muestra G30 tuvo una transmitancia menor entre 41.5-75.5% para el mismo rango de longitud de onda. Asimismo, la muestra G30T presentó una transmitancia ~11% mayor que la muestra G30 para longitudes de onda >850 nm. Esto indica que las películas son adecuadas para dispositivos solares en el rango NIR, el cual representa ~53 % de la energía solar total [73]. De hecho, los valores de transmitancia en el rango VIS-NIR son ligeramente mejores que los reportados para películas SiO₂/grafeno o películas de grafeno flexibles sobre PET [50,74] y son comparables a las películas de grafeno utilizadas para la fabricación de celdas solares sensibilizadas por colorante [75]. El tratamiento térmico posterior mejora el arreglo

cristalino de las películas de grafeno y reduce la densidad de los defectos, a su vez, produce una menor dispersión de la luz y aumenta la transmitancia de las películas. Por otro lado, las mediciones con el perfilómetro, los espesores para las películas IO, G30 y G30T fueron de 25 nm, 34 nm y 28 nm. La reducción del espesor después del tratamiento térmico explica también la mejora de la transmitancia para las muestras de G30T.

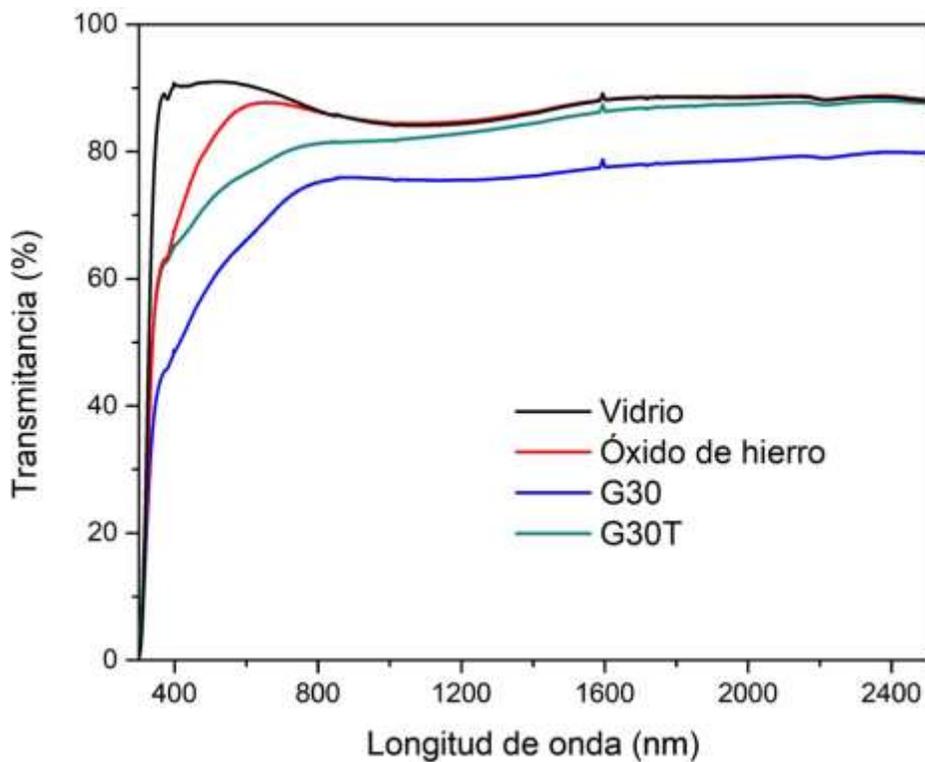


Figura 2.7 Espectros de transmitancia en el rango UV-VIS-NIR para las películas G30 y G30T, los espectros del IO/vidrio y el sustrato de vidrio son incluidos para comparación.

Las propiedades mecánicas de las películas IO/grafeno fueron estudiadas en este trabajo utilizando la técnica de indentación. El método de indentación es basado en la medición óptica de la huella formada después de aplicar una carga perpendicular sobre la muestra, esta carga es aplicada mediante una celda de carga de 250 gf. La dureza del material es determinada dividiendo la carga aplicada por el área de la huella. Las propiedades

mecánicas de las películas de grafeno fueron estudiadas a diferentes cargas (1 a 200 mN). Las cargas de 1 mN causan profundidades de indentación de alrededor de 50 nm, la cual es aproximadamente el espesor combinado de las películas G y IO. Para profundidades de indentación de ~50 nm, el módulo de elasticidad determinado fue de 144 ± 12 y 188 ± 39 GPa para las películas de G30 y G30T. Esto significa que el tratamiento térmico posterior a la deposición aumenta el módulo de elasticidad, el cual está relacionado con el aumento de los enlaces sp^2 encontrados por XPS (véase Tabla 2.1). Es importante tener en cuenta que los valores medidos para las películas delgadas G/IO están cerca del módulo elástico reportado para una monocapa de grafeno cuyos valores son: 156.5 ± 23.9 GPa [46], 185 ± 58 GPa [47] y 250 ± 150 GPa [76]. Por otro lado, para profundidades de indentación más grandes, el módulo de elasticidad tiende al valor del vidrio soda-lime (72 ± 13 GPa), cuyos valores son cercanos al reportado de 70 GPa [77].

2.3.2.2.1 Espectroscopía Raman de las películas IO/grafeno con nanopartículas metálicas

El grafeno también fue depositado usando la celda solar como sustrato. La celda fue limpiada previamente para eliminar grasa y contaminantes en la superficie. Después, las celdas fueron llevadas a la cámara de vacío del equipo de evaporación catódica para depositar grafeno con nanopartículas metálicas de Ni, Fe y Cu. Posteriormente, dichas nanopartículas fueron depositadas al mismo tiempo con el grafeno por 30 minutos, colocando 4 pellets metálicos sobre el blanco. Finalmente, las celdas fueron sometidas a un tratamiento térmico por 10 minutos, las cuales fueron denominadas G30/Ni, G30/Fe y G30/Cu.

En la Figura 2.8 se comparan los espectros Raman de las películas de IO/grafeno con nanopartículas metálicas. Como puede ser observado, los espectros Raman muestran dos picos principales que corresponden a las bandas D y G del grafeno (véase Figura 2.8). El valor de la relación I_D/I_G fue de 0.98, 0.94 y 1.09 para G30/Ni, G30/Fe y G30/Cu, respectivamente. Los valores de las relaciones de intensidad (≤ 1) indican que la densidad de defectos es muy baja. El espectro Raman para G30/Ni muestra 3 bandas adicionales con frecuencias de segundo orden en 2696.7 cm^{-1} , 2946.1 cm^{-1} y 3212.3 cm^{-1} . La banda en

2696.7 cm^{-1} es conocida también como la banda 2D, la cual es un indicador del número de capas de grafeno [63]. En este caso, el espectro de la muestra G30/Ni contiene algunas capas de grafeno con algunos defectos. Otra banda observada en 2,967.7 cm^{-1} es conocida como la banda D+G que es la combinación de las bandas D y G. La relación de intensidades I_{D+G}/I_{2D} indica la reducción de los defectos, la cual es relacionada a un bajo contenido de oxígeno en el grafeno [78]. Finalmente, la banda en 3212.3 cm^{-1} también conocida como 2G que es aproximadamente igual 2 veces la energía del modo G.

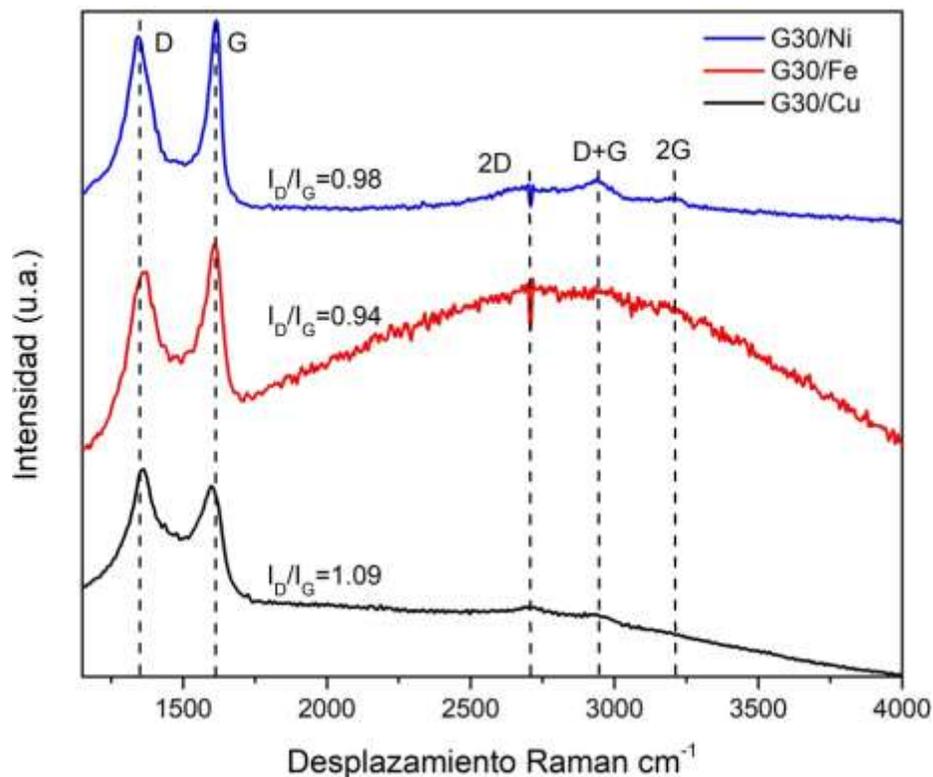


Figura 2.8 Espectros Raman de las películas (IO/grafeno) correspondientes a las muestras G30/Ni, G30/Cu y G30/Fe depositadas sobre celdas comerciales con 10 minutos de tratamiento térmico.

En la Tabla 2.2 se indica las posiciones de las bandas de los espectros Raman de las muestras. Estos indican que la banda D para las muestras G30/Fe y G30/Cu se desplazan a la derecha $\sim 22.4 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 18 \text{ cm}^{-1}$ respecto a la banda D de la muestra G30/Ni. En contraste,

la banda G presentan un corrimiento a la izquierda respecto a banda G de G30/Ni con un desplazamiento de 4.3 cm^{-1} y 17.3 cm^{-1} de las muestras G30/Fe y G30/Cu, respectivamente.

Tabla 2.2 Posición de las bandas del grafeno.

| Muestra | Banda D | Banda G | Banda 2D | Banda D+G | Banda 2G |
|---------|---------|---------|----------|-----------|----------|
| G30/Ni | 1342.3 | 1615.3 | 2696.7 | 2946.1 | 3212.3 |
| G30/Fe | 1364.7 | 1611.0 | - | - | - |
| G30/Cu | 1360.3 | 1598.0 | - | - | - |

2.4 Conclusiones

Se presentó una técnica para el depósito de películas de grafeno transparentes y conductoras sobre sustratos de vidrio. Para esto, el depósito previo de películas de óxido de hierro fue necesaria sobre los sustratos de vidrio. Los grupos funcionales que contienen oxígeno (Fe-OH) localizados en la capa de óxido de hierro y el agua adsorbido favorecieron la adherencia de grafeno a través de la formación de enlaces fuertes con los grupos funcionales C-OH y C=O del grafeno. Además, los resultados de AFM señalaron que las películas IO tuvieron una mayor rugosidad que las películas IO/grafeno. El tratamiento térmico adicional de las películas IO/grafeno redujo su resistencia de lámina del 18 % y mejoró su transmitancia por aproximadamente 11 %. La disminución de la resistencia de la lámina se debió a una mejora de los enlaces C=C, mientras que el aumento de la transmitancia se asoció a efectos de dispersión. Por lo tanto, los resultados presentados en esta investigación indican que las películas de IO/grafeno podrían ser potencialmente útiles como electrodos conductores transparentes para celdas solares o dispositivos emisores de luz.

CAPÍTULO 3. BÚSQUEDA DE FUNCIONALES PARA SIMULACIÓN EN GRAFENO

3.1 Introducción

En este capítulo se presentan los resultados teóricos que tienen como finalidad la selección de los funcionales adecuados para la simulación de los modelos de grafeno. Para validar la metodología se adsorbieron diferentes moléculas sobre las láminas de grafeno. En la primera sección de este capítulo se aborda la importancia de la adsorción de las moléculas en las láminas de grafeno. Después, se presentan los detalles computacionales empleados y el código usado para el estudio de la interacción entre las moléculas de gases y el grafeno. Posteriormente, se presentan los resultados de la adsorción de la molécula de agua en: benceno y en moléculas de tipo grafeno. En la sección 3.5.3 y 3.5.4 se presentan los resultados del dopado de grafeno con B, N, Al y Si, además, se adsorben moléculas de H₂O, NH₃, CO, CO₂ y CH₄ en grafeno prístino y dopado, respectivamente. Finalmente, se presentan las conclusiones obtenidas de estas interacciones.

3.2 Antecedentes

El desarrollo de sensores de gas con niveles de detección a concentraciones muy bajas (en el rango de un átomo o molécula) es demandado por diferentes sectores como la industria, la seguridad y el medio ambiente [79]. Los nanomateriales como los nanotubos de carbono, los nanocables semiconductores y el grafeno son materiales que se han utilizado para la detección de gases [79]. En particular, las láminas de grafeno han demostrado su fiabilidad para la fabricación de sensores de gas debido a sus cambios en la conductividad eléctrica causada por la adsorción de moléculas de gas en su superficie [79]. Sin embargo, la mayoría de las moléculas de gas se adsorben débilmente al grafeno, lo que disminuye la sensibilidad de detección [80]. Trabajos recientes revelaron que la introducción de dopantes apropiados como B, N, Al, Si y P en el grafeno mejora la sensibilidad de los sensores de gas para la detección de gases venenosos [80–84]. Las impurezas B y N son adecuadas para el dopaje de grafeno debido a que sus radios atómicos son similares al C. El uso de grafeno dopado

con B y N ha sido reportado para hacer más intensa la señal Raman y detectar moléculas de rodamina, para la detección a concentraciones bajas de moléculas de gas NO₂ y NH₄ en partes por billón, así como para sintonizar las propiedades electrónicas del grafeno de tal manera que pueda comportarse como un material semiconductor de tipo *p* o *n* [81,85,86].

Para esto, es importante entender la interacción que existe entre el grafeno y las moléculas del gas adsorbido para diseñar sensores de gas efectivos basados en estos materiales. Para esto, la Teoría del Funcional de la Densidad ha sido usada satisfactoriamente para el diseño y la comprensión del sensor de gas de alto rendimiento [87–89]. Existen varios estudios que consideran el uso de grafeno dopado para la detección de varias moléculas de gases tóxicos como CO, NO, NO₂ y NH₃; por ejemplo, empleando el funcional M06-2X se demostró que la energía de activación para la reacción $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ era más baja para el grafeno dopado con Ge que para el grafeno dopado con Al, y que la energía de adsorción para CO y O₂ era mayor en grafeno dopado de Ge [88]. En adición, usando el funcional B3LYP/6-31G se demostró que el grafeno dopado con Al es útil para adsorber eficientemente el diclorometano y el tri-clorometano [87]. Otro grupo reportó que el grafeno dopado con Al tiene un alto valor de energía de enlace, mejores propiedades de hibridación orbital y una distancia más corta en presencia de moléculas de formaldehído adsorbido en comparación con el grafeno no impurificado [90]. Además, se estudió la adsorción de NO, NO₂ y NH₃ en grafeno dopado con boro y nitrógeno usando el funcional híbrido que incluye la corrección de dispersión D3, encontrándose que el grafeno dopado con B es más estable en un ambiente de gas que el grafeno dopado con N, lo que facilita la adsorción de las moléculas de gas de NO y NO₂ en el grafeno dopado con B [89].

Tang et al. demostró que el grafeno dopado con Co aumentó la energía de adsorción de moléculas como el NO, CO, NH₂, SO₂ y HCN de 1-3.5 veces con respecto al mismo grafeno dopado con Co pero con una vacancia, esos estudios usaron el funcional PBE [91]. La adsorción de CO, CO₂ y H₂O en grafeno dopado con Al fue estudiado usando B3LYP/6-31, cuyos valores de energía de adsorción para las configuraciones más estables fueron de 0.55, 1.06 y 1.24 eV, respectivamente. De hecho, se demostró que la energía de adsorción se puede mejorar 9-10 veces al dopar el grafeno con átomos de aluminio [87]. Esto es

causado por la disminución de la densidad de electrones alrededor del átomo dopado (los electrones son capturados por los átomos de C circundantes), esta deficiencia de carga hace que el átomo de aluminio sea un sitio activo para la adsorción de moléculas de gas [87]. Adicionalmente, los cálculos de primeros principios de Zhang et al. con el LDA (funcional CA-PZ), indicaron que la adsorción de moléculas de gas CO, NO, NO₂ y NH₃ es más fuerte cuando el B o N son introducidos como dopantes en los puntos cuánticos de grafeno (Graphene Quantum Dots (GQDs)), es decir, su energía de adsorción puede ser mejorado 3-6 veces con respecto a los valores obtenidos por el grafeno prístino con o sin defectos [82]. Por lo tanto, los resultados anteriores demuestran que el dopaje de grafeno con átomos de metal es adecuado para mejorar sus propiedades electrónicas, que, a su vez, facilita la detección de moléculas de gas.

A pesar de que algunas propiedades electrónicas de moléculas de gas (H₂O, NH₃, CH₄, CO y CO₂) adsorbidas en grafeno no impurificado, o en GQDs dopado con B y N han sido publicados. Los cálculos teóricos reportados usan un solo funcional de correlación/intercambio (XC) sin la búsqueda de funcionales XC apropiadas que describan exactamente la adsorción de moléculas de gas en grafeno. Por lo tanto, este trabajo reporta una búsqueda exhaustiva de funcionales XC/conjunto de bases adecuados que describen exactamente las interacciones débiles. Primeramente, la estructura de agua-benceno fue usada como modelo de referencia para estimar la energía de interacción de agua/grafeno. Después de esto, la interacción de la molécula de agua, monóxido de carbono, dióxido de carbono, amoníaco y metano con grafeno dopado con N, Si, B, Al (C₁₄₉H₃₀:N, C₁₄₉H₃₀:Si, C₁₄₉H₃₀:B y C₁₄₉H₃₀:Al) y grafeno prístino (C₁₅₀H₃₀) fue estudiado. Nuestros cálculos sugieren que los sistemas de grafeno dopados con N, Si, B y Al producen una mayor adsorción de las moléculas de gas (H₂O, NH₃, CH₄, CO y CO₂) en comparación con el grafeno prístino. Las propiedades electrónicas presentadas en este trabajo para los sistemas de grafeno dopado con N, Si, B y Al proporcionan una idea del mecanismo de adsorción de diferentes gases pequeños en grafeno, que puede ser útil para la fabricación de sensores de gas basados en grafeno con alta sensibilidad.

3.3 Importancia de la adsorción de moléculas en grafeno

Entre todos los posibles desarrollos experimentales con el grafeno, la interacción de las moléculas y la impurificación de este material han sido de gran interés en los últimos años. Particularmente, el estudio de la adsorción de moléculas gases sobre láminas de grafeno ha sido objeto de investigación para el desarrollo de sensores de gases [13–15] y la detección de compuestos peligrosos como CO₂, NH₃, NO₂, etc. [84,95]. El estudio teórico de las moléculas de gases adsorbidas sobre las láminas de grafeno ha sido hasta ahora un tema difícil, que a su vez es importante para entender los tipos de enlaces que se forman en la interacción de estos sistemas. Un sistema ampliamente estudiado es la adsorción de agua sobre la lámina de grafeno [18–23]. La determinación de la energía de adsorción del agua (E_{ads}) es difícil teóricamente ya que el agua interactúa con fuerzas débiles de Van der Waals (VDW), las cuales son difíciles de manejar en el marco de la DFT.

3.4 Detalles computacionales

Los cálculos fueron realizados usando el método de la DFT implementado en el código Orca 3.0.1 [11]. Diferentes moléculas de grafeno han sido empleadas como modelos para los cálculos teóricos del grafeno [22,41,42]. Sin embargo, los más usados son el benceno (C₆H₆), coroneno (C₂₄H₁₂), circum-coroneno (C₅₄H₁₈), di-circum-coroneno (C₉₆H₂₄), tri-circum-coroneno (C₁₅₀H₃₀) y el tetra-circum-coroneno (C₂₁₆H₃₆). Este trabajo considera moléculas de 6 a 216 átomos de Carbono para los cálculos de DFT (Figura 3.1). Además, el dopado de las moléculas de grafeno son considerados sustituyendo un átomo de C por un heteroátomo; para estos casos, solo la molécula más grande C₁₄₉H₃₀:X fue considerada para la impurificación sustitucional donde X=B, N, Al y Si. Esto es debido a que un dopaje menor del 1 % de átomos es de interés para fines experimentales [104].

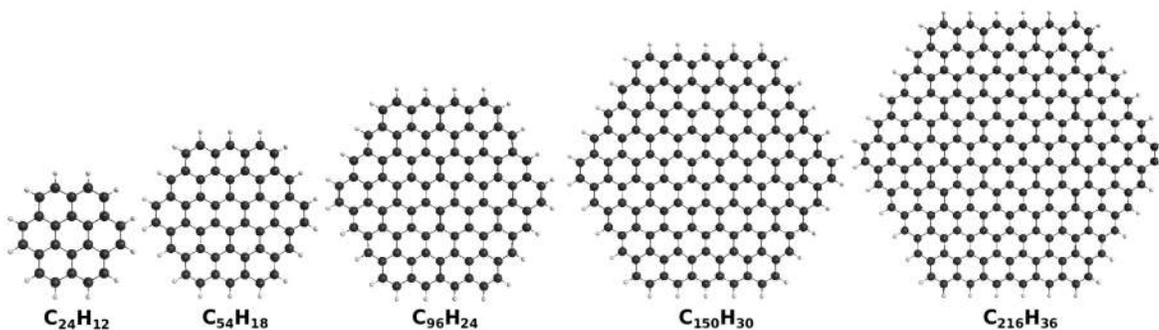


Figura 3.1 Moléculas de grafeno de 24 a 216 átomos de C usados para los cálculos de DFT.

Debido a los bajos valores de energía de adsorción entre las moléculas de gases y el grafeno, se empleó la corrección de dispersión No-Local (NL) para la Aproximación del Gradiente Generalizado (Generalized Gradient Approximation (GGA)) y los funcionales híbridos para los términos de correlación-intercambio. Además, la corrección de dispersión (D3) fue empleado para los funcionales PBE, BLYP, revPBE, rPW86PE, B2BLYP, B3LYP, B3PW91, revPBE0 y PBE0. Para todos los átomos, diferentes conjuntos de bases tales como SV(P), TZVP y QZVP fueron seleccionados para los cálculos. En todos los cálculos se consideró el error de la superposición del conjunto de bases (Basis Set Superposition Error (BSSE)) y la corrección geométrica de contrapeso (geometrical Counterpoise Correction (gCP)) [105].

Para estimar la energía de interacción del agua-grafeno, el sistema agua-benceno fue usado como modelo de referencia. La estructura inicial de la molécula de agua absorbido en benceno fue colocada en el centro del hexágono con diferentes orientaciones para obtener la estructura de mínima energía. Los modelos de grafeno se calcularon con los mejores funcionales y los parámetros de optimización empleados en el sistema agua-benceno. En todas las moléculas de grafeno, para la geometría inicial se utilizó una longitud de enlace C-C de 1.42 Å y un ángulo C-C-C de 120°; en el caso de los hidrógenos la longitud de enlace CH y el ángulo CCH fue de 1.09 Å y 120°, respectivamente. Para modelar el grafeno se utilizó la molécula C₁₅₀H₃₀ y para los dopajes sustitucionales se utilizó la molécula de C₁₄₉H₃₀:X, donde X= B, N, Al y Si.

3.4.1 El código Orca

El código Orca es un paquete de programas desarrollado por Frank Neese [106], en el que se incluyen todos los métodos de estructura electrónica modernos que van desde métodos semi-empíricos hasta cálculos con DFT y métodos ab-initio. Orca, es una herramienta de química cuántica computacional de propósito general, eficiente, flexible y de fácil uso, además de ser un software con licencia libre. Además, se utiliza para cálculos de propiedades espectroscópicas de moléculas grandes y metales de transición empleando funciones de base tipo gaussianas.

3.5 Resultados y discusión

3.5.1 Adsorción de la molécula de agua en benceno

Para seleccionar el método adecuado y de bajo costo computacional, se emplearon varios funcionales de correlación-intercambio XC para los cálculos de la energía de enlace (E_b) del sistema agua/benceno. Dicho sistema fue seleccionado como un modelo de primera aproximación de la interacción agua-grafeno, ya que los valores de la energía pueden ser contrastados a los valores experimentales [100]. Se seleccionaron dos configuraciones iniciales, orientando la molécula de agua hacia el centro del anillo bencénico: a) cuando los átomos de H están más cercanos al benceno (H-Down) y b) cuando los átomos están más lejos (H-Top), ver Figura 3.2. Empleando los diferentes funcionales y los conjuntos de bases de bases, la configuración H-Down fue la más estable. La configuración H-Down, ha sido reportada previamente como la más estable [98,107,108].

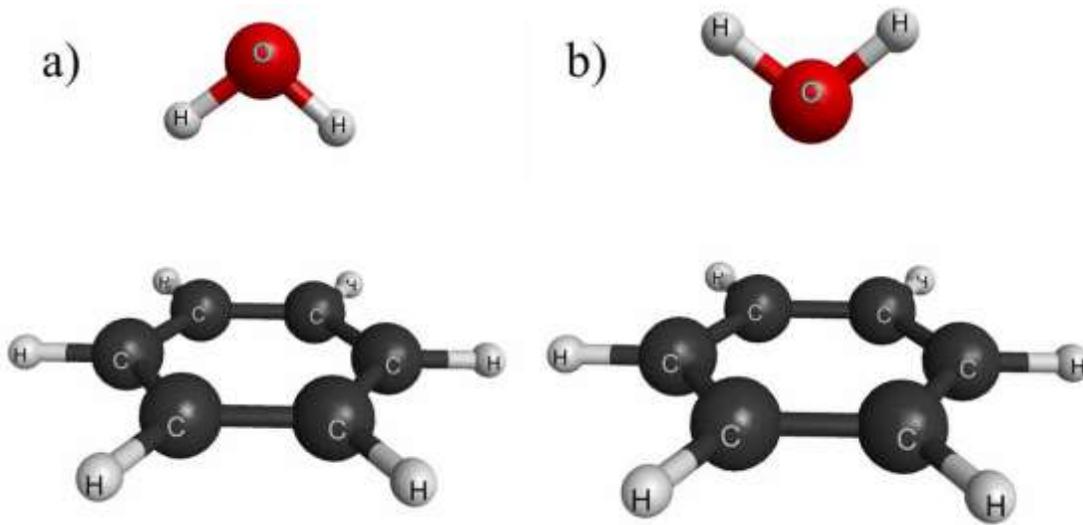


Figura 3.2 Configuración iniciales del sistema agua-benceno: a) Tipo H-Down y b) Tipo H-Top

La estructura optimizada para la interacción de la molécula de agua en benceno es mostrada en la Figura 3.3. Para el caso del benceno, la distancia de C-C y el ángulo CCC fue de 1.4 Å y 120 ° respectivamente, mientras que la distancia de C-H y el ángulo C-C-H fue de 1.09 Å y 120 °. El caso de la molécula de agua, la longitud de enlace O-H y el ángulo H-O-H fue de 0.97 y 103.02 °, respectivamente. La interacción de la molécula de agua en benceno fue a través de los átomos de H, dicha molécula se colocó en el centro del anillo bencénico, (véase Figura 3.3. La orientación de la molécula de agua fue de manera perpendicular al anillo bencénico con una distancia de 3.12 Å tomada del centro del anillo al átomo de O.

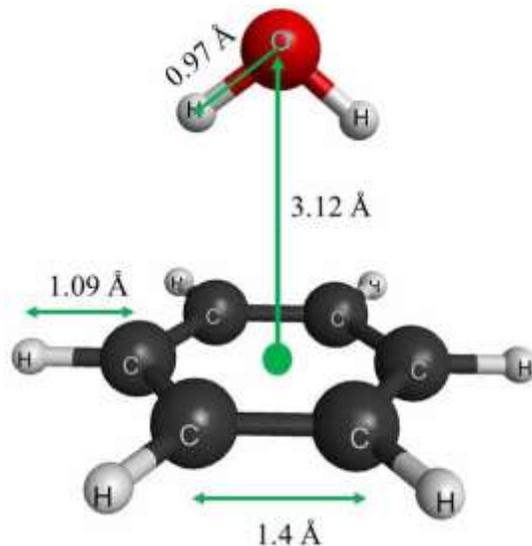


Figura 3.3 Estructura más estable para la interacción de agua en benceno usando el funcional B2PLYP-D3 con el conjunto de bases SV(P).

Los valores de E_b del sistema agua-benceno empleando las combinaciones de los funcionales XC y los conjuntos de bases, son mostrados en la Tabla 3.1. Como se puede observar, los datos experimentales están entre 85 y 110 meV. Los valores de la energía de enlace E_b de todos los funcionales XC empleando los conjuntos de bases TZVP y QZVP son sobreestimadas. Además, con el conjunto de bases SV(P), todos los funcionales con D3 sobreestiman la E_b excepto el funcional B2PLYP-D3, ver Tabla 4.1. En contraste, todos los funcionales XC incluyendo la corrección de dispersión NL tales como BLYP-NL, revPBE-NL, y B3PW91-NL, usando los conjuntos de bases SV(P), los valores de la energía E_b calculados están dentro del rango de los datos experimentales, ver Tabla 3.1. Otros funcionales que están cerca de los valores de E_b experimentales son los funcionales XC híbridos tales como B3LYP-NL y revPBE0-NL. Debido a que los funcionales XC híbridos son computacionalmente costosos para las moléculas de grafeno con varios átomos de C ($C_{24}H_{12}$, $C_{54}H_{18}$, $C_{96}H_{24}$ y $C_{150}H_{30}$) no fueron considerados para los cálculos.

Tabla 3.1 Energía de adsorción E_b (meV) del sistema agua-benceno empleando diferentes funcionales y conjunto de bases.

| Funcional | SV(P) | TZVP | QZVP |
|---------------------|--------------|-------------|-------------|
| BLYP-D3 | -127.38 | -141.35 | -133.23 |
| RevPBE-D3 | -136.65 | -151.47 | -142.73 |
| PBE-D3 | -130.13 | -154.81 | -146.70 |
| RPW86PBE-D3 | -125.42 | -154.14 | -145.42 |
| B2PLYP-D3 | -90.38 | -127.02 | -129.34 |
| B3LYP-D3 | -135.86 | -148.05 | -141.40 |
| B3PW91-D3 | -127.77 | -146.66 | -139.57 |
| RevPBE0-D3 | -142.96 | -155.30 | -148.43 |
| PBE0-D3 | -135.39 | -153.59 | -147.18 |
| BLYP-NL | -106.18 | -127.30 | -120.97 |
| RevPBE-NL | -108.57 | -132.83 | -127.30 |
| PBE-NL | -122.97 | -149.45 | -141.90 |
| RPW86PBE-NL | -121.30 | -151.51 | -142.98 |
| B3LYP-NL | -113.08 | -130.19 | -125.30 |
| B3PW91-NL | -104.98 | -126.74 | -120.90 |
| RevPBE0-NL | -114.15 | -133.00 | -128.98 |
| PBE0-NL | -126.54 | -144.79 | -138.66 |
| Experimental | | 97±12 [109] | 106±4 [110] |

3.5.2 Adsorción de la molécula de agua en moléculas de tipo grafeno

Para estimar la energía de adsorción del agua-grafeno, la estructura de agua-benceno fue usado como modelo de referencia. Los funcionales RevPBE y BLYP en combinación con la corrección NL, fueron escogidos como los mejores funcionales debido a que describieron de mejor manera la interacción de la molécula de agua en benceno junto con el conjunto de bases SV(P). Para comparación de resultados, en esta sección se presentan valores obtenidos con la corrección D3 para los funcionales RevPBE-D3, BLYP-D3 y PBE-D3 empleando la base SV(P).

Para los sistemas de agua-grafeno, la configuración de mínima energía es presentada cuando la molécula de agua interactúa vía átomo de hidrógeno con la lámina de grafeno. En la adsorción de la molécula de agua en $C_{24}H_{12}$, $C_{54}H_{18}$, $C_{96}H_{24}$ y $C_{150}H_{30}$, los átomos de H de la molécula de agua están más cerca de los átomos de C del anillo bencénico, mientras que el átomo de oxígeno está localizado en el centro del anillo bencénico, (ver Fig. 3.4a-d). Configuraciones similares han sido reportadas para moléculas de tipo grafeno [100] y en súper celdas de grafeno [22,50,51].

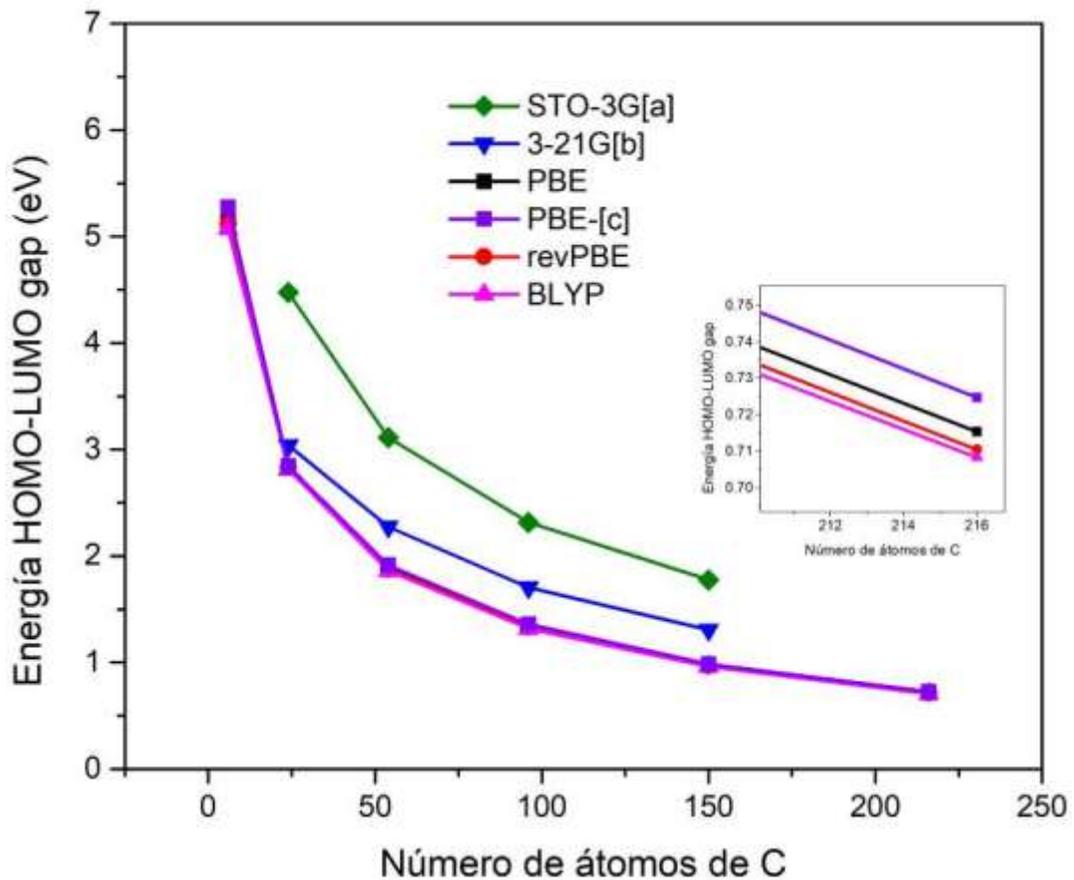


Figura 3.4 Energía HOMO-LUMO gap en función del número átomo de C en las moléculas de grafeno. Los cálculos reportados en la literatura con los funcionales STO-3G, 3-21G y PBE son incluidos. [a], [b] referencia [102] y [c] referencia [113].

La energía HOMO-LUMO gap (HLG) para las moléculas de tipo grafeno en función del número de átomos de carbono (C_6H_6 , $C_{24}H_{12}$, $C_{54}H_{18}$, $C_{96}H_{24}$, $C_{150}H_{30}$ y $C_{216}H_{36}$) se representa en la Figura 3.4. El valor de la energía HOMO-LUMO gap disminuye a medida que aumenta el número de átomo de C de la molécula de tipo grafeno. Resultados teóricos han sido reportados con valores similares a los nuestros que demuestran que el aumento de tamaño de un sólido aumenta la conjugación electrónica disminuyendo los valores de HLG [113]. Es decir, el efecto del tamaño cuántico de las nanopartículas metálicas aumenta el valor de HLG con la disminución del tamaño. Además, en la Figura 3.4 muestra que los funcionales BLYP, revPBE y PBE van de acuerdo con los resultados publicados en la literatura [113] donde el funcional PBE fue usado.

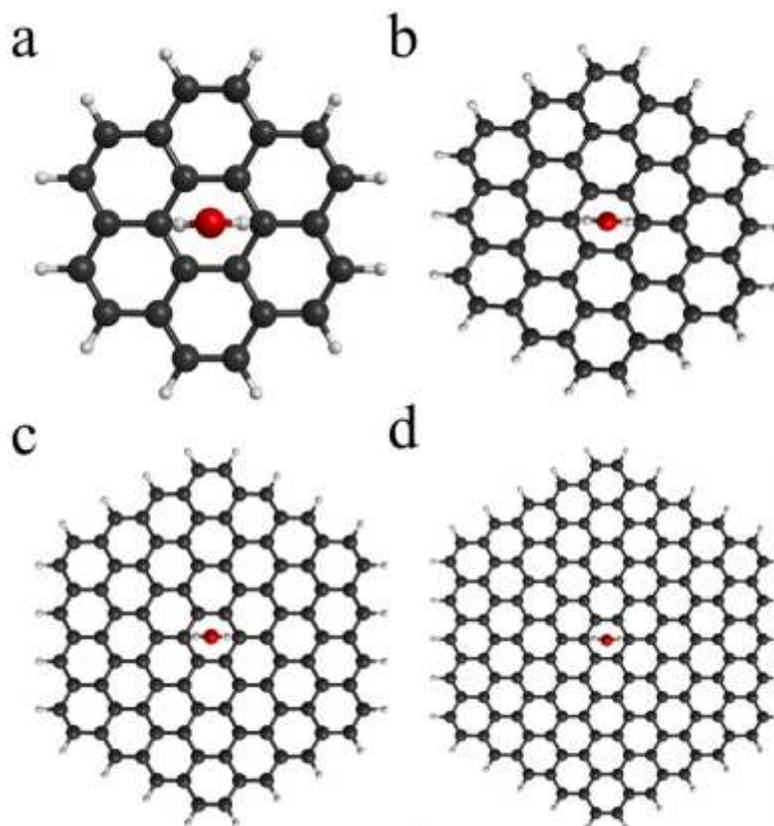


Figura 3.5 Configuraciones más estables para: a) complejo $H_2O/C_{24}H_{12}$, b) complejo $H_2O/C_{54}H_{18}$, c) complejo $H_2O/C_{96}H_{24}$, y d) complejo $H_2O/C_{150}H_{30}$.

La energía de enlace E_b calculadas para las moléculas de tipo grafeno es mostrada en la Figura 3.6. La $|E_b|$ calculada por todos los funcionales, incrementa cuando el número de átomos de carbono aumenta de 6 a 24, pero decrece para más átomos de carbono (C_{54} , C_{96} y C_{150}). Resultados similares han sido reportados usando métodos más costosos y precisos tales como la DFT de clúster acoplado (DFT/CC) [100], ver Figura 3.6. Además, la $|E_b|$ calculadas para todos los GQDs son más bajos que los valores reportados de $|E_b|$ calculados por DFT/CC [100]. Sin embargo, la E_b para $C_{150}H_{30}$ usando los funcionales BLYP-D3 y revPBE-D3 está muy cercano a la E_b para los sistemas reportados de agua/grafeno usando superceldas por CCSD(T) [112], MP2 [112] y DFT/ C [100], ver Figura 3.6. Esto indica que el uso de los GQDs pueden ser útiles para la estimación de la E_b del agua sobre grafeno.

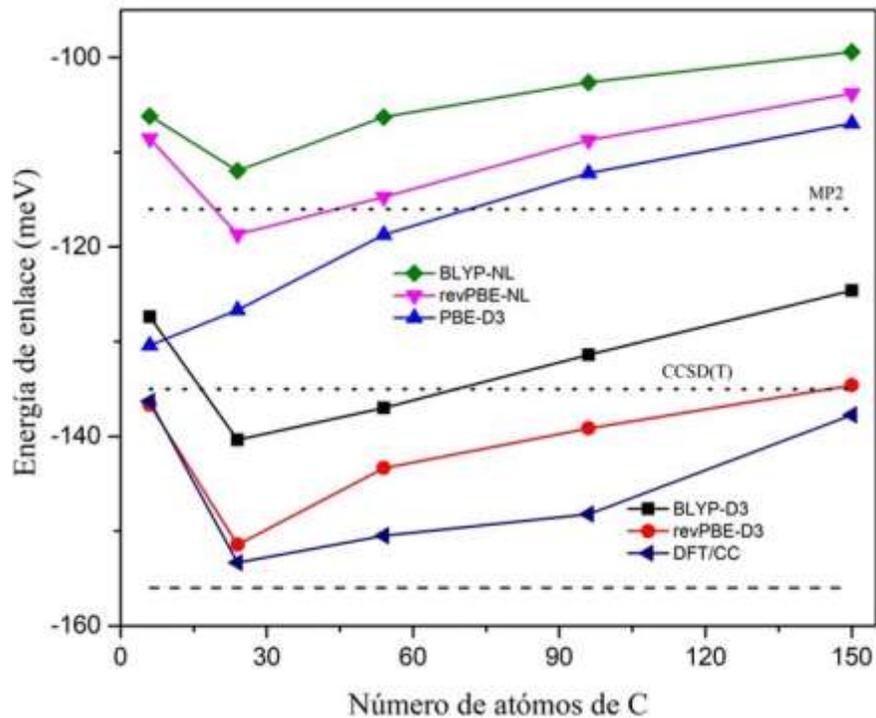


Figura 3.6 Energía de enlace E_b calculadas usando los funcionales XC con correcciones D3 y NL para la adsorción de la molécula de agua en moléculas de grafeno con diferentes tamaños. A modo de comparación, se incluyen los cálculos reportados con DFT/CC (clúster-acoplado [100]). Las líneas punteadas indican las energías de adsorción para el agua-grafeno usando MP2 (-116 eV) [112], y CCSD(T) (-135 eV) [112].

La Tabla 3.2 muestra los valores de E_b para el caso del sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_{150}\text{H}_{30}$ obtenidos por los cinco funcionales XC seleccionados en donde se incluyen las correcciones NL y D3. Los valores más altos $|E_b|$ son para los funcionales XC-D3 que los obtenidos por los funcionales XC-NL. Además, una comparación con los otros valores teóricos reportados indica que los valores obtenidos en este trabajo son cercanos a los valores reportados cuando se usan funcionales de correlación no locales DFT (DFT/vdW) [111]. Sin embargo, el funcional híbrido B3LYP subestima las interacciones $\text{H}_2\text{O}/\text{grafeno}$ [114]. En adición, el valor experimental de E_b para la interacción $\text{H}_2\text{O}/\text{grafito}$ es de -156 meV [111], que es más grande que los valores calculados en este trabajo para los GQDs y las interacciones reportadas $\text{H}_2\text{O}/\text{grafeno}$.

Tabla 3.2 Energía de adsorción del agua sobre $\text{C}_{150}\text{H}_{30}$, usando diferentes funcionales con el conjunto de bases SV(P). Se incluyen resultados reportados en la literatura para su comparación.

| Funcional XC | E_b (meV) | Referencia |
|------------------|-------------|------------|
| PBE-D3 | -107 | - |
| BLYP-D3 | -125 | - |
| RevPBE-D3 | -135 | - |
| BLYP-NL | -99 | - |
| RevPBE-NL | -104 | - |
| B3LYP/6-31G(d,p) | -60 | [114] |
| DFT/vdW | -91-147 | [111] |

3.5.3 Dopado de las moléculas de tipo grafeno

De acuerdo con los valores de la energía de adsorción E_b obtenidos en la interacción de agua en moléculas de grafeno usando diferentes funcionales, las moléculas de grafeno pueden ser usadas como modelo para determinar la E_b de pequeñas moléculas de gases absorbidos en grafeno. De esta manera, la molécula $\text{C}_{150}\text{H}_{30}$ fue considerada como modelo para la impurificación del grafeno reemplazando un átomo de C por un átomo dopante X, este sistema es referenciado como $\text{C}_{149}\text{H}_{30}:\text{X}$, donde (X =B, N, Al y Si). La concentración

del dopante usado en este trabajo fue de 0.66 %. Una investigación reciente indica que el grafeno dopado con ~1% de impurezas es de gran interés [104]. El modelo de grafeno dopado en este trabajo consistió en la sustitución de un átomo de C por un dopante localizado cerca del centro de la molécula $C_{149}H_{30}:X$, donde el C es sustituido por B, N, Al y Si, el cual se encuentra referenciado como el átomo #15, ver Figura 3.7.

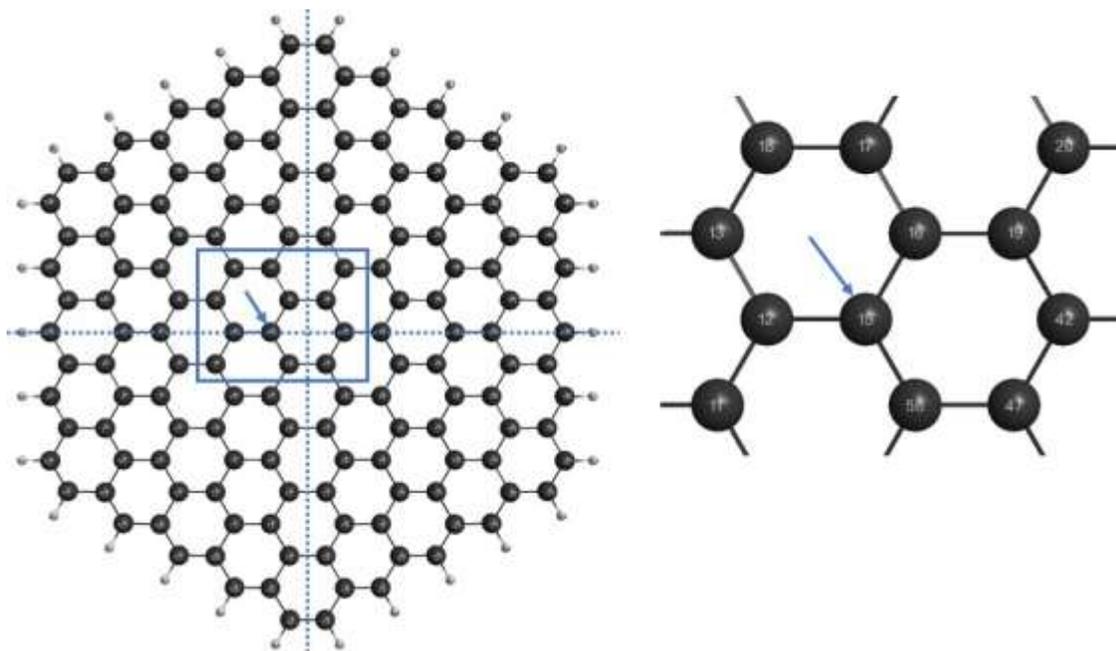


Figura 3.7 Molécula de grafeno ($C_{150}H_{30}$) usada para el dopaje sustitucional. El carbono sustituido está referenciado con el número 15 en los sistemas $C_{149}H_{30}:X$.

Las geometrías optimizadas para $C_{149}H_{30}:X$ son mostradas en la Figura 3.8, donde el átomo dopante es mostrado en la vista frontal y lateral. Estas estructuras fueron consideradas para la adsorción de pequeñas moléculas de gases. El radio atómico del dopante X es mostrado en la Tabla 3.2 y la distancia entre el dopante X y los átomos vecinos de C son mostradas en la Tabla 3.3. Cuando el grafeno es dopado con B y N, la distancia $X-C$ son similares a $C-C$ del grafeno (1.42 \AA). La estructura del grafeno no sufre ninguna deformación debido a que el radio atómico del B y N son similares al átomo de C, ver Tabla 3.2. En cambio,

cuando el grafeno es impurificado con Al y Si, la distancia Al-C y Si-C se incrementa con valores de 1.86 y 1.77 Å, respectivamente y se deforma la estructura del grafeno. El átomo dopante (Al y Si) sobresale del plano del grafeno esto debido a que el radio atómico es más grande que el C, ver Tabla 3.3.

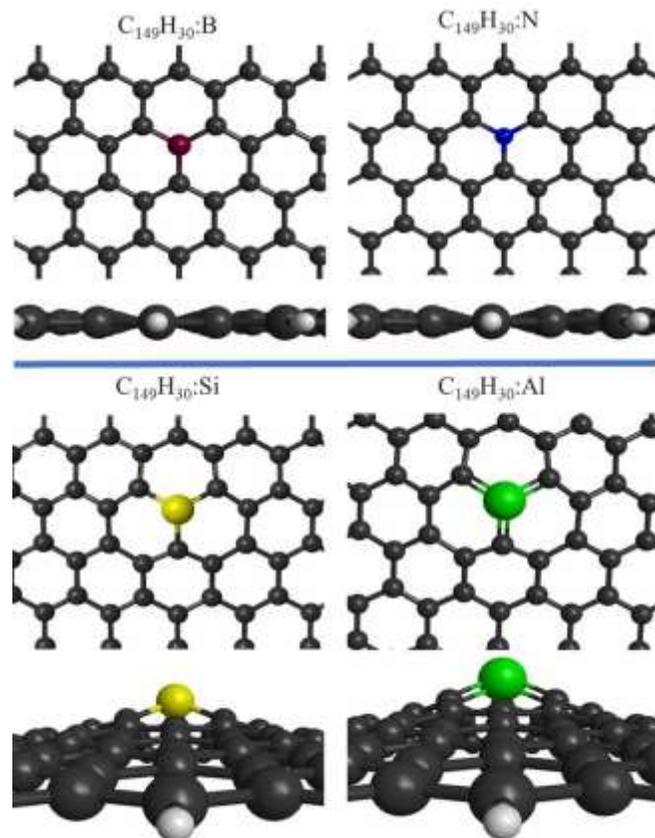


Figura 3.8 Vista frontal y lateral de las geometrías optimizadas de la molécula de grafeno dopado con B, N, Si y Al.

Las estructuras del grafeno $C_{149}H_{30}:X$, dopado con B y N [115] y las estructuras deformadas de grafeno dopado con Al y Si [17,52–54] han sido reportadas para diferentes concentraciones de dopaje. Por otro lado, el costo energético para introducir un heteroátomo a la lámina de grafeno es un parámetro útil para evaluar si los dopajes de grafeno son fáciles de sintetizar o no [116]. El costo energético (ΔE) para la creación del defecto sustitucional puede ser evaluado usando la siguiente fórmula [116]:

$$\Delta E = (E_{Gp} + E_X) - (E_{X-Gp} + E_C) \quad 3.1$$

Donde E indica la energía total de: grafeno puro (Gp), grafeno dopado ($X-Gp$), la impureza (X), y la energía del átomo de carbono (C). La Tabla 3.4 presenta el costo energético para la formación dopado de grafeno. El bajo costo energético para el dopado de B y N indica la facilidad de crear ese defecto en el grafeno. El costo energético para el grafeno dopado de Al y Si ha sido calculado previamente usando la DFT con concentraciones de 0.78 a 3.13 % del átomo dopante [116], cuyos valores obtenidos por PBE usando pseudopotenciales son muy similares a los valores calculados en este trabajo empleando diferentes funcionales.

Tabla 3.3 Radio atómico r en Angstroms tomada de la referencia [117].

| Átomo | $r(\text{Å})$ |
|-----------|---------------|
| C | 0.70 |
| B | 0.85 |
| N | 0.65 |
| Al | 1.25 |
| Si | 1.10 |

El valor inferior de ΔE para $C_{149}H_{30}:Si$ con respecto al de $C_{149}H_{30}:Al$ indica que es más fácil dopar grafeno con Si. La alta energía de formación requerida para formar láminas de grafeno dopadas con Al se ha asociado a su reactividad [116]. Debido a esto, la distancia de enlace Al-C es muy grande comparado con los otros heteroátomos (1.86 Å) y los átomos vecinos se levantan llegando a deformar la estructura, en consecuencia, la desviación de la hibridación sp^2 hace que los átomos sean más reactivos [116]. Además, las cargas QTAIM de la Tabla 3.3 indican que la transferencia de carga ocurre entre la impureza y los átomos de carbono. Para los GQDs dopados con N, se ve claramente una transferencia de carga neta de los átomos de C al átomo más electronegativo de N (Q_{15}). Por otro lado, los otros

dopantes menos electronegativos (con respecto al átomo de C) donan carga a los átomos de C circundantes como lo indican los valores positivos de (Q_{av}) en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Parámetros del grafeno dopado con B, N, Al y Si obtenidos por los funcionales revPBE-D3, BLYP-D3 y PBE-D3 con el conjunto de bases SV(P). La distancia de enlace promedio entre los átomos de C y el dopante (d). El costo energético (ΔE) para la creación del defecto sustitucional, la energía HOMO-LUMO gap. La carga promedio de los tres átomos de C cercanos al átomo dopante (átomo #15, ver Fig. 4.3), y Q_{15} es la carga del dopante (átomo #15) calculadas por QTAIM.

| GQDs | Funcional | $d(\text{Å})$ | ΔE (eV) | E_g (eV) | Q_{15} | Q_{av} |
|---|-----------|---------------|-----------------|------------|----------|----------|
| C₁₅₀H₃₀ | revPBE-D3 | - | - | 0.97 | - | - |
| | BLYP-D3 | - | - | 0.96 | -0.03 | 0.00 |
| | PBE-D3 | - | - | 0.96 | - | - |
| C₁₄₉H₃₀:B | revPBE-D3 | 1.50 | 2.82 | 0.88 | - | - |
| | BLYP-D3 | 1.50 | 2.69 | 0.87 | 1.98 | -0.64 |
| | PBE-D3 | 1.50 | 2.91 | 0.89 | - | - |
| C₁₄₉H₃₀:N | revPBE-D3 | 1.42 | 3.70 | 0.13 | - | - |
| | BLYP-D3 | 1.42 | 3.50 | 0.12 | -1.12 | 0.34 |
| | PBE-D3 | 1.42 | 3.63 | 0.12 | - | - |
| C₁₄₉H₃₀:Al | revPBE-D3 | 1.86 | 10.15 | 0.86 | - | - |
| | BLYP-D3 | 1.86 | 9.94 | 0.85 | 2.13 | -0.67 |
| | PBE-D3 | 1.86 | 10.40 | 0.86 | - | - |
| C₁₄₉H₃₀:Si | revPBE-D3 | 1.77 | 7.00 | 0.93 | - | - |
| | BLYP-D3 | 1.77 | 6.88 | 0.91 | 2.31 | -0.76 |
| | PBE-D3 | 1.76 | 7.24 | 0.93 | - | - |

3.5.4 Adsorción de moléculas en grafeno prístino y dopado

Las moléculas de grafeno puro (C₁₅₀H₃₀) y dopados (C₁₄₉H₃₀:X) fueron empleadas para la adsorción de diferentes moléculas tales como H₂O, CO, CO₂, NH₃ y CH₄. Se consideraron diferentes configuraciones de estos complejos, pero solo se discuten aquellas con la energía más baja. La mayoría de las moléculas adsorbidas en lámina de grafeno puro y dopado, los valores de E_b determinados usando el funcional revPBE-NL son mayores que los calculados por los funcionales DFT-D3 y el BLYP-NL, véase la Tabla 3.4. Además, los

valores E_b calculados por revPBE-NL para CO y CH₄ son 100 meV más altos que los valores experimentales obtenidos para grafito. Por lo tanto, se puede concluir que, en nuestros cálculos, la función revPBE-NL sobrestima la energía de adsorción para la mayoría de las moléculas de gas en el grafeno. Sin embargo, se ha reportado que la formulación vdW-DF utilizando revPBE es una muy buena descripción de E_b de CH₄ en grafeno [32]. Basándose en los valores de E_b experimentales y reportados, se puede observar en la Tabla 3.5 que los funcionales BLYP-D3, revPBE-D3, BLYP-NL describen con precisión la energía E_b de las moléculas pequeñas en grafeno. Se han reportado resultados similares, donde las energías de interacción débiles de las moléculas de gas en grafeno fueron descritas por funcionales tales como BLYP-D3 usando los conjuntos de bases Aug-cc-pVTZ [15], y el vdW-DF (revPBE) [32].

Tabla 3.5 Energía de enlace en meV para la adsorción de CO, CO₂, NH₃ y CH₄ en C₁₅₀H₃₀ usando diferentes funcionales con el conjunto de bases SV(P). Diferentes valores reportados en la literatura son incluidos para comparación.

| Funcional XC | CO | CO₂ | NH₃ | CH₄ |
|---------------------------|------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| PBE-D3 | -121 | -138 | -119 | -128 |
| BLYP-D3 | -151 | -175 | -134 | -144 |
| RevPBE-D3 | -149 | -173 | -145 | -150 |
| BLYP-NL | -121 | -155 | -95 | -121 |
| RevPBE-NL | -265 | -302 | -242 | -268 |
| B3LYP/6-31G(d,p) [114] | -17 | -38 | - | - |
| LDA/PW _s [82] | -120 | - | -110 | - |
| PBE+LAP [118] | -239 | - | - | -115 |
| DFT/vdW [111] | -77 | - | - | - |
| vdW-DF (revPBE) [119] | - | - | - | -140-160 |
| BLYP-D3/Aug-cc-pVTZ [103] | - | - | - | -144 |
| LDA/UPs [120] | - | - | - | -154 |
| Experimental | -113 [111] | - | - | -119-140 [103] |

Las estructuras optimizadas para la adsorción de pequeñas moléculas de gas en el GQD prístinos y dopados se muestran en las Figuras 3.9 y 3.10. Para el sistema H₂O/C₁₅₀H₃₀, la interacción es a través de los átomos de H del agua, los cuales están cerca de los átomos de C en el GQD. El átomo de O está más lejos y está localizado en el centro del hexágono (configuración "H-down"), ver Figura 3.9. Para el GQD dopado con B, la molécula H₂O

interactúa en la configuración "H-down", pero la molécula de agua interactúa más cerca al átomo de B, ver Figura 3.9. Para el GQD dopado con N, la molécula de H₂O es casi paralela al GQD, donde el átomo de O está cerca de la impureza N, y los átomos de H están más cerca del plano del GQD, ver Figura 3.9. Para el GQD dopado con Al y Si, la interacción ocurrió entre el átomo de O del agua y las impurezas de Al o Si en el GQD, ver Figura 3.10.

Similar a los GQDs prístinos, para los GQDs dopados el funcional revPBE-NL produjo los valores más altos de E_b con respecto a los otros funcionales, ver Tabla 3.5. Sin embargo, no hay datos experimentales disponibles para el grafeno dopado. La comparación de E_b dada en la Tabla 3.5 para diferentes moléculas adsorbidas en grafeno indicaron que el funcional revPBE-NL funcional sobreestima la E_b , por esta razón, este funcional no será tomado en cuenta para la discusión a continuación. Los otros funcionales arrojaron valores muy similares tanto estructurales como valores de E_b , por simplicidad, los resultados obtenidos por el funcional BLYP-D3 se discuten a continuación. La interacción del agua a través de átomos de H con los GQD prístinos, dopados con B y N produce baja E_b (ver Tablas 3.5 y 3.6), y distancias grandes de interacción ($> 2.45 \text{ \AA}$, ver Tabla 3.7). Las distancias más grandes y el valor E_b bajo sugieren que las fuerzas de dispersión dominan en la adsorción de agua en grafeno prístino y dopado con B-, N-. Por otro lado, las distancias O-Al y O-Si son más cortas ($\sim 2 \text{ \AA}$, ver Tabla 3.6) para los GQDs dopados con Al y Si, mientras que los valores de E_b están entre interacciones covalentes y débiles (ver Tabla 3.6), cuyos valores son del orden de moderado a enlaces fuertes de H [121]. Adicionalmente, si los valores de E_b calculados son comparados con otros valores reportados, los cálculos usando el funcional PBE con ondas planas (PWs) muestran valores más bajos que aquellos obtenidos por funcionales corregidos D3 y BLYP-NL, ver Tabla 3.6. La subestimación de los valores de E_b para el grafeno dopado con B, N y Al se debe a que las fuerzas de dispersión no fueron incluidas en los cálculos PBE [115]. Además, para el H₂O adsorbido sobre los GQDs dopados con B, Al y Si, la aproximación de la densidad local (LDA) usando PWs [122] y pseudopotenciales (Psp) [123], los resultados reportados son comparables con los E_b encontrados en este trabajo para los funcionales corregidos D3 y BLYP-NL, ver la Tabla 3.6.

Tabla 3.6 Energía de enlace E_b (meV) para la adsorción de diferentes moléculas de gases en $C_{149}H_{30}:X$ ($X = B, N, Al, \text{ and } Si$), usando diferentes funcionales con el conjunto de bases SV(P). Diferentes resultados reportados son incluidos a modo de comparación.

| GQDs | Funciona XC | H₂O | CO | CO₂ | NH₃ | CH₄ |
|--------------------|------------------------|-----------------------|-----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $C_{149}H_{30}:B$ | PBE-D3 | -167 | -127 | -157 | -338 | -120 |
| | BLYP-D3 | -181 | -153 | -207 | -119 | -139 |
| | RevPBE-D3 | -184 | -152 | -189 | -323 | -141 |
| | BLYP-NL | -159 | -124 | -189 | -215 | -119 |
| | RevPBE-NL | -293 | -269 | -323 | -435 | -265 |
| | LDA/PWs [122] | -170 | -153 | - | - | - |
| | LDA/PWs [82] | - | -140 | - | -500 | - |
| | PBE/PWs [115] | -40 | -19 | -7 | -16 | - |
| | LDA/UPs [120] | - | - | - | - | -153 |
| $C_{149}H_{30}:N$ | PBE-D3 | -141 | -126 | -124 | -204 | -147 |
| | BLYP-D3 | -136 | -142 | -175 | -208 | -165 |
| | RevPBE-D3 | -152 | -144 | -163 | -203 | -167 |
| | BLYP-NL | -130 | -121 | -155 | -224 | -150 |
| | RevPBE-NL | -281 | -265 | -300 | -366 | -295 |
| | LDA/PWs [82] | - | -140 | - | -120 | - |
| | LDA/UPs [120] | - | - | - | - | -179 |
| | PBE/PWs [115] | -60 | -13 | -25 | -15 | - |
| $C_{149}H_{30}:Al$ | PBE-D3 | -1156 | -772 | -397 | -1614 | 225 |
| | BLYP-D3 | -1056 | -668 | -329 | -1486 | -128 |
| | RevPBE-D3 | -1092 | -722 | -373 | -1575 | -194 |
| | BLYP-NL | -1100 | -668 | -370 | -1507 | -128 |
| | RevPBE-NL | -1277 | -883 | -542 | -1743 | -333 |
| | B3LYP/6-31G(d,p) [114] | -1249 | -558 | -1063 | - | - |
| | LDA/PWs [122] | -1323 | -929 | - | - | - |
| | M06-2X/6-31G*[88] | - | -600 | - | - | - |
| PBE/PWs [115] | -809 | -662 | -218 | -1374 | - | |
| $C_{149}H_{30}:Si$ | PBE-D3 | -527 | -254 | -169 | -1056 | -80 |
| | BLYP-D3 | -363 | -159 | -112 | -827 | -147 |
| | RevPBE-D3 | -456 | -216 | -186 | -1006 | -136 |
| | BLYP-NL | -438 | -151 | -100 | -880 | -121 |
| | RevPBE-NL | -674 | -383 | -318 | -1207 | -254 |
| | LDA/Psp [123] | -590 | -580 | - | - | - |

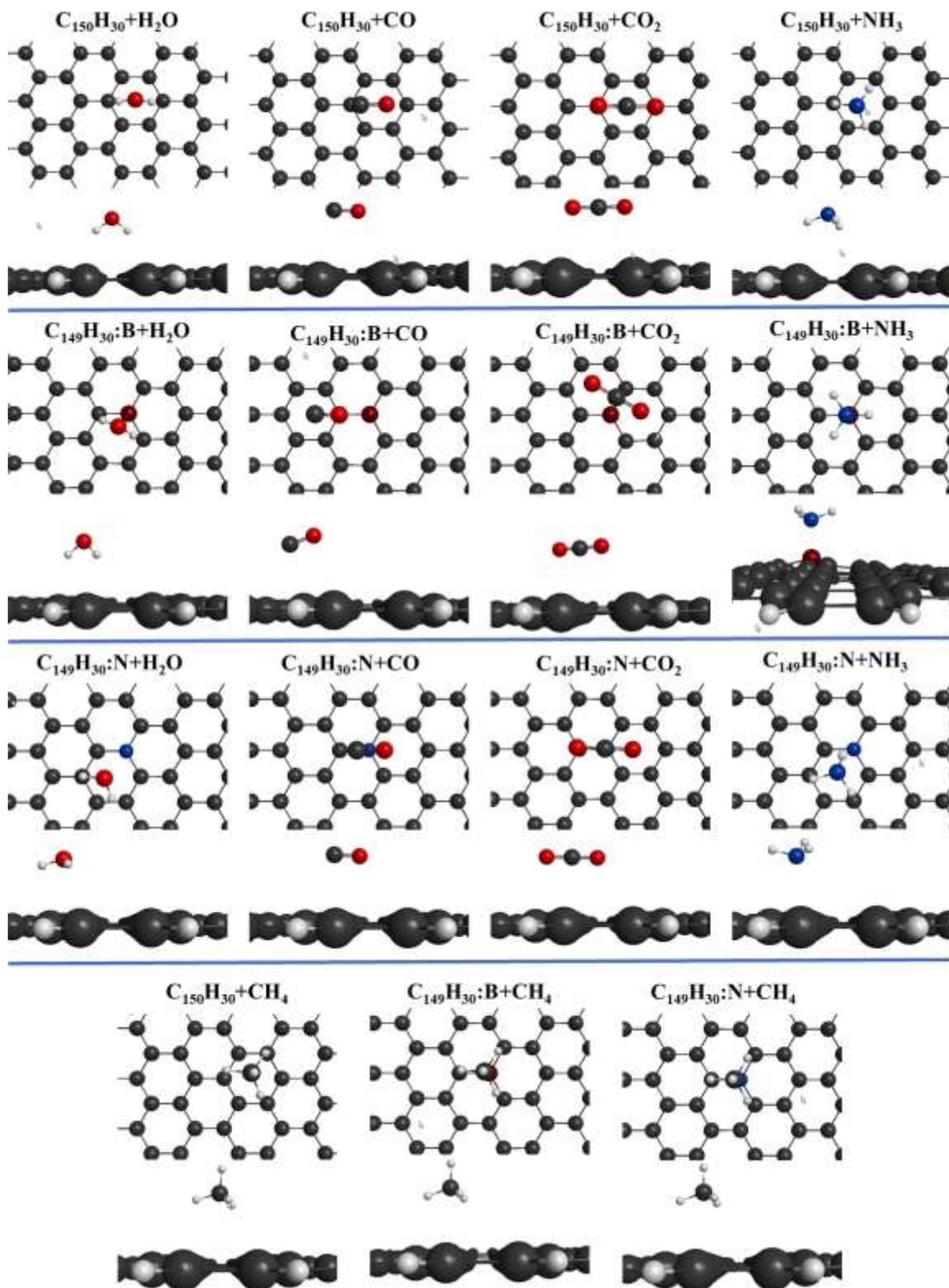


Figura 3.9 Vista frontal y lateral de las geometrías optimizadas para la adsorción de H_2O , CO , CO_2 , NH_3 y CH_4 en QDs puro y dopado con B y N.

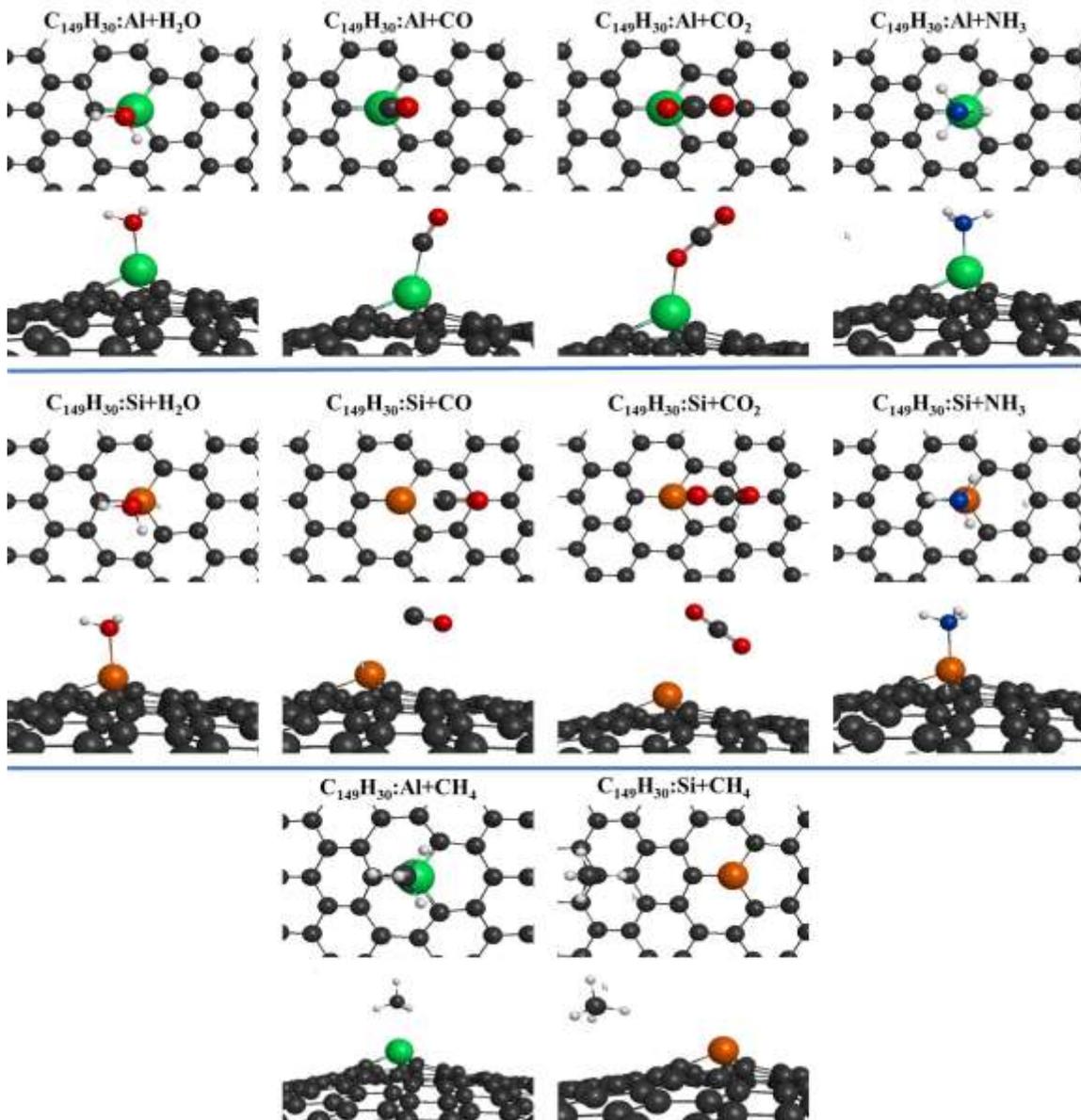


Figura 3.10 Vista frontal y lateral de las geometrías optimizadas de la adsorción de H₂O, CO, CO₂, NH₃ y CH₄ en GQDs dopado con Al y Si.

Las geometrías optimizadas de los sistemas CO/GQDs son mostradas en las Figuras 3.9 y 3.10. Como se observa, la molécula de CO interactúa casi en paralelo al plano de los GQDs prístinos, y dopados con B- y N-. Sin embargo, el átomo de O está cerca del centro del anillo bencénico para el grafeno prístino. Para los GQDs dopados con B, el átomo de O

está en el C del primer vecino de la impureza B. En el caso del GQDs dopado con N, el centro de masa de la molécula de CO se encuentra en la impureza N. Estos tres GQDs adsorben al CO débilmente con valores de E_b dominados por fuerzas de dispersión. Los valores E_b están cerca del E_b experimental para CO en grafito [111], ver Tablas 3.5 y 3.6. Además, para los GQDs prístinos, dopados con B y N, los valores E_b calculados para los funcionales corregidos D3 están más cerca los valores reportados obtenidos por LDA utilizando PW [57,62]. Para estos GQDs, la subestimación de los datos reportados por B3LYP usando conjuntos de bases 6-31G (d, p) [114] y PBE/PW [84] son observados también en la Tablas 3.5 y 3.6. Por otro lado, el CO interactúa mediante el átomo de C con los átomos de Al o Si en los GQD dopados con Al y Si, y la interacción de C-Al fue más fuerte que la de C-Si. Los valores E_b calculados para CO en GQDs dopado con Al- y Si- son comparables a los valores reportados obtenidos por los funcionales: B3LYP/6-31G (d, p) [30], PBE/PWs [115] y M06-2X/6-31G [88]; cuyas energías están entre las interacciones químicas y débiles. Las E_b de CO en estos GQDs son más pequeños que para la adsorción de agua en GQDs dopados con Si-, Al- y son del orden de enlaces H intermedios [121]. Además, los valores reportados de E_b calculados por LDA para el sistema CO/Si-GQDs [123] son al menos dos veces más grandes que los calculados por los funcionales D3-XC, véase la Tabla 3.5. Esto se debe a que la LDA no considera las fuerzas de dispersión con precisión, en consecuencia, se produce una sobreestimación de los valores de E_b [124].

Tabla 3.7 Distancia de enlace intermolecular (d) para las moléculas de gases adsorbidas en GQDs prístinos y dopados. Los enlaces (B) fueron seleccionados para los átomos más cercanos de las moléculas y el GQDs. Los datos fueron obtenidos usando BLYP-D3 con el conjunto de bases SV(P). Las distancias están en Å.

| GQDs | H ₂ O | | CO | | CO ₂ | | NH ₃ | | CH ₄ | |
|--------------------------------------|------------------|----------|----------|----------|-----------------|----------|-----------------|----------|-----------------|----------|
| | <i>B</i> | <i>D</i> | <i>B</i> | <i>D</i> | <i>B</i> | <i>D</i> | <i>B</i> | <i>D</i> | <i>B</i> | <i>D</i> |
| C ₁₅₀ H ₃₀ | H-C | 2.47 | C-C | 3.20 | O-C | 3.16 | H-C | 2.87 | H-C | 2.91 |
| C ₁₄₉ H ₃₀ :B | H-B | 2.55 | C-C | 3.10 | C-B | 3.24 | N-B | 1.77 | H-C | 3.00 |
| C ₁₄₉ H ₃₀ :N | H-C | 2.60 | C-N | 3.17 | C-N | 3.10 | N-N | 3.11 | H-C | 2.89 |
| C ₁₄₉ H ₃₀ :Al | O-Al | 2.00 | C-Al | 2.08 | O-Al | 2.11 | N-Al | 2.05 | H-Al | 2.61 |
| C ₁₄₉ H ₃₀ :Si | O-Si | 2.09 | C-Si | 3.00 | O-C | 3.12 | N-Si | 2.05 | H-C | 3.21 |

Las Figuras 3.9 y 3.10 representan las geometrías optimizadas para los sistemas CO₂/GQDs. La molécula de CO₂ interactúa casi en paralelo con el plano para los GQDs prístinos, dopados con B- y N-. Este comportamiento es similar al observado para el CO. La orientación del CO₂ depende de la impureza. Para el GQDs prístino, los átomos de O están cerca de los átomos C del GQDs. Para GQDs dopado de B-, los átomos de O están cerca del centro de dos anillos bencénicos. En el caso de las GQDs dopado de N-, el centro de masa de la molécula de CO₂ se encuentra en la impureza N, y un átomo de O está cerca del centro de un anillo C₆, véase la Figura 3.9. Estos tres GQDs adsorben CO₂ débilmente, donde E_b está dominado por fuerzas de dispersión, ver Tablas 3.5 y 3.6. Los resultados reportados por B3LYP/6-31G (d, p) [114] y PBE/PWs [115] subestimaron los valores de E_b para el sistema CO₂/grafeno porque las correcciones de dispersión no fueron consideradas. En contraste, en el sistema Al-GQDs, el CO₂ interactúa a través de un átomo de O con la impureza Al, con un E_b casi dos veces más grande que el prístino, y los otros GQDs dopados, ver Tablas 3.5 y 3.6. La subestimación de los cálculos reportados con PBE [115], y la sobreestimación de E_b determinados por B3LYP [114] se deben al uso de funcionales puros e híbridos sin correcciones de dispersión.

Las geometrías optimizadas para los sistemas NH₃/GQDs son mostradas en las Figuras 3.9 y 3.10. La interacción de NH₃ cambia de la interacción *vía* H para los GQDs prístino a la interacción *vía* par libre de amoníaco con los átomos dopantes de los GQDs. Para los GQDs dopados con B-, Al- y Si-, la interacción par libre sobre N de NH₃ está localizado en los átomos dopantes. Por otro lado, el N de la molécula de NH₃ sobre el sistema N-GQDs está cerca del centro del ciclo C₅N. Los GQDs prístinos, dopados con B y N adsorben el NH₃ débilmente; mientras que los GQD dopados con Si y Al adsorben el NH₃ con energías más grandes, véase la Tabla 3.6. Las E_b de CO sobre estos GQDs son más grandes que para la adsorción de agua en GQDs dopados (Si-, y Al-) y son del orden de enlaces H fuertes [121]. Los cálculos reportados con PBE para el NH₃/grafeno dopado con Al [115] están en el rango de los calculados aquí con funcionales corregidas D3, a pesar de que las correcciones de dispersión no fueron consideradas [115]. Por otro lado, para los cálculos reportados con PBE de los GQDs dopados con B- y N- subestimaron los valores de E_b porque las fuerzas

de dispersión dominan la adsorción de estos sistemas [115]. Para el grafeno prístino y dopado con B y N, los cálculos con LDA han sido reportados. Sin embargo, hay una alta dispersión en los valores; para el prístino, la E_b por LDA [82] coincide con los valores reportados en este trabajo. Para el dopado con B, la E_b de 500 meV duplica los resultados con D3 [82]; y para el dopado con N, la E_b por LDA es casi la mitad del calculado por los funcionales corregidos D3.

Para el caso de la adsorción de CH_4 , el dopaje no afecta fuertemente la energía de adsorción debido a la alta estabilidad y la ausencia de pares libre en el metano. Para los sistemas CH_4/GQDs , las geometrías optimizadas son mostradas en las Figuras 3.9 y 3.10. Para todos los GQDs, la E_b está dominado por interacciones débiles, ver Tablas 3.5 y 3.6. Los valores E_b calculados para $\text{CH}_4/\text{C}_{150}\text{H}_{30}$ usando funcionales XC-D3 y BLYP-NL son cercanos a los valores experimentales para la adsorción de CH_4 en grafito, ver Tabla 3.5 [103]. Además, los valores E_b calculados para los GQDs prístinos son muy similares a los datos reportados utilizando diferentes aproximaciones con métodos de clúster o superceldas. Los siguientes cálculos E_b reportados en el rango de -115 a -160 meV para la adsorción de CH_4 en el grafeno (ver Tabla 3.5): la formulación del potencial atómico local utilizando el funcional PBE (PBE + LAP) [118], la energía total del funcional no-local (vdW-DF) basado en primeros principios utilizando ambos funcionales PBE y RevPBE [119], el BLYP con corrección D3 usando el conjunto de bases Aug-cc-pVTZ tomando el coroneno como modelo de grafeno [103] y LDA usando pseudopotenciales ultrasuaves (Ultrasoft pseudopotential (Ups)) [120]. Para la adsorción de CH_4 , solo el grafeno dopado con B y N han sido estudiados en la literatura. Los cálculos con LDA/Ups [120] reportaron valores de E_b similares a los obtenidos en este trabajo con funcionales XC-D3 y BLYP-NL, ver la Tabla 3.6.

3.5.5 Análisis de enlaces

El análisis de QTAIM es una herramienta útil para estudiar las interacciones intermoleculares, incluso se ha demostrado que describe con una buena aproximación la característica de los diferentes tipos de enlaces [125]. QTAIM genera una variedad de

propiedades atómicas, entre las cuales se encuentran las cargas atómicas. En contraste, con el método de Mulliken que usa las bases locales, QTAIM utiliza el gradiente espacial de la densidad de carga solo para analizar la densidad de carga de cada átomo usando el método de Bader. La Tabla 3.8 muestra los cambios de las cargas QTAIM para algunos sistemas antes y después de la adsorción. Sin embargo, cabe mencionar que la Tabla 3.8 enlista solo los sistemas que implican transferencia de carga después de la adsorción. Por otro lado, en la Tabla 3.8, ΔQ_{15} está definida como la diferencia de carga en el átomo #15 de los GQDs que toman lugar después de la adsorción de la molécula de gas. De la misma manera, ΔQ_{at-g} es el cambio de carga del átomo de la molécula de gas que está más cerca del GQDs después de la adsorción. Por ejemplo, para el caso del $C_{149}H_{30}:B$, el átomo de B pierde $0.18 e^-$ después de la adsorción de H_2O , y cada uno de los dos átomos de H del agua gana $0.09 e^-$ una vez que la molécula se adsorbe. Entonces, los valores positivos en la Tabla 3.7 significan que los átomos ganaron carga después de la adsorción, y los valores negativos indican que el átomo transfiere carga después de la adsorción. En el caso de la adsorción de H_2O , CO , CO_2 y NH_3 , el átomo de Al del GQD gana alrededor de $0.2 e^-$, cuya carga es donada por las moléculas de gas. Por otro lado, para el caso de $C_{149}H_{30}:Si$, después de la adsorción de H_2O y NH_3 , la impureza de Si gana alrededor de $0.5 e^-$, cuya carga es donada por los pares libres de las pequeñas moléculas adsorbidas.

Tabla 3.8 Cargas QTAIM calculadas para algunos sistemas usando BLYP-D3 con el conjunto de bases SV(P). Donde: ΔQ_{15} es el cambio de carga para el átomo #15, y ΔQ_{at-g} es el cambio de carga para el átomo de la molécula de gas que está más cerca al GQDs.

| System | ΔQ_{15} | ΔQ_{at-g} |
|-------------------------|-----------------|-------------------|
| $C_{149}H_{30}:B/H_2O$ | -0.18 | 0.09 |
| $C_{149}H_{30}:Al/H_2O$ | 0.23 | -0.19 |
| $C_{149}H_{30}:Al/CO$ | 0.19 | -0.30 |
| $C_{149}H_{30}:Al/CO_2$ | 0.20 | -0.11 |
| $C_{149}H_{30}:Al/NH_3$ | 0.22 | -0.23 |
| $C_{149}H_{30}:Si/H_2O$ | 0.51 | -0.12 |
| $C_{149}H_{30}:Si/NH_3$ | 0.55 | -0.21 |

El análisis de enlaces también fue estudiado por la función de localización electrónica (ELF). La ELF es una medida de localización de electrones en sistemas moleculares y permite distinguir las regiones electrónicas con el tipo de enlace [126]. En las regiones donde los electrones están solos o apareados con espines opuestos, la ELF obtiene un valor cercano a 1 tales como capas atómicas, enlaces químicos y pares de electrones libres. Si ELF está cerca de 0 indica las interacciones de capa cerrada (enlaces iónicos, enlaces de hidrógeno e interacciones de van der Waals); y $ELF = 0.5$ indica electrones deslocalizados. El gráfico de la función de localización de electrónica en la Figura 3.11 muestra las regiones electrónicas localizadas cuando la molécula de agua está interactuando con el grafeno prístino, $C_{149}H_{30}:B$, $C_{149}H_{30}:N$, $C_{149}H_{30}:Al$ y $C_{149}H_{30}:GQD$ de Si, véase la Figura 3.11. La Fig. 3.11a muestra un contorno de ELF, donde la región roja ($ELF=1$) observada entre los átomos de carbono en el grafeno prístino, indica una interacción covalente para el enlace C-C. La zona azul ($ELF=0$) entre el átomo de H del agua y el átomo de C del GQDs, indica que hay interacciones de van der Waals entre H_2O y el GQDs.

Para los GQDs $C_{149}H_{30}:B$, $C_{149}H_{30}:N$, una región roja es observada en los enlaces C-B y C-N, respectivamente; se sugiere que estos enlaces son covalentes, ver Fig. 3.11b-c. Similar al GQDs prístino, la interacción con respecto al agua y los GQDs $C_{149}H_{30}:B$, $C_{149}H_{30}:N$ están dominadas por las interacciones de van der Waals. Adicionalmente, también se observan interacciones covalentes también para los enlaces C-Si y C-Al en los GQDs, véase las regiones rojas en la Fig. 3.11d-e entre C-Al y C-Si, respectivamente. La interacción de la molécula de agua con los GQDs dopados con Al y Si es a través de los pares libres de agua, véase la región roja entre Si-O y Al-O, respectivamente. La E_b de estas interacciones se encuentra entre la fisisorción y la quimisorción [127], véase la Tabla 3.5. Esto es debido a que en estos sistemas se produce una mezcla de interacciones covalentes y de Van der Waals. A modo de comparación, la Figura 3.11f presenta el contorno ELF para la adsorción de NH_3 en $C_{149}H_{30}:Si$. Está claro que el átomo de N interactúa con el átomo de Si a través del par libre, de forma similar que el agua.

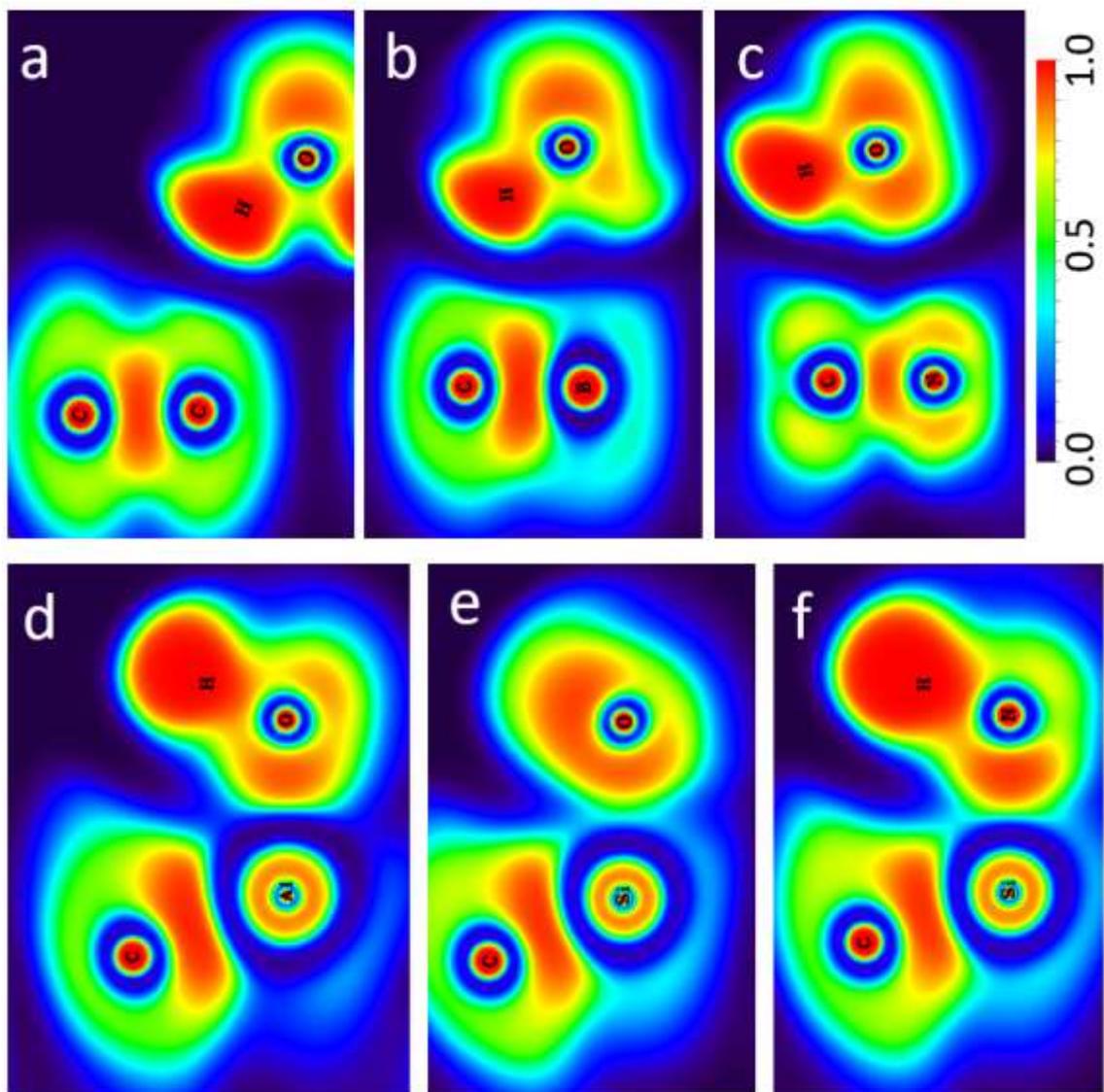


Figura 3.11 Mapeo de los contornos de ELF para la adsorción de agua en diferentes GQDs: (a) prístino ($C_{150}H_{30}$), (b) $C_{149}H_{30}:B$, (c) $C_{149}H_{30}:N$, (d) $C_{149}H_{30}:Al$, y (e) $C_{149}H_{30}:Si$. Los contornos de la ELF para la adsorción de NH_3 sobre $C_{149}H_{30}:Si$ en (f)

Finalmente, el análisis de enlace fue también estudiado mediante gráficos de interacción no covalente (Non-Covalent Interaction (NCI)). Este análisis ha sido usado para el estudio de las interacciones débiles de la adsorción de diferentes moléculas en el grafeno [127]. El análisis NCI es basado en los picos que aparecen en el gradiente reducido de la densidad (Reduced density gradient (RDG)) a bajas densidades, lo que permite la visualización de

las interacciones débiles [127]. El segundo eigenvalor más grande de la matriz Hessiana de la densidad electrónica (λ_2) y la densidad electrónica (ρ) en una región específica definen una función de espacio real: signo $\{\lambda_2(r)\rho(r)\}$. Esta función utiliza diferentes colores que denotan el signo de $\lambda_2(r)$ y se representan como isosuperficies RDG, que indican el tipo y la ubicación de la interacción débil; por ejemplo, las regiones de la interacción de van der Waals son representados como verdes, mientras que las regiones que corresponden a un fuerte efecto estérico son de color rojo, y las fuertes atracciones como los enlaces H son de color azul [128]. La Figura 3.12 muestra los gráficos de NCI para diferentes moléculas adsorbidas en GQDs, los paneles en la parte superior son de las vistas laterales y los paneles en la parte inferior son las vistas superiores de los sistemas de moléculas de gas/GQDs. Las Figuras 3.12a-h y las Figuras 3.12s-x muestran las regiones verdes entre las moléculas y los GQDs, los cuales indican el origen de las interacciones débiles, por ejemplo, los enlaces de Van der Waals entre las moléculas de gas y los GQDs.

Para los casos de adsorción de agua en $C_{149}H_{30}:B$ y $C_{149}H_{30}:N$, hay interacciones de van der Waals a través del B-C \cdots H en el B-GQDs y el N-GQDs interactúa con el agua a través de C \cdots H junto con la interacción del anillo aromático con los pares libres de O. Las pequeñas áreas rojas indican la repulsión estérica entre O del agua y los átomos del GQDs, ver Fig. 3.12a-d. Para el sistema $NH_3/C_{149}H_{30}:N$, las interacciones de van der Waals son a través del anillo aromático con el par libre de NH_3 , y no se observan áreas rojas (Fig. 3.12e-f). Para el caso de CH_4 en $C_{149}H_{30}:Si$, las representaciones de NCI revelan que hay diferentes interacciones de van der Waals, tales como enlaces π con el centro de CH_4 y a través del anillo aromático con un H, ver Fig. 3.12g-h. Un dato importante, es que el átomo de Si está lejos de CH_4 , y esta molécula interactúa directamente con los anillos en C del $C_{149}H_{30}:Si$. Por esta razón, la E_b de CH_4 en $C_{149}H_{30}:Si$ está cerca a la de CH_4 en el GQD prístino, compárese las Tablas 3.4 y 3.5. Por otra parte, para el H_2O en el sistema $C_{149}H_{30}:Si$, los gráficos de NCI en la Fig. 3.12i-j revelan que la interacción entre Si y los pares libres de O del agua es una fuerza más fuerte, la cual es del orden de los enlaces H [128], véase la Tabla 3.5.

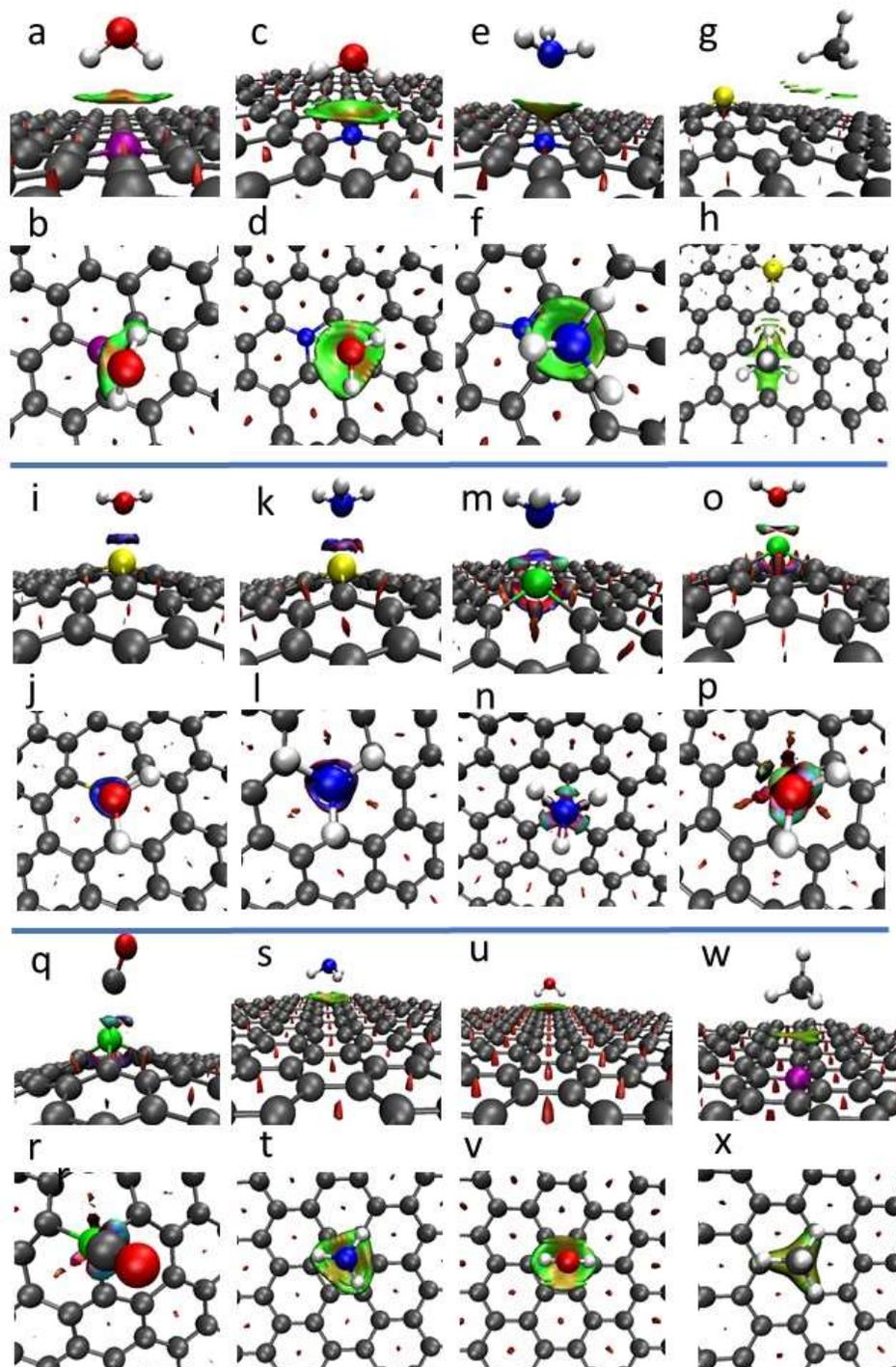


Figura 3.12 Representaciones 3D de la función RDG para la adsorción de las moléculas de gases en diferentes GQDs: (a-b) H₂O en C₁₄₉H₃₀:B, (c-d) H₂O en C₁₄₉H₃₀:N, (e-f) NH₃ en C₁₄₉H₃₀:N, (g-h) CH₄ en C₁₄₉H₃₀:Si, (i-j) H₂O en C₁₄₉H₃₀:Si, (k-l) NH₃ en C₁₄₉H₃₀:Si, (m-n) NH₃ en C₁₄₉H₃₀:Al, (o-p) H₂O en C₁₄₉H₃₀:Al, (q-r) CO en C₁₄₉H₃₀:Al y (s-t,u-v,w-x) NH₃, H₂O, CH₄ en C₁₅₀H₃₀. El color verde indica las interacciones de vdW, mientras que las regiones que corresponden al efecto estérico están en color rojo y los enlaces de H en azul.

Para la interacción entre el NH_3 con $\text{C}_{149}\text{H}_{30}:\text{Si}$ y $\text{C}_{149}\text{H}_{30}:\text{Al}$ (Fig. 3.12k-n), los contornos NCI revelan una fuerte interacción de tipo atracción entre el Si y Al con el par libre del NH_3 . Para el caso del H_2O en $\text{C}_{149}\text{H}_{30}:\text{Al}$, la interacción de tipo atractivo se presenta entre el átomo de Al y los C vecinos con el par libre de NH_3 , algunas regiones de color verde son observados (Fig. 3.12o-p). La interacción de la molécula de CO sobre $\text{C}_{149}\text{H}_{30}:\text{Al}$ es de tipo atractivo fuerte a través del C con el Al (Figura 3.12q-r). Finalmente, la adsorción de las moléculas de NH_3 , H_2O y CH_4 en $\text{C}_{150}\text{H}_{30}$, los contornos NCI revelan que éstas moléculas interactúan a través de Van der Waals con la lámina de grafeno (ver Fig. 3.12s-x).

En la Figura 3.13 se muestra el análisis de los contornos ELF y NCI del complejo agua/benceno. Como ya se mencionó, la interacción de la molécula de agua con benceno fue a través de los átomos de H apuntando hacia dos átomos de C. Los contornos ELF del benceno mostrado en la Figura 3.13a se observa claramente que los electrones del núcleo están localizados sobre los átomos de carbono e hidrógeno. Además, se observa una alta localización electrónica ($\text{ELF}=1$) entre los átomos de C-C sugiriendo que existe un enlace fuerte de tipo covalente. La ELF entre la molécula de agua y benceno tiene un valor ~ 0 indicando que la interacción se da a través de las fuerzas de Van der Waals (3.13b). La Figura 3.13c muestra los dos tipos de interacciones débiles del complejo agua/benceno mediante el análisis NCI: el enlace tipo Van der Waals entre la molécula de agua y el benceno y las interacciones estéricas en el anillo bencénico. Finalmente, estas interacciones fueron analizadas con la teoría cuántica de átomos en moléculas (Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM)) para confirmar la presencia de enlaces no-covalentes. La Figura 3.13d muestran dos puntos críticos de enlace (BCP) de la densidad de electrones moleculares, además, la presencia de un punto crítico de jaula (CCP) localizado entre el centro del anillo bencénico y la molécula de agua y también se observaron tres puntos críticos de anillo (RCP). El punto crítico de jaula se ha observado en estudios previos en sistemas aromáticos adsorbiendo diferentes moléculas, los cuales sugieren que el CCP es característico de las interacciones no-covalentes [129–131].

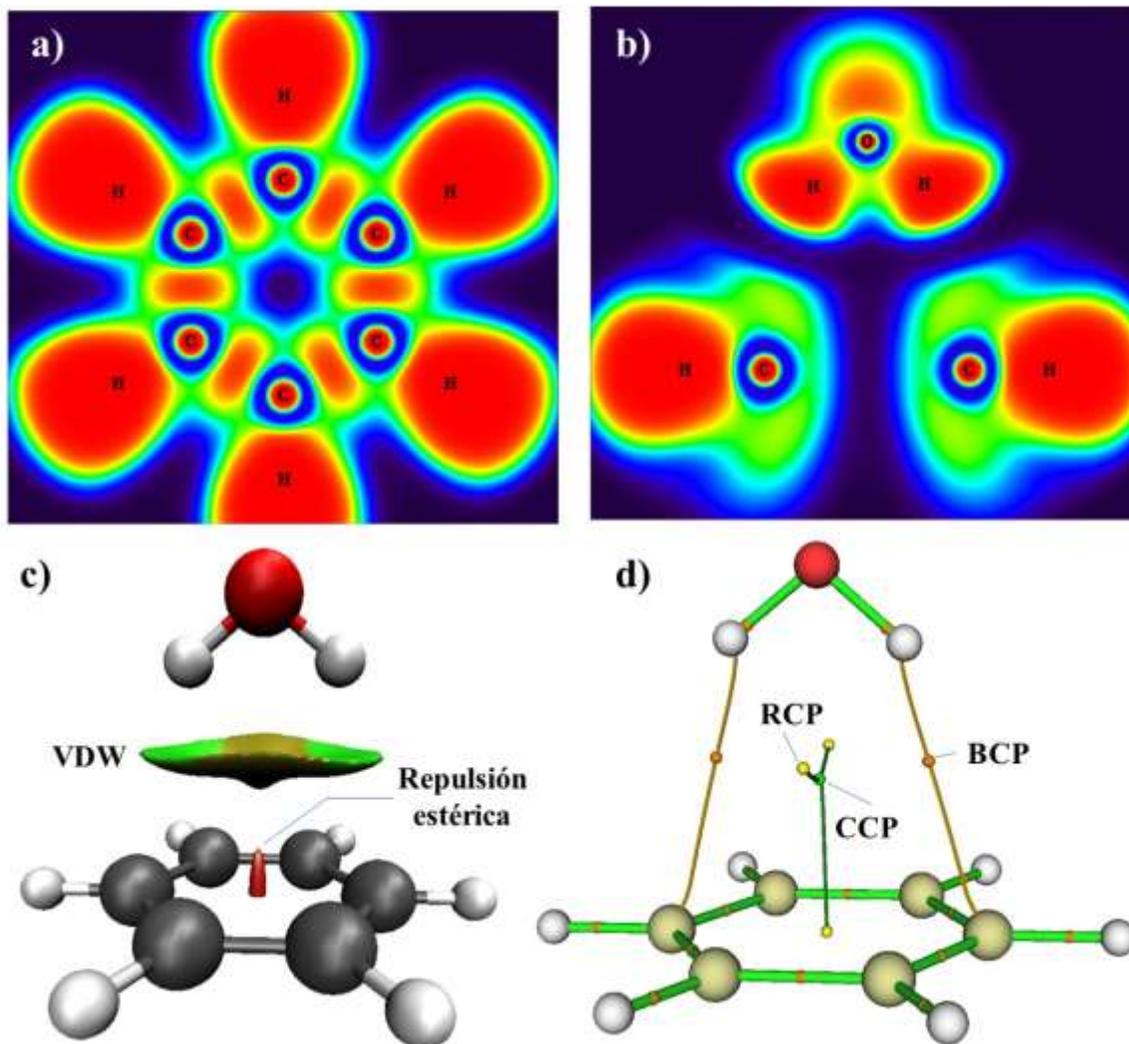


Figura 3.13 Análisis de la interacción agua/benceno: a) y b) ELF para el benceno y el complejo agua/benceno, c) y d) contorno NCI del complejo agua/benceno.

3.5.6 Análisis de los modos vibracionales

Las frecuencias vibracionales de los sistemas fueron calculadas y analizadas para confirmar la estructura de mínima energía local. En todos los sistemas la superficie de energía potencial está en un mínimo, indicando que no existen frecuencias negativas en su espectro vibracional. Los modos vibracionales del espectro IR y las intensidades son mostrados en la Figura 3.14. El espectro IR de los GQDs fueron calculados usando el funcional BLYP y la base SV(P). Los picos más intensos de los modos vibracionales de los GQDs son

similares como se observa en la Figura 3.14a. Con el crecimiento de la molécula de grafeno los modos vibracionales son más intensos. Se observó que los picos en 1524 y 1579 cm^{-1} para la molécula $\text{C}_{150}\text{H}_{30}$ son debidos al estiramiento de los enlaces C-C. En adición, el pico observado en 922 cm^{-1} es debido al estiramiento del C-C con la contribución de los enlaces C-H, la intensidad del pico aumenta a medida que crece la molécula de grafeno. De la misma manera, los espectros en 610 cm^{-1} y 1122 cm^{-1} son más intensos cuando aumenta el tamaño de la molécula (véase Fig. 3.14a).

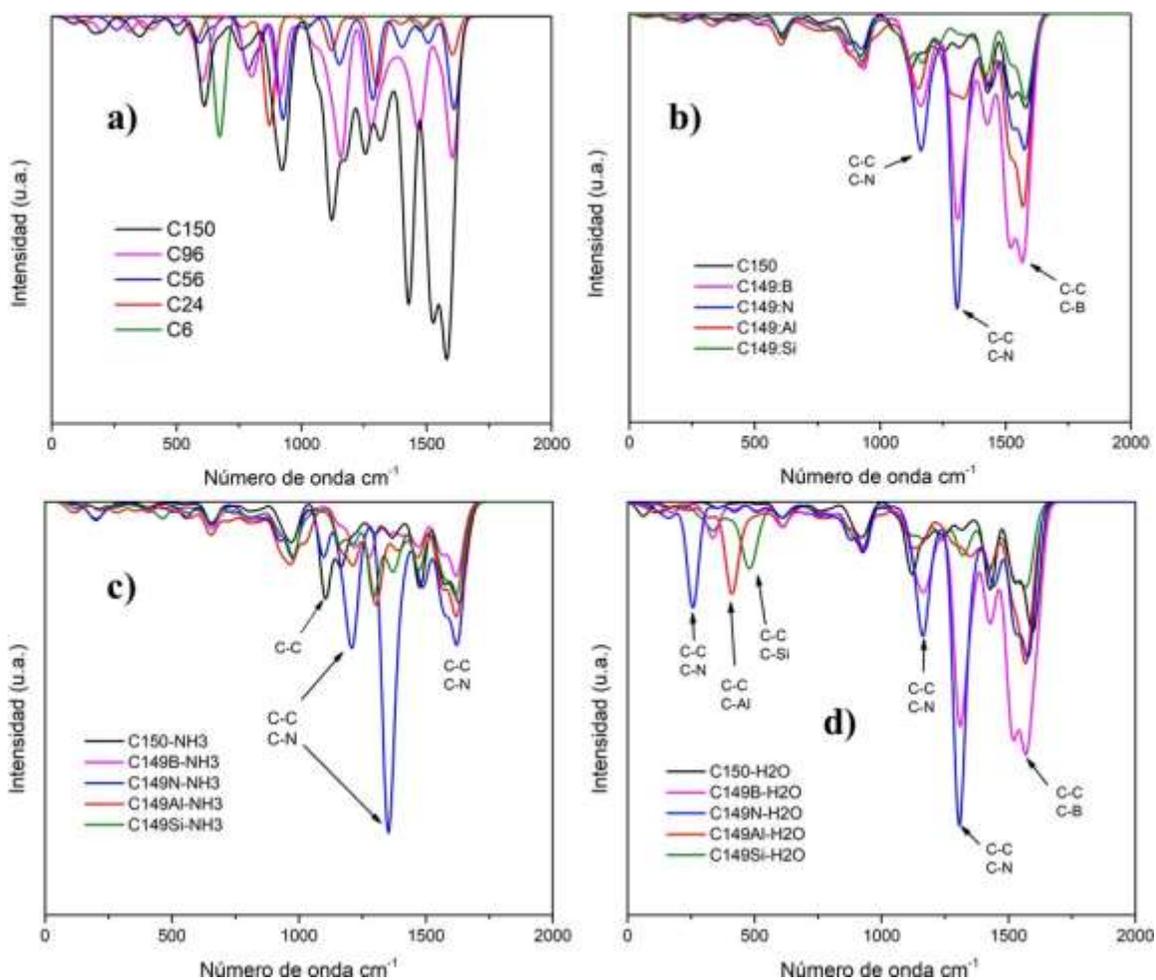


Figura 3.14 Espectro IR de los sistemas calculados mediante BLYP/SV(P) con la corrección D3: a) moléculas de tipo grafeno, se añade el espectro de C_6H_6 como referencia, b) grafeno puro y dopado, c) NH_3 sobre grafeno puro y dopado y d) H_2O sobre grafeno puro y dopado y.

En la Figura 3.14b se muestra el espectro IR del GQDs puro y dopado con B, N, Si y Al. El par de picos contiguos de $C_{150}H_{30}$ en ~ 1524 y ~ 1579 cm^{-1} hacen referencia al estiramiento de los C-C. Si comparamos los espectros del grafeno prístino con los dopados, la presencia del dopante aumenta la intensidad de los picos vibracionales excepto con el Si (véase Figura 3.14b). Además, se observan los modos vibracionales en 1309 y 1157 cm^{-1} de los GQDs dopado con N, B y Al (Figura 3.14b) que podría considerarse a la expansión-contracción de la estructura. Los modos vibracionales de la molécula de NH_3 se muestran en la Figura 3.19c, el modo en el rango de 1040-1060 cm^{-1} representa a la molécula de NH_3 de tipo flexión. La intensidad de los modos vibracionales del NH_3 en 3245 y 3378 cm^{-1} aumentan considerablemente con los GQDs dopados con Al y Si, estos modos vibracionales corresponden al estiramiento simétrico y asimétrico, respectivamente. Finalmente, la Figura 3.14d muestra los modos vibracionales de la adsorción de la molécula de agua sobre los GQDs. Como se observa en la figura, aparecen picos vibracionales adicionales localizados en 258 cm^{-1} , 418 cm^{-1} y 484 cm^{-1} para los GQDs dopado con N, Al y Si, respectivamente.

3.6 Conclusiones

Se desarrolló un estudio teórico sobre la interacción entre pequeñas moléculas de gas con puntos cuánticos de grafeno prístino y dopado (GQDs). Se encontró que el funcional BLYP (incluidas las correcciones NL y D3) describió con precisión la E_b para la adsorción de agua tanto en benceno como en grafeno. Se encontró que el dopaje de los GQDs con átomos como B, N, Al y Si, el E_b puede ser controlado. La E_b para la adsorción de agua, monóxido de carbono y amoníaco en GQDs dopados pueden ser mejorados, lo que indica que el límite de detección de estas moléculas puede ser mejorados en sensores de gas basados en grafeno. El análisis QTAIM reveló que una alta E_b es promovido por la transferencia de carga entre la impureza de los GQDs y los átomos de las moléculas de gas con pares libres (por ejemplo,

H₂O y NH₃). Además, las gráficas contorno ELF indicaron que hay interacciones directas de los átomos de Al y Si con los pares libres de agua y amoniaco. Adicionalmente, las gráficas de contorno NCI indicaron la localización y la naturaleza de las interacciones de las moléculas de gas/GQDs, además, se encontró que los átomos de Al y Si interactúan con los pares libres de agua y amoniaco con fuerzas del orden de enlaces de H moderados a fuertes. Por otro lado, para los GQDs prístinos, los GQDs dopados con B y N, las moléculas de gas interactúan a través de las fuerzas de van der Waals con las GQDs, donde las gráficas de contorno NCI fueron usadas para la localización de las interacciones. Resumiendo, la DFT junto con los análisis QTAIM, ELF y NCI son herramientas valiosas para el diseño de nuevos sensores de gas de alto rendimiento.

CAPÍTULO 4. INTERACCIÓN DE LOS QDS DE GRAFENO Y CÚMULOS METÁLICOS

4.1 Introducción

El grafeno es un material 2D ampliamente estudiado para aplicaciones en la electrónica, medicina y en medio ambiente, debido a sus propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas [74]. Particularmente, las películas de grafeno han sido útiles para el desarrollo de nuevos sustratos conductores transparentes, las cuales pueden ser útiles para la fabricación de dispositivos emisores de luz, celdas solares y transistores de películas delgadas [74]. Además, los compósitos de grafeno decorados con nanopartículas de metales de transición de Ni, Pt, Fe y Cu han usados como catalizadores para generación de hidrógeno o degradación de tintes peligrosos [132–135]. Otros reportes han empleado Nanopartículas (NPs) de Au y Pt para sintetizar grafeno basado en compósitos para evolución de hidrógeno o degradación de colorantes por procesos foto-catalíticos bajo luz visible, pero el principal inconveniente es el alto costo de las NPs de Au y Pt [136,137]. Los electrones de conducción en estas Nps metálicas son capaces de coleccionar de la luz visible a través del efecto de resonancia del plasmón de superficie localizada (localized surface plasmon resonance (LSPR)).

El LSPR permite mejorar no solo la absorción de la luz sino también producir "electrones calientes" con alta energía en la superficie de las nanopartículas metálicas, el cual facilita las reacciones químicas y mejora cualquier conversión química en condiciones ambientales [138]. De hecho, las NPs de metales de transición con tamaños inferiores a 100 nm tienen una alta relación de superficie/volumen en comparación con sus contrapartes en bulto, en consecuencia, hay más sitios activos para la actividad catalítica [139]. Además, el tamaño de estas NPs es fácil de seleccionar con los métodos de síntesis actuales y se pueden volver a dispersar y reutilizar, el cual cumple con los requerimientos actuales de la catálisis verde [139]. Sin embargo, numerosos trabajos experimentales han reportado el uso de NPs metálicas para aplicaciones catalíticas o foto-catalíticas, hay algunos reportes experimentales sobre la comprensión de las propiedades electrónicas en sistemas de NPs

metálicas sobre grafeno [140,141]. Por esta razón, varios estudios teóricos han sido publicados para entender la interacción entre las NPs metálicas y las láminas de grafeno. Por ejemplo, Sahoo et al. estudiaron teóricamente la interacción de los cúmulos de metales de transición (Transition Metals Clusters (TMCs)) en grafeno prístino y defectuoso (una vacancia de carbono) y observaron que los defectos incrementaron la energía de enlace entre los TMCs y el grafeno, el cual significa que los defectos son necesarios para estabilizar los cúmulos [142].

La adsorción de los cúmulos de Fe_{13} y Al_{13} sobre grafeno defectuoso (127 átomos de C) fue estudiado, los autores encontraron energías de adsorción de -6.98 eV y -3.84 eV para los sistemas de cúmulos Fe_{13} y Al_{13} sobre grafeno con defecto, respectivamente [143]. Wang et al. reportaron estudios de DFT de varias nanopartículas basadas en aleaciones de Platino (MPt_{12} NPs) depositadas sobre láminas de grafeno con defectos dopados con Nitrógeno y encontraron que las MPt_{12} NPs presentaron un momento magnético inferior en comparación con las NPs sin alear, esto a su vez, mejora la estabilidad de las MPt_{12} NPs y promueve la actividad catalítica para la reacción de reducción de oxígeno [144]. En adición, Song et al. estudiaron mediante cálculos de DFT la oxidación catalítica de CO sobre grafeno dopado con Cu y encontraron que la alta actividad de las NPs de Cu es atribuida a la resonancia electrónica entre los estados electrónicos de CO, O_2 y el átomo de Cu, particularmente entre los orbitales Cu-3d, $\text{CO-}2\pi^*$ y $\text{O}_2\text{-}2\pi^*$ [145]. Además, Zhou et al. realizaron una investigación por DFT sobre la oxidación de CO mediante cúmulos de Au_8 o Pt_4 sobre grafeno con defectos, los autores demostraron que la presencia de defectos redujo la barrera de reacción de 3.0 eV a 0.2 eV, el cual facilitó la oxidación de CO [146]. Finalmente, Li et al. investigaron las capacidades catalíticas de un átomo de Fe sobre óxido de grafeno (GO) y demostraron que los átomos de Fe se enlazan fuertemente a los sitios de oxígeno. Esto favorece la adsorción de las moléculas de O_2 sobre Fe/GO, lo que a su vez, favorece la oxidación catalítica de CO [147].

Actualmente, los grupos de investigación están enfocando esfuerzos para encontrar un nuevo fotocatalizador basado en grafeno con ancho de banda angosta para una mayor absorción de la luz [148]. El rendimiento foto-catalítico de tales compuestos podría ser

mejorado si se suprimen de manera eficiente la recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados. Para esto, la presencia de hojas de grafeno como soporte es un tema clave porque tiene una alta área de superficie, la cual incrementa los sitios foto-catalíticos y captura rápidamente a los electrones fotogenerados y evita la recombinación de carga [149]. Sin embargo, la interacción débil entre el grafeno y los cúmulos metálicos limita la reactividad de los cúmulos [150]. Por lo tanto, los estudios sobre cómo ajustar o sintonizar la interacción electrónica de tal manera que se pueda predecir las propiedades catalíticas de los sistemas NPs metálicas/grafeno. De hecho, la adsorción débil de los clúster metálicos sobre grafeno no es deseable porque pueden formar cúmulos más grandes, el cual es perjudicial para los procesos catalíticos [150]. Por esta razón, es importante encontrar sistemas novedosos donde los pequeños cúmulos metálicos sean estables sobre grafeno. Debido a esta necesidad, este trabajo se enfoca en los cálculos DFT para investigar las propiedades electrónicas de los cúmulos de Ni₁₃, Cu₁₃ y Fe₁₃ adsorbidos sobre puntos cuánticos de grafeno (Graphene Quantum Dots (GQDs)). Los elementos Cu, Ni y Fe fueron escogidos porque son metales de bajo costo y abundantes y pueden ser fácilmente sintetizados. De hecho, los metales de Cu, Ni y Fe son muy sensibles al oxígeno y cuando son combinados con grafeno, presentan una alta actividad foto-catalítica para la reducción de CO₂, y pueden ser útiles para la síntesis de carbonato de di-metilo y la generación de hidrógeno cuando son combinados con el grafeno [151–155]. El presente trabajo proporcionar un indicio sobre cómo la reactividad, la conductividad eléctrica y la estabilidad de los cúmulos metálicos cambiaron sobre grafeno, a su vez, abre la posibilidad para la síntesis de nuevos catalizadores basados en carbono para la generación de hidrógeno o para la remoción de colorantes, mientras se tiene una alta actividad catalítica a bajo costo.

4.2 Detalles computacionales

La estructura inicial de los cúmulos de Ni₁₃, Cu₁₃ y Fe₁₃ fue determinado usando los potenciales de Gupta y fue optimizado mediante cálculos DFT en el software Orca 3.0.1 [106]. Los parámetros Gupta A(eV), ξ (eV), p, q y r₀ (Å) empleados para los cálculos correspondientes a los cúmulos de Ni₁₃, Cu₁₃ y Fe₁₃ son mostrados en la Tabla 4.1. Las

estructuras de benceno (C₆H₆) y el coroneno (C₂₄H₁₂) fueron usadas como modelos para los cálculos teóricos y son consideradas como láminas de grafeno en este trabajo. Además, se introdujo un defecto (vacancia de carbono) en la geometría de la estructura del coroneno (C₂₄H₁₂), dando lugar a C₂₃H₂₄. Todos los cálculos DFT fueron desarrollados utilizando el funcional Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP) y el conjunto de bases SV(P) [156,157]. La energía de enlace E_b entre los cúmulos metálicos y el grafeno fue calculada con la ecuación:

$$E_b = E_{\text{Cúmulo/Grafeno}} - (E_{\text{Cúmulo}} + E_{\text{Grafeno}}) \quad (1)$$

Donde $E_{\text{Cúmulo/Grafeno}}$ es la energía del complejo cúmulo/grafeno. $E_{\text{Cúmulo}}$ y E_{Grafeno} son las energías para el cúmulo y la lámina de grafeno, respectivamente.

Tabla 4.1. Parámetros de los potenciales de Gupta para los cúmulos de Fe₁₃, Ni₁₃ y Cu₁₃.

| Parámetros | A (eV) | ξ (eV) | p | q | r ₀ (Å) | Referencia |
|------------|--------|------------|--------|-------|--------------------|------------|
| Fe-Fe | 9.6 | 1.8 | 4.5 | 0.4 | 2.1790 | [158] |
| Ni-Ni | 0.0376 | 1.07 | 16.999 | 1.189 | 2.50 | [159] |
| Cu-Cu | 0.0894 | 1.2799 | 10.55 | 2.43 | 2.556 | [160] |

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Propiedades estructurales de los cúmulos de M₁₃ (M=Fe, Ni y Cu)

La Figura 4.1 muestra las estructuras de mínima energía y la multiplicidad de espín para los cúmulos M₁₃. El estado fundamental de los cúmulos M₁₃ exhibe una configuración icosaédrica y presenta una distorsión tipo Jahn-Teller, la cual está en acuerdo con los reportes previos [161,162]. La multiplicidad de spin de la estructura de mínima energía fue 45, 9 y 6 para los cúmulos Fe₁₃, Ni₁₃ y Cu₁₃, respectivamente. Estas multiplicidades de espín están de acuerdo con los estados fundamentales reportados para los cúmulos Fe₁₃

[163], Ni₁₃ [164] y Cu₁₃ [164]. La distancia promedio entre el átomo interno y externo fue de 2.41, 2.32 y 2.42 Å para los cúmulos Fe₁₃, Ni₁₃ y Cu₁₃, respectivamente.

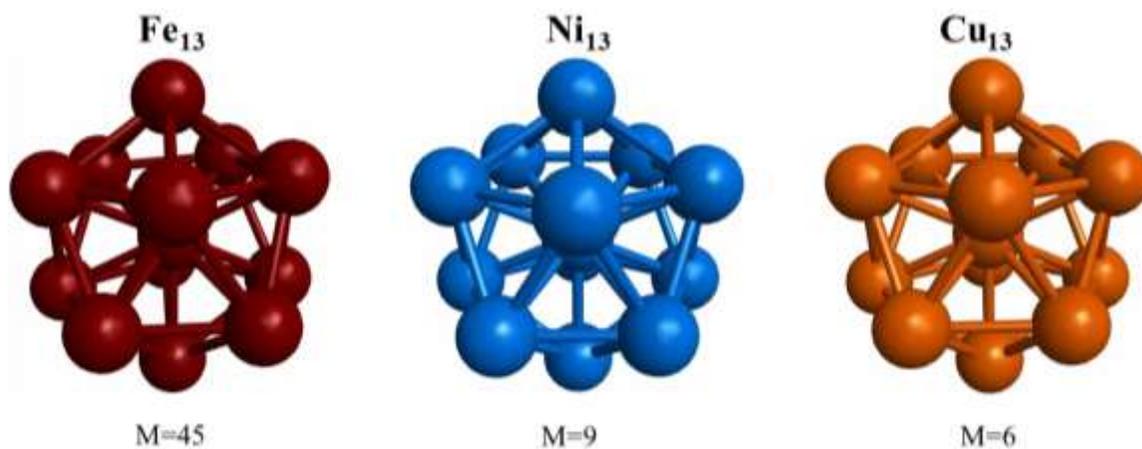


Figura 4.1 Geometrías optimizadas y multiplicidad de espín para los cúmulos metálicos.

4.3.2 Interacción de los QDs de grafeno y los cúmulos M₁₃

Los cúmulos icosaédricos M₁₃ pueden ser adsorbidos por las láminas de grafeno con tres posibles orientaciones: en los bordes, en el vértice o sobre las caras triangulares de los icosaedros. La estructura de mínima energía producida por los cúmulos M₁₃ sobre grafeno indica que la interacción es más fuerte a través de las caras triangulares, excepto para el Ni₁₃ sobre el grafeno cuando hay una vacancia de carbono presente. Las configuraciones más estables para la interacción entre los cúmulos y el grafeno prístino son mostradas en la Figura 4.2. Los cúmulos de Ni₁₃ y Cu₁₃ están enlazados de forma similar al benceno, es decir, a través de su cara triangular. Aquí, cada átomo de la cara triangular está enlazados con dos átomos de C (ver Figuras 4.2b y 4.2c). En el caso de los cúmulos de Fe₁₃, un átomo de la cara triangular está enlazado con un solo átomo de C, ver Figura 4.2a. Cuando los cúmulos M₁₃ están sobre la molécula de coroneno, los cúmulos Fe₁₃ y Cu₁₃ forman enlaces con solo un átomo de carbono en el borde de las moléculas, véase las Figuras 4.2d y 4.2f,

mientras que los átomos en la cara triangular del cúmulo Ni_{13} forman enlaces con dos átomos de carbono en el centro de la molécula de coroneno (Figura 4.2e).

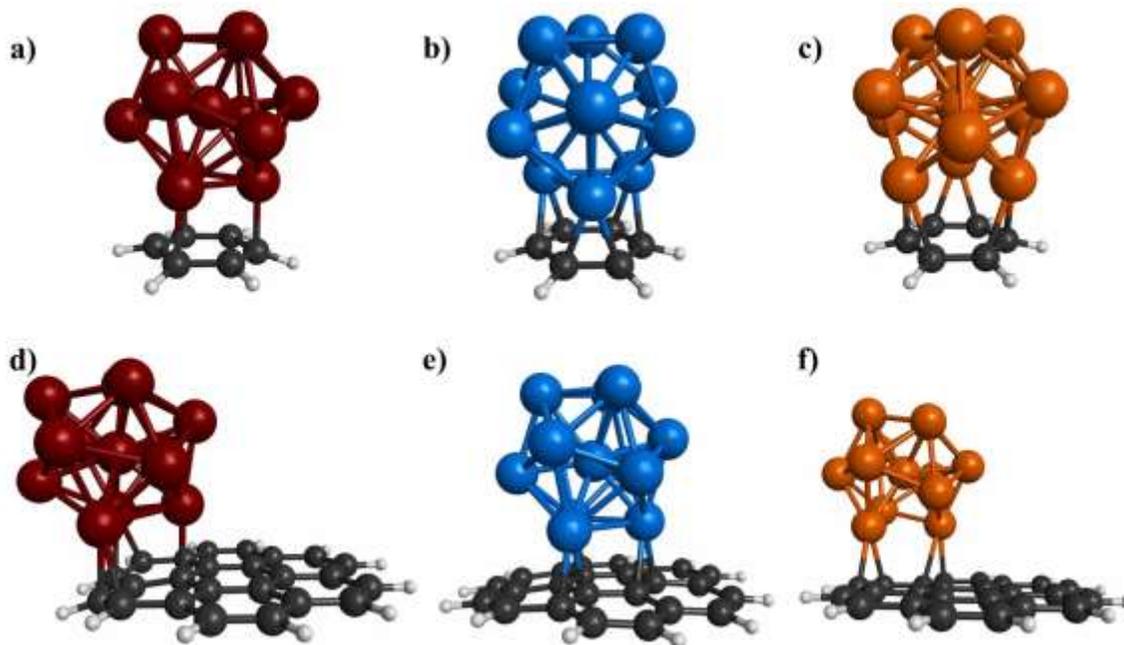


Figura 4.2. Geometrías optimizadas para la interacción de: benceno con a) Fe_{13} , b) Ni_{13} y c) Cu_{13} , y coroneno con d) Fe_{13} , e) Ni_{13} y f) Cu_{13} .

Las configuraciones más estables para la interacción entre los cúmulos M_{13} y la molécula de coroneno con una vacancia son mostradas en la Figura 4.3. Debido a la presencia de esta vacancia, los cúmulos Fe_{13} y Ni_{13} interactúan fuertemente con el GQDs, causando su deformación. En consecuencia, los átomos de C están más cerca de estos cúmulos en comparación con el cúmulo de Cu_{13} cuyos átomos están más lejos de la molécula de coroneno con defecto.

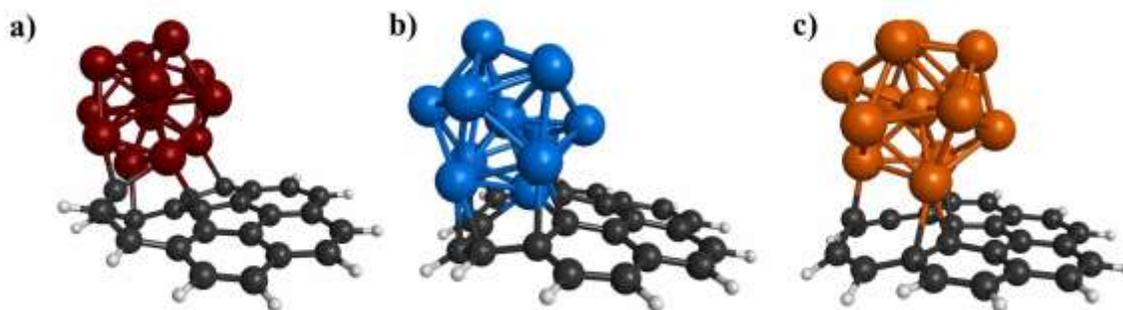


Figura 4.3. Interacción entre los cúmulos de Fe_{13} , Ni_{13} , y Cu_{13} y la molécula de coroneno con una vacancia de Carbono.

Los valores de E_b correspondiente a los cúmulos M_{13} sobre grafeno fueron calculados para diferentes multiplicidades de espín, las energías de enlace para los estados fundamentales son listados en la Tabla 4.2. Para algunos sistemas, los estados cuasidegenerados fueron encontrados, cuyas diferencias en energía están por debajo de 0.01 eV. Para los cúmulos Fe_{13} adsorbidos sobre C_6H_6 y $\text{C}_{23}\text{H}_{12}$, los estados cuasidegenerados fueron encontrados para las multiplicidades de espín de 37 y 39. La Figura 4.4 se presentan las estructuras cuasidegeneradas de los sistemas de Fe_{13} sobre benceno y coroneno con vacancia, dichas estructuras están a 0.01 eV de la estructura más estable (Figs. 4.4a-b). La multiplicidad de espín de los complejos disminuye de 45 para el cúmulo puro de Fe_{13} a 37 para el cúmulo adsorbido, la disminución en el momento magnético ha sido atribuido a la transferencia de carga del cúmulo al grafeno [143]. Los valores de E_b para los sistemas $\text{Fe}_{13}/\text{C}_6\text{H}_6$ y $\text{Fe}_{13}/\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ son comparables a los reportados para los valores experimentales para ambos los complejos $\text{Fe}^+/\text{C}_6\text{H}_6$ y $\text{Fe}^+/\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ [165], ver Tabla 4.2. Para el complejo $\text{Fe}_{13}/\text{benceno}$, también es comparable al reportado para el complejo $\text{Fe}_7/\text{C}_6\text{H}_6$ [166]. El valor de E_b para el complejo $\text{Fe}_{13}/\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ puede ser comparado con el calculado para el complejo Fe_{13}/G , donde G es una supercelda de grafeno calculada por PBE [143], ver Tabla 4.2. Por otro lado, el valor de E_b calculado para el sistema $\text{Fe}_{13}/\text{C}_{23}\text{H}_{12}$ es mayor debido a la presencia de una vacancia en los GQDs, esto es debido a la alta reactividad de la vacancia de grafeno, la cual promueve una fuerte adsorción de los cúmulos metálicos [143]. El valor de E_b para el sistema $\text{Fe}_{13}/\text{C}_{23}\text{H}_{12}$ es más bajo que los obtenidos en superceldas de grafeno [143].

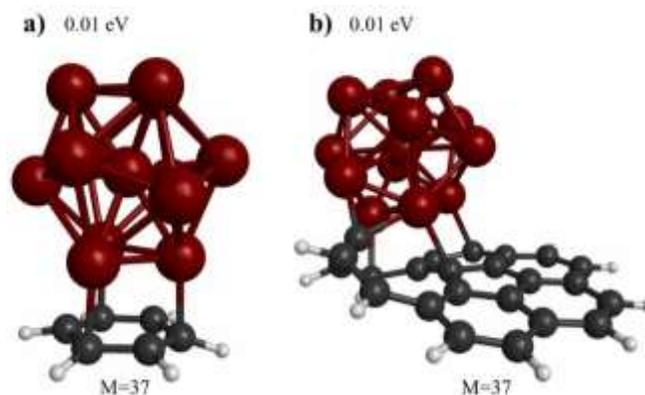


Figura 4.4. Estructuras cuasidegeneradas, energías relativas y multiplicidades de espín de los sistemas: a) $\text{Fe}_{13}/\text{C}_6\text{H}_6$ y b) $\text{Fe}_{13}/\text{C}_{23}\text{H}_{12}$

Los cúmulos de Ni_{13} adsorbidos sobre los GQDs presentan altos valores energía de enlace que aquellos calculados para los cúmulos de Fe y Cu, sin ningún estado cuasidegenerado, ver Tabla 4.2. Los valores E_b calculados son ligeramente más grandes que los reportados para una súper-celda de grafeno con dos vacancias de C [167]. Como una comparación, la Tabla 4.2 muestra el valor experimental E_b para la adsorción de benceno sobre Ni(100), el cual es 2.6 eV menos que para el sistema $\text{Ni}_{13}/\text{C}_6$.

Es importante resaltar que los cúmulos de Cu_{13} tuvieron valores más bajos de energía de enlace en comparación con los cúmulos de Ni_{13} y Fe_{13} . Los valores teóricos E_b para ambos los sistemas $\text{Cu}_{13}/\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ y $\text{Cu}_{13}/\text{C}_{23}\text{H}_{12}$ son cercanos a los otros valores teóricos obtenidos con PBE/vdW para las súper-celdas tanto para el grafeno como para el grafeno con monovacancia [168], respectivamente, ver Tabla 4.2. Por otra parte, el HOMO-LUMO gap (H-L) está relacionada con la estabilidad cinética, la conductividad eléctrica y la reactividad química. Los valores bajos de H-L gaps sugieren una alta conductividad eléctrica, una alta reactividad química y una baja estabilidad. Los H-L gaps fueron 5.07 y 2.81 eV para el C_6H_6 y $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$, respectivamente; esto indica que el H-L gap disminuye con el tamaño de la molécula. Además, la vacancia de carbono reduce drásticamente el valor de la banda prohibida de 2.81 a 0.70 eV, esto significa que el defecto en el GQDs favorece

la conductividad eléctrica. Cuando los cúmulos metálicos Fe_{13} , Ni_{13} y Cu_{13} son depositados sobre los GQDs, todos los valores de H-L gaps disminuyeron en comparación con los valores para los GQDs. Este resultado sugiere que la presencia de los cúmulos metálicos incrementa la conductividad eléctrica de los GQDs. Asimismo, una comparación entre los diferentes sistemas de metal-grafeno sugiere que los valores bajos de la energía prohibida son obtenidos después de la adsorción de Cu. Por lo tanto, la conductividad eléctrica más alta es producida después de la adsorción de Cu, incluso cuando estos sistemas de Cu/grafeno tienen los valores de energía de enlace más bajos.

Los sistemas con la conductividad eléctrica más baja son los complejos $\text{Ni}_{13}/\text{C}_6$, $\text{Fe}_{13}/\text{C}_{23}\text{H}_{12}$ y los sistemas $\text{Ni}_{13}/\text{C}_{23}\text{H}_{12}$. La captura de los electrones fotogenerados y su transporte rápido son adecuados para evitar la recombinación de carga en aplicaciones fotocatalíticas relacionadas con la degradación de colorantes o la generación de hidrógeno. Particularmente, el grafeno decorado con NPs metálicas es ampliamente utilizado porque las nanopartículas metálicas promueven la captura de la luz mediante efectos de dispersión (efecto plasmónico) y también pueden actuar como centros de captura de carga [169]. Adicionalmente, las láminas de grafeno contribuyen al transporte de carga rápida de electrones fotogenerados, reduciendo la recombinación de carga y mejora la actividad fotocatalítica [170]. Considerando esta última afirmación, los cálculos teóricos en este trabajo indican que las nanopartículas de Cu_{13} son deseables para decorar los GQDs, ya que estas NPs mejoran la conductividad del grafeno. De hecho, un reporte previo indica que los compósitos de las NPs de Cu/grafeno son capaces de degradar tres veces más rápido la molécula de colorante rodamina que otros compuestos de grafeno como $\text{TiO}_2/\text{grafeno}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{grafeno}$ o $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{grafeno}$ [141].

Tabla 4.2 Los valores de carga total QTAIM y banda prohibida HOMO-LUMO calculados en la configuración más estable utilizando el funcional BLYP y el conjunto de bases SV(P). QTAIM es la carga total transferida del cúmulo. Los valores positivos indican una transferencia de carga del cúmulo a las moléculas de C_xH_y.

| Sistema | Multiplicidad | E_b (eV) | H-L (eV) | Carga QTAIM |
|---|---------------|--------------|------------|--------------|
| Fe ₁₃ /C ₆ H ₆ | 37, 39 | -1.52, -1.55 | 0.29, 0.11 | +0.70, +0.71 |
| Fe ⁺ -C ₆ H ₆ [165] ^a | - | -2.12 | - | - |
| Fe ₇ /C ₆ H ₆ [166] | 21 | -1.42 | - | - |
| Ni ₁₃ /C ₆ H ₆ | 9 | -4.34 | 0.72 | +0.53 |
| Ni(100)/C ₆ H ₆ | - | -1.23 [140] | - | - |
| Cu ₁₃ /C ₆ H ₆ | 2 | -1.33 | 0.10 | +0.34 |
| Fe ₁₃ /C ₂₄ H ₁₂ | 39 | -2.04 | 0.25 | +0.87 |
| Fe ⁺ -C ₂₄ H ₁₂ [165] ^a | - | -1.39 | - | - |
| Fe ₁₃ /G [143] | - | -0.89 | - | - |
| Ni ₁₃ /C ₂₄ H ₁₂ | 7 | -4.55 | 0.18 | +0.63 |
| Cu ₁₃ /C ₂₄ H ₁₂ | 4 | -1.45 | 0.31 | +0.16 |
| Cu ₁₃ /G | - | -0.69 [168] | | |
| Fe ₁₃ /C ₂₃ H ₁₂ | 37, 39 | -2.55, -2.55 | 0.43, 0.29 | +1.30, +1.37 |
| Fe ₁₃ /dG [143] | - | -6.98 | - | - |
| Ni ₁₃ /C ₂₃ H ₁₂ | 9 | -7.46 | 0.40 | +1.42 |
| Ni ₁₀ /dG | - | -5.34 [167] | - | - |
| Cu ₁₃ /C ₂₃ H ₁₂ | 2 | -1.94 | 0.22 | +0.81 |
| Cu ₁₃ /dG | - | -4.36 [168] | - | - |

^aDatos experimentales para los complejos organometálicos Fe⁺-ligante.

4.3.3 Análisis de enlaces

La teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM) ha sido empleado para analizar las interacciones intermoleculares de los cúmulos con los GQDs usando el paquete MultiWFN [128]. La Tabla 4.2 muestra los valores de la carga total producidos por la interacción entre los cúmulos metálicos y el GQDs. La carga total del cúmulo después de su adsorción sobre grafeno es positivo; esto indica que la carga del electrón fue transferida del cúmulo al GQDs. Por ejemplo, el cúmulo de Ni₁₃ transfirió 1.42 e^- hacia los átomos de C en el GQDs para el sistema Ni₁₃/C₂₃. Los valores más altos de la carga QTAIM aparecen en los sistemas donde los cúmulos M₁₃ son adsorbidos sobre el GQDs con una vacancia de carbono. La carga de electrones transferida a los GQDs es directamente relacionada a la energía de enlace; es decir, los valores bajos de carga transferida implican energías de enlace pequeños, ver Tabla 4.2. Como se explicó anteriormente, la transferencia de carga fue inferida a partir de la disminución de los momentos magnéticos de los cúmulos puros a los cúmulos adsorbidos.

Los tipos de enlaces entre los cúmulos metálicos y el GQDs fueron estudiados usando la función de localización electrónica (ELF), la cual es útil para encontrar un par electrónico en cierta región del espacio. La ELF tiene valores de 0 a 1, los cuales indican la probabilidad de encontrar un par electrónico de 0 a 100%. La Figura 4.5 muestra los contornos ELF para todos los sistemas de grafeno. El valor de ~0.4 para el cúmulo Fe₁₃ indica una alta deslocalización electrónica en todo el cúmulo (ver Figura 4.5a). Un valor de ~0.3 fue encontrado para los cúmulos Ni₁₃ y Cu₁₃, sugiriendo que los electrones alrededor de los átomos están ligeramente deslocalizados (Figura 4.5b-c). Las Figuras 4.5d-4.5l ilustran los contornos ELF para los cúmulos M₁₃ sobre el GQDs. La región roja entre los átomos de C en benceno y coroneno indica un enlace C-C de tipo covalente. En general, las regiones de amarillo a rojo localizadas en la parte superior de los dos átomos de C indican que el par de electrones está más cerca a los GQDs, que son originados por la transferencia de carga de los cúmulos, ver las Figs. 4.5d-l. Para los cúmulos Fe₁₃ y Ni₁₃ adsorbidos sobre benceno y coroneno, y para todos los complejos de Cu₁₃, el valor de ELF es entre 0.7 y 0.8, el cual sugiere una transferencia de carga baja del cúmulo al GQDs,

véase las Figuras 4.5d-i y 4.5l. Por otro lado, para los cúmulos de hierro y níquel adsorbidos en GQDs con defecto, el valor ELF es más alto que 0.9 en la parte superior de los átomos de C, ver las Figs. 4.5j-k. Los valores altos de ELF cerca de los átomos de C sugieren una fuerte transferencia de carga desde el cúmulo de Ni₁₃ y Fe₁₃ hacia el grafeno con defecto, en acuerdo con las cargas QAIM.

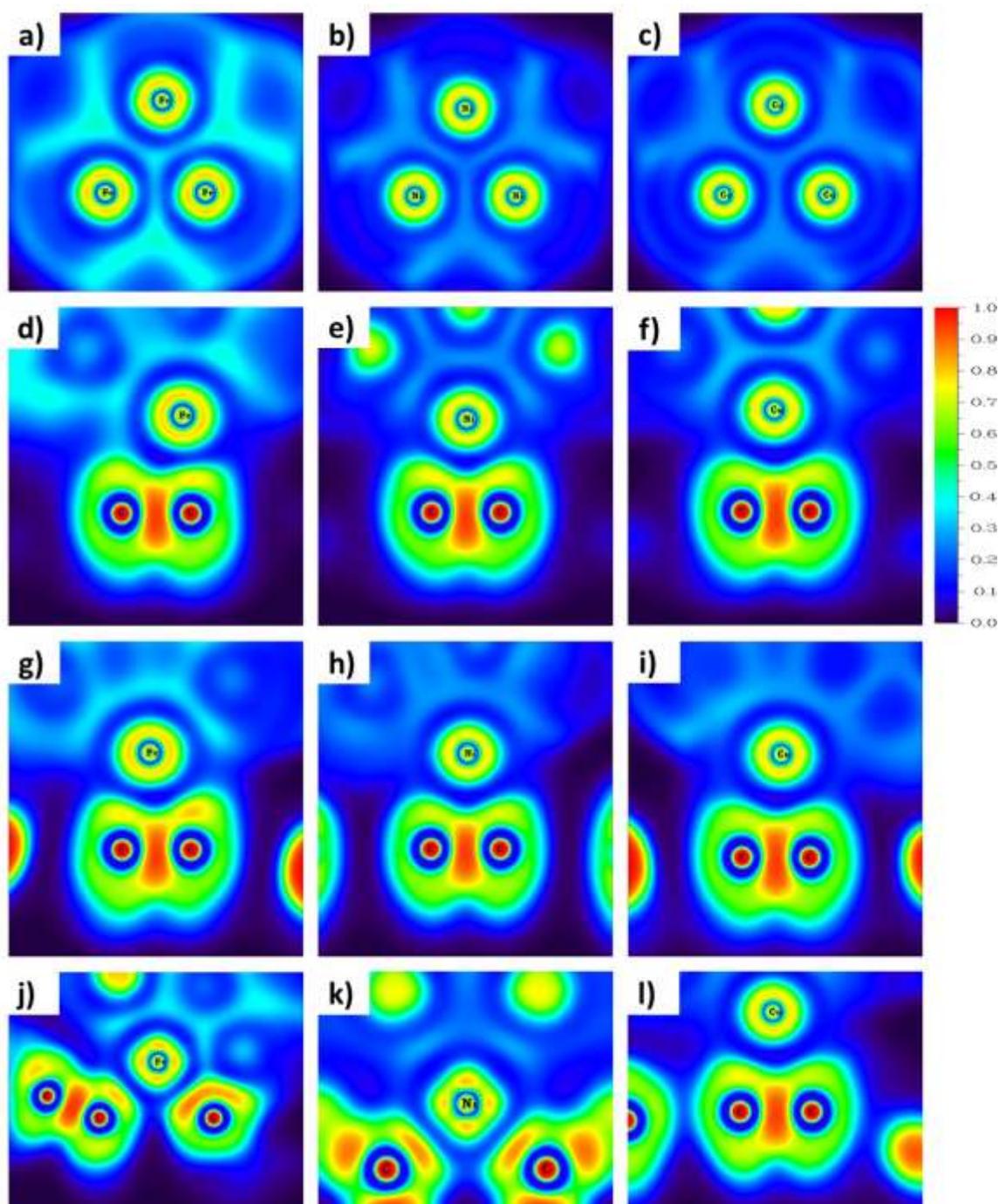


Figura 4.5. Contornos ELF para los sistemas: a) Fe_{13} , b) Ni_{13} , c) Cu_{13} , d) $\text{Fe}_{13}/\text{C}_6\text{H}_6$, e) $\text{Ni}_{13}/\text{C}_6\text{H}_6$, f) $\text{Cu}_{13}/\text{C}_6\text{H}_6$, g) $\text{Fe}_{13}/\text{C}_{24}\text{H}_{12}$, h) $\text{Ni}_{13}/\text{C}_{24}\text{H}_{12}$, i) $\text{Cu}_{13}/\text{C}_{24}\text{H}_{12}$, j) $\text{Fe}_{13}/\text{C}_{23}\text{H}_{12}$, k) $\text{Ni}_{13}/\text{C}_{23}\text{H}_{12}$, y l) $\text{Cu}_{13}/\text{C}_{24}\text{H}_{12}$.

La interacción de los cúmulos metálicos y el GQDs fueron analizados mediante las interacciones no covalentes (NCI). Este análisis es adecuado para estudiar el tipo de

interacción producido durante la adsorción de los cúmulos metálicos. La Figura 4.6 muestra los contornos NCI para los cúmulos M_{13} adsorbidos sobre el GQDs. El sistema Cu_{13}/C_{24} revela que la interacción entre el Cu_{13} y el coroneno es dominado por las interacciones de Van der Waals (ver región verde en la Figura 4.6f), en acuerdo con su baja energía de adsorción -1.45 eV y la baja transferencia de carga de $+0.16$, ver Tabla 4.2. Sin embargo, en los otros sistemas con un alto valor de E_b , los contornos del NCI muestran solo interacciones repulsivas debido al efecto estérico, ver las regiones rojas en las Figuras 4.6a-e y 4.6g-i. Esta fuerza de repulsión aparece cuando dos átomos están muy cercanos y los orbitales se superponen [171].

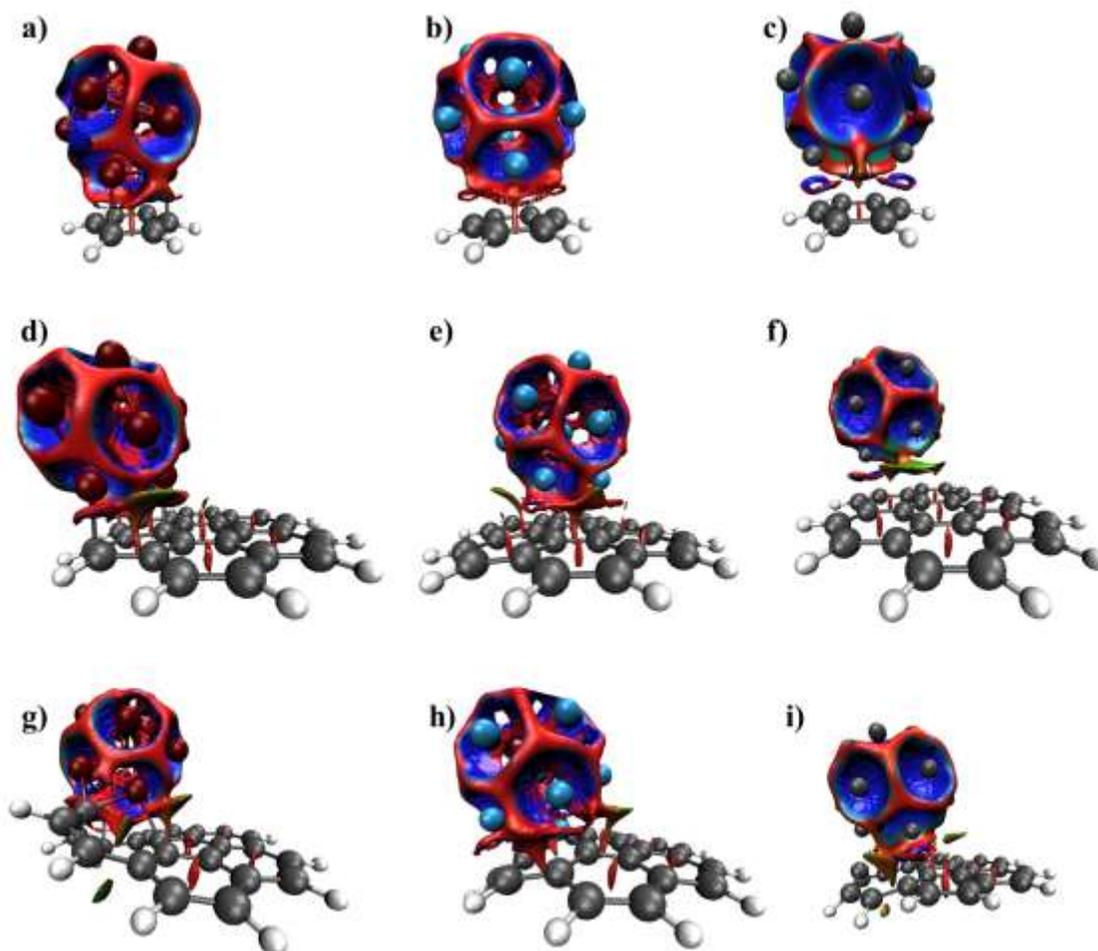


Figura 4.6 Contornos NCI de la interacción entre el benceno y a) Fe_{13} , b) Ni_{13} , y c) Cu_{13} ; coroneno y d) Fe_{13} , e) Ni_{13} , y f) Cu_{13} ; y coroneno con defecto y g) Fe_{13} , h) Ni_{13} , y i) Cu_{13} .

4.3.4 Mapeos de los orbitales HOMO y LUMO de grafeno

El orbital de mayor energía ocupado (Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO)) y el de menor energía desocupado (Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO)) son llamados orbitales moleculares de frontera, esto debido a que, en estos orbitales se presentan las interacciones más importantes. Además, el análisis de los orbitales moleculares de frontera es de gran importancia para identificar los sitios de interacciones susceptibles a ataques electrofílicos o nucleofílicos al estudiar la reactividad de las moléculas [172]. La interacción entre los orbitales HOMO y LUMO en una reacción química es mayor cuando la diferencia energética HOMO-LUMO es menor. Esta diferencia energética es denominado gap, el cual es tomado como un parámetro de estabilidad de dos sistemas atómicos o moleculares, entre más alta más estable es el sistema. La estabilidad del sistema es relacionada con la reactividad química, a mayor estabilidad menor reactividad.

La figura 4.7 muestra a los orbitales moleculares HOMO y LUMO para el coroneno prístino y el coroneno con vacancia. Las isosuperficies de los orbitales moleculares muestran que, para el grafeno prístino, el HOMO y LUMO son debido principalmente a la contribución de los orbitales P_z de los átomos de C y de los orbitales π y π^* , respectivamente. Los enlaces π son generados por el solapamiento de los orbitales P que son distribuidos sobre del anillo bencénico. El valor del H-L gap del coroneno fue de 2.81 eV. Como es mostrada en la Figura 4.6, el HOMO del coroneno puro está delocalizado sobre los anillos bencénicos periféricos de toda de la estructura, mientras que el LUMO, es distribuido sobre todos los anillos periféricos incluyendo el anillo bencénico central de la estructura. Para el caso del coroneno con vacancia, el HOMO se distribuye en toda la lámina, la presencia de la vacancia en el grafeno hace que se formen dos pentágonos, véase Figura 4.7. Mientras que, el LUMO presenta una hibridación de los orbitales P_z con una mayor concentración en los pentágonos, el cual está en acuerdo con la reducción del H-L gap (0.7 eV). Se puede concluir que la reducción de H-L gap causa más reactividad que el grafeno prístino.

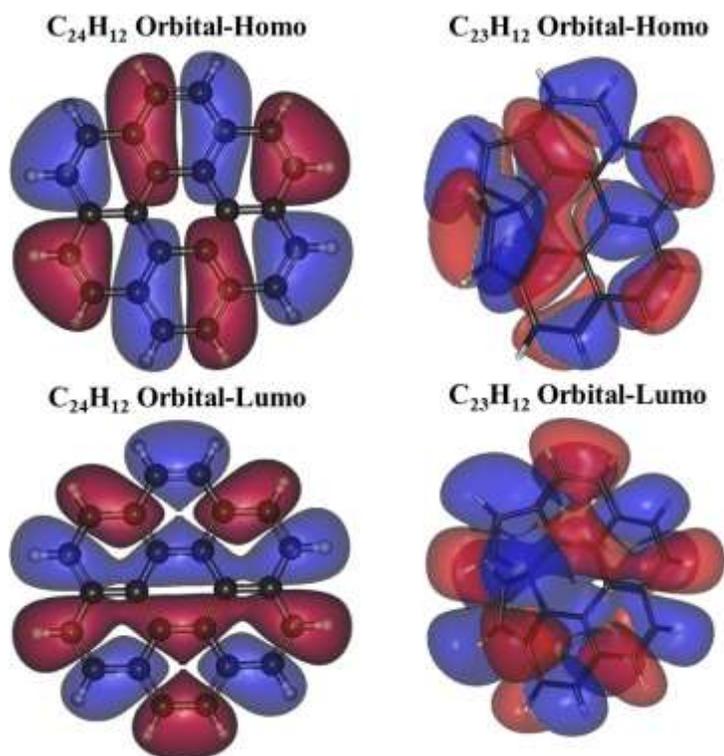


Figura 4.7 Mapeos de orbital HOMO y LUMO para el grafeno prístino($C_{24}H_{12}$) y con vacancia ($C_{23}H_{12}$).

4.3.5 Mapeos de los orbitales HOMO de los cúmulos metálicos sobre el grafeno

Para explicar la estabilidad de los cúmulos soportados en grafeno se mapearon los orbitales de mayor energía ocupado. En la Figura 4.8 se muestra los orbitales HOMO para los cúmulos metálicos, cúmulos soportados sobre grafeno prístino y sobre grafeno con vacancia. En dicha figura se observa que, en el caso de los metales, el HOMO es un orbital d que se distribuye simétricamente en todo el cúmulo (véase Figuras 4.8a-c). Para los M_{13} sobre benceno, el orbital HOMO presenta una distribución simétrica para los Fe_{13} y Cu_{13} sobre la estructura del benceno, mientras que para el Ni_{13} presenta una distribución asimétrica (Figuras 4.8d-f). Para todos los sistemas M_{13} /grafeno, el orbital d de los cúmulos metálicos interactúa con el orbital π de la hibridación sp^2 del grafeno como se muestran en las Figuras 4.8d-l. Esta interacción es debido al solapamiento de los orbitales, la cual forma un enlace fuerte (π - d) entre el átomo metálico y el C. Con los mapeos del orbital HOMO y los altos valores de carga QTAIM (Tabla 4.2) revelan que los cúmulos de Ni_{13} tienen una mayor afinidad electrónica con los átomos de C de los GQDs que los cúmulos de Fe_{13} y

Cu_{13} . El mecanismo de la transferencia de carga de los cúmulos metálicos hacia los GQDs se explica con la ayuda de la química organometálica, en donde se describe la química de los enlaces formados por el metal-carbón. El cúmulo recibe carga electrónica del grafeno a través de la interacción entre el orbital LUMO del cúmulo y el HOMO del grafeno (enlace σ). El exceso de carga en el cúmulo es transferido hacia los carbonos del grafeno a través del orbital HOMO del cúmulo y LUMO del grafeno (retro-donación).

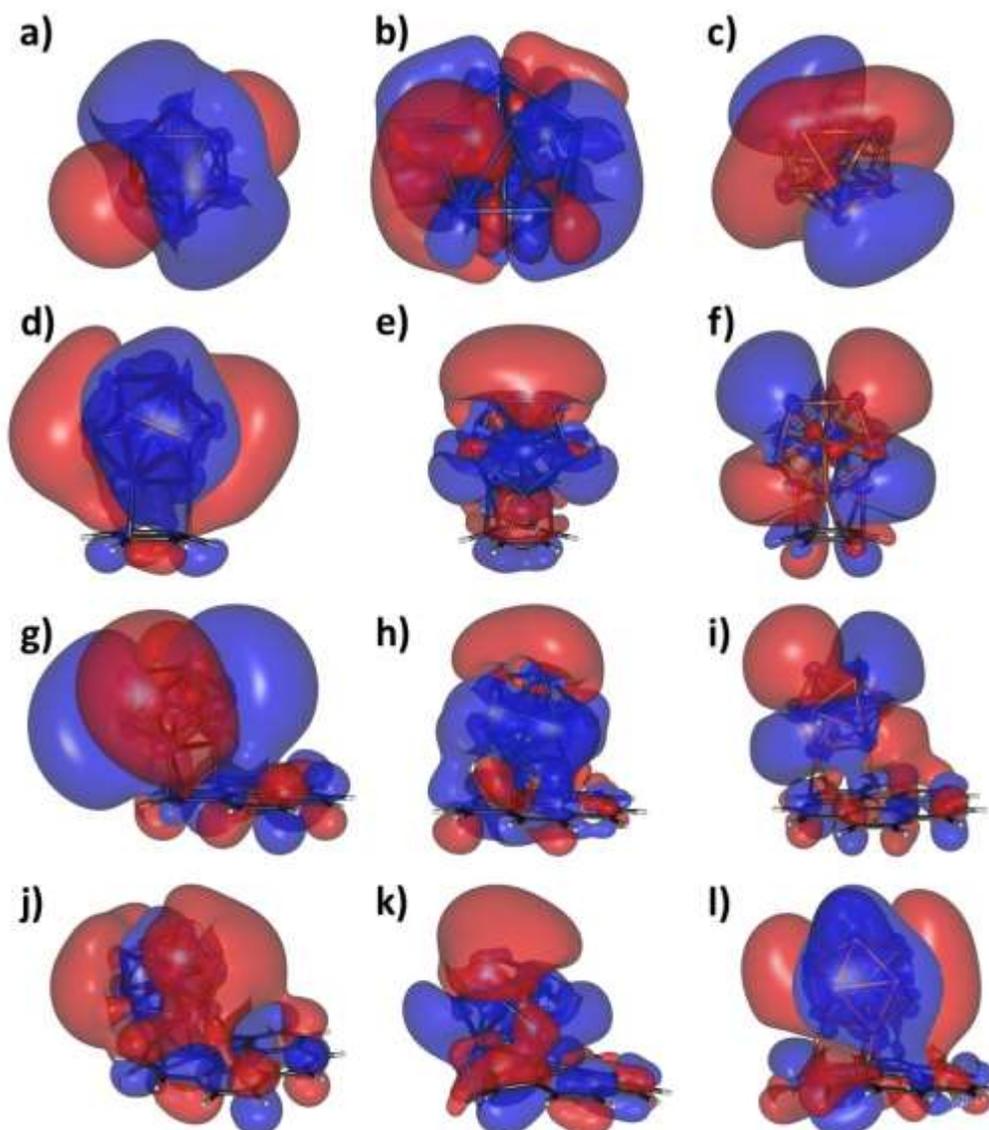


Figura 4.8. Mapeos de orbital HOMO para los sistemas: a) Fe_{13} , b) Ni_{13} , c) Cu_{13} , d) $\text{Fe}_{13}/\text{C}_6\text{H}_6$, e) $\text{Ni}_{13}/\text{C}_6\text{H}_6$, f) $\text{Cu}_{13}/\text{C}_6\text{H}_6$, g) $\text{Fe}_{13}/\text{C}_{24}\text{H}_6$, h) $\text{Ni}_{13}/\text{C}_{24}\text{H}_{12}$, i) $\text{Cu}_{13}/\text{C}_{24}\text{H}_{12}$, j) $\text{Fe}_{13}/\text{C}_{23}\text{H}_{12}$, k) $\text{Ni}_{13}/\text{C}_{23}\text{H}_{12}$, y l) $\text{Cu}_{13}/\text{C}_{24}\text{H}_{12}$.

4.4 Conclusiones

De acuerdo con los cálculos de las estructuras de mínima energía, los cúmulos metálicos están interactuando con los GQDs a través de sus caras triangulares. Los átomos de la cara triangular en los cúmulos de Ni₁₃ y Cu₁₃ están enlazados con dos átomos de C tanto en el coroneno como en el benceno, mientras que, los átomos del cúmulo Fe₁₃ son enlazados con un solo átomo de C en el GQDs. La presencia de una vacancia de carbono en la molécula de coroneno aumentó la energía de enlace del cúmulo metálico. En general, los valores más altos de energía de enlace fueron observados para los cúmulos de Ni₁₃, mientras que, los valores más bajos fueron observados para los cúmulos de Cu₁₃, sugiriendo que los sistemas de Cu₁₃/grafeno son los más reactivos. El análisis de enlace indica que la transferencia de carga es lograda de los cúmulos metálicos al grafeno y fue mejorada debido a la presencia del defecto de C. La presencia de la vacancia deformó al GQDs y redujo la distancia interatómica entre los átomos de C y los átomos metálicos, a su vez, facilitó la transferencia de carga. La transferencia de carga más fuerte fue observada en el sistema Ni₁₃/C₂₃H₁₂. Además, los valores de la banda prohibida disminuyeron con el aumento del tamaño del GQDs, pero aumentaron cuando la vacancia C está presente. En adición, los contornos ELF demostraron que los cúmulos metálicos transfieren carga al GQDs. Este estudio demostró cómo la conductividad eléctrica y la reactividad de los sistemas de metal/grafeno pueden ser controlados aumentando el tamaño del GQDs, por adición de defectos o usando diferentes cúmulos metálicos. Las altas conductividades eléctricas son necesarias para evitar la recombinación del electrón-hueco, a su vez, favorecen los procesos catalíticos o fotocatalíticos. De acuerdo con los resultados, los valores más altos de conductividad eléctrica son obtenidos cuando los cúmulos de Cu₁₃ son adsorbidos sobre los GQDs.

CONCLUSIONES GENERALES

Experimentalmente se presentó una ruta alterna para la fabricación de películas delgadas de grafeno mediante técnica de pulverización catódica. La película de óxido de hierro jugó un rol importante como catalizador para el crecimiento de las películas de grafeno fuertemente adherido al sustrato. Los grupos hidroxilo adsorbidos en la película de óxido de hierro promueven la formación de enlaces fuertes con los grupos funcionales de C-OH y C=O del grafeno. Se encontró que la ausencia de la película de óxido de hierro el grafeno no crece sobre vidrio.

Las nanopartículas metálicas de Fe, Ni y Cu fueron usadas para el crecimiento de las películas de grafeno y se encontró que las NPs de níquel mejoraron la grafitización del grafeno. Este resultado concuerda con los resultados obtenidos por DFT, donde el níquel presentó una mayor energía de adsorción sobre los GQDs. De acuerdo con los resultados experimentales y teóricos concluimos que, para el desarrollo de conductores transparentes de grafeno, es necesario incluir superficies de níquel para un crecimiento rápido, con buena adherencia y alta cristalinidad.

REFERENCIAS

- [1] A.J. Van Bommel, J.E. Crombeen, A. Van Tooren, LEED AND AUGER ELECTRON OBSERVATIONS OF THE SiC (0001) SURFACE, *Surf. Sci.* 48 (1975) 463–472.
- [2] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* (80-.). 306 (2004) 666–669. doi:10.1126/science.1102896.
- [3] C. Faugeras, B. Faugeras, M. Orlita, M. Potemski, R.R. Nair, A.K. Geim, Thermal conductivity of graphene in corbino membrane geometry, *ACS Nano.* 4 (2010) 1889–1892. doi:10.1021/nm9016229.
- [4] N.M.R. Peres, Colloquium: The transport properties of graphene: An introduction, *Rev. Mod. Phys.* 82 (2010) 2673–2700. doi:10.1103/RevModPhys.82.2673.
- [5] X. Du, I. Skachko, A. Barker, E.Y. Andrei, Approaching ballistic transport in suspended graphene, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 491–495. doi:10.1038/nnano.2008.199.
- [6] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer, Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Commun.* 146 (2008) 351–355. doi:10.1016/j.ssc.2008.02.024.
- [7] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science* (80-.). 321 (2008) 385–388. doi:10.1126/science.1157996.
- [8] G. Jo, M. Choe, S. Lee, W. Park, Y.H. Kahng, T. Lee, The application of graphene as electrodes in electrical and optical devices, *Nanotechnology.* 23 (2012) 112001.

doi:10.1088/0957-4484/23/11/112001.

- [9] X. Wang, L. Zhi, K. Müllen, Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells, *Nano Lett.* 8 (2008) 323–327. doi:10.1021/nl072838r.
- [10] W.-T. Hsu, Z.-S. Tsai, L.-C. Chen, G.-Y. Chen, C.-C. Lin, M.-H. Chen, J.-M. Song, C.-H. Lin, Passivation ability of graphene oxide demonstrated by two-different-metal solar cells, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014) 696. doi:10.1186/1556-276X-9-696.
- [11] X. Miao, S. Tongay, M.K. Petterson, K. Berke, A.G. Rinzler, B.R. Appleton, A.F. Hebard, High efficiency graphene solar cells by chemical doping, *Nano Lett.* 12 (2012) 2745–2750. doi:10.1021/nl204414u.
- [12] M.H. Rummeli, A. Bachmatiuk, F. Börrnert, F. Schäffel, I. Ibrahim, K. Cendrowski, G. Simha-Martynkova, D. Plachá, E. Borowiak-Palen, G. Cuniberti, B. Büchner, Synthesis of carbon nanotubes with and without catalyst particles, *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) 1–9. doi:10.1186/1556-276X-6-303.
- [13] B. Luo, J.M. Caridad, P.R. Whelan, J.D. Thomsen, D.M.A. Mackenzie, A. Grubišić Čabo, S.K. Mahatha, M. Bianchi, P. Hofmann, P.U. Jepsen, P. Bøggild, T.J. Booth, Sputtering an exterior metal coating on copper enclosure for large-scale growth of single-crystalline graphene, *2D Mater.* 4 (2017) 045017. doi:10.1088/2053-1583/aa85d5.
- [14] X.J. Dai, C. Skourtis, Substrate characteristics beneath self-aligned carbon-nanotube forests, *J. Appl. Phys.* 103 (2008). doi:10.1063/1.2943273.
- [15] Q. Fu, S.M. Huang, J. Liu, Chemical vapor depositions of single-walled carbon nanotubes catalyzed by uniform Fe₂O₃ nanoclusters synthesized using diblock copolymer micelles, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 6124–6129. doi:10.1021/jp049483.

- [16] F. Neese, ORCA, An Ab Initio, Density Funct. Semiempirical Progr. Packag. 3.0.1. (n.d.).
- [17] W. Shockley, H.J. Queisser, Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 510–519. doi:10.1063/1.1736034.
- [18] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, M. Powalla, Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%, *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* 10 (2016) 583–586. doi:10.1002/pssr.201600199.
- [19] H. Heriche, Z. Rouabah, N. Bouarissa, High-efficiency CIGS solar cells with optimization of layers thickness and doping, *Optik (Stuttg.)* 127 (2016) 11751–11757. doi:10.1016/j.ijleo.2016.09.071.
- [20] B. O'Regan, M. Gratzel, A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films, *Nature*. 353 (1991) 737–740. doi:10.1038/353737a0.
- [21] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, K. Yamamoto, Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%, *Nat. Energy*. 2 (2017).
- [22] J. Benick, A. Richter, R. Müller, H. Hauser, F. Feldmann, P. Krenckel, S. Riepe, F. Schindler, M.C. Schubert, M. Hermle, A.W. Bett, S.W. Glunz, High-Efficiency n-Type HP mc Silicon Solar Cells, *IEEE J. Photovoltaics*. 7 (2017) 1171–1175. doi:10.1109/JPHOTOV.2017.2714139.
- [23] Y.H.T. Wayesh Qarony, Mohammad I. Hossain, M. Khalid Hossain, M. Jalal Uddin, A. Haque, A.R. Saad, Efficient amorphous silicon solar cells: characterization, optimization, and optical loss analysis, *Results Phys.* 7 (2017) 4287–4293. doi:https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.09.030.

- [24] M. Taguchi, A. Yano, S. Tohoda, K. Matsuyama, Y. Nakamura, T. Nishiwaki, K. Fujita, E. Maruyama, 24.7% Record Efficiency HIT Solar Cell on Thin Silicon Wafer, *IEEE J. Photovoltaics*. 4 (2014) 96–99. doi:10.1109/JPHOTOV.2013.2282737.
- [25] B.M. Kayes, H. Nie, R. Twist, S.G. Spruytte, F. Reinhardt, I.C. Kizilyalli, G.S. Higashi, 27.6% Conversion efficiency, a new record for single-junction solar cells under 1 sun illumination, *Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf.* (2011) 000004–000008. doi:10.1109/PVSC.2011.6185831.
- [26] M. Wanlass, Systems and methods for advanced ultra-high-performance InP solar Cell, US Patent 9,590,131 B2, 2017.
- [27] P.C. Choubey, A. Oudhia, R. Dewangan, V.Y.T.P.G. Autonomous, A review : Solar cell current scenario and future trends, *Recent Res. Sci. Technol.* 2012. 4 (2012) 99–101.
- [28] S. Mori, H. Oh-Oka, H. Nakao, T. Gotanda, Y. Nakano, H. Jung, A. Iida, R. Hayase, N. Shida, M. Saito, K. Todori, T. Asakura, A. Matsui, M. Hosoya, Organic photovoltaic module development with inverted device structure, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1737 (2015) 26–31. doi:10.1557/opl.2015.540.
- [29] W.S. Yang, J.H. Noh, N.J. Jeon, Y.C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S. Il Seok, High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange, *Science* (80-.). 348 (2015) 1234–1237. doi:10.1126/science.aaa9272.
- [30] R.R. Chamberlin, J.S. Skarman, Chemical Spray Deposition Process for Inorganic Films, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 86–89.
- [31] J.C. Vigié, J. Spitz, Chemical Vapor Deposition at Low Temperatures, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 585–588.

- [32] A. Hernandez-Valdes, R.A. Zarate, A.I. Martinez, M.I. Pech-Canul, M.A. Garcia-Lobato, R. Villaroel, The role of solvents on the physical properties of sprayed iron oxide films, *Vacuum*. 105 (2014) 26–32. doi:10.1016/j.vacuum.2014.02.001.
- [33] E.-B. Ko, J.-S. Choi, H. Jung, S.-C. Choi, C.-Y. Kim, Low Temperature Synthesis of Fluorine-Doped Tin Oxide Transparent Conducting Thin Film by Spray Pyrolysis Deposition, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 16 (2016) 1934–1937. doi:10.1166/jnn.2016.11991.
- [34] V.S. Vidhya, S. Piraman, Preparation of Characterizations of ITO Thin Films with Different Sn Concentration by Jet Nebulizer Technique, *J. Photonics Spintron.* 3 (2014) 4–9.
- [35] R.G. Dhere, M. Bonnet-Eymard, E. Charlet, E. Peter, J.N. Duenow, J. V. Li, D. Kuciauskas, T.A. Gessert, CdTe solar cell with industrial Al:ZnO on soda-lime glass, *Thin Solid Films*. 519 (2011) 7142–7145. doi:10.1016/j.tsf.2010.11.095.
- [36] P.S. Vasekar, N.G. Dhere, H. Moutinho, Development of CIGS2 solar cells with lower absorber thickness, *Sol. Energy*. 83 (2009) 1566–1570. doi:10.1016/j.solener.2009.05.005.
- [37] D.S. Hecht, L. Hu, G. Irvin, Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures, *Adv. Mater.* 23 (2011) 1482–1513. doi:10.1002/adma.201003188.
- [38] S. Park, J.T. Lim, W.Y. Jin, H. Lee, B.H. Kwon, N.S. Cho, J.H. Han, J.W. Kang, S. Yoo, J.I. Lee, Efficient Large-Area Transparent OLEDs Based on a Laminated Top Electrode with an Embedded Auxiliary Mesh, *ACS Photonics*. 4 (2017) 1114–1122. doi:10.1021/acsp Photonics.6b00942.
- [39] S.H. Brewer, S. Franzen, Optical properties of indium tin oxide and fluorine-doped tin oxide surfaces: Correlation of reflectivity, skin depth, and plasmon frequency

- with conductivity, *J. Alloys Compd.* 338 (2002) 73–79. doi:10.1016/S0925-8388(02)00217-7.
- [40] Z. Banyamin, P. Kelly, G. West, J. Boardman, Electrical and Optical Properties of Fluorine Doped Tin Oxide Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering, *Coatings*. 4 (2014) 732–746. doi:10.3390/coatings4040732.
- [41] L. Wang, Y. Yang, T.J. Marks, Z. Liu, S.T. Ho, Near-infrared transparent electrodes for precision Teng-Man electro-optic measurements: In₂O₃ thin-film electrodes with tunable near-infrared transparency, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 1–3. doi:10.1063/1.2089184.
- [42] Q. Zheng, Z. Li, J. Yang, J. Kim, Graphene oxide-based transparent conductive films, *Prog. Mater. Sci.* 64 (2014) 200–247.
- [43] A. Andersson, N. Johansson, P. Bröms, N. Yu, D. Lupo, W.R. Salaneck, Fluorine Tin Oxide as an Alternative to Indium Tin Oxide in Polymer LEDs, *Adv. Mater.* 10 (1998) 859–863. doi:10.1002/(SICI)1521-4095(199808)10:11<859::AID-ADMA859>3.0.CO;2-1.
- [44] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A.K. Geim, Fine structure constant defines visual transparency of graphene, *Science* (80-.). 320 (2008) 1308. doi:10.1126/science.1156965.
- [45] D.A. Dikin, S. Stankovich, E.J. Zimney, R.D. Piner, G.H.B. Dommett, G. Evmenenko, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Preparation and characterization of graphene oxide paper, *Nature*. 448 (2007) 457–460. doi:10.1038/nature06016.
- [46] J.W. Suk, R.D. Piner, J. An, R.S. Ruoff, Mechanical Properties of Monolayer Graphene Oxide, *ACS Nano*. 4 (2010) 6557–6564.
- [47] J.T. Robinson, M. Zalalutdinov, E.S. Snow, J.W. Baldwin, Z. Wei, P. Sheehan, B.H.

- Houston, Wafer-scale reduced graphene oxide films for nanomechanical devices., *Nano Lett.* 8 (2008) 3441–5. doi:10.1021/nl8023092.
- [48] A.P. Taylor, L.F. Velásquez-García, Electrospray-printed nanostructured graphene oxide gas sensors, *Nanotechnology.* 26 (2015) 505301. doi:doi:10.1088/0957-4484/26/50/505301.
- [49] S. Prezioso, F. Perrozzi, L. Giancaterini, C. Cantalini, E. Treossi, V. Palermo, M. Nardone, S. Santucci, L. Ottaviano, Graphene Oxide as a Practical Solution to High Sensitivity Gas Sensing, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 10683–10690. doi:10.1021/jp3085759.
- [50] L.F. Lima, C.F. Matos, L.C. Gonçalves, R. V. Salvatierra, C.E. Cava, A.J.G. Zarbin, L.S. Roman, Water based, solution-processable, transparent and flexible graphene oxide composite as electrodes in organic solar cell application, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 49 (2016). doi:10.1088/0022-3727/49/10/105106.
- [51] Y. Yang, X. Yang, W. Yang, S. Li, J. Xu, Y. Jiang, Ordered and ultrathin reduced graphene oxide LB films as hole injection layers for organic light-emitting diode, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014) 1–6. doi:10.1186/1556-276X-9-537.
- [52] H. Shi, C. Wang, Z. Sun, Y. Zhou, K. Jin, G. Yang, Transparent conductive reduced graphene oxide thin films produced by spray coating, *Sci. China Physics, Mech. Astron.* 58 (2015) 1–5. doi:10.1007/s11433-014-5614-y.
- [53] D. Sinar, G.K. Knopf, S. Nikumb, Laser assisted reduction of printed GO films and traces, 14th IEEE Int. Conf. Nanotechnology, IEEE-NANO 2014. (2014) 549–553. doi:10.1109/NANO.2014.6968086.
- [54] H.B. Sun, J. Yang, Y.Z. Zhou, N. Zhao, D. Li, Preparation of reduced graphene oxide films by dip coating technique and their electrical conductivity, *Mater. Technol.* 29 (2014) 14–20. doi:10.1179/1753555712Y.0000000058.

- [55] T.-H. Han, S.-H. Jeong, Y. Lee, H.-K. Seo, S.-J. Kwon, M.-H. Park, T.-W. Lee, Flexible transparent electrodes for organic light-emitting diodes, *J. Inf. Disp.* 16 (2015) 71–84. doi:10.1080/15980316.2015.1016127.
- [56] S.A. Yousif, Effect of heat treatment on the optical and morphological properties of iron oxide thin films prepared by spray pyrolysis, *Mater. Sci. an Indian J.* 12 (2015) 58–66.
- [57] N.F. Habubi, S.S. Chiad, K.H. Abass, M.M. Abood, Annealing Effects on the some Optical Properties of Fe₂O₃ Thin Films Doped by NiO, 8 (2016) 44–50. doi:10.18052/www.scipress.com/IJET.8.44.
- [58] Y. Jia, L. Xu, Z. Fang, G.P. Demopoulos, Observation of surface precipitation of arsenate on ferrihydrite, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 3248–3253. doi:10.1021/es051872+.
- [59] M.A. Garcia-Lobato, A.I. Martinez, M. Castro-Roman, C. Falcony, L. Escobar-Alarcon, Correlation between structural and magnetic properties of sprayed iron oxide thin films, *Phys. B Condens. Matter.* 406 (2011) 1496–1500. doi:10.1016/j.physb.2011.01.056.
- [60] B.S. Zhu, Y. Jia, Z. Jin, B. Sun, T. Luo, L.T. Kong, J.H. Liu, A facile precipitation synthesis of mesoporous 2-line ferrihydrite with good fluoride removal properties, *RSC Adv.* 5 (2015) 84389–84397. doi:10.1039/c5ra15619j.
- [61] S. Perumbilavil, P. Sankar, T.P. Rose, R. Philip, S. Perumbilavil, P. Sankar, T.P. Rose, R. Philip, White light Z-scan measurements of ultrafast optical nonlinearity in reduced graphene oxide nanosheets in the 400 – 700 nm region, *Appl. Phys. Lett.* 051104 (2015) 10–15. doi:10.1063/1.4928124.
- [62] F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman Spectrum of Graphite, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126–1130. doi:10.1063/1.1674108.

- [63] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 1–4. doi:10.1103/PhysRevLett.97.187401.
- [64] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, *Phys. Rep.* 473 (2009) 51–87. doi:10.1016/j.physrep.2009.02.003.
- [65] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Phys. Rep.* 409 (2005) 47–99. doi:10.1016/j.physrep.2004.10.006.
- [66] S.J. Wang, Y. Geng, Q. Zheng, J.K. Kim, Fabrication of highly conducting and transparent graphene films, *Carbon N. Y.* 48 (2010) 1815–1823. doi:10.1016/j.carbon.2010.01.027.
- [67] A. Ermolieff, A. Chabli, F. Pierre, G. Rolland, D. Rouchon, C. Vannuffel, C. Vergnaud, J. Baylet, M.N. Séméria, XPS, Raman spectroscopy, X-ray diffraction, specular X-ray reflectivity, transmission electron microscopy and elastic recoil detection analysis of emissive carbon film characterization, *Surf. Interface Anal.* 31 (2001) 185–190. doi:10.1002/sia.955.
- [68] J. Oliva, C. Gomez-Solis, L.A. Diaz-Torres, A. Martinez-Luevanos, A.I. Martinez, E. Coutiño-Gonzalez, Photocatalytic Hydrogen evolution by flexible graphene composites decorated with Ni(OH)₂ nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* (2018) acs.jpcc.7b10375. doi:10.1021/acs.jpcc.7b10375.
- [69] R.R. S., Colloidal Suspensions of Highly Reduced Graphene Oxide in a Wide Variety of Organic Solvents, *Nano Lett.* 9 (2009) 1593. doi:10.1021/nl803798y.
- [70] F.T. Johra, J.W. Lee, W.G. Jung, Facile and safe graphene preparation on solution based platform, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 2883–2887.

doi:10.1016/j.jiec.2013.11.022.

- [71] X. Yang, C. Chen, J. Li, G. Zhao, X. Ren, X. Wang, Graphene oxide-iron oxide and reduced graphene oxide-iron oxide hybrid materials for the removal of organic and inorganic pollutants, *RSC Adv.* 2 (2012) 8821–8826. doi:10.1039/c2ra20885g.
- [72] J. Wu, H.A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, P. Peumans, Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008). doi:10.1063/1.2924771.
- [73] X. Zhang, J. Zhang, D. Phuyal, J. Du, L. Tian, V.A. Öberg, M.B. Johansson, U.B. Cappel, O. Karis, J. Liu, H. Rensmo, G. Boschloo, E.M.J. Johansson, Inorganic CsPbI₃ Perovskite Coating on PbS Quantum Dot for Highly Efficient and Stable Infrared Light Converting Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 1702049 (2017) 1702049. doi:10.1002/aenm.201702049.
- [74] B.S. Yilbas, A. Ibrahim, H. Ali, M. Khaled, T. Laoui, Hydrophobic and optical characteristics of graphene and graphene oxide films transferred onto functionalized silica particles deposited glass surface, *Appl. Surf. Sci.* 442 (2018) 213–223. doi:10.1016/j.apsusc.2018.02.176.
- [75] R. Cruz, D.A. Pacheco Tanaka, A. Mendes, Reduced graphene oxide films as transparent counter-electrodes for dye-sensitized solar cells, *Sol. Energy.* 86 (2012) 716–724. doi:10.1016/j.solener.2011.11.010.
- [76] C. Gómez-navarro, M. Burghard, K. Kern, Elastic Properties of Chemically Derived Single Graphene Sheets, *Nano Lett.* 8 (2008) 2045–2049.
- [77] J. Malzbender, G. De With, J.M.J. Den Toonder, Elastic modulus, indentation pressure and fracture toughness of hybrid coatings on glass, *Thin Solid Films.* 366 (2000) 139–149. doi:10.1016/S0040-6090(00)00656-8.

- [78] H. Wang, J.T. Robinson, X. Li, H. Dai, Solvothermal Reduction of Chemically Exfoliated Graphene Sheets, (2009) 9910–9911.
- [79] F. Schedin, A.K. Geim, S. V. Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene, *Nat. Mater.* 6 (2007) 652–655. doi:10.1038/nmat1967.
- [80] Z.M. Ao, J. Yang, S. Li, Q. Jiang, Enhancement of CO detection in Al doped graphene, *Chem. Phys. Lett.* 461 (2008) 276–279. doi:10.1016/j.cplett.2008.07.039.
- [81] R. Lv, Q. Li, A.R. Botello-Méndez, T. Hayashi, B. Wang, A. Berkdemir, Q. Hao, A.L. Elías, R. Cruz-Silva, H.R. Gutiérrez, Y.A. Kim, H. Muramatsu, J. Zhu, M. Endo, H. Terrones, J.C. Charlier, M. Pan, M. Terrones, Nitrogen-doped graphene: Beyond single substitution and enhanced molecular sensing, *Sci. Rep.* 2 (2012) 1–8. doi:10.1038/srep00586.
- [82] Y.-H. Zhang, Y.-B. Chen, K.-G. Zhou, C.-H. Liu, J. Zeng, H.-L. Zhang, Y. Peng, Improving gas sensing properties of graphene by introducing dopants and defects: a first-principles study, *Nanotechnology.* 20 (2009) 185504. doi:10.1088/0957-4484/20/18/185504.
- [83] J. Dai, J. Yuan, P. Giannozzi, Gas adsorption on graphene doped with B, N, Al, and S: A theoretical study, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009). doi:10.1063/1.3272008.
- [84] Y. Chen, B. Gao, J.X. Zhao, Q.H. Cai, H.G. Fu, Si-doped graphene: An ideal sensor for NO- or NO₂-detection and metal-free catalyst for N₂O-reduction, *J. Mol. Model.* 18 (2012) 2043–2054. doi:10.1007/s00894-011-1226-x.
- [85] N. Ketabi, T. de Boer, M. Karakaya, J. Zhu, R. Podila, A.M. Rao, E.Z. Kurmaev, A. Moewes, Tuning the electronic structure of graphene through nitrogen doping: experiment and theory, *RSC Adv.* 6 (2016) 56721–56727. doi:10.1039/C6RA07546K.

- [86] R. Lv, G. Chen, Q. Li, A. McCreary, A. Botello-Méndez, S. V Morozov, L. Liang, X. Declerck, N. Perea-López, D.A. Cullen, S. Feng, A.L. Elías, R. Cruz-Silva, K. Fujisawa, M. Endo, F. Kang, J.-C. Charlier, V. Meunier, M. Pan, A.R. Harutyunyan, K.S. Novoselov, M. Terrones, Ultrasensitive gas detection of large-area boron-doped graphene, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112 (2015) 14527–14532. doi:10.1073/pnas.1505993112.
- [87] A.S. Rad, Al-doped graphene as a new nanostructure adsorbent for some halomethane compounds: DFT calculations, *Surf. Sci.* 645 (2016) 6–12. doi:10.1016/j.susc.2015.10.036.
- [88] M.D. Esrafil, P. Nematollahi, H. Abdollahpour, A comparative DFT study on the CO oxidation reaction over Al- and Ge-embedded graphene as efficient metal-free catalysts, *Appl. Surf. Sci.* 378 (2016) 418–425. doi:10.1016/j.apsusc.2016.04.012.
- [89] Y. Wang, J. Chen, X. Huang, Adsorption behavior of B-doped/N-doped graphene sheets toward NO₂, NO and NH₃ molecules: A first-principles study, *Phys. Status Solidi.* 12 (2016) 1–12. doi:10.1002/pssc.201600110.
- [90] M. Chi, Y.P. Zhao, Adsorption of formaldehyde molecule on the intrinsic and Al-doped graphene: A first principle study, *Comput. Mater. Sci.* 46 (2009) 1085–1090. doi:10.1016/j.commatsci.2009.05.017.
- [91] Y. Tang, W. Chen, C. Li, L. Pan, X. Dai, D. Ma, Adsorption behavior of Co anchored on graphene sheets toward NO, SO₂, NH₃, CO and HCN molecules, *Appl. Surf. Sci.* 342 (2015) 191–199. doi:10.1016/j.apsusc.2015.03.056.
- [92] Y. Zhang, Y. Chen, K. Zhou, C. Liu, J. Zeng, H. Zhang, Improving gas sensing properties of graphene by introducing dopant and defect : a first-principles study, 20 (2009).
- [93] Y. Chen, X.C. Yang, Y.J. Liu, J.X. Zhao, Q.H. Cai, X.Z. Wang, Can Si-doped

- graphene activate or dissociate O₂ molecule?, *J. Mol. Graph. Model.* 39 (2013) 126–132. doi:10.1016/j.jmgm.2012.11.009.
- [94] W. Xia, W. Hu, Z. Li, J. Yang, A first-principles study of gas adsorption on germanene, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 22495–22498. doi:10.1039/C4CP03292F.
- [95] O. Leenaerts, B. Partoens, F.M. Peeters, Adsorption of H₂O, NH₃, CO, NO₂, and NO on graphene: A first-principles study, (2007) 1–6. doi:10.1103/PhysRevB.77.125416.
- [96] G.R. Jenness, O. Karalti, K.D. Jordan, Benchmark calculations of water-acene interaction energies: Extrapolation to the water-graphene limit and assessment of dispersion-corrected DFT methods, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 6375–6381. doi:10.1039/C000988A.
- [97] M. Albertí, N. Faginas Lago, F. Pirani, Benzene water interaction: From gaseous dimers to solvated aggregates, *Chem. Phys.* 399 (2012) 232–239. doi:10.1016/j.chemphys.2011.08.009.
- [98] J. Ma, D. Alfè, A. Michaelides, E. Wang, The water-benzene interaction: insight from electronic structure theories., *J. Chem. Phys.* 130 (2009) 154303. doi:10.1063/1.3111035.
- [99] D. Feller, K.D. Jordan, Estimating the Strength of the Water/Single-Layer Graphite Interaction, *J. Phys. Chem. A.* 104 (2000) 9971–9975. doi:10.1021/jp001766o.
- [100] M. Rubeš, P. Nachtigall, J. Vondrášek, O. Bludsky, Structure and Stability of the Water - Graphite Complexes, (2009) 8412–8419.
- [101] M.P. Mitoraj, G. V. Janjić, V.B. Medaković, D.Ž. Veljković, A. Michalak, S.D. Zarić, M.K. Milčić, Nature of the water/aromatic parallel alignment interactions, *J.*

- Comput. Chem. 36 (2015) 171–180. doi:10.1002/jcc.23783.
- [102] I. Deretzis, G. Forte, a Grassi, a La Magna, G. Piccitto, R. Pucci, A multiscale study of electronic structure and quantum transport in C₆, (2010) 1–9.
- [103] N.X. Qiu, Y. Xue, Y. Guo, W.J. Sun, W. Chu, Adsorption of methane on carbon models of coal surface studied by the density functional theory including dispersion correction (DFT-D3), Comput. Theor. Chem. 992 (2012) 37–47. doi:10.1016/j.comptc.2012.04.024.
- [104] F. Joucken, Y. Tison, P. Le Fèvre, A. Tejada, A. Taleb-Ibrahimi, E. Conrad, V. Repain, C. Chacon, A. Bellec, Y. Girard, S. Rousset, J. Ghijsen, R. Sporken, H. Amara, F. Ducastelle, J. Lagoute, Charge transfer and electronic doping in nitrogen-doped graphene, Sci. Rep. 5 (2015) 1–10. doi:10.1038/srep14564.
- [105] H. Kruse, S. Grimme, A geometrical correction for the inter- and intra-molecular basis set superposition error in Hartree-Fock and density functional theory calculations for large systems, J. Chem. Phys. 136 (2012). doi:10.1063/1.3700154.
- [106] F. Neese, The ORCA program system, Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 2 (2012) 73–78. doi:10.1002/wcms.81.
- [107] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, K. Tanabe, Origin of the Attraction and Directionality of the NH/ π Interaction: Comparison with OH/ π and CH/ π Interactions, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 11450–11458. doi:10.1021/ja001901a.
- [108] M. Rubeš, P. Nachtigall, J. Vondrášek, O. Bludský, Structure and Stability of the Water–Graphite Complexes, J. Phys. Chem. C. 113 (2009) 8412–8419. doi:10.1021/jp901410m.
- [109] B.-M. Cheng, J.R. Grover, E. a. Walters, Dissociation energy of the benzene-water van der Waals complex, Chem. Phys. Lett. 232 (1995) 364–369. doi:10.1016/0009-

2614(94)01363-Z.

- [110] A. Courty, M. Mons, I. Dimicoli, M. Gaigeot, P. De Pujo, P. Millie, Quantum Effects in the Threshold Photoionization and Energetics of the Benzene-H₂O and Benzene-D₂O Complexes : Experiment and Simulation, 5639 (1998) 6590–6600.
- [111] P.L. Silvestrelli, A. Ambrosetti, Including screening in van der Waals corrected density functional theory calculations: The case of atoms and small molecules physisorbed on graphene, *J. Chem. Phys.* 140 (2014). doi:10.1063/1.4869330.
- [112] E. Voloshina, D. Usvyat, M. Schütz, Y. Dedkov, B. Paulus, On the physisorption of water on graphene: a CCSD(T) study., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 12041–12047. doi:10.1039/C1CP20609E.
- [113] J.P. Deng, W.H. Chen, S.P. Chiu, C.H. Lin, B.C. Wang, Edge-termination and core-modification effects of hexagonal nanosheet graphene, *Molecules*. 19 (2014) 2361–2373. doi:10.3390/molecules19022361.
- [114] A.S. Rad, V.P. Foukolaei, Density functional study of Al-doped graphene nanostructure towards adsorption of CO , CO₂ and H₂O, 210 (2015) 171–178.
- [115] J. Dai, J. Yuan, P. Giannozzi, Gas adsorption on graphene doped with B, N, Al, and S: A theoretical study, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 9–11. doi:10.1063/1.3272008.
- [116] P. a. Denis, Band gap opening of monolayer and bilayer graphene doped with aluminium, silicon, phosphorus, and sulfur, *Chem. Phys. Lett.* 492 (2010) 251–257. doi:10.1016/j.cplett.2010.04.038.
- [117] J.C. Slater, Atomic radii in crystals, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 3199–3204. doi:10.1063/1.1725697.
- [118] B.C. Wood, S.Y. Bhide, D. Dutta, V.S. Kandagal, A.D. Pathak, S.N. Punnathanam, K.G. Ayappa, S. Narasimhan, Methane and carbon dioxide adsorption on edge-

- functionalized graphene: A comparative DFT study, *J. Chem. Phys.* 137 (2012) 054702. doi:10.1063/1.4736568.
- [119] C. Thierfelder, M. Witte, S. Blankenburg, E. Rauls, W.G. Schmidt, Methane adsorption on graphene from first principles including dispersion interaction, *Surf. Sci.* 605 (2011) 746–749. doi:10.1016/j.susc.2011.01.012.
- [120] X.Q. Liu, Y. Xue, Z.Y. Tian, J.J. Mo, N.X. Qiu, W. Chu, H.P. Xie, Adsorption of CH₄ on nitrogen- and boron-containing carbon models of coal predicted by density-functional theory, *Appl. Surf. Sci.* 285 (2013) 190–197. doi:10.1016/j.apsusc.2013.08.035.
- [121] T. Steiner, The whole palette of hydrogen bonds REVIEWS The Hydrogen Bond in the Solid State, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 48–76. doi:10.1002/1521-3773(20020104)41:1<48::AID-ANIE48>3.0.CO;2-U.
- [122] S.S. Varghese, S. Swaminathan, K.K. Singh, V. Mittal, Ab initio study on gas sensing properties of group III (B, Al and Ga) doped graphene, *Comput. Condens. Matter.* 9 (2016) 40–55. doi:10.1016/j.cocom.2016.09.004.
- [123] Y. Zou, F. Li, Z.H. Zhu, M.W. Zhao, X.G. Xu, X.Y. Su, An ab initio study on gas sensing properties of graphene and Si-doped graphene, *Eur. Phys. J. B.* 81 (2011) 475–479. doi:10.1140/epjb/e2011-20225-8.
- [124] N. Gaston, P. Schwerdtfeger, From the van der Waals dimer to the solid state of mercury with relativistic ab initio and density functional theory, *Phys. Rev. B.* 74 (2006) 024105. doi:10.1103/PhysRevB.74.024105.
- [125] M. Mandado, A. Krishtal, C. Van Alsenoy, P. Bultinck, J.M. Hermida-Ramón, Bonding study in all-metal clusters containing Al₄ units, *J. Phys. Chem. A.* 111 (2007) 11885–11893. doi:10.1021/jp074973y.

- [126] K.O. Alcantar-Medina, M. Herrera-Trejo, A. Tlahuice-Flores, S. Martinez-Vargas, J. Oliva, A.I. Martinez, Evolution of the structural and electronic properties of small alkali metal-doped aluminum clusters, *Comput. Theor. Chem.* 1099 (2017) 55–63. doi:10.1016/j.comptc.2016.11.008.
- [127] M. Shakourian-Fard, Z. Jamshidi, A. Bayat, G. Kamath, Meta-Hybrid Density Functional Theory Study of Adsorption of Imidazolium- and Ammonium-Based Ionic Liquids on Graphene Sheet, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 7095–7108. doi:10.1021/jp512020q.
- [128] T. Lu, F. Chen, Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer, *J. Comput. Chem.* 33 (2012) 580–592. doi:10.1002/jcc.22885.
- [129] C. Garau, A. Frontera, D. Quiñonero, P. Ballester, A. Costa, P.M. Deyà, A Topological Analysis of the Electron Density in Anion - π Interactions, *ChemPhysChem.* 4 (2003) 1344–1348. doi:10.1002/cphc.200300886.
- [130] A. Bauzá, D. Quiñonero, P.M. Deyà, A. Frontera, Theoretical ab initio study of anion- π interactions in inorganic rings, *Chem. Phys. Lett.* 530 (2012) 145–150. doi:10.1016/j.cplett.2012.01.079.
- [131] C. Kashyap, S.S. Ullah, L.J. Mazumder, A. Kanti Guha, Non-covalent interaction in benzene and substituted benzene: A theoretical study, *Comput. Theor. Chem.* 1130 (2018) 134–139. doi:10.1016/j.comptc.2018.03.023.
- [132] Y. Du, J. Su, W. Luo, G. Cheng, Graphene-supported nickel-platinum nanoparticles as efficient catalyst for hydrogen generation from hydrous hydrazine at room temperature, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 1031–1034. doi:10.1021/am5068436.
- [133] X. Zhou, Z. Chen, D. Yan, H. Lu, Deposition of Fe-Ni nanoparticles on polyethyleneimine-decorated graphene oxide and application in catalytic

- dehydrogenation of ammonia borane, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 13506–13516. doi:10.1039/c2jm31000g.
- [134] A.K. Agegnehu, C. Pan, J. Rick, J. Lee, W. Su, B. Hwang, Enhanced hydrogen generation by cocatalytic Ni and NiO nanoparticles loaded on graphene oxide sheets, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 13849. doi:10.1039/c2jm30474k.
- [135] W. Wang, Y. Cheng, T. Kong, G. Cheng, Iron nanoparticles decoration onto three-dimensional graphene for rapid and efficient degradation of azo dye, *J. Hazard. Mater.* 299 (2015) 50–58. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.06.010.
- [136] Z. Li, Y. Chen, Y. Du, X. Wang, P. Yang, J. Zheng, Triphenylamine-functionalized graphene decorated with Pt nanoparticles and its application in photocatalytic hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 4880–4888. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.12.045.
- [137] Z. Xiong, L.L. Zhang, J. Ma, X.S. Zhao, Photocatalytic degradation of dyes over graphene-gold nanocomposites under visible light irradiation, *Chem. Commun.* 46 (2010) 6099–6101. doi:10.1039/c0cc01259a.
- [138] Z.Y. Zhai, X.N. Guo, G.Q. Jin, X.Y. Guo, Visible light-induced selective photocatalytic aerobic oxidation of amines into imines on Cu/graphene, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 4202–4207. doi:10.1039/c5cy00395d.
- [139] M. Zahmakiran, S. Özkar, Transition metal nanoparticles in catalysis for the hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane, *Top. Catal.* 56 (2013) 1171–1183. doi:10.1007/s11244-013-0083-5.
- [140] A.K. Myers, G.R. Schoofs, T. Bornemann, H.P. Steinrück, Comparison of benzene adsorption on nickel(111) and nickel(100), *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 2230–2232. doi:10.1021/j100293a002.

- [141] X. An, J.C. Yu, Graphene-based photocatalytic composites, *RSC Adv.* 1 (2011) 1426–1434. doi:10.1039/c1ra00382h.
- [142] S. Sahoo, M.E. Gruner, S.N. Khanna, P. Entel, First-principles studies on graphene-supported transition metal clusters, *J. Chem. Phys.* 141 (2014) 074707. doi:10.1063/1.4893328.
- [143] D.H. Lim, A.S. Negreira, J. Wilcox, DFT studies on the interaction of defective graphene-supported Fe and Al nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 8961–8970. doi:10.1021/jp2012914.
- [144] Q. Wang, Y. Tian, G. Chen, J. Zhao, Theoretical insights into the energetics and electronic properties of MPt₁₂(M = Fe, Co, Ni, Cu, and Pd) nanoparticles supported by N-doped defective graphene, *Appl. Surf. Sci.* 397 (2017) 199–205. doi:10.1016/j.apsusc.2016.11.048.
- [145] E.H. Song, Z. Wen, Q. Jiang, CO catalytic oxidation on copper-embedded graphene, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 3678–3683. doi:10.1021/jp108978c.
- [146] M. Zhou, A. Zhang, Z. Dai, C. Zhang, Y.P. Feng, M. Zhou, A. Zhang, Z. Dai, C. Zhang, Y.P. Feng, Greatly enhanced adsorption and catalytic activity of Au and Pt clusters on defective graphene Greatly enhanced adsorption and catalytic activity of Au and Pt clusters on defective graphene, *J. Chem. Phys.* 194704 (2010) 1–4. doi:10.1063/1.3427246.
- [147] F. Li, J. Zhao, Z. Chen, Fe-anchored graphene oxide: A low-cost and easily accessible catalyst for low-temperature CO oxidation, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 2507–2514. doi:10.1021/jp209572d.
- [148] B. Hu, J.Y. Yuan, J.Y. Tian, M. Wang, X. Wang, L. He, Z. Zhang, Z.W. Wang, C. Sen Liu, Co/Fe-bimetallic organic framework-derived carbon-incorporated cobalt–ferric mixed metal phosphide as a highly efficient photocatalyst under visible light,

- J. Colloid Interface Sci. 531 (2018) 148–159. doi:10.1016/j.jcis.2018.07.037.
- [149] Q. Xiang, J. Yu, Graphene-based photocatalysts for hydrogen generation, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 753–759. doi:10.1021/jz302048d.
- [150] M. Zhou, A. Zhang, Z. Dai, Y.P. Feng, C. Zhang, Strain-enhanced stabilization and catalytic activity of metal nanoclusters on graphene, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 16541–16546. doi:10.1021/jp105368j.
- [151] M.B. Gawande, A. Goswami, F.X. Felpin, T. Asefa, X. Huang, R. Silva, X. Zou, R. Zboril, R.S. Varma, Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis, *Chem. Rev.* 116 (2016) 3722–3811. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00482.
- [152] I. Shown, H. Hsu, Y.-C. Chang, C. Lin, P.K. Roy, A. Ganguly, C. Wang, J. Chang, C. Wu, L.-C. Chen, K. Chen, Highly Efficient Visible Light Photocatalytic Reduction of CO₂ to Hydrocarbon Fuels by Cu-Nanoparticle Decorated Graphene Oxide, *Nano Lett.* 14 (2014) 6097–6103. doi:10.1021/nl503609v.
- [153] R. Shi, M. Ren, H. Li, J. Zhao, S. Liu, Z. Li, J. Ren, Graphene supported Cu nanoparticles as catalysts for the synthesis of dimethyl carbonate: Effect of carbon black intercalation, *Mol. Catal.* 445 (2018) 257–268. doi:10.1016/j.mcat.2017.12.002.
- [154] M.J. Choi, E. Yang, H.W. Yu, I.S. Kim, S.E. Oh, K.J. Chae, Transition metal/carbon nanoparticle composite catalysts as platinum substitutes for bioelectrochemical hydrogen production using microbial electrolysis cells, *Int. J. Hydrogen Energy.* (2018) 1–8. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.07.020.
- [155] C.J. Chang, K.W. Chu, M.H. Hsu, C.Y. Chen, Ni-doped ZnS decorated graphene composites with enhanced photocatalytic hydrogen-production performance, in: *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015: pp. 14498–14506. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.05.141.

- [156] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A.* 38 (1988) 3098–3100. doi:10.1103/PhysRevA.38.3098.
- [157] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B.* 37 (1988) 785–789. doi:10.1103/PhysRevB.37.785.
- [158] S. Nouemo, F. Tchoffo, J.M.B. Ndjaka, S. Domngang, Global minima of iron clusters described by Gupta potential, *J. Taibah Univ. Sci.* 10 (2016) 430–436. doi:10.1016/j.jtusci.2015.06.014.
- [159] X. Wu, Y. Sun, Stable structures and potential energy surface of the metallic clusters: Ni, Cu, Ag, Au, Pd, and Pt, *J. Nanoparticle Res.* 19 (2017). doi:10.1007/s11051-017-3907-6.
- [160] F. Baletto, C. Mottet, R. Ferrando, Growth simulations of silver shells on copper and palladium nanoclusters, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 66 (2002) 1–11. doi:10.1103/PhysRevB.66.155420.
- [161] H.M. Duan, Q.Q. Zheng, Symmetry and magnetic properties of transition metal clusters, *Phys. Lett. A.* 280 (2001) 333–339. doi:10.1016/S0375-9601(01)00068-8.
- [162] V.L. Mazalova, A. V. Soldatov, Geometrical and electronic structure of small copper nanoclusters: XANES and DFT analysis, *J. Struct. Chem.* 49 (2008) 107–115. doi:10.1007/s10947-008-0208-z.
- [163] G. Rollmann, P. Entel, S. Sahoo, Competing structural and magnetic effects in small iron clusters, *Comput. Mater. Sci.* 35 (2006) 275–278. doi:10.1016/j.commatsci.2004.09.059.
- [164] L. Zibordi-Besse, P. Tereshchuk, A.S. Chaves, J.L.F. Da Silva, Ethanol and Water

- Adsorption on Transition-Metal 13-Atom Clusters: A Density Functional Theory Investigation within van der Waals Corrections, *J. Phys. Chem. A.* 120 (2016) 4231–4240. doi:10.1021/acs.jpca.6b03467.
- [165] J.W. Buchanan, G.A. Grieves, J.E. Reddic, M.A. Duncan, Novel mixed ligand sandwich complexes: competitive binding of iron with benzene, coronene, and C₆₀, *Int. J. Mass Spectrom.* 182–183 (1999) 323–333. doi:10.1016/S1387-3806(98)14239-2.
- [166] M. Castro, P. Mareca, Theoretical study of neutral and charged Fe₇-(C₆H₆)_m, m = 1, 2 rice-ball clusters, *J. Phys. Chem. A.* 118 (2014) 5548–5558. doi:10.1021/jp504561j.
- [167] S.Y. Wu, H.T. Chen, Structure, Bonding, and Catalytic Properties of Defect Graphene Coordinated Pd-Ni Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 14668–14677. doi:10.1021/acs.jpcc.7b03827.
- [168] D.E. García-Rodríguez, L.H. Mendoza-Huizar, C. Díaz, A DFT study of Cu nanoparticles adsorbed on defective graphene, *Appl. Surf. Sci.* 412 (2017) 146–151. doi:10.1016/j.apsusc.2017.03.239.
- [169] W. Fan, M.K.H. Leung, J.C. Yu, W.K. Ho, Recent development of plasmonic resonance-based photocatalysis and photovoltaics for solar utilization, *Molecules.* 21 (2016). doi:10.3390/molecules21020180.
- [170] C. Kong, S. Min, G. Lu, Dye-Sensitized NiS_x Catalyst Decorated on Graphene for Highly Efficient Reduction of Water to Hydrogen under Visible Light Irradiation, *ACS Catal.* 4 (2014) 2763–2769. doi:10.1021/cs5006844.
- [171] S. Liu, Steric effect: A quantitative description from density functional theory, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 244103. doi:10.1063/1.2747247.

[172] K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 722–25. doi:10.1063/1.1700523.

PUBLICACIONES

1. **F. Montejo-Alvaro**, J. Oliva, A. Zarate, M. Herrera-Trejo, H.M. Hdz-García, A.I. Mtz-Enriquez. Sputtered transparent conducting graphene films on iron oxide coated glass. *Journal of Molecular Structure* **Accepted**, 2019.
2. **F. Montejo-Alvaro**, J. Oliva, A. Zarate, M. Herrera-Trejo, H.M. Hdz-García, A.I. Mtz-Enriquez. Small gas molecules adsorbed on graphene quantum dots: a theoretical approach for the design of graphene-based gas sensors. *Applied Surface Science* **Under Review**, 2018.
3. **F. Montejo-Alvaro**, J. Oliva, A. Zarate, M. Herrera-Trejo, H.M. Hdz-García, A.I. Mtz-Enriquez. Icosahedral transition metal clusters (M₁₃, M = Fe, Ni, and Cu) adsorbed on graphene quantum dots, a DFT study. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **Under Review**, 2018.
3. Mejia-Santillan, M. E., Pariona, N., Bravo-C, J., Herrera-Trejo, M., Montejo- Alvaro, F., Zarate, A., ... & Mtz-Enriquez, A. I. (2018). Physical and arsenic adsorption properties of maghemite and magnetite sub-microparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 451, 594601.