

---

---

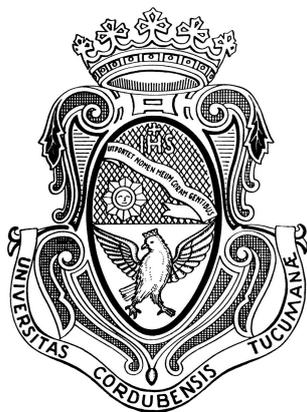
# Estudio computacional de las propiedades ópticas de nanomateriales captadores de luz

---

---

Por

CANDELA MANSILLA WETTSTEIN



Facultad de Ciencias Químicas  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

DIRECTOR: PROF. DR. CRISTIÁN G. SÁNCHEZ

Tesis presentada a la Escuela de Posgrado como parte de los requisitos para  
optar al grado de DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

INFIQC-DEPARTAMENTO DE QUÍMICA TEÓRICA Y COMPUTACIONAL



## ÍNDICE GENERAL

|  | <b>Página</b> |
|--|---------------|
| <b>1 Introducción</b>  | <b>1</b>      |
| <b>2 Métodos Computacionales</b>   | <b>7</b>      |
| 2.1 Estructura electrónica . . . . .   | 8             |
| 2.2 Propiedades ópticas . . . . .  | 12            |
| 2.3 Dinámica molecular . . . . .   | 16            |
| <b>3 Propiedades Ópticas de Nanoflakes de Grafeno</b>  | <b>19</b>     |
| 3.1 El grafeno: Propiedades electrónicas y estructuras derivadas de él . . . . .                           | 20            |
| 3.2 Nanoflakes de grafeno . . . . .  | 23            |
| 3.2.1 Nanoflakes triangulares . . . . .  | 24            |
| 3.2.2 Nanoflakes hexagonales . . . . .   | 32            |
| 3.2.3 Nanoflakes rectangulares . . . . .   | 43            |
| 3.3 Conclusión . . . . .   | 49            |
| <b>4 Propiedades ópticas del óxido de zinc</b>   | <b>51</b>     |
| 4.1 ZnO como semiconductor . . . . .   | 52            |
| 4.2 Nanoalambre de ZnO . . . . .   | 53            |
| 4.2.1 Análisis y optimización estructural del nanoalambre de ZnO . . . . .                                 | 55            |
| 4.3 Nanopartículas esféricas de ZnO . . . . .  | 58            |
| 4.4 Conclusión . . . . .   | 63            |
| <b>5 Caracterización del óxido de zinc como sustrato para celdas solares sensibilizadas por colorantes</b> | <b>65</b>     |
| 5.1 Funcionamiento de las DSSC . . . . .   | 66            |
| 5.2 Propiedades ópticas de DSSC basadas en ZnO . . . . .   | 68            |
| 5.3 Transferencia de carga . . . . .   | 72            |
| 5.4 Estructura electrónica de las DSSC . . . . .   | 74            |
| 5.5 Robustez del método computacional implementado . . . . .   | 78            |
| 5.5.1 Conformación del colorante sobre el ZnO . . . . .  | 78            |

## ÍNDICE GENERAL

---

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 5.5.2    | Análisis de las DSSC en función del tamaño de ZnO y sitios de anclaje . . | 80         |
| 5.6      | Conclusión . . . . .  | 88         |
| <b>6</b> | <b>Conclusiones generales</b>   | <b>91</b>  |
| <b>A</b> | <b>Apéndice A: DOS, PDOS y espectros de nanoflakes de grafeno</b>         | <b>95</b>  |
| <b>B</b> | <b>Apéndice B: Carácter de los enlaces ZnO+colorante en una DSSC</b>      | <b>107</b> |
|          | <b>Bibliografía</b>   | <b>111</b> |

## PUBLICACIONES

Parte de los resultados presentados en esta tesis fueron publicados en los siguientes trabajos:

- “*Optical properties of graphene nanoflakes: Shape matters*”. Candela Mansilla Wettstein, Franco P. Bonafé, M. Belén Oviedo y Cristián G. Sánchez. *J. Chem. Phys.*, (2016), **144**, 224305.
- “*Characterization of ZnO as substrate for DSSC*”. Candela Mansilla Wettstein y Cristián G. Sánchez. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2018), **20**, 21910.



## INTRODUCCIÓN

**H**istóricamente los humanos han hecho uso de energía para desarrollar diferentes actividades, como la producción de alimentos, medios de transporte, generación eléctrica en los hogares, aparatos tecnológicos, entre otros, y de esta manera llevar a cabo la vida en sociedad y bienestar. Las fuentes de energía utilizadas fueron evolucionando con el tiempo, partiendo de la utilización del sol, el viento y la energía hidráulica. Más tarde se comenzó a utilizar el carbón, los combustibles fósiles, la energía nuclear y el gas natural, debido a la necesidad de las sociedades de avanzar hacia la industrialización [1, 2]. Pero estas últimas formas de generación de energía tienen su límite, ya que en general son fuentes no renovables de energía. Uno de los grandes problemas que ha generado el ritmo actual del consumo de estas fuentes, ha sido la contaminación ambiental, producida por la liberación de gases como dióxido de carbono, metano, óxido de nitrógeno, dióxido de azufre, como así también compuestos orgánicos volátiles y metales pesados. El dióxido de carbono liberado por la quema de combustibles fósiles, ha generado a lo largo del tiempo, un gran impacto medio ambiental que es el calentamiento global dado por el efecto invernadero generado por la emisión de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera [3]. Todos estos problemas generados por el hombre, han llevado a la búsqueda de nuevas formas de energías más limpias y sustentables.

Hoy en día se entiende que las fuentes renovables de energía son necesarias para mantener la sustentabilidad, seguridad y el estándar de vida. Estas fuentes incluyen la radiación solar, los vientos, la biomasa, ríos (plantas hidroeléctricas), entre otras, por lo que para suprimir en lo posible la utilización de energías contaminantes, es necesario migrar a estas nuevas formas de generación de energía [2].

Se estima que para el 2050 se requerirán al menos 20 terawatts de energía libre de carbono (1,5 veces la cantidad total de todas las formas de energía consumidas hoy en día a nivel mundial),

en forma de electricidad, para evitar las grandes consecuencias del cambio climático y garantizar un suministro de energía global adecuado que evite el caos económico [4].

En las últimas décadas se han hecho grandes esfuerzos en investigación y desarrollo de nuevas tecnologías para suplir las necesidades energéticas actuales y futuras. Algunos de los avances tecnológicos más importantes de los últimos años, en esta área, son:

- **Celdas solares fotovoltaicas:** Estas celdas aprovechan la luz solar, y la convierten directamente en electricidad mediante dispositivos semiconductores. Han sido empleadas activamente, como forma de abastecimiento energético en tecnología espacial, y con el tiempo fueron utilizadas para una amplia gama de aplicaciones, desde el suministro de energía para productos de consumo, como calculadoras electrónicas y luces de jardín, llegando a usarse en el alumbrado público y para abastecer de electricidad a los hogares. Actualmente se implementan también, en el mercado de generación de energía a gran escala, en donde las celdas son conectadas en módulos, y estos son conectados entre sí para formar centrales eléctricas [5].
- **Baterías de ion litio:** Las baterías permiten almacenar electricidad en forma de energía química, y es necesario que estas baterías sean benignas para el medio ambiente, seguras, que tengan una alta densidad de energía y una larga vida útil, y que estén compuestas por materiales de bajo costo. Las baterías de litio representan un candidato ideal para cumplir con las características antes mencionadas, ya que presentan una elevada capacidad energética, resistencia a la descarga, y cuenta con componentes ligeros, que permitieron la producción de baterías livianas, pequeñas y con un alto rendimiento, especialmente para su aplicación en la industria electrónica. Muchas investigaciones se están desarrollando con el objetivo de mejorar la densidad energética y la vida útil de estas baterías [6, 7].
- **Generadores eólicos en el mar:** Estas son turbinas flotantes en el mar profundo, capaces de aprovechar los fuertes vientos provenientes del mar. Representan una alternativa muy interesante a los generadores eólicos en los campos. El potencial de los parques eólicos flotantes es que se puede aumentar significativamente el área marina disponible, especialmente en países limitados por aguas poco profundas, como Japón. El hecho de poder ubicar los generadores eólicos alejados de la costa, reduce la contaminación visual, y proporciona un mejor alojamiento de las rutas de pesca y navegación [8].
- **Utilización de olas marinas:** El ascenso y el descenso de las mareas representan una fuente de energía predecible y verdaderamente renovable. Estas son usadas para la generación de energía hidráulica, mediante la instalación de turbinas en el suelo marino que son accionadas por la marea, permitiendo el almacenamiento de energía. Entre las fuentes de energía renovable, ésta es una de las que tiene un costo relativamente alto y una disponibilidad limitada de sitios con rangos de mareas o velocidades de flujo suficientemente

---

altas, lo que restringe su disponibilidad total. Sin embargo, el avance de la tecnología y el diseño de nuevas turbinas, podría extender la aplicación de esta nueva forma de generación de energía [9].

Debido a lo mencionado anteriormente, es de vital importancia llevar a cabo investigaciones que tiendan a mejorar la capacidad de almacenamiento y producción de energía a partir de fuentes limpias y renovables que nos provee la naturaleza. Por tal motivo, en el presente trabajo de tesis, nos centramos en los aportes que somos capaces de hacer, en cuanto a investigaciones relacionadas al aprovechamiento de la luz solar como fuente de producción de energía eléctrica, ya que es quizás la fuente de energía renovable más abundante que existe en el planeta y es prácticamente inagotable. Sin embargo, para que la energía solar logre posicionarse entre las fuentes de energía no contaminante, que más contribuya a los suministros futuros, debe tener un precio competitivo o menos costoso, que la energía de los combustibles fósiles y la energía nuclear, así como otros recursos de energía renovable. El desafío de suministrar combustibles solares y electricidad de muy bajo costo requerirá avances innovadores tanto en ciencia básica como en la aplicada [4].

Por todo lo descripto hasta el momento, es que el **objetivo general** de la presente tesis es:

*“Predecir las propiedades ópticas de nuevos materiales nanoestructurados tales como nanopartículas semiconductoras y basadas en carbono tanto dentro como fuera del régimen de respuesta lineal”*

Este objetivo plantea investigar, mediante simulaciones computacionales, nuevos materiales de interés que funcionen como captadores de luz, de manera de analizar su potencial aplicación en diferentes dispositivos que conduzcan a reducir el impacto medioambiental en la generación de energía.

Desde el punto de vista de la simulación computacional, los aportes que pueden hacerse en este campo implican el desarrollo y aplicación de técnicas capaces de predecir las propiedades ópticas de nuevos materiales complejos. Si bien existen métodos muy precisos para la predicción de espectros de absorción óptica de moléculas aisladas, tales como la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo u otros métodos basados en funciones de onda, estos son computacionalmente costosos, pudiendo aplicarse sólo a moléculas relativamente pequeñas. Por esto, resulta un desafío para los métodos convencionales el estudio de nuevos materiales nanoestructurados tales como nanopartículas semiconductoras y basadas en carbono que están fuera del rango de tamaños tratables por estos métodos.

La descripción de la estructura electrónica de los sistemas estudiados, se llevó a cabo utilizando el método de tight-binding autoconsistente basado en el funcional de la densidad (SCC-DFTB por sus siglas en inglés *Self Consistent Charge Density Functional Tight Binding*). Este código fue utilizado para obtener el Hamiltoniano, la matriz de solapamiento y la matriz densidad

de un electrón en el estado fundamental. La principal ventaja de utilizar este método aproximado para la estructura electrónica, es la posibilidad de describir sistemas compuestos por miles de átomos, los cuales estarían fuera del alcance de los métodos tradicionales basados en cálculos de primeros principios.

El cálculo de las propiedades ópticas, está basado en la propagación temporal de la matriz densidad de un electrón, luego de la aplicación de una perturbación inicial, a este método se lo denomina TD-DFTB (*Time Dependent-Density Functional Tight Binding*). La implementación computacional de esta evolución, ha sido desarrollada en el grupo de investigación en el cual se llevó a cabo esta tesis, y se denomina KRONOS. Este programa está paralelizado para el uso de sistemas de memoria compartida o para tarjetas gráficas (GPU), con las que se consigue una aceleración de unos dos órdenes de magnitud respecto a los procesadores tradicionales. Esta implementación nos permitió el estudio de la dinámica electrónica dentro y fuera del régimen de respuesta lineal para sistemas de miles de átomos.

De los materiales basados en carbono, se eligió estudiar sistemas derivados del grafeno, el cual es un material bidimensional con propiedades eléctricas y ópticas excepcionales, debido a la deslocalización  $\pi$  que presenta. A baja energía, el grafeno no posee band gap (banda prohibida), presenta una alta velocidad de Fermi y una muy alta movilidad de portadores de carga. A diferencia de los metales convencionales, su densidad de estados y la energía de Fermi puede ser sintonizada por dopaje químico o electrostático. Estas características lo convierten en un material interesante para su aplicación en nanoelectrónica. Además el grafeno interactúa fuertemente con la luz, absorbiendo radiación en un amplio rango de longitudes de onda, que van desde el infrarrojo hasta el ultravioleta. Dado la deslocalización  $\pi$  que presenta, también es posible detectar excitaciones plasmónicas [10]. A partir de este material, se pueden obtener sistemas nanoestructurados de diferentes formas y tamaños, denominados nanoflakes de grafeno. Estos permiten modificar la estructura electrónica del sistema infinito, generando sistemas con band gap variable. La combinación de estas propiedades de transporte, amplio rango de absorción, y la capacidad de modular la absorción, han generado una gran atracción en estos nanoflakes de grafeno, para su aplicación en fotónica y optoelectrónica. Además, recientes investigaciones sostienen que estos materiales son capaces de cumplir múltiples roles en celdas solares [11–13], siendo esta aplicación el principal interés de esta tesis.

Con el desarrollo de las celdas solares sensibilizadas por colorantes (en adelante DSSC, por sus siglas en inglés *Dye Sensitized Solar Cells*), las tecnologías fotovoltaicas tradicionales de estado sólido se vieron desafiadas por dispositivos que funcionan a nivel molecular y nano. Se han registrado eficiencias de 12% para celdas pequeñas, que van en aumento con el desarrollo de nuevos métodos de producción eficientes. Esto último, sumado a los bajos costos de producción son características clave en el desarrollo de las DSSC. El funcionamiento de estas celdas, es relativamente mejor en comparación con otras tecnologías de celdas solares, en condiciones de luz difusa y a temperaturas más altas. Las DSSC ofrecen la posibilidad de diseñar celdas solares

---

con una gran flexibilidad en cuanto a la forma, color y transparencia [14].

Las celdas solares convencionales son las de primera generación que están basadas en silicio. Los costos de producción de éstas, las hacen competitivas con la producción actual de electricidad a partir de combustibles fósiles. Pero también existen las de segunda generación, que están basadas en tecnologías de film delgado, y utilizan materiales como silicio amorfo, diseleniuro de cobre indio galio (CIGS) y CdTe. La ventaja de las celdas solares de film delgado, incluye la fácil fabricación que permite la reducción de los costos existentes para la celdas de primera generación, y permiten una gama más amplia de aplicaciones y posibilidades de usar sustratos flexibles. Ente las desventajas se incluyen la toxicidad y la baja abundancia de los materiales, como así también las eficiencias dependientes de la temperatura.

Tanto las celdas solares de primera generación como las de segunda, se basan en dispositivos de unión única, cuyos límites de eficiencia termodinámica (31%) suponen que la absorción de un fotón individual da como resultado la formación de un solo par electrón-hueco, y que toda la energía de los fotones que exceden la energía del gap, se pierde como calor. Este límite llamado de Shockley-Queisser, puede superarse mediante el uso de celdas solares de tercera generación.

El objetivo de la tercera generación de celdas solares, es entregar electricidad a gran escala y a un precio competitivo, que son menores a los costos de producción de las celdas de primera y segunda generación. Para alcanzar estas celdas de tercera generación, resulta muy importante hacer uso de las propiedades que surgen en la nanoescala, ya que los semiconductores nanoestructurados representan un componente fundamental de las celdas solares sensibilizadas por colorantes. Si estos conceptos pudieran implementarse, el impacto en la economía sería enorme, haciendo de las celdas fotovoltaicas una de las opciones más baratas para la producción futura de energía [14].

Todos los antecedentes que fueron mencionados, dieron lugar a los siguientes **objetivos específicos** de la presente tesis:

- Estudiar las propiedades de absorción óptica de nanoestructuras de carbono, tales como nanoflakes de grafeno, en función de su forma y tamaño.
- Estudiar las propiedades de absorción óptica de nanopartículas de óxido de zinc en función de su tamaño, incorporando a las simulaciones el efecto de la temperatura.
- Estudiar los procesos de transferencia de carga entre moléculas colorantes y nanopartículas de óxido de zinc, a los fines de extender los resultados obtenidos en el grupo para otros sistemas.



## MÉTODOS COMPUTACIONALES

**E**l desarrollo de nuevos materiales y técnicas de captación de energía solar requieren de la convergencia de múltiples disciplinas en un objetivo común. En consecuencia, para estudiar los diferentes sistemas presentados en los capítulos que siguen, se utilizó como herramienta la simulación computacional. La forma en la que se llevó a cabo el análisis de los diferentes materiales, se puede dividir en dos partes, por un lado se procedió a obtener una descripción electrónica de los sistemas estudiados, para lo cual se utilizó el método de tight binding autoconsistente basado en el funcional de la densidad (SCC-DFTB). Por otro lado, para obtener las propiedades ópticas se empleó el método tight binding basado en el funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFTB). Además se realizaron simulaciones de dinámica molecular clásica para obtener nanopartículas de óxido de zinc, que se utilizaron posteriormente para su estudio como sustrato para DSSC. En este capítulo se explica en detalle los métodos computacionales que se utilizaron a lo largo de esta tesis.

## 2.1 Estructura electrónica

La descripción de la estructura electrónica es el primer paso antes de proceder al cálculo de las propiedades ópticas. Para ello, primero fue necesario construir las estructuras iniciales de los sistemas de estudio, para posteriormente realizar una optimización de geometría utilizando el método de gradiente conjugado. Esta optimización se realizó con el programa DFTB+ [15], el cual es una implementación del método de tight binding autoconsistente basado en el funcional de la densidad (SCC-DFTB), y se utilizó para realizar todos los cálculos relacionados a la estructura electrónica de los sistemas estudiados, como son los cálculos de la densidad de estados total y proyectada (DOS: *Density Of States* y PDOS: *Projected Density Of States*, por sus siglas en inglés).

El método SCC-DFTB está estrechamente relacionado con la teoría del funcional de la densidad (DFT). Esta teoría nace a raíz de los teoremas de Hohenberg-Kohn [16]. El primer teorema enuncia que conociendo la densidad  $n(\mathbf{r})$  se puede calcular la energía  $E[n(\mathbf{r})]$  como un funcional de la densidad, sin necesidad de conocer el potencial externo  $v(\mathbf{r})$ . Sólo es necesario obtener una función que relacione la energía con el potencial, a través de la densidad electrónica. El segundo teorema expresa que la densidad electrónica que minimiza la energía, es la que se calcula a partir de la función de onda del estado fundamental. Este funcional presenta un mínimo en la densidad correcta. Walter Kohn y Lu Sham encontraron una forma de aplicar los teoremas antes mencionados, para obtener la energía como un funcional de la densidad de un sistema ficticio de electrones no interactuantes. Esta densidad es igual a la densidad del sistema de electrones interactuantes, y por lo tanto es posible obtener la energía total del sistema [17] sin resolver la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos. En este sentido, la energía de Kohn-Sham se expresa de la siguiente manera:

$$(2.1) \quad E[n(\mathbf{r})] = \sum_a f_a \langle \psi_a | \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) | \psi_a \rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + E_{nn}$$

Donde:

- $n(\mathbf{r}) = \sum_i^{ocupados} |\psi_i(\mathbf{r})|^2$  es la densidad de un sistema de electrones no interactuantes.
- $f_a$  es la ocupación de un estado de una sola partícula  $\psi_a$ .

El término que se encuentra entre paréntesis en la ecuación 2.1, es la energía cinética y el potencial debido a interacciones externas (interacción núcleo-electrón), mientras que el segundo término es el potencial electrostático clásico dado por la densidad electrónica (también llamado energía de Hartree). Por último,  $E_{xc}$  es la energía de correlación-intercambio, y  $E_{nn}$  la energía debida a la interacción entre núcleos.

En el método SCC-DFTB [18–22] la densidad  $n(\mathbf{r})$  se expresa como la suma de una densidad de referencia  $n_0(\mathbf{r})$ , que está compuesta por la densidad de las especies atómicas neutras, y de  $\delta n_0(\mathbf{r})$  que es la fluctuación de la densidad. La expresión que surge de esta primera aproximación

es  $n(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r}) + \delta n_0(\mathbf{r})$ . Expandiendo  $E[n(\mathbf{r})]$  a la densidad de referencia  $n_0(\mathbf{r})$  hasta el segundo orden en las fluctuaciones de densidad  $\delta n_0(\mathbf{r})$ , la energía total puede expresarse de la siguiente manera:

$$(2.2) \quad \begin{aligned} E[\delta \mathbf{n}] \approx & \sum_{\alpha} f_{\alpha} \langle \psi_{\alpha} | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext} + V_H[n_0(\mathbf{r})] + V_{xc}[n_0(\mathbf{r})] | \psi_{\alpha} \rangle \\ & + \frac{1}{2} \int \int \left( \frac{\delta^2 E_{xc}[n_0(\mathbf{r})]}{\delta \mathbf{n} \delta \mathbf{n}'} + \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \delta \mathbf{n} \delta \mathbf{n}' d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ & - \frac{1}{2} \int V_H[n_0(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[n_0(\mathbf{r})] + E_{nn} - \int V_{xc}[n_0(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned}$$

Se pueden identificar tres partes en la expresión 2.2 cuyo significado físico es el siguiente:

- El término del primer renglón son los elementos de matriz del Hamiltoniano  $\langle \psi_{\alpha} | H^0 | \psi_{\alpha} \rangle$ , donde  $H[n_0(\mathbf{r})] = H^0$ .
- La energía debida a las fluctuaciones de la carga, es representada por la segunda línea de esta ecuación ( $E_{coul}$ ).
- En el último renglón, la suma de los cuatro términos recibe el nombre de energía repulsiva ( $V_{rep}$ ), debido a  $E_{nn}$ . Sin embargo, esta suma presenta también contribuciones de correlación-intercambio.

El método SCC-DFTB, utiliza una base local mínima de orbitales pseudoatómicos  $\phi_{\mu}$  (sólo una función radial por cada estado del momento angular) [19, 21], como aproximación para expandir la función de onda:

$$(2.3) \quad \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu}^{\alpha} \phi_{\mu}(\mathbf{r})$$

Aquí sólo se consideran los electrones de valencia, de manera tal de agilizar el cálculo computacional. Mientras que las contribuciones de los electrones del core, están contenidas en el potencial repulsivo ( $V_{rep}$ ). Además se demuestra que las fluctuaciones debida a la carga (segundo término de la ecuación 2.2), puede escribirse de la siguiente manera [21]:

$$(2.4) \quad E_{coul} = \frac{1}{2} \sum_{IJ} \gamma_{IJ}(R_{IJ}) \Delta q_I \Delta q_J$$

Donde  $R_{IJ}$  son las posiciones de los núcleos de los átomos  $I$  y  $J$ ,  $\Delta q_I = q_I - q_I^0$ ,  $q_I^0$  es el número de electrones de valencia del átomo neutro  $I$  (esta aproximación recibe el nombre de análisis poblacional de Mulliken). Por último  $\gamma_{IJ}$  representa la segunda derivada de las contribuciones de Hartree y de la correlación-intercambio con respecto a las cargas, cuya resolución trae aparejada más aproximaciones.

De esta manera la expresión final para la energía, dentro del marco de DFTB, es:

$$(2.5) \quad E = \sum_a f_a \sum_{\mu\nu} c_\mu^{a*} c_\nu^a H_{\mu\nu}^0 + \frac{1}{2} \sum_{IJ} \gamma_{IJ} (R_{IJ}) \Delta q_I \Delta q_J + \sum_{I < J} V_{rep}^{IJ} (R_{IJ})$$

Cada uno de los tres términos de la ecuación 2.5, es la expresión final de las tres partes presentes en cada línea de la ecuación 2.2. Cabe destacar que  $H_{\mu\nu}^0$  en la ecuación 2.5, representa los elementos de matriz del  $H^0$ , es decir:  $H_{\mu\nu}^0 = \langle \phi_\mu | H^0 | \phi_\nu \rangle$

El mínimo de la ecuación 2.5 se encuentra mediante el cálculo variacional de:

$$(2.6) \quad \delta(E - \sum_a \epsilon_a \langle \psi_a | \psi_a \rangle)$$

Donde  $\epsilon_a$  es un multiplicador indeterminado de Lagrange, por lo tanto expresión resultante es:

$$(2.7) \quad \sum_\nu c_\nu (H_{\mu\nu} - \epsilon_a S_{\mu\nu}) = 0$$

Donde  $H_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^0 + h_{\mu\nu}^1 S_{\mu\nu}$ ,  $S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle$  es el solapamiento de los orbitales  $\mu$  y  $\nu$ , y  $h_{\mu\nu}^1 = \frac{1}{2}(\epsilon_I + \epsilon_J)$  con  $\mu \in I$  y  $\nu \in J$ . Además  $\epsilon_I = \sum_K \gamma_{IK} \Delta q_K$ .

Por lo tanto, para minimizar la energía se parte de una dada  $\Delta q_I$  de prueba para obtener  $h_{\mu\nu}^1$ , con el cual se calculan los elementos de matriz  $H_{\mu\nu}$ , y por último se resuelve la expresión 2.7. A partir de esta última, se obtienen nuevos coeficientes  $c_\mu^a$ , con los que se vuelven a calcular nuevos  $\Delta q_I$ . Más detalles sobre el desarrollo de este método se pueden encontrar en las referencias [18–22].

La descripción del método DFTB realizada hasta el momento, es aquella que no tiene en cuenta la polarización de espín. Es decir, que sólo permite un tratamiento autoconsistente de la carga sin polarización de espín, siendo este nivel de aproximación empleado con éxito en una gran variedad de sistemas, incluyendo moléculas orgánicas, estructuras semiconductoras y sistemas biomoleculares [18]. Sin embargo, cuando se trató sistemas basados en grafeno fue necesario tener en cuenta la polarización de espín, como se detallará en el siguiente capítulo.

Cuando se tiene en cuenta la densidad de magnetización  $\mu(\mathbf{r}) = n_\uparrow(\mathbf{r}) - n_\downarrow(\mathbf{r})$ , aparece sumado un término extra en la ecuación 2.2, quedando la siguiente expresión:

$$(2.8) \quad \begin{aligned} E_{total} = & \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_a f_{a\sigma} \langle \psi_{a\sigma} | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext} + V_H[n_0(\mathbf{r})] + V_{xc}[n_0(\mathbf{r})] | \psi_{a\sigma} \rangle \\ & + \frac{1}{2} \int \int \left( \frac{\delta^2 E_{xc}[n_0(\mathbf{r})]}{\delta \mathbf{n} \delta \mathbf{n}'} + \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \delta \mathbf{n} \delta \mathbf{n}' d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ & + \frac{1}{2} \int \int \left( \frac{\delta^2 E_{xc}[n_0(\mathbf{r})]}{\delta \mu \delta \mu'} \right) \delta \mu \delta \mu' d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ & - \frac{1}{2} \int V_H[n_0(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[n_0(\mathbf{r})] + E_{nn} - \int V_{xc}[n_0(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned}$$

El tercer término de esta ecuación (el nuevo término), es el único que depende directamente de la fluctuación de la densidad magnética. Expandiendo esta densidad  $\mu(\mathbf{r})$ , en una función simétricamente esférica y sin solapamiento  $f_{II}(|\mathbf{r}|)$ , centrada en el átomo  $I$  y que depende del momento angular  $l$ , obtenemos:

$$(2.9) \quad \mu(\mathbf{r}) = \sum_I \sum_{l \in I} p_{II} f_{II}(|\mathbf{r}|)$$

Donde el parámetro  $p_{II}$  representa las poblaciones de espín de los orbitales de cada átomo, las cuales se pueden obtener a partir de las poblaciones de Mulliken en los diferentes estados de espín, es decir que:

$$(2.10) \quad p_{II} = q_{II\uparrow} - q_{II\downarrow}$$

El término de la ecuación 2.9 puede ser transformado para un funcional local y semi local en la siguiente expresión:

$$(2.11) \quad \begin{aligned} \frac{1}{2} \int \frac{\delta^2 E_{xc}[n_0(\mathbf{r})]}{\delta \mu^2} \delta \mu^2 \mathbf{dr} &\approx \frac{1}{2} \sum_I \sum_{l \in I} \sum_{l' \in I} p_{II} p_{I'l'} \int f_{II} \frac{\delta^2 E_{xc}[n_0(\mathbf{r})]}{\delta \mu^2} f_{I'l'} \mathbf{dr} \\ &\approx \frac{1}{2} \sum_I \sum_{l \in I} \sum_{l' \in I} p_{II} p_{I'l'} W_{II'l'} \end{aligned}$$

Luego de sustituir en la ecuación anterior la densidad de magnetización (ecuación 2.9), la integración sólo implica cantidades atómicas. Por lo tanto, la integral de la ecuación 2.11, puede ser aproximada por una constante  $W_{II'l'}$ , que es específica para cada tipo de átomo, y además se resuelve con respecto al momento angular, de manera que acopla los momentos angulares de diferentes capas. Al tener en cuenta la polarización de espín, la expresión de la energía total en DFTB (SDFTB) toma la forma de:

$$(2.12) \quad \begin{aligned} E_{total}^{SDFTB} &= \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_a^{occ} f_{a\sigma} \langle \psi_{a\sigma} | H^0[n_0] | \psi_{a\sigma} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{IJ} \gamma_{IJ}(R_{IJ}) \Delta q_I \Delta q_J \\ &+ \frac{1}{2} \sum_I \sum_{l \in I} \sum_{l' \in I} p_{II} p_{I'l'} W_{II'l'} + \sum_{I < J} V_{rep}^{IJ}(R_{IJ}) \end{aligned}$$

Finalmente, resta encontrar el mínimo a la energía mediante el cálculo variacional:

$$(2.13) \quad \sum_{\nu} c_{\nu a \sigma} (H_{\mu\nu\sigma} - \epsilon_{a\sigma} S_{\mu\nu}) = 0$$

Siendo la matriz de elementos del Hamiltoniano:

$$(2.14) \quad H_{\mu\nu\sigma} = H_{\mu\nu}^0 + h_{\mu\nu}^1 S_{\mu\nu} \pm \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_{l'' \in I} (W_{II'l''} + W_{II'l''}) p_{II''}$$

Donde  $h_{\mu\nu}^1$  ha sido definido anteriormente. Es importante notar, que el signo + y - en la ecuación anterior, corresponde al Hamiltoniano de electrones con espín para arriba y espín para abajo, respectivamente.

En esta teoría aproximada, la autoconsistencia con respecto a las densidades de espín en DFT, ha sido reemplazada por una autoconsistencia en las poblaciones de espín. Es importante notar, que las fluctuaciones de la carga neta en  $h_{\mu\nu}^1$ , durante una iteración autoconsistente, corrigen los elementos de matriz tanto de la diagonal como los no diagonales, mientras que las correcciones dependientes del espín afectan solo a los elementos de matriz diagonales [18].

La ventaja de utilizar el método DFTB es que, dadas las aproximaciones que presenta, el costo computacional es menor que para los cálculos con DFT, lo que permite tratar sistemas más grandes (miles de átomos). Además, este método semiempírico utiliza parámetros que se calculan directamente con DFT, por lo que los resultados obtenidos son comparables con los obtenidos por este último. Estos parámetros reciben el nombre de Slater-Koster, y es posible encontrar una importante cantidad de ellos para diferentes tipos de sistemas. Este método ha sido exitosamente aplicado para describir la estructura electrónica de grandes sistemas moleculares [23, 24].

A partir del programa DFTB+, se obtiene el Hamiltoniano del estado fundamental, la matriz de solapamiento, y la información necesaria para construir la matriz densidad reducida de un electrón en el estado fundamental. Estos servirán como entrada para el cálculo de la dinámica electrónica, a partir de la cuál se obtienen las propiedades ópticas de los sistemas estudiados.

## 2.2 Propiedades ópticas

El método utilizado para el cálculo de las propiedades ópticas incluye la dependencia temporal en el desarrollo de DFTB, con lo cual la técnica es denominada TD-DFTB.

Este método se basa en la propagación en tiempo real, de la matriz densidad reducida de un electrón partiendo del estado fundamental cuando es aplicada una perturbación externa.

La matriz densidad es un objeto que tiene toda la información del sistema y se define como:

$$(2.15) \quad \hat{\rho} = \sum_i \omega_i |\alpha_i\rangle \langle \alpha_i|$$

Donde  $\alpha_i$  representa un estado puro o mezcla, y  $\omega_i$  es la probabilidad clásica de encontrar al sistema en dicho estado. Considerando  $|\alpha_i\rangle = \sum_{\mu} |\beta_{\mu}\rangle \langle \beta_{\mu}|\alpha_i\rangle$ , se puede demostrar a partir del operador 2.15, que los elementos de la matriz densidad pueden escribirse de la forma:

$$(2.16) \quad \begin{aligned} \rho_{\nu\mu} &= \sum_i \langle \beta_{\nu}|\alpha_i\rangle \omega_i \langle \alpha_i|\beta_{\mu}\rangle \\ &= \sum_i c_{\nu i} \omega_i c_{i\mu}^* \end{aligned}$$

Donde  $c_{\nu i}$  son los coeficientes de los orbitales moleculares, construidos en la base de orbitales atómicos. Es posible demostrar que el valor de expectación de un operador ( $\hat{A}$ ), se puede calcular mediante la matriz densidad, calculando la traza del producto dado, como se muestra a continuación:

$$(2.17) \quad \langle \bar{A} \rangle = \text{Tr}[\hat{\rho}\hat{A}]$$

La ventaja de trabajar con la matriz densidad es que la traza es independiente de la base utilizada, es decir, que se puede trabajar en cualquier base (siempre y cuando  $\hat{\rho}$  y la propiedad que se quiera medir estén en la misma base). Además su representación simplifica expresiones, haciendo que los cálculos computacionales sean más rápidos.

La matriz densidad reducida surge como consecuencia de separar el sistema en subsistemas, en este caso, los electrones de valencia son tratados separadamente de los electrones del core. Trabajar con esta matriz permite reducir, aún más, el tiempo de cálculo.

Para poder obtener el espectro de absorción del sistema, es necesario aplicar una perturbación (que representa al potencial externo, en este caso el campo electromagnético) a la matriz densidad reducida monoeléctronica, de manera que la dinámica electrónica se lleve a cabo. Esta perturbación tiene la forma de un pulso delta de Dirac (2.18).

$$(2.18) \quad \hat{H} = \hat{H}^0 + E_0\delta(t - t_0)\hat{\mu}$$

Donde  $E_0$  es la intensidad del campo externo y  $\mu$  es el operador momento dipolar del sistema. Luego de aplicar la perturbación a esta matriz densidad del estado fundamental, la misma evoluciona en el tiempo de acuerdo a la ecuación de movimiento de Louville-von Neumann en una base no ortogonal:

$$(2.19) \quad \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}(S^{-1}\hat{H}[\rho]\rho - \rho\hat{H}[\rho]S^{-1})$$

La ecuación 2.19 es numéricamente integrada utilizando el método de leap frog, obteniéndose como resultado la matriz densidad a otro tiempo. Los detalles de este método se encuentran descritos en las referencias [25, 26].

Cuando la intensidad del campo externo es pequeña, la dinámica electrónica evoluciona dentro del régimen de respuesta lineal [27]. Trabajar dentro de este régimen nos permite obtener el momento dipolar dependiente del tiempo, el cuál puede expresarse de la siguiente manera:

$$(2.20) \quad \mu(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha(t - \tau)E(\tau)d\tau$$

Aquí el campo eléctrico aplicado es  $E(\tau) = E_0\delta(\tau - t_0)$  y  $\alpha(t - \tau)$  es la polarizabilidad a lo largo de los ejes en los que es aplicado el campo  $E(t)$ .

El espectro de absorción es proporcional a la parte imaginaria de la polarizabilidad dependiente de la frecuencia. Por lo tanto, aplicando una transformada de Fourier a la ecuación 2.20, se obtiene la polarizabilidad como función de la energía:

$$(2.21) \quad \alpha(E) = \frac{\mu(E)}{E_0}$$

Es importante aclarar, que previo a la transformación al espacio de frecuencias de la señal dipolar, se aplica a la misma una amortiguación exponencial, lo que origina un ensanchamiento uniforme de las líneas espectrales.

Por último, el espectro de absorción se calcula promediando la polarizabilidad (ecuación 2.21) sobre la dirección de los tres ejes cartesianos.

En este punto vale la pena mencionar, que la forma de calcular el espectro de absorción descrito anteriormente, sólo es válido cuando los sistemas no presentan polarización de espín. Cuando esta última propiedad es tenida en cuenta, se obtiene a partir del programa DFTB+ la matriz densidad de un electrón en el estado fundamental, tanto para aquellos que posean espín para arriba como los que tengan espín para abajo, es decir se obtienen dos matrices  $\rho_{\uparrow}$  y  $\rho_{\downarrow}$ . Ahora bien, existen dos maneras en las que puede ocurrir la excitación electrónica. Por un lado, si el electrón mantiene su espín durante la transición decimos que se trata de una transición singlete. Mientras que si el electrón cambia el espín luego de la transición, recibe el nombre de transición triplete. Esta forma de denominar a las transiciones, surgen de comparar el espín inicial y final durante la misma. Esto implica, que para sistemas que presenten magnetización, es importante calcular los espectros singletes y tripletes.

Para el cálculo de la transición singlete, la dinámica electrónica se calcula según la ecuación 2.19, aplicando la misma perturbación ( $E \uparrow = E \downarrow = E_0 \delta(t)$ ) a ambas matrices densidad ( $\rho_{\uparrow}$  y  $\rho_{\downarrow}$ ) por separado, las cuales evolucionan en el tiempo. Como consecuencia, de la perturbación dentro del régimen de respuesta lineal, se obtienen dos momentos dipolares  $\mu_{\uparrow}$  y  $\mu_{\downarrow}$ . Por lo tanto, el momento dipolar total del sistema se calcula como:

$$(2.22) \quad \mu = \mu_{\uparrow} + \mu_{\downarrow}$$

Finalmente el espectro de absorción se obtiene de igual manera que se explicó anteriormente para el caso sin polarización de espín.

Para obtener la transición triplete, se aplica una perturbación diferente a cada matriz densidad ( $\rho_{\uparrow}$  y  $\rho_{\downarrow}$ ). Esto se debe a que existe un espín neto en la transición, y como consecuencia la perturbación representa ahora un campo magnético, cuya forma es la siguiente [28]:

$$(2.23) \quad \begin{aligned} E \uparrow &= E_0 \delta(t) \\ E \downarrow &= -E_0 \delta(t) \end{aligned}$$

Finalmente se obtienen dos momentos dipolares correspondientes al espín para arriba y al espín para abajo de los electrones, y el momento dipolar total del sistema se calcula como:

$$(2.24) \quad \mu = \mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow}$$

Luego el espectro se obtiene de igual manera que para el caso sin polarización de espín y polarización de espín singlete. Por último el espectro total de los sistemas que presenten polarización de espín, será la suma de ambos espectros singlete y triplete.

Es posible estudiar en profundidad las señales de interés del espectro de absorción, simulando la acción de un campo eléctrico sinusoidal externo. En todos los casos estudiados, el campo aplicado fue monocromático, simulando la interacción del sistema con un láser. Para llevar a cabo este análisis, se agrega al Hamiltoniano a cada paso de tiempo el término  $\frac{1}{2}(SH'(t) + H'(t)S)$  donde  $H'(t)$  es:

$$(2.25) \quad \hat{H}' = -\hat{\mu} \cdot \mathbf{E}(t) = e \sum_i r_i E_i(t)$$

En la ecuación 2.25  $i = x, y, z$ ,  $r_i$  es la posición del átomo al que pertenece el orbital atómico  $i$ ,  $E_i(t) = \hat{e}_i \sin \omega t$ ,  $\hat{e}_i$  es la componente del vector de dirección en la dirección  $i$  y  $\omega$  es la frecuencia del láser.

Cuando la frecuencia del láser es sintonizada a la frecuencia de alguna señal del espectro, las poblaciones de los orbitales moleculares cambian en el tiempo, y esto posibilita estudiar en detalle la naturaleza de la excitación. A partir de este análisis, es posible obtener la transferencia de carga inducida por la acción del láser en un sistema dado, los orbitales involucrados en la excitación, entre otras características.

En resumen, estudiando la evolución dinámica de la matriz densidad es posible obtener diferentes propiedades ópticas, como las que se mencionaron anteriormente.

Es importante resaltar, que el método TD-DFTB utilizado a lo largo de la tesis, se encuentra programado de tal forma que es posible realizar los cálculos con GPU (Graphics Processing Unit). La combinación de ambos métodos SCC-DFTB y TD-DFTB, con las aproximaciones que cada método conlleva, nos permite tratar sistemas de gran tamaño con un costo de tiempo computacional razonable [29, 30].

## 2.3 Dinámica molecular

Uno de los pasos determinantes para llevar a cabo los cálculos computacionales antes descritos, es la preparación de las estructuras de los sistemas de estudios. En particular, para obtener las estructuras de nanopartículas de óxido de zinc fue necesario realizar una dinámica molecular clásica, en donde se incluyó el efecto de la temperatura.

La dinámica molecular es una herramienta computacional que permite simular propiedades de líquidos, sólidos y moléculas. A través de la integración de las ecuaciones de movimiento de Newton, se obtiene información sobre la dinámica del sistema, en donde los  $N$  átomos o moléculas son tratados como masas puntuales que interactúan. En este modelo se trabaja con funcionales de la energía potencial, a partir del cual se obtienen las ecuaciones de la fuerza para cada átomo. Una dinámica molecular nos permite obtener información útil acerca de coeficientes de transporte, diagramas de fase, y propiedades estructurales o conformacionales. Estos cálculos se realizaron con el código LAMMPS [31], con el que se puede modelar sistemas atómicos, poliméricos, biológicos, de estado sólido (metales, cerámicas, óxidos), granulares, de grano grueso o macroscópicos utilizando una variedad de potenciales interatómicos (campos de fuerza) y condiciones de contorno. Este código incluye modelos de interacción de corto y largo alcance. Además utiliza listas de vecinos para realizar un seguimiento de las partículas cercanas, las cuales están optimizadas para sistemas con partículas que son repulsivas a distancias cortas.

Previo a realizar la dinámica, se obtuvo una nanopartícula esférica de ZnO wurtzita, cortándola a partir del bulk de este material, corroborándose que la nanopartícula obtenida tenga una cantidad equimolar de cada átomo, de manera de mantener la neutralidad de la estructura. Luego la dinámica se realizó con el código LAMMPS, de la siguiente manera:

- Definición de los parámetros relacionados a la estructura, y lectura del archivo de coordenadas de la estructura inicial.
- Elección de un potencial adecuado para realizar los cálculos con la estructura ZnO wurtzita: El potencial elegido para la dinámica fue el potencial de Buckingham [32] dado por:

$$E(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A e^{-r_{ij}/\rho} - \frac{C}{r_{ij}^6} \quad \text{con } r < r_c$$

En esta ecuación  $r_{ij}$  es la distancia entre dos iones,  $q_i$  es la carga sobre el ion  $i$ ,  $r_c$  es el radio de corte (cutoff), y  $\rho$ ,  $A$  y  $C$  son parámetros del potencial. El primer término del potencial considera interacciones Coulombicas de largo alcance, debidas a la carga eléctrica. El segundo y tercer términos describe las interacciones de corto alcance. Los parámetros utilizados están descritos en la referencia [33].

- Minimización de energía de la estructura.
- Cálculo de las velocidades.

- Equilibración: Se llevó a cabo durante 1 nanosegundo con el termostato de Berendsen.
- Etapa de producción de la dinámica en el ensamble NVT: Se llevó a cabo durante 3.5 nanosegundos con el termostato de Nose-Hover.

En esta tesis se combinaron técnicas enmarcadas en la física cuántica como así también en la física clásica. Mientras que la primera se utilizó para determinar propiedades electrónicas y ópticas, la segunda fue necesaria para construir estructuras en donde el desorden térmico era importante, de manera tal de obtener estructuras que condujeran a resultados consistente con observaciones experimentales.



## PROPIEDADES ÓPTICAS DE NANOFILAKES DE GRAFENO

A medida que transcurre el tiempo, el avance de la tecnología es cada vez mayor. Esto no debería resultar extraño, ya que los avances de la ciencia impulsan a la tecnología en este sentido, siendo un mecanismo que se retroalimenta: la tecnología de la ciencia y viceversa. En consecuencia, el desarrollo de nuevos materiales es uno de los desafíos más grandes para la generación de nuevas tecnologías, cuyas aplicaciones van desde la medicina hasta el desarrollo de dispositivos electrónicos. También los grandes avances en nanotecnología han posibilitado el desarrollo y estudio de materiales con propiedades físicas y químicas diferentes a lo que ya se conocían. En este sentido, un grupo grande de materiales basados en carbono han mostrado tener propiedades electrónicas, mecánicas y ópticas muy diversas, siendo posible su aplicación en diversas ramas de la ciencia y la tecnología. Algunos de estos materiales que se destacan son los fullerenos, nanotubos de carbono y el grafeno [34]. Este último, desde su aislamiento por primera vez en 2004 [35] ha despertado un gran interés y generado una gran cantidad de investigaciones debido a sus propiedades, tales como la alta capacidad de transmisión de corriente, resistencia mecánica y conductividad térmica, que lo convierten en un material sobresaliente para la electrónica a nanoescala. Sin embargo, el grafeno no posee un gap definido como los semiconductores, éste presenta un gap nulo (denominado punto de Dirac) haciendo que la corriente no pueda “apagarse”, dificultando así su aplicación en dispositivos electrónicos [34]. Por esta razón, es que se ha investigado intensamente cómo modificar al grafeno de manera de abrir un gap. Una solución a este problema es cortar, a partir del grafeno, estructuras finitas que pueden tener diferentes formas, las más estudiadas son las nanocintas de grafeno (más conocidos como nanoribbons) y los nanofilakes de grafeno.

Existen diversas formas y tamaños en los que se pueden obtener nanofilakes de grafeno, por lo que resulta interesante el estudio de sus propiedades electrónicas y ópticas en función de estas

características estructurales, lo cual es objeto del presente capítulo.

### 3.1 El grafeno: Propiedades electrónicas y estructuras derivadas de él

El carbono es un elemento que se encuentra de forma abundante en la naturaleza, bajo diferentes formas. Por ejemplo, lo podemos encontrar en forma de grafito, diamante, en los compuestos orgánicos y en compuestos inorgánicos. Esto nos demuestra que el carbono tiene una gran capacidad para formar compuestos muy diferentes y esto se lo debe a su estructura electrónica. El carbono presenta una configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^4$ , sin embargo cuando el carbono forma algún compuesto, esta configuración cambia dando lugar a orbitales híbridos que disminuyen la energía del estado fundamental del mismo. Dependiendo del compuesto formado es el tipo de hibridación que presentará el carbono, estas son  $sp$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$ . Dentro de los alótopos que es capaz de formar el carbono, encontramos los fullerenos, los nanotubos de carbono y el grafeno entre otros. Estas nuevas formas del carbono han llamado mucho la atención debido a las propiedades electrónicas, térmicas y mecánicas que emergen de ellas y que son consecuencia directa de la estructura electrónica.

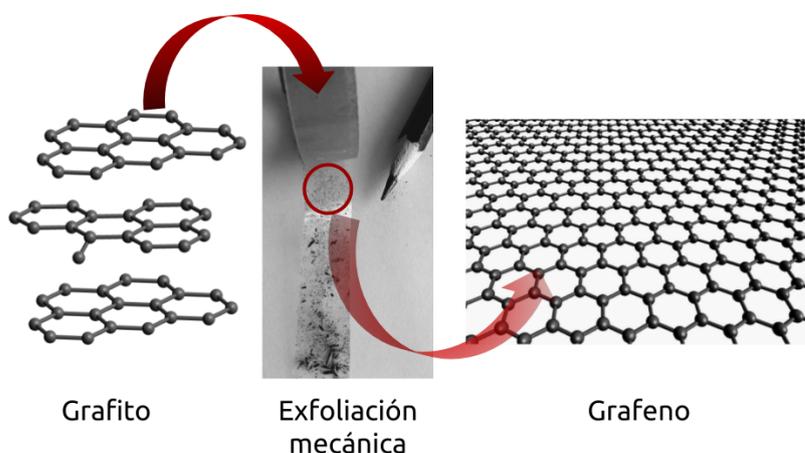


Figura 3.1: Obtención de grafeno mediante exfoliación mecánica de grafito.

El grafeno es una lámina bidimensional de átomos de carbono dispuestos en una red con forma de panal, y que puede ser obtenido a partir del grafito, separando una de estas láminas que lo constituyen, como se muestra en la figura 3.1.

Las propiedades electrónicas básicas del grafeno fueron descritas por el físico Philip Russell Wallace en 1947 [36], sin embargo no fue hasta el 2004 que el grafeno pudo ser aislado de manera estable, por primera vez, mediante exfoliación mecánica a partir de grafito (técnica de la cinta Scotch, ver figura 3.1)[35].

### 3.1. EL GRAFENO: PROPIEDADES ELECTRÓNICAS Y ESTRUCTURAS DERIVADAS DE ÉL

En el grafeno, los átomos de carbono adquieren una hibridación  $sp^2$ , dando lugar a 3 orbitales de este tipo y un orbital  $p$ , como muestra la figura 3.2. Los orbitales  $sp^2$  se combinan con los orbitales de los carbonos adyacentes, para formar un enlace covalente  $\sigma$  (enlazante) y un orbital  $\sigma^*$  (antienlazante), dando lugar a una distancia de enlace C-C de 1,42 Å. Estos enlaces  $\sigma$  son los responsables de la estabilidad energética y las propiedades elásticas del grafeno [34].

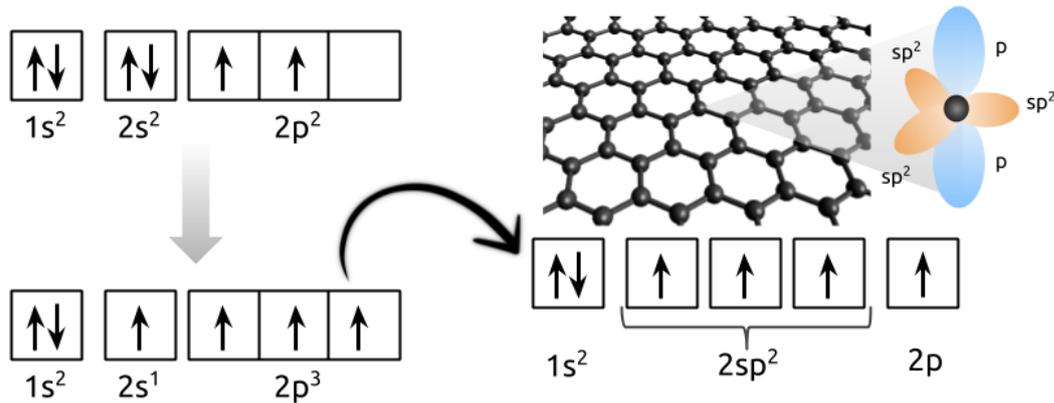


Figura 3.2: Configuración electrónica del carbono e hibridación de los orbitales en el grafeno.

A diferencia de los orbitales  $sp^2$ , los orbitales  $p$  se encuentran perpendiculares al plano del grafeno, dando como resultado la formación de orbitales  $\pi$  (enlazante) y  $\pi^*$  (antienlazante), generando la deslocalización de electrones sobre la lámina de grafeno.

Dado que los orbitales  $\sigma$  y  $\sigma^*$  están muy separados en energía ( $> 12$  eV en el punto  $\Gamma$  de la zona de Brillouin bidimensional), se puede despreciar esta contribución a las propiedades electrónicas a modo de aproximación. Por lo tanto, los orbitales  $\pi$  restantes son los que describirán las excitaciones electrónicas de baja energía en el grafeno. De hecho, las bandas de valencia y conducción son generadas debido a los orbitales  $\pi$  y  $\pi^*$  [34, 36].

Una simple descripción del grafeno se puede realizar mediante un modelo de tight-binding. En este modelo sólo se consideran los electrones  $p$  y se los trata independientemente de los otros electrones de valencia, es decir que se utiliza un orbital por sitio (átomo de carbono). De esta descripción surge que en cada sitio la distribución de las bandas  $\pi$  y  $\pi^*$ , en la cercanía de la energía de Fermi, toma la forma de conos, llamados conos de Dirac como se muestra en la figura 3.3. Cuando el grafeno se encuentra eléctricamente neutro, la banda de valencia (cono inferior) se encuentra llena, mientras que la banda de conducción (cono superior) está vacía. El punto intermedio que separa los conos es llamado punto de Dirac, y representa en este caso la energía de Fermi. Es por esta razón que el grafeno presenta un carácter metálico debido a este gap nulo. Sin embargo, debido a que el gap está reducido a un punto discreto se suele utilizar el término semi-metal o semiconductor de gap nulo. Esta forma particular de las bandas en el grafeno es lo que le provee su alta capacidad de transmisión de corriente.

A partir de una lámina de grafeno es posible pensar diferentes formas y tamaños en las que

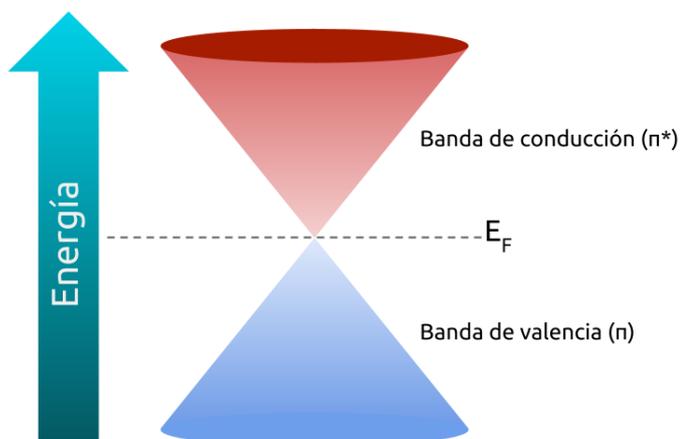


Figura 3.3: Conos de Dirac, se observa el nivel de Fermi para el grafeno eléctricamente neutro. El punto donde se tocan los conos es conocido como punto de Dirac.

se pueden cortar estructuras de tamaño finito, como por ejemplo flakes con formas hexagonales, triangulares y rectangulares (con sus bordes pasivados con hidrógeno) como se muestra en la figura 3.4. Es importante notar, que dependiendo de cómo se hagan estos cortes serán los bordes que predominarán en cada estructura (ver figura 3.4). Estos bordes reciben el nombre de *armchair* y *zigzag* por la forma que presentan. Dada la geometría de los flakes hexagonales y triangulares, se observa que las 4 estructuras presentan un único tipo de borde, mientras que en el caso de las estructuras rectangulares, existe una mezcla de ambos tipos de bordes.

Se ha demostrado que las estructuras con bordes *zigzag* son magnéticas [37–42], ya que la conjugación de los enlaces  $\pi$  en los bordes se ve frustrada por la geometría de los mismos. Esto lleva a que en dichos sitios existan estados localizados con espín neto. Por otra parte las estructuras con borde *armchair* poseen todos sus enlaces conjugados y como consecuencia no presentan espín neto en los bordes. Estas propiedades estructurales de los bordes tienen una influencia muy grande sobre las propiedades electrónicas y ópticas que presentan estos nanoflakes, y que se explicarán en detalles en las siguientes secciones.

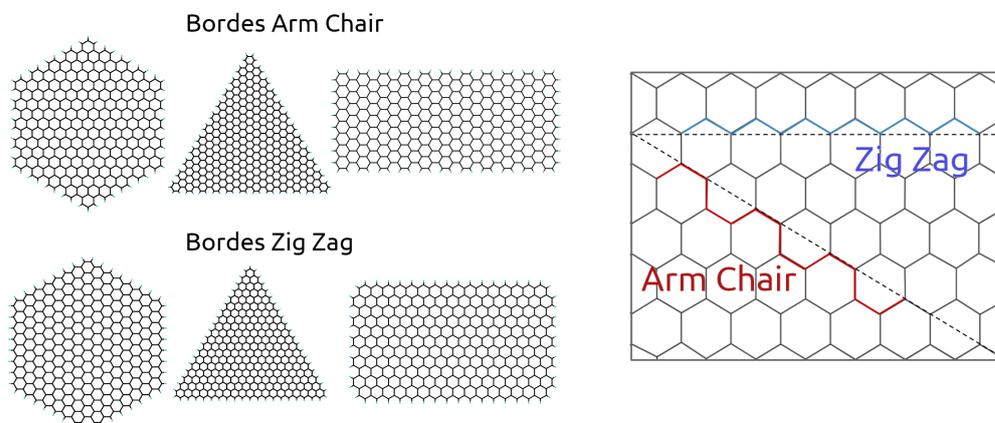


Figura 3.4: Nanoflakes de grafeno con diferentes formas y tipo de bordes.

## 3.2 Nanoflakes de grafeno

Anteriormente se comentó que los nanoflakes de grafeno (NFGs) tienen propiedades que resultan muy interesantes para su estudio, por lo que existe un gran interés en el desarrollo de diferentes técnicas de síntesis de estos compuestos, como así también de estudiarlos de forma teórica mediante cálculos computacionales.

En este sentido, es posible obtener nanoflakes triangulares y hexagonales, con ambos tipos de bordes, mediante diferentes técnicas de síntesis. Por ejemplo, se pueden obtener NFGs triangulares armchair mediante una reacción de acoplamiento intramolecular arilo-arilo en varios pasos, usando algún polifenileno precursor e induciendo la reacción térmicamente sobre cobre (111) [43]. También por deposición química de vapor sobre cobre (CVD por sus siglas en inglés *chemical vapor deposition*) se pueden obtener estructuras triangulares con borde zigzag [44]. En cuanto a los NFGs hexagonales, es posible obtenerlos mediante ciclodeshidrogenación oxidativa de oligofenilenos adecuados como precursores, en condiciones suaves, estructuras hexagonales con borde armchair [45], y nanoflakes hexagonales con borde zigzag mediante CVD sobre cobre [46]. Por último, se pueden obtener otros tipos de nanoflakes de gran tamaño mediante ciclohidrogenación de hexafenilbenceno [47].

En cuanto a los cálculos computacionales existen diversos estudios que han caracterizado las propiedades electrónicas de diferentes formas de NFGs [48–62]. También se ha investigado propiedades mecánicas y termodinámicas relacionadas con la forma de las esquinas (corners), en NFGs triangulares (zigzag y armchair), mediante cálculos de SCC-DFTB [63]. Se ha estudiado la estabilidad de cada tipo de borde, para distintas estructuras, respecto a la pasivación de los mismos, mediante simulaciones termodinámicas *ab initio* y SCC-DFTB [64]. Métodos como tight binding, Hartree Fock y el método de interacción de configuraciones (CI), se han utilizado para calcular propiedades magnéticas en algunos NFGs [39, 41, 42, 65–67]. Además, existen reportes sobre el estudio de la presencia de plasmón en estas estructuras [68–72], y se pueden encontrar

algunos estudios sobre las propiedades ópticas de estos compuestos [73–75]. En este último caso, no se ha encontrado en bibliografía, estudios que relacionen las características ópticas con aspectos estructurales y electrónicos, para varias formas, tamaños y tipos de bordes, que permitan una clasificación de los mismos de acuerdo a sus propiedades ópticas. Además, de acuerdo a la bibliografía, no parece existir un acuerdo general sobre si las terminaciones de borde y esquina afectan las propiedades electrónicas de los NFGs. Por este motivo, en el presente capítulo se dará una primera clasificación de NFG triangulares, hexagonales y rectangulares, en función de sus propiedades estructurales, electrónicas y las implicancias en su espectro de absorción.

En todos los casos la optimización de geometría de los NFGs se llevó a cabo minimizando la energía y restringiendo la coordenada  $z$  para mantener una configuración plana. Además, las propiedades electrónicas y los espectros de absorción se calcularon, como se explicó en el capítulo 2, aplicando el cálculo incluyendo polarización de espín en los casos de estructuras con borde zigzag.

### 3.2.1 Nanoflakes triangulares

El estudio de las propiedades ópticas y electrónicas de los nanoflakes triangulares (NFG-T), se llevó a cabo sobre estructuras de diferentes tamaños, que van desde 3 nm hasta 7,5 nm de lado, y diferentes bordes (armchair y zigzag). Los cálculos del espectro de absorción se realizaron con un paso de tiempo de 0,005 fs y una dinámica de 20000 pasos, los cuales simulan un tiempo total de 100 fs. La intensidad del campo utilizado fue de  $0,001 \text{ V \AA}^{-1}$  asegurándonos de estar dentro del régimen de respuesta lineal. En la figura 3.5 se muestran las excitaciones de más baja energía de los espectros de absorción, para los distintos tamaños de las estructuras estudiadas. Se puede observar que tanto los NFG-T con borde armchair (TAC) como los que tienen borde zigzag (TZZ), presentan excitaciones de muy baja energía que caen dentro del rango del infrarrojo cercano, entre 0,65 eV y 1,42 eV (que corresponden a las longitudes de onda entre 870 nm y 1910 nm aproximadamente).

Otra característica de estos espectros es que, en ambos casos, a medida que el tamaño de nanopartícula aumenta la señal de menor energía incrementa su intensidad y se desplaza hacia energías menores. Esta tendencia se ha observado en nanopartículas metálicas, en donde se mostró que existe una relación lineal entre la energía de excitación y la relación superficie/volumen de la nanopartícula, representada por  $N^{-1/3}$  en donde  $N$  es la cantidad de átomos del sistema [76]. Por lo tanto, se graficó la energía del máximo de absorción en función de la inversa de la raíz cuadrada del número de átomos ( $N^{-1/2}$  ya que las nanopartículas son planas, y en este caso la relación es perímetro/superficie), como se muestra en la figura 3.6 (a).

La misma relación lineal que existe para nanopartículas metálicas, se observa para las nanoestructuras triangulares con ambos bordes, por lo que se puede pensar que en estas estructuras los electrones se comportan como un plasmón cuando interactúan con la luz. A partir de este análisis (figura 3.6 (a)), se destaca que las bandas de baja energía de los NFG-T con borde

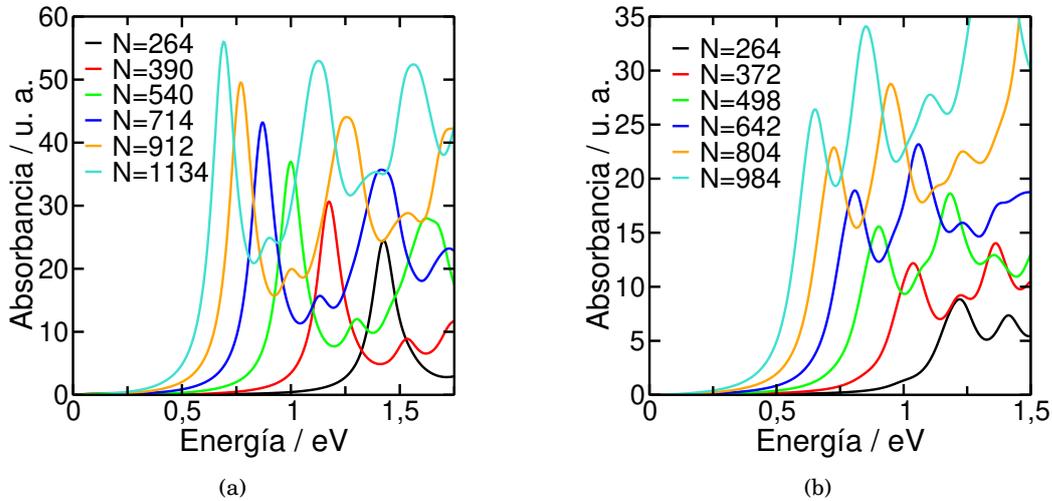


Figura 3.5: Espectros de absorción de nanoflakes grafeno triangulares. (a) Bordes armchair y (b) Bordes zigzag. La cantidad de átomos de cada estructura se indica como N.

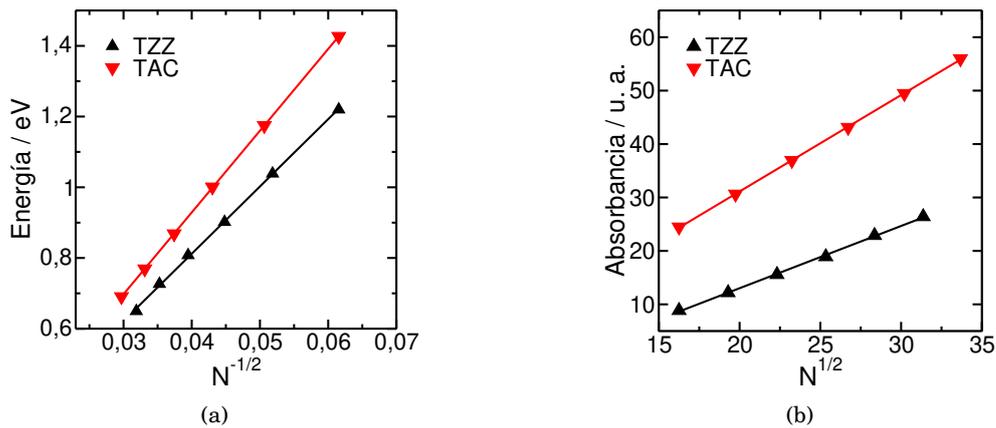


Figura 3.6: (a) Energía vs  $N^{-1/2}$  y (b) intensidad vs  $N^{1/2}$ .

armchair, aparecen a energías más altas en comparación con las bandas de los NFG-T zigzag. En cuanto a la intensidad de la absorción se ve una relación lineal similar, con la raíz cuadrada del número de átomos, como consecuencia de la creciente polarizabilidad relacionada a un mayor número de electrones involucrados en la excitación, a medida que el tamaño de las estructuras crece. En este caso, las señales de los NFG-T armchair son más intensas que las de los NFG-T zigzag (ver figura 3.6 (b)).

Para entender la naturaleza de estas excitaciones de baja energía, se aplicó una perturbación del tipo láser sintonizado a la frecuencia de la señal y en la dirección de máxima polarizabilidad (como se detalló en el capítulo 2 sección 2.2 ecuación 2.25), para una estructura TAC de 540 átomos y una TZZ de 498 átomos. En la figura 3.7 se muestra la respuesta del momento dipolar frente a la perturbación, donde se puede destacar que el momento dipolar aumenta de forma lineal

hasta los 40 fs en el caso de la nanopartícula TAC, y alrededor de los 80 fs para TZZ. A partir de dichos tiempos, el momento dipolar alcanza un estado casi estacionario. Este comportamiento se ha observado con anterioridad para nanopartículas metálicas, cuando son iluminadas a la energía de la resonancia plasmónica, debido al tiempo de vida finito de estas excitaciones [30, 77, 78].

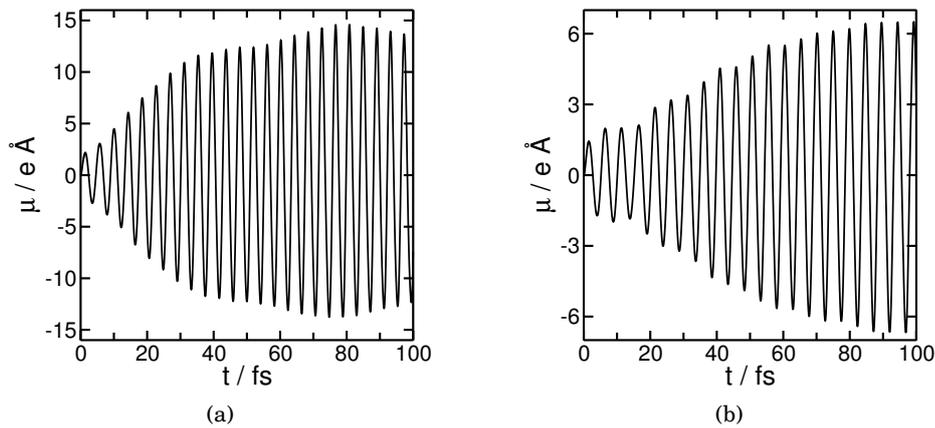


Figura 3.7: Respuesta del momento dipolar cuando se aplica una perturbación tipo láser sintonizado a la frecuencia de baja energía del espectro de absorción, para (a) 540 TAC y (b) 498 TZZ.

Comparando ambas respuestas del momento dipolar, se puede observar que la amplitud en la oscilación de  $\mu$  es mayor para la estructura TAC que para la TZZ. Esto se debe a que la estructura TAC es más grande y por lo tanto tiene más átomos que TZZ, y  $\mu = q \times distancia$  resulta ser mayor.

A partir del cálculo anterior se pueden obtener las cargas en el tiempo, que servirán para analizar esta excitación colectiva, mediante el potencial electrostático generado por estas cargas. En la figura 3.8 se pueden observar estos potenciales, calculados para el máximo y mínimo del momento dipolar, alrededor de los 50 fs de aplicación del láser (ver figura 3.7). Es evidente, que la polarización de las cargas se extiende sobre toda la superficie en ambas estructuras, demostrando que la excitación tiene un carácter dipolar. Cabe aclarar que al tratarse de una dinámica, el potencial oscila en el tiempo de la misma manera que se observa en la figura 3.8, siendo esta figura sólo una foto de la polarización a un dado tiempo.

Es decir, que los electrones en estos NFG-T se comportan de forma colectiva en esta excitación de manera similar a un plasmón en una nanopartícula metálica, bajo la influencia de un láser sintonizado a la frecuencia de la señal de más baja energía.

La densidad de estados (DOS) es una herramienta que nos permite analizar la estructura electrónica de los sistemas estudiados y comprender las características ópticas observadas. Por lo tanto se graficó la DOS centrada en el nivel de Fermi, la que fue construida aplicando una envolvente Gaussiana en cada autovalor  $\epsilon_i$  de acuerdo a:

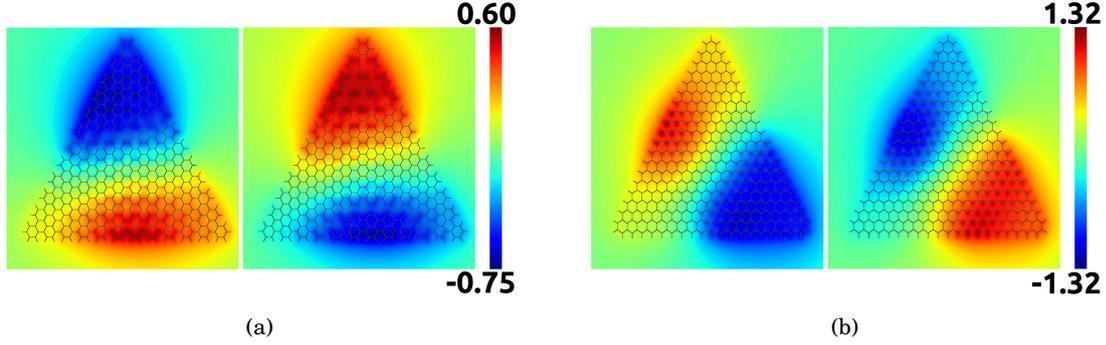


Figura 3.8: Potencial electrostático en el máximo y mínimo del momento dipolar, calculado a los 50 fs de la dinámica electrónica, cuando se aplica un campo eléctrico sinusoidal resonante con el primer pico del espectro. El campo fue aplicado en la dirección de máxima polarizabilidad para las estructuras: (a) 540 TAC y (b) 498 TZZ.

$$(3.1) \quad DOS(\epsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Gamma} \sum_i \exp(-(\epsilon - \epsilon_i)^2/2\Gamma^2)$$

donde  $\epsilon$  representa la energía y  $\Gamma$  es la desviación estándar de la distribución (en todos los casos se utilizó un valor de  $\Gamma = 0,05$  eV).

En la figura 3.9 se muestran las DOS de cuatro estructuras alrededor del nivel de Fermi, en donde se puede apreciar la existencia de un pequeño gap, que va disminuyendo cuando el tamaño de los nanoflakes TAC aumenta. Esto se debe a que a medida que incrementa el tamaño, estas estructuras van tendiendo a parecerse cada vez más al grafeno, por lo que dicho gap se convertirá en un punto de Dirac cuando se alcance un tamaño considerable [34], como se explicó en la sección 5.1 (en el apéndice A se muestran las DOS para todos los NFG-TAC en donde se ve dicha tendencia en la energía del gap). De aquí que se observe un corrimiento al rojo en la excitación de menor energía del espectro.

Las nanoestructuras TZZ presentan, en cambio, una estructura electrónica muy diferente a las TAC. Estas muestran una serie de “estados en el gap” cercanos al nivel de Fermi, los cuales aparecen a energía cero (en  $E_F$ ) en los cálculos sin polarización de espín, y cuya multiplicidad aumenta con el tamaño del flake [41] (ver figura 3.10 a y anexo A para ver todas las DOS). Como se ha mencionado anteriormente, estos estados no enlazantes surgen debido a una frustración topológica, dada por la imposibilidad de que todos los enlaces  $\pi$  sean satisfechos simultáneamente. Cuando la polarización de espín es incluida en el cálculo, la asimetría del espín rompe la degeneración, abriendo un pequeño gap en el nivel de Fermi (ver figura 3.10 b).

La separación que sufren los estados en las TZZ, se debe a que algunos son estados espín para arriba y otros espín para abajo. En la figura 3.11 (a) se muestra en detalle la DOS total para el TZZ de mayor tamaño, y la contribución a la misma dado por los estados de borde. Además se graficaron los autovalores de dichos estados sin ninguna envolvente. En la figura 3.11 (b) se

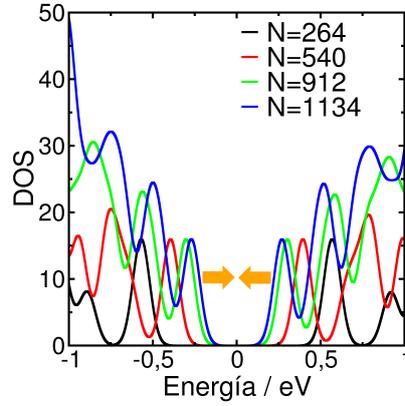


Figura 3.9: Densidad de estados centrados alrededor del nivel de Fermi, para 4 tamaños de nanoflakes TAC.

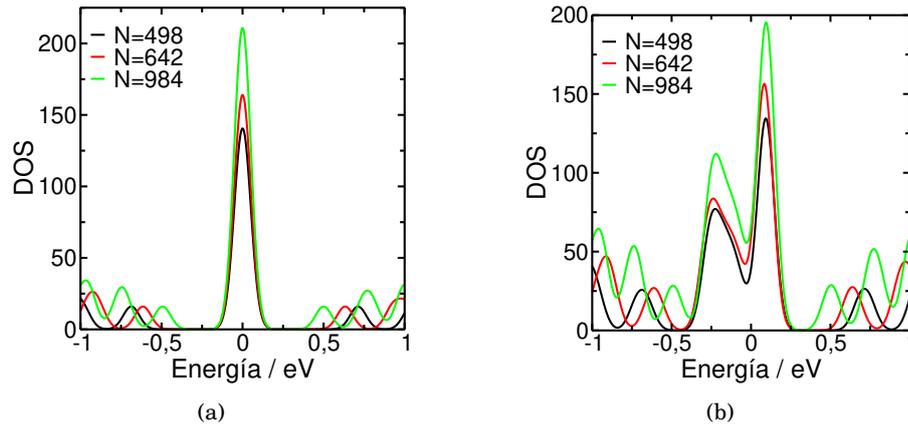


Figura 3.10: Densidad de estados centrados alrededor del nivel de Fermi, para 3 tamaños de nanoflakes TZZ. (a) DOS sin polarización de espín y (b) DOS con polarización de espín.

encuentra la DOS total de la TAC de mayor tamaño y los autovalores de dichos estados. Se puede observar una distribución grande de estados alrededor de la  $E_F$  en TZZ, mientras que el gap en la DOS de la TAC es mayor y no presenta estados en el gap.

Una pregunta que surge del análisis de la DOS es: ¿Cuáles son los orbitales involucrados en las excitaciones de baja energía? Para responder esta pregunta se calculó la densidad de estados proyectada (PDOS), la cual nos permite conocer la contribución de cada orbital a la densidad de estados. La PDOS de un orbital  $\alpha$  en un conjunto de bases no ortogonales se calcula de acuerdo a:

$$(3.2) \quad PDOS_{\alpha}(\epsilon) = \sum_i \frac{|(SC)_{i\alpha}|^2}{\sqrt{2\pi}\Gamma} \exp(-(\epsilon - \epsilon_i)^2/2\Gamma^2)$$

donde S y C son las matrices de solapamiento y de los coeficientes de los orbitales moleculares,

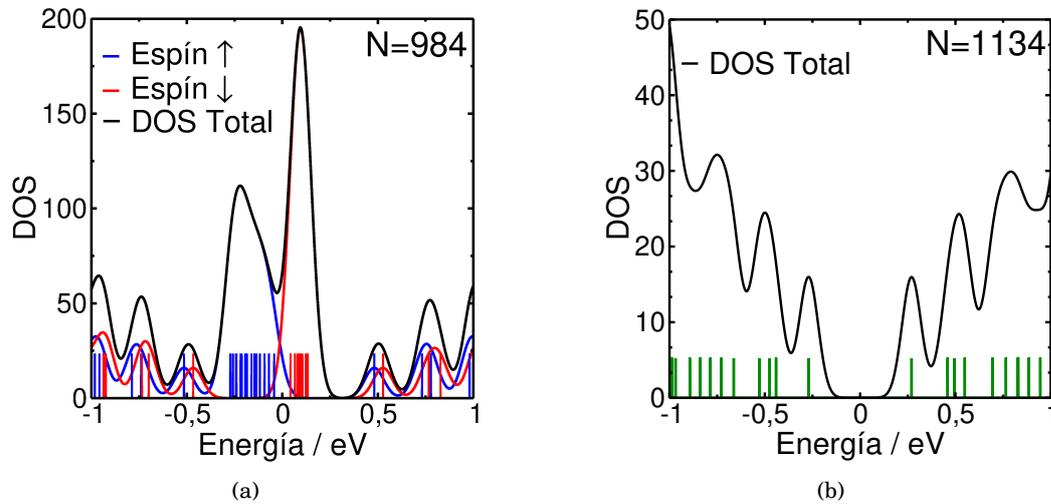


Figura 3.11: Densidad de estados de las estructuras más grandes estudiadas (línea negra), y espectro discreto de energía (barras azules, rojas y verdes). (a) N=984 TZZ, en donde se muestran diferenciados los estados con espín para arriba y espín para abajo. (b) N=1134 TAC.

respectivamente. La PDOS es análoga a la DOS pero pesada por el factor  $|(SC)_{i\alpha}|^2$ , que indica la contribución del orbital  $\alpha$  al orbital molecular  $i$ . En la figura 3.12 se muestran las DOS y PDOS de los nanoflakes más pequeños con ambos bordes, donde se observa que los orbitales  $p_z$  son los responsables de los estados cercanos al nivel de Fermi en ambas estructuras. Por lo que podemos asegurar que la excitación de más baja energía del espectro, implica electrones  $\pi$ , en concordancia con lo encontrado en bibliografía [34]. Por otra parte, este resultado explica el éxito del modelo de un orbital ( $p_z$ ) utilizando tight binding o el modelo de Hückel para el estudio de estos sistemas [51, 57, 58].

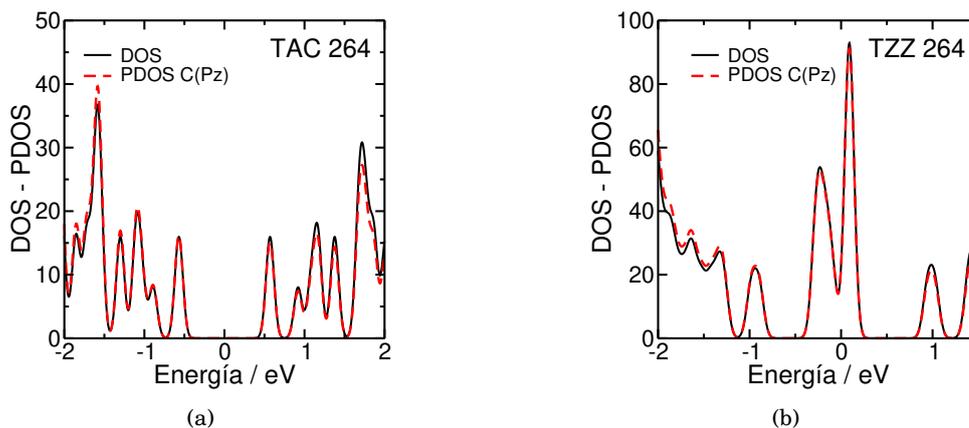


Figura 3.12: Densidad de estados proyectada sobre los orbitales que contribuyen mayormente a los estados cercanos al gap.

Pero ¿En qué región de la nanoestructura TZZ se encuentran los estados cercanos al nivel

de Fermi? Esta pregunta se respondió, realizando la suma de las contribuciones de todos los orbitales de cada átomo, a los estados cercanos a la  $E_F$ . Es decir, se analizó sobre qué átomos se encontraban dichos estados, permitiendo detectar aquellos que más contribuyen como se muestra en la figura 3.13. Es evidente que los estados están mayormente localizados en los bordes, tal como se puede observar por el color y diámetro de los círculos, y por lo tanto son estados de borde. Por lo que podemos afirmar que el pico de absorción de baja energía involucra transiciones desde estados de borde hacia estados deslocalizados, dando lugar al perfil deslocalizado en el potencial electrostático, como se mostró en la figura 3.8 b.

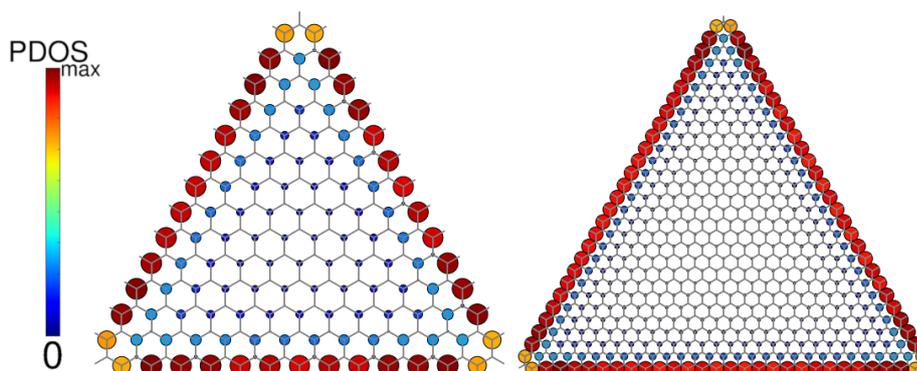


Figura 3.13: Suma de las contribuciones de cada orbital por átomo, a los estados cercanos al gap. En la figura se muestra los átomos sobre los cuales están estos estados. El área de los círculos y el color son proporcionales a la contribución de cada átomo a las PDOS en la región cercana al gap.

La PDOS máxima para la estructura de 264 átomos y la estructura más grande, es de  $0,012 \text{ eV}^{-1}$  y  $1,2 \text{ eV}^{-1}$  respectivamente. Es decir que la contribución a dichos estados de bordes aumenta en dos órdenes de magnitud cuando aumentamos el tamaño desde 264 a 984 átomos. Es importante destacar, que el espín total del estado fundamental, para las NFG TZZ se puede calcular como  $n - 1$ , donde  $n$  es el número de unidades de anillos de “benceno” de uno de los lados (considerando los 3 lados iguales, como en este caso) del flake triangular. Esto ha sido reportado por Wang y colaboradores [39], y se pudo confirmar mediante el formalismo DFTB. En la figura 3.14 se muestra que el espín total del estado fundamental para los TZZ, aumenta linealmente con el tamaño, demostrando que estas estructuras, incluso las más pequeñas, presentarán propiedades magnéticas.

La tendencia observada en los espectros de absorción de la figura 3.5, está directamente relacionada a la dependencia del gap HOMO-LUMO con las propiedades estructurales. En la figura 3.15 se encuentra el gráfico de la correlación entre la energía del gap y la inversa de la raíz cuadrada del número de átomos, donde se observa el decrecimiento del gap con el aumento del tamaño debido al confinamiento cuántico [79], el cuál se ha encontrado en cálculos previos [51, 67, 75]. Esto explica el corrimiento hacia la región del infrarrojo cercano en el espectro de absorción. Además, los valores altos de la energía de excitación observados en las estructuras

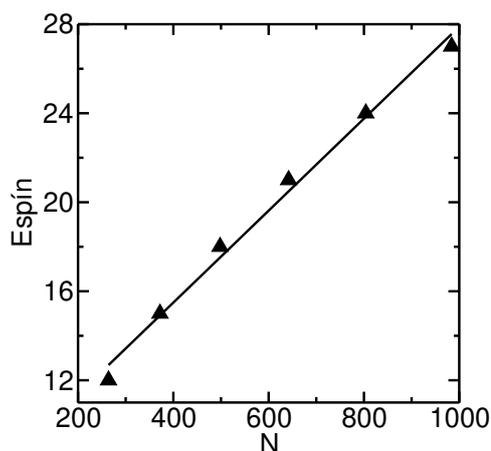


Figura 3.14: Spin total en función del tamaño de las estructuras TZZ.

armchair con respecto a las zigzag, se mantienen cuando se considera el gap HOMO-LUMO en lugar de las excitaciones y concuerdan con cálculos anteriores.

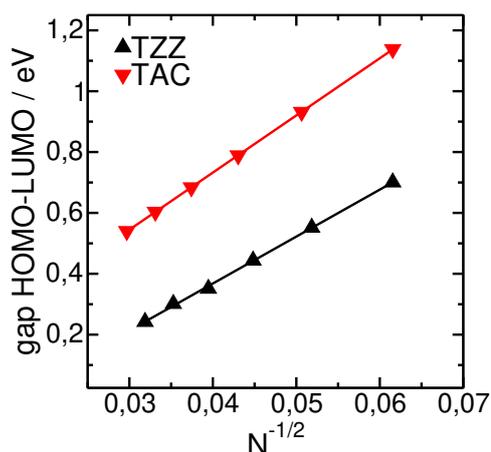


Figura 3.15: Gap HOMO-LUMO en función de la inversa de la raíz cuadrada del número de átomos, para las especies TAC y TZZ.

Cabe destacar que las excitaciones triplete también fueron calculadas por el método descrito en el capítulo 2 sección 2.2, pero aplicando un pulso inicial magnético en lugar de eléctrico. En la figura 3.16 se muestran los espectros sin polarización de espín, con polarización de espín singlete y polarización de espín triplete para un flake TZZ de 264 átomos. Se puede observar que cuando se tiene en cuenta la polarización de espín singlete (curva roja), hay un corrimiento hacia el azul de 0,064 eV de la primera señal del espectro, aunque la intensidad de la misma, comparada con el cálculo sin polarización de espín (curva negra), es similar. Este corrimiento hacia el azul es consecuencia de la separación de los estados en el gap. En cuanto a las excitaciones de mayor energía, se observan cambios mayores debido a la distribución de estos estados de borde alrededor

de la  $E_F$ .

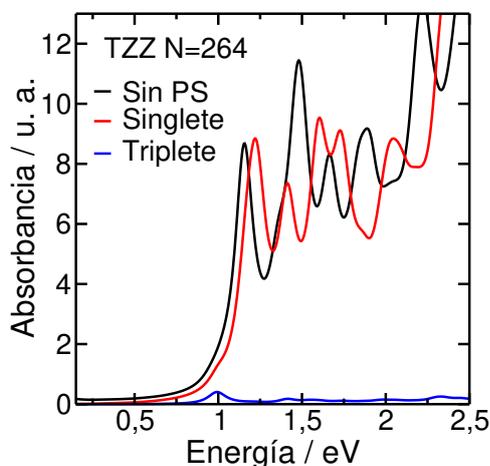


Figura 3.16: Espectros de absorción para un flake TZZ de 264 átomos. En negro se observa el espectro sin polarización de espín, en rojo con polarización de espín singlete y en azul con polarización de espín triplete. Se muestra la importancia de tener en cuenta el espín cuando existen estados en el gap, y cómo se modifica el espectro como consecuencia.

En azul se encuentra el espectro debido a las excitaciones triplete, donde la absorción es muy baja comparada con la absorción dado por la excitación singlete. Por tal motivo, en el resto de los cálculos de espectros, para las estructuras con borde zigzag, no se consideraron las excitaciones triplete (en el apéndice A se encuentran los espectros triplete para los nanoflakes hexagonales y rectangulares, donde se ve que también son despreciables).

La figura 3.16 demuestra la importancia de incluir la polarización de espín en el cálculo, ya que las propiedades electrónicas, y por lo tanto ópticas, se ven fuertemente afectadas.

### 3.2.2 Nanoflakes hexagonales

Además de los nanoflakes triangulares, es posible obtener nanoestructuras basadas en grafeno con forma hexagonal, y al igual que los NFG-T, estas se obtienen con bordes armchair y zigzag. Las estructuras estudiadas presentan tamaños que van desde 3 nm hasta 7 nm, y sus espectros de absorción se muestran en la figura 3.17 (los parámetros utilizados para el cálculo fueron los mismos que se utilizaron para los NFG-T). La tendencia observada para los nanoflakes hexagonales armchair (HAC) en la figura 3.17 (a), es similar a la que presentan los TAC y TZZ, es decir, a medida que aumenta el tamaño la señal de menor energía se desplaza hacia el infrarrojo cercano y su intensidad aumenta en el mismo sentido. En cambio, una tendencia diferente muestran los nanoflakes hexagonales (HZZ), donde la primera señal del espectro aparece a energías menores cuando aumenta el tamaño, pero su intensidad va disminuyendo (figura 3.17 (b)). Como consecuencia de esto, es imposible distinguir la energía de dicha señal para los

nanoflakes de 792 átomos en adelante (ver espectro con mayor resolución de las señales en el apéndice A).

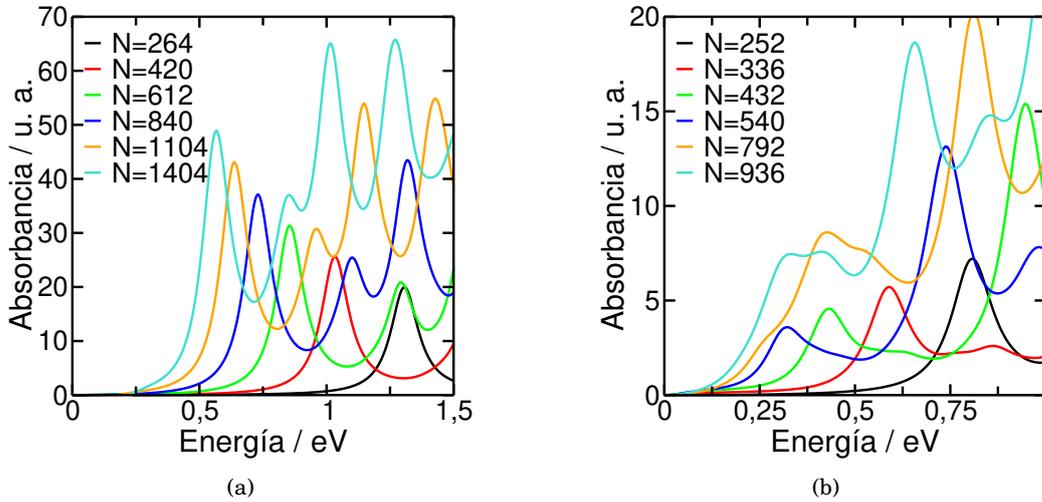


Figura 3.17: Espectros de absorción de nanoflakes grafeno hexagonales. (a) Bordes armchair y (b) Bordes zigzag. La cantidad de átomos de cada estructura se indica como N.

Al igual que se realizó para los NFG-T, se graficó la energía de la primera señal del espectro en función de la inversa de la raíz cuadrada del número de átomos ( $N^{-1/2}$ ), como se presenta en la figura 3.18 (a). Para el caso de las HAC, la energía de dicho pico presenta una relación lineal con el tamaño, de la misma manera que para los TAC y TZZ, observándose que los picos tienen una energía menor que las encontradas en TAC pero mayor que las de TZZ. Como se observa en dicho gráfico, sólo se pudieron determinar la energía de las 4 estructuras HZZ de menor tamaño, como se explicó en el párrafo anterior, siendo menor la energía de excitación de estas estructuras comparadas con las TAC, TZZ y HAC. Por otra parte en la figura 3.18 (b), se observó que las intensidades de las HAC aumenta con el tamaño de nanopartícula, como es esperable, mientras que las de HZZ disminuyen.

En ambos casos se aplicó una perturbación del tipo láser sintonizado a la frecuencia de la señal analizada, para una estructura HAC de 420 átomos y una HZZ de 432 átomos. En la figura 3.19 se ve que el momento dipolar de ambas estructuras aumenta de manera lineal hasta los 30 fs aproximadamente y luego alcanza un estado casi estacionario. Sin embargo, es evidente que la oscilación del momento dipolar es menor para HZZ que para HAC, al igual que la amplitud. En este caso no parece obvio que el momento dipolar de HAC sea mayor que para HZZ, ya que la diferencia entre la cantidad de átomos es pequeña, siendo la primera la de menor tamaño. Por lo tanto, podríamos pensar que esta diferencia en  $\mu$  se debe a la carga más que a la distancia, en donde hay involucrados más electrones en la transición en HAC que en HZZ. Comparando con los resultados previos para NFG-T, HAC sigue las mismas tendencias en cuanto a las propiedades ópticas, mientras que las HZZ se corren de dicho comportamiento.

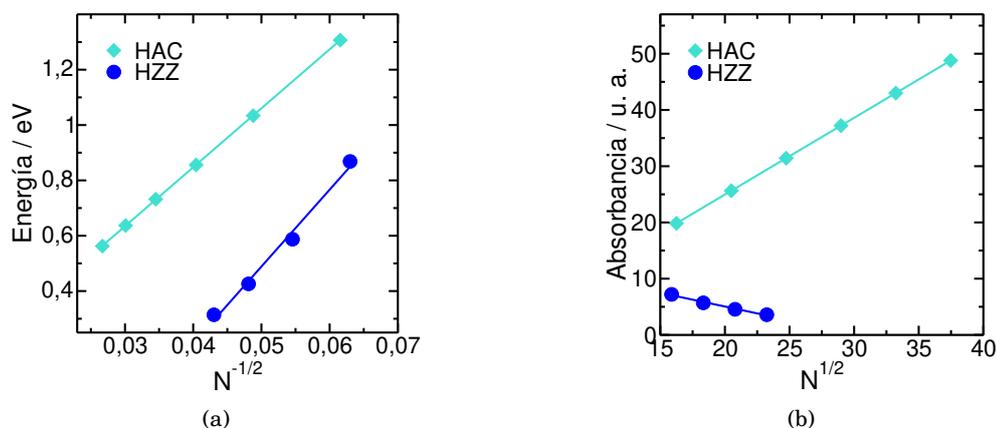
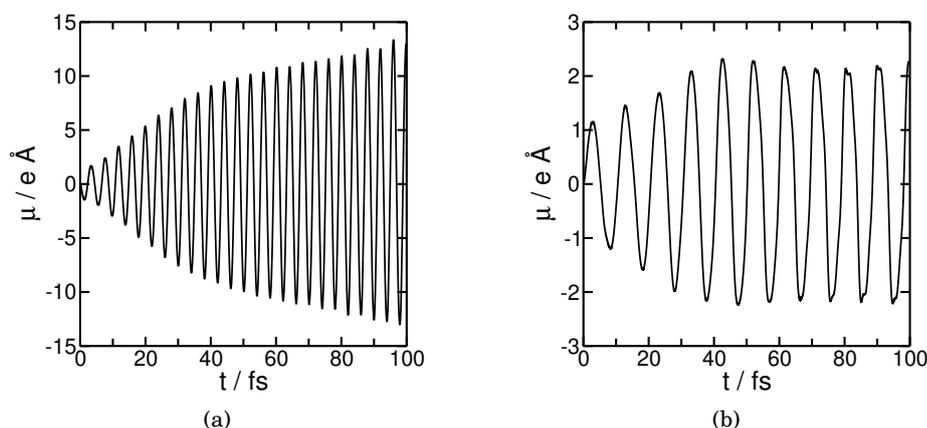

 Figura 3.18: (a) Energía vs  $N^{-1/2}$  y (b) intensidad vs  $N^{1/2}$ 


Figura 3.19: Respuesta del momento dipolar cuando se aplica una perturbación tipo láser sintonizado a la frecuencia de baja energía del espectro de absorción, para (a) 420 HAC y (b) 432 HZZ.

En este sentido, el cálculo del potencial electrostático nos permitió entender cómo oscila el momento dipolar a un dado tiempo (50 fs), arrojando información sobre la naturaleza de la excitación (ver figura 3.20). Por un lado se observa que la naturaleza de la excitación para las NFG hexagonales también es dipolar, pero mientras que en HAC la carga se deslocaliza sobre la estructura, en HZZ sólo se registra una variación de la carga en los bordes de la misma. Claramente las propiedades atípicas de las estructuras HZZ, comparadas con el resto de los nanoflakes estudiados están fuertemente influenciadas por los bordes zigzag y la forma.

Cuando se analizaron los NFG-T, se mencionó que los electrones se comportan como un pseudo plasmón, cuando son excitados a la energía más baja de su espectro, debido al movimiento colectivo de los electrones  $\pi$  sobre la superficie de las estructuras. En el caso de las HAC se pudo observar esta misma característica, mientras que en el caso de HZZ la excitación electrónica se da sólo en los bordes.

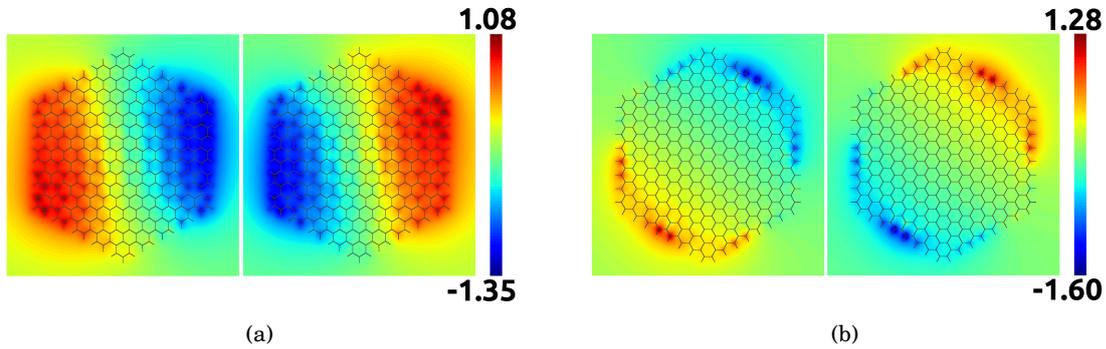


Figura 3.20: Potencial electrostático en el máximo y mínimo del momento dipolar, calculado a los 50 fs de la dinámica electrónica, cuando se aplica un campo eléctrico sinusoidal resonante con el primer pico del espectro. El campo fue aplicado en la dirección de máxima polarizabilidad para las estructuras: (a) 420 HAC y (b) 432 HZZ.

Si analizamos las densidades de estados de las HAC (ver figura 3.21) podemos ver que, al igual que las TAC, el gap que presentan estas estructuras está bien definido y se va haciendo cada vez más pequeño cuando aumenta el tamaño.

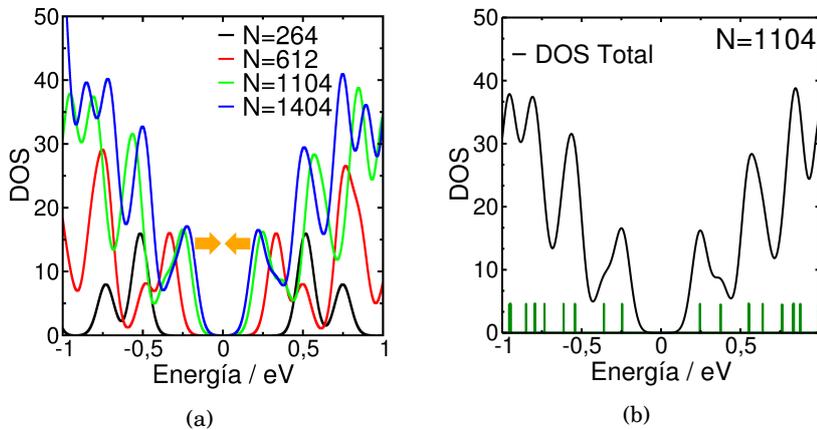


Figura 3.21: (a) Densidad de estados centrados alrededor del nivel de Fermi, (a) para 4 tamaños de nanoflakes HAC y (b) para la estructura de 1104 átomos, en donde se muestra en verde los estados discretos.

En cuanto a las HZZ, se observó que no todas las estructuras presentan polarización de espín, a diferencia de las TZZ. En la figura 3.22 se muestra la energía del estado fundamental en función del número de polarización de espín, en donde se observa que a medida que se agregan espines al cálculo de la energía, para una estructura de 540 átomos, ésta se vuelve más inestable (figura 3.22 a). Por otra parte, las estructuras de 792 y 936 átomos, alcanzan un mínimo de la energía del estado fundamental, cuando el cálculo de polarización de espín se realiza con 6 espines desapareados. Es decir, que todas las HZZ menores o iguales a 540 átomos, no presentan

polarización de espín, por lo que sólo se aplicó esta propiedad al cálculo del espectro de las dos estructuras de mayor tamaño estudiadas.

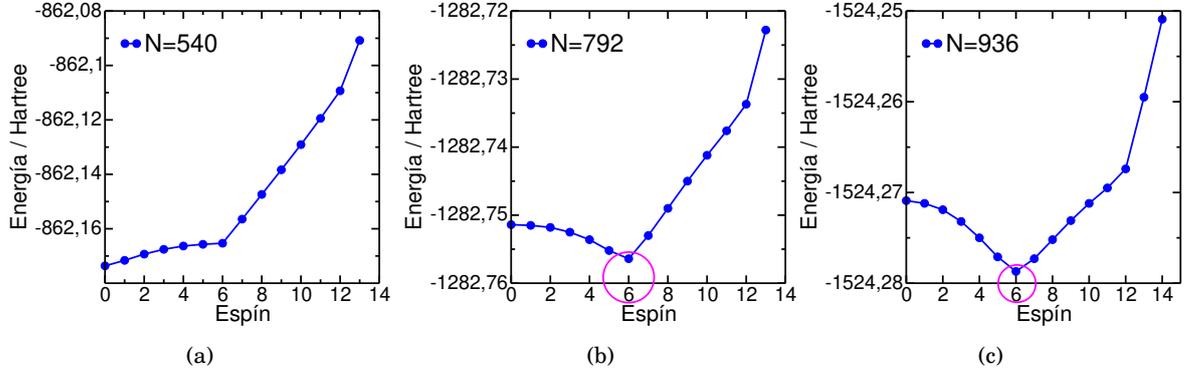


Figura 3.22: Energía del estado fundamental en función del número de espín, para las estructuras HZZ de (a) 540 átomos, (b) 792 átomos y (c) 936 átomos. Sólo (b) y (c) muestran una estabilización de la energía cuando se agrega al cálculo de la energía, realizado con DFTB, la polarización de espín.

Las densidades de estados de la figura 3.23, también se calcularon teniendo en cuenta esta particularidad. Es evidente que a medida que aumenta el tamaño de las HZZ el gap también disminuye, como en los casos de TAC y HAC, hasta la nanopartícula de 540 átomos. Mientras que las dos HZZ de mayor tamaño, presentan alrededor del gap una distribución de estados muy cercanos al nivel de Fermi, como ya se ha mostrado para las TZZ, aunque en este caso se observan que los estados pertenecientes al espín para arriba y espín para abajo se encuentran mezclados en dicha región, cuando en las TZZ sólo se encuentran estados espín para arriba por debajo del nivel de Fermi y sólo espín para abajo por encima (ver apéndice A). Cuando no se tiene en cuenta la polarización de espín, se observó que los estados no se encuentran degenerados y en el nivel de Fermi (como sí sucede en el caso de TZZ), sino que se encuentran muy cercanos en energía entre sí y muy cerca del nivel de Fermi, sin embargo cuando se tiene en cuenta esta propiedad en el cálculo, los estados se disponen de la forma que se muestra en la figura 3.23. Debido a esta distribución irregular de estados cerca de la  $E_F$ , es que es imposible determinar la señal de menor energía en las estructuras más grandes, ya que estos estados están involucrados en las transiciones de baja energía, generando una serie de señales de muy baja energía e intensidad, que en el espectro de absorción se detectan como un hombro sobre un pico ancho.

En la figura 3.24 se muestra la DOS y la PDOS de los orbitales que contribuyen a los estados cerca del nivel de Fermi, en donde queda claro que los orbitales  $p_z$  son los que dan lugar a dichos estados, tanto para las estructuras HAC como para las HZZ. Es decir, que los orbitales involucrados en las excitaciones de baja energía se deben a transiciones entre orbitales  $\pi$ .

Al igual que para los NFG-T, es importante conocer en qué región de los nanofleakes hexagonales, están situados los estados cercanos a la  $E_F$ . Para ello se graficó la suma de las contribu-

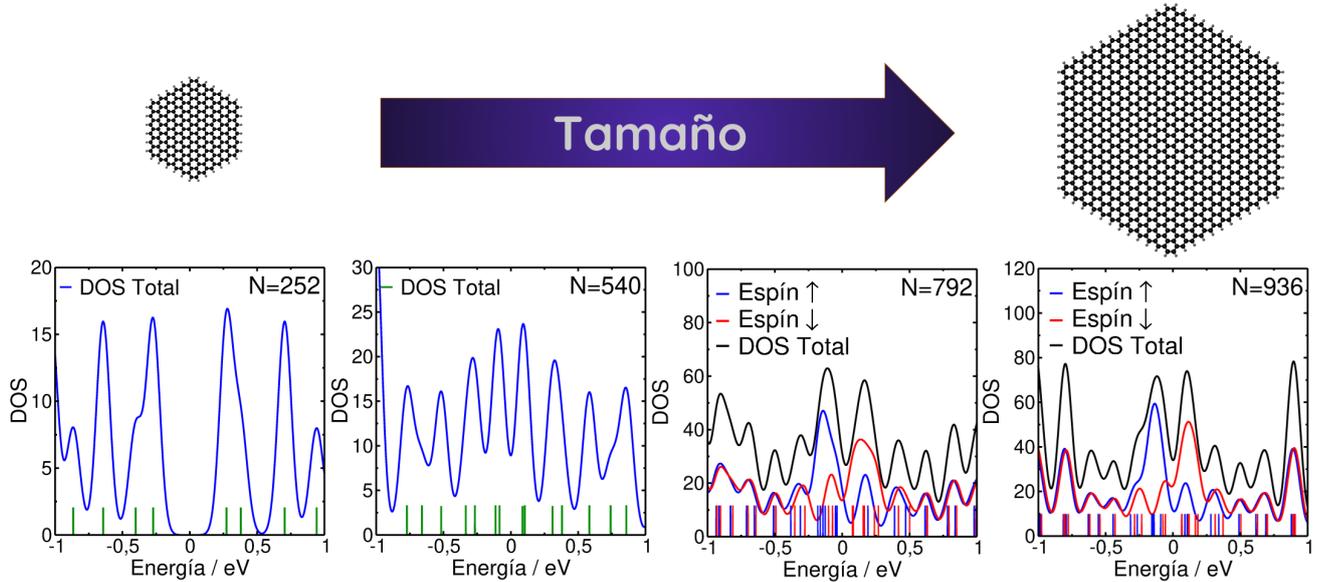


Figura 3.23: Densidades de estado para diferentes tamaños de HZZ, en dónde se muestra las DOS total, y los autovalores discretos de cada estado alrededor de la  $E_F$  (barras).

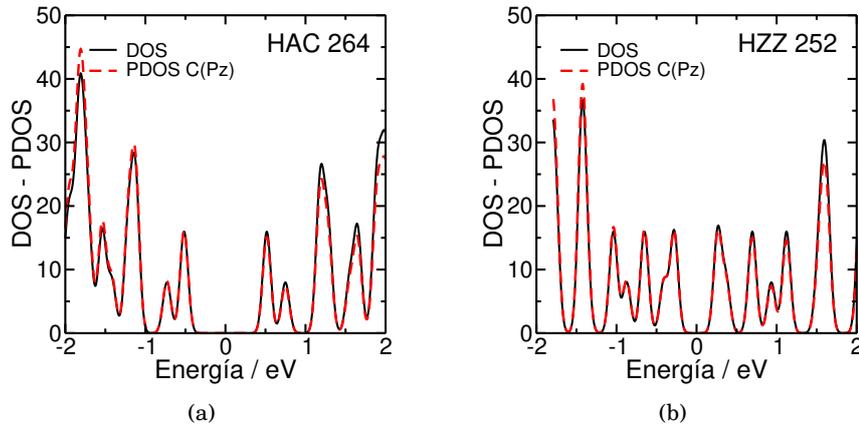


Figura 3.24: Densidad de estados proyectada sobre los orbitales que contribuyen mayormente a los estados cercanos al gap.

ciones de los estados sobre cada átomo. En el caso de las HZZ es crucial hacer este análisis para los tamaños pequeños y los grandes, ya que como se mencionó anteriormente, hasta cierto tamaño presentan una dada tendencia que cambia para estructuras de mayor tamaño. En este sentido, en la figura 3.25 se observa que 6 de los estados cercanos al gap, en una estructura de 252 átomos, son principalmente de borde. Mientras que los estados más alejados del gap son estados generados por contribución de todos los átomos, es decir que dichos estados se encuentran deslocalizados sobre toda la estructura.

Si se mira dónde se encuentran los estados alrededor del gap, para la estructura de mayor

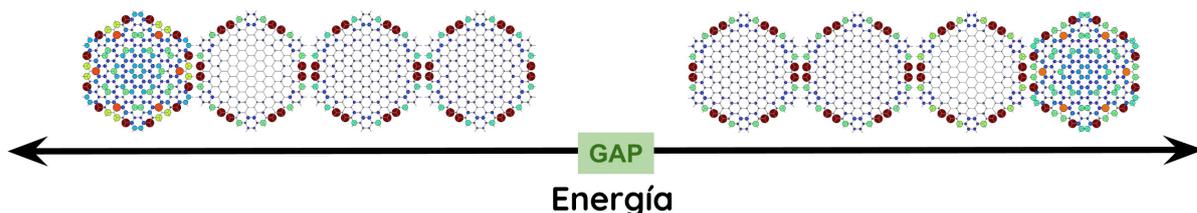


Figura 3.25: Suma de las contribuciones de cada orbital por átomo, a los estados cercanos al gap para una estructura HZZ de 252 átomos. En la figura se muestra los átomos sobre los cuales están estos estados. El área de los círculos y el color son proporcionales a la contribución de cada átomo a las PDOS en la región cercana al gap.

tamaño (936 átomos), es claro que también son estados de borde, siendo necesario considerar los estados espín para arriba y espín para abajo como se muestra en la figura 3.26. En este caso hay 12 estados de borde de una partícula (6 espín para arriba y 6 espín para abajo), mientras que los estados más alejados del gap tienen un carácter más deslocalizado (en la figura 3.27 se puede ver con más detalle la diferencia entre el estado más alejado y uno más cercano al gap, y en el apéndice A se encuentran los estados localizados para todas las estructuras HZZ y HAC).

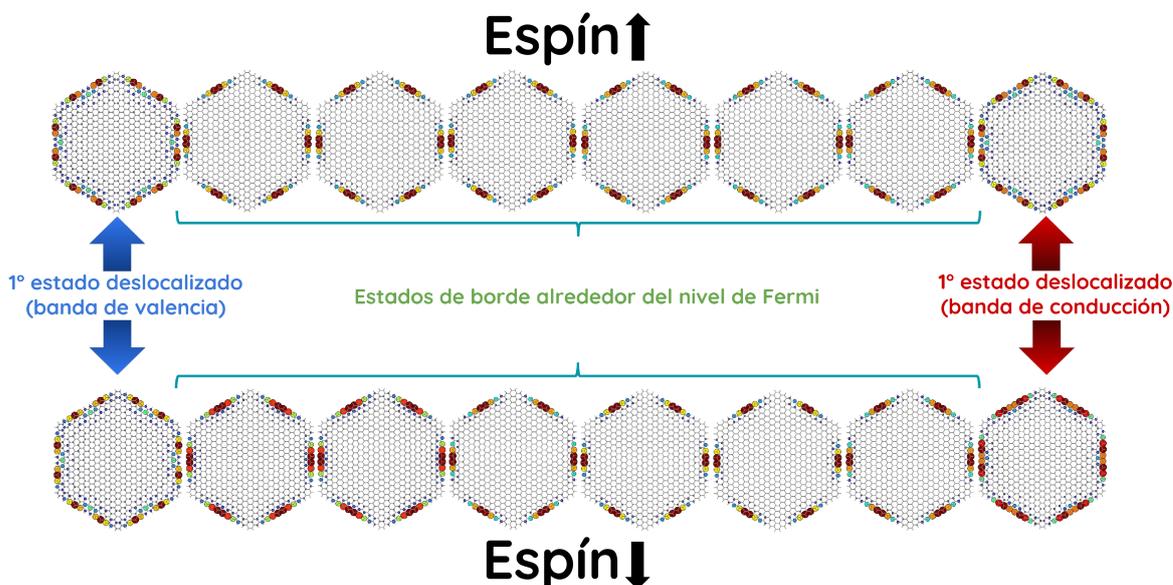


Figura 3.26: Suma de las contribuciones de cada orbital por átomo, a los estados espín para arriba y espín para abajo cercanos al gap, para una estructura de 936 átomos. En la figura se muestra los átomos sobre los cuales están estos estados. El área de los círculos y el color son proporcionales a la contribución de cada átomo a la PDOS en la región cercana al gap.

A partir de este análisis podemos entender por qué disminuye la intensidad del pico cuando aumenta el tamaño, ya que esta está relacionada con la polarizabilidad de la transición, y como consecuencia con la cantidad de electrones involucrados en dicha transición. Es lógico esperar

que a medida que aumenta el tamaño de la nanopartícula, haya más electrones involucrados en la transición, pero en este caso hemos visto que siempre hay 12 estados de borde involucrados sin importar el tamaño (6 de dos partículas o 12 de una partícula). Esto se puede pensar, como que a medida que aumenta el tamaño del nanoflake, la cantidad de electrones involucrados en la transición es siempre la misma, lo que justifica que su espectro siga una tendencia diferente a las de los otros nanoflakes estudiados.

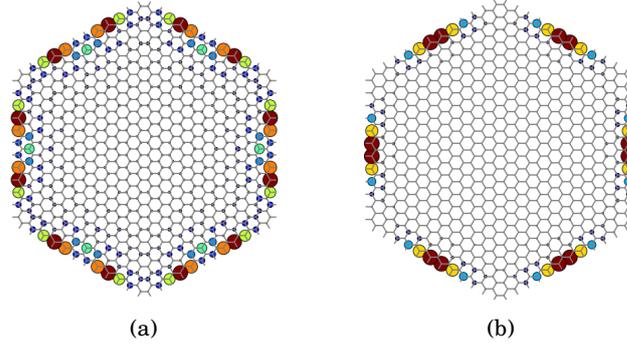


Figura 3.27: Comparación entre un estado alejado del nivel de Fermi (a) y un estado de borde puro más cercano al nivel de Fermi (b). Ambas figuras fueron extraídas de la figura 3.26 para ver más claramente dichos estados.

El cambio en la densidad dipolar de transición (TDD por sus siglas en inglés *Transition Dipole Density*) da una idea más clara del fenómeno descrito en el párrafo anterior. Para calcular la TDD se consideró sólo los dos orbitales que más contribuyen en la transición,  $\phi_{initial}$  y  $\phi_{final}$  los cuales se obtuvieron como se describió en el capítulo 2. La TDD se calcula como:

$$(3.3) \quad \rho(\mathbf{r}) = |\phi_{final}^*(\mathbf{r})\hat{x}\phi_{initial}(\mathbf{r})|^2 + |\phi_{final}^*(\mathbf{r})\hat{y}\phi_{initial}(\mathbf{r})|^2 + |\phi_{final}^*(\mathbf{r})\hat{z}\phi_{initial}(\mathbf{r})|^2$$

donde  $\mathbf{r} = (x, y, z)$ . Este cálculo es esencialmente un producto interno entre los orbitales inicial y final pesado espacialmente. En la figura 3.28 se muestra la comparación de la  $\rho$  entre dos HZZ de 252 y 432 átomos, donde se ha empleado el mismo valor de isosuperficie de la densidad. Es evidente el decrecimiento en el momento dipolar de transición para la estructura de mayor tamaño, por lo que es esperable que cuanto mayor sea la HZZ, al estar involucrada la misma cantidad de electrones en todas las estructuras y al aumentar el perímetro, la intensidad de la señal disminuya.

Sumando las contribuciones de los orbitales de cada átomo, a los estados alrededor de la  $E_F$ , para una estructura de 252 y 936 átomos (figura 3.29), se observó que la  $PDOS_{max}$  es de  $0,27 \text{ eV}^{-1}$  y  $0,54 \text{ eV}^{-1}$  respectivamente. Es decir, que la  $PDOS_{max}$  se duplica para las HZZ, en comparación con las TZZ cuya diferencia era de dos ordenes de magnitud. Esto demuestra, que si bien la cantidad de estados alrededor del nivel de Fermi aumenta, esta diferencia es más marcada

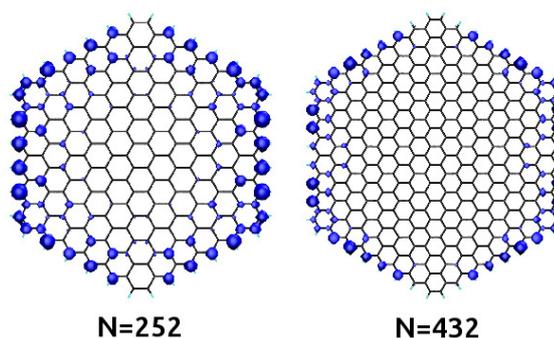


Figura 3.28: Densidad dipolar de la transición (TDD) para una estructura de 252 y 432 átomos, calculada a partir de la ecuación 3.3.

cuando se va desde una estructura pequeña a una más grande en las TZZ que en las HZZ. Es importante notar que la transición en las HZZ se da desde estados de borde a otros estados de borde, como es posible identificar en la figura 3.20, otra diferencia notable con las TZZ.

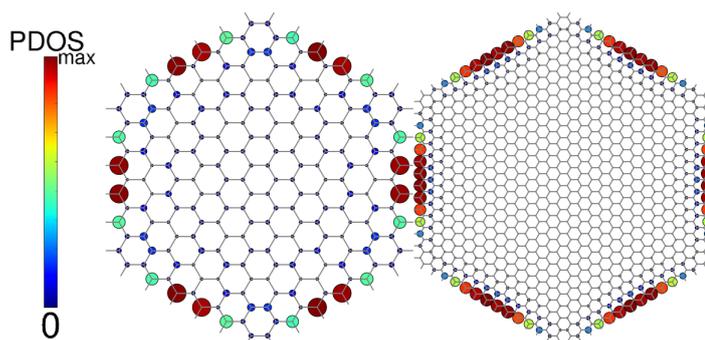


Figura 3.29: Suma de las contribuciones de cada orbital por átomo, a los estados cercanos al gap. En la figura se muestra los átomos sobre los cuales están estos estados. El área de los círculos y el color son proporcionales a la contribución de cada átomo a las PDOS en la región cercana al gap.

Por último, se analizó la variación de la energía del gap HOMO-LUMO para los nanoflakes hexagonales armchair y zigzag, en función de la inversa de la raíz cuadrada del número de átomos, como se muestra en la figura 3.30. Al igual que lo observado para las estructuras triangulares, en este caso también se ve una relación lineal de la energía del gap con el tamaño de las estructuras, teniendo las HAC mayores energías que las HZZ de tamaños similares, explicando el corrimiento al rojo observado en los espectros de absorción. Cabe destacar que dicha relación concuerda con lo observado en la figura 3.18 (a).

A modo de comparación entre los nanoflakes triangulares, analizados en la sección anterior, y los nanoflakes hexagonales (en el caso de los HZZ sólo se consideraron los tamaños menores e igual a  $N=540$ ), se realizó un gráfico de la energía del gap HOMO-LUMO en función de la energía de excitación del primer pico de los espectros (ver figura 3.31), observándose una relación lineal.

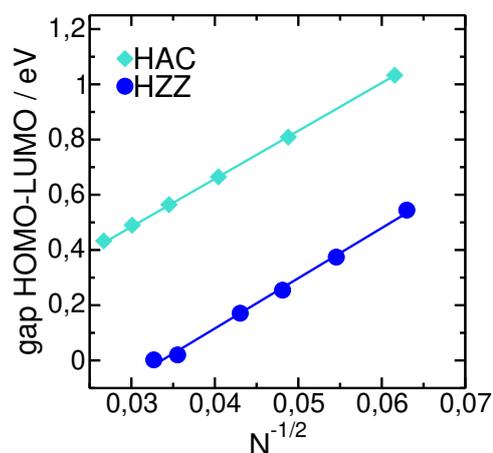


Figura 3.30: Gap HOMO-LUMO en función de la inversa de la raíz cuadrada del número de átomos, para las especies HAC y HZZ.

A partir de este gráfico, se pueden clasificar estos nanoflakes en tres grupos, lo que sugiere que los NFG armchair tienen propiedades electrónicas muy similares, mientras que los NFG zigzag tienen características fuertemente dependientes de la forma.

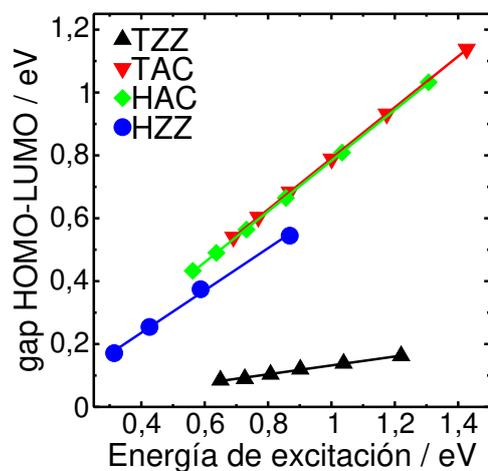


Figura 3.31: Gap HOMO-LUMO en función de la energía de excitación de la primera señal del espectro, para los nanoflakes triangulares y hexagonales (en el caso de los HZZ se muestran las energías para los tamaños menores e igual a  $N=540$ ).

### 3.2.2.1 Efecto de las esquinas en nanoflakes hexagonales armchair

Además de las propiedades estructurales antes analizadas para los nanoflakes hexagonales, es posible obtener estas nanopartículas con diferentes formas de las esquinas, y que afectan sustancialmente el espectro de absorción. En este sentido, se estudiaron los efectos de las esquinas en las HAC, comparando los resultados obtenidos para una estructura de 360 átomos cuyas esquinas están constituidas por dos anillos bencénicos (borde zigzag), denominadas HAC-II, y una de 420 átomos con esquinas de un sólo anillo de benceno (HAC-I). En la figura 3.32 (a) se muestran los espectros de absorción para estas dos HAC.

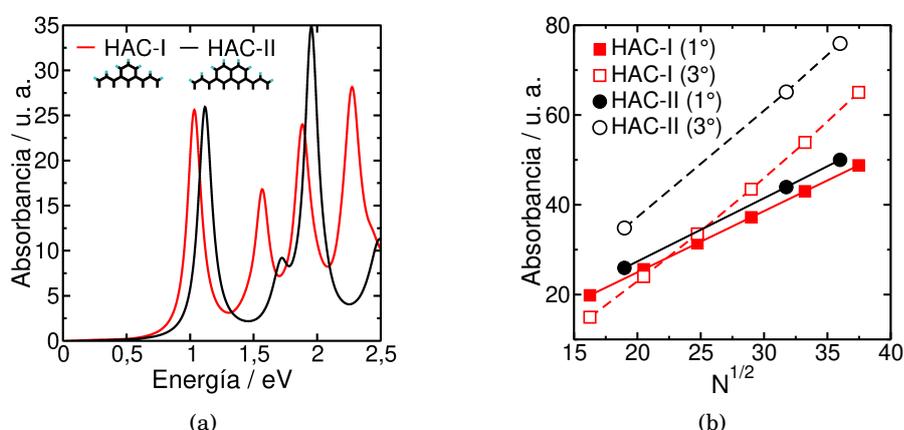


Figura 3.32: (a) Espectros de absorción para dos nanoflakes hexagonales con borde armchair ( $N=360$  y  $N=420$ ), pero con diferentes esquinas (HAC-I y HAC-II). (b) Comparación entre la intensidad de absorción de la primera y tercera señal del espectro de absorción de cada estructura, en función del tamaño.

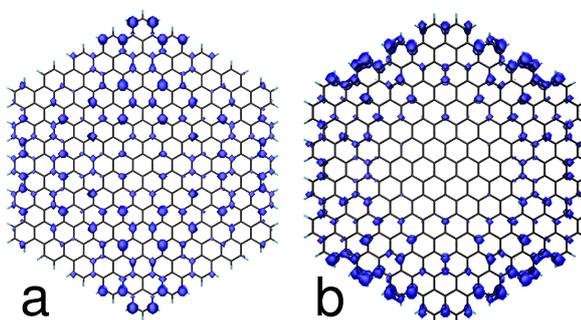


Figura 3.33: Densidad dipolar de transición, con el mismo isovalor para HAC-I y HAC-II, de la tercera señal del espectro.

Es evidente que los espectros de ambas son diferentes, en donde la primera señal se desplaza a energías menores con el tamaño, y la intensidad es aproximadamente igual. Esta tendencia es contraria a la esperable, es decir, que la intensidad incremente a medida que el tamaño aumenta.

Algo diferente se ve para las se~nales con mayor energ~a, en donde es posible identificar que la tercera banda de ambas estructuras aparecen a una energ~a similar, pero la intensidad difiere considerablemente. Por esta raz3n, se compararon las intensidades de ambas se~nales (la primera y la tercera) de un conjunto de tama~os para cada estructura (HAC-II de 360, 1008 y 1296 3tomos y HAC-I de los tama~os analizados anteriormente), como se muestra en la figura 3.32. Las primeras se~nales de las estructuras hexagonales de tama~os comparables, presentan siempre una absorbancia similar, mientras que las intensidades de las terceras bandas de las HAC-II son siempre m3s intensas que las de HAC-I.

Como ya se ha mencionado anteriormente, la intensidad de absorci3n es causada por el momento dipolar de la transici3n. Por lo tanto, para conocer la dependencia estructural del tercer pico de ambos espectros, se calcul3 el momento dipolar de transici3n ( $\rho(x, y, z)$ ) seg3n la ecuaci3n 3.3. Esta se muestra en la figura 3.33 con el mismo isovalor para ambas estructuras HAC-I (a) y HAC-II (b). Es evidente que, a partir del gran volumen encerrado por las isosuperficies, la densidad de transici3n est3 m3s fuertemente polarizada en HAC-II, lo que da lugar a la alta absorci3n 3ptica observada en el espectro.

### 3.2.3 Nanoflakes rectangulares

Una de las estructuras derivadas del grafeno muy estudiadas son las nanocintas, que como su nombre lo indica, son cintas alargadas de grafeno cuyos extremos son infinitos (muy largos) [80–84]. Inspirados en dichas estructuras, se construyeron nanoflakes rectangulares similares a las nanocintas pero con un largo finito, y se estudiaron sus propiedades 3pticas y electr3nicas. Tal como es posible ver en la figura 3.34, estas estructuras tienen una mezcla de ambos tipos de bordes, por lo que denominaremos nanoflake rectangular armchair (RAC) a aquellas estructuras que posean este tipo de borde en el lado m3s largo (eje horizontal), y nanoflake rectangular zigzag (RZZ) a las que posean este borde en dicho lado de la estructura.

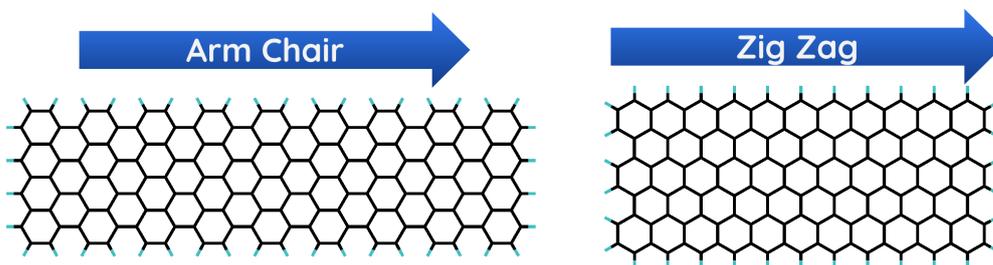


Figura 3.34: Estructuras (a) RAC y (b) RZZ.

En la figura 3.35 se muestran los espectros para diferentes tama~os de nanoflakes rectangulares y diferentes bordes, donde no se observa una tendencia clara en cuanto a la energ~a e intensidad de las se~nales de baja energ~a, a diferencia de los nanoflakes estudiados en las secciones anteriores. No es dif~cil imaginar que esta diferencia con los NFG-T y NFG-H, se

deba a la mezcla de ambos tipos de bordes en las rectangulares. En la figura, se encuentran diferenciados ciertos espectros con línea de puntos, que corresponden a aquellas estructuras que poseen esquinas diferentes que surgen cuando aumenta el tamaño (ver figura 3.36). Incluso

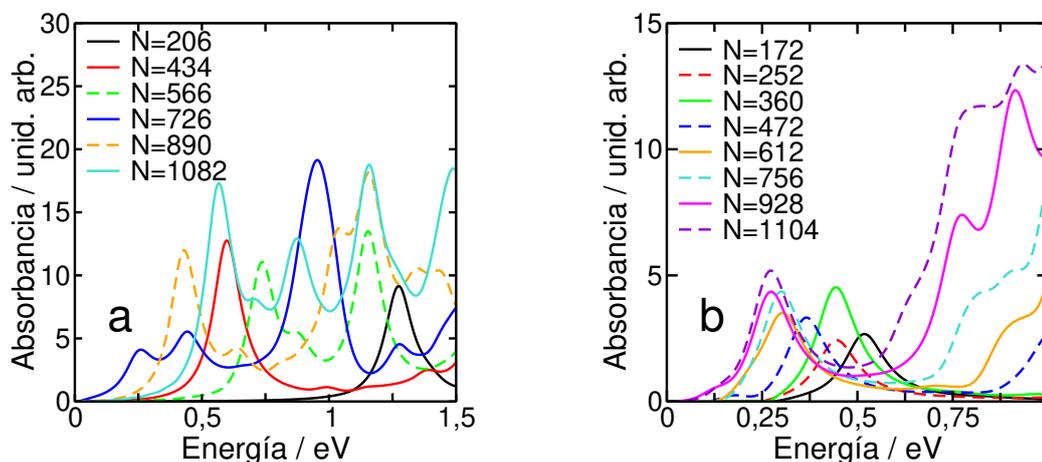


Figura 3.35: Espectros de absorción de nanoflakes grafeno rectangulares. (a) Lado horizontal con borde armchair (RAC) y (b) lado horizontal con bordes zigzag (RZZ). La cantidad de átomos de cada estructura se indica como N.

considerando las estructuras que tienen iguales esquinas, no es posible encontrar una tendencia en los espectros. Sin embargo, las estructuras RAC (3.35 (a)) muestran más aleatoriedad en sus espectros que las RZZ (figura 3.35 (b)). Otra diferencia notable entre ambos tipos de nanoflakes, son las energías a las que aparecen las primeras señales del espectros, siendo las RZZ las que aparecen a energías más bajas. Por otro parte, las intensidades de estas bandas son mayores para las RAC en comparación con las RZZ. A partir de este análisis cualitativo del espectro, es posible identificar ciertos comportamientos ya observados en los nanoflakes anteriormente estudiados. Es decir, ya se había visto que los nanoflakes cuyos bordes eran totalmente armchair mostraban espectros con bandas más energéticas que las que poseían borde zigzag, de igual manera que las intensidades eran mayores para el primer tipo de borde que para el segundo. En este sentido, podemos decir que los espectros de los NFG-R tienen una influencia muy grande del tipo de borde que presenta su lado más largo.

Al igual que para los NFG triangulares y hexagonales, las excitaciones de baja energía que presentan las NFG rectangulares se deben a transiciones entre orbitales  $\pi$ , como es posible observar a partir de la densidad de estados total y proyectada que se muestra en la figura 3.37. En estos gráficos, se ve que los estados alrededor del nivel de Fermi son consecuencia de los orbitales  $p_z$  de los átomos de carbono.

Para analizar la naturaleza del pico de menor energía del espectro, se aplicó una perturbación sinusoidal sintonizada a la frecuencia de dicha señal y en la dirección de máxima polarizabilidad (a lo largo del eje x), para un nanoflake RAC de 434 átomos y un RZZ de 360 átomos. En la figura 3.38 se muestra la respuesta del momento dipolar frente a dicha perturbación durante 100 fs,

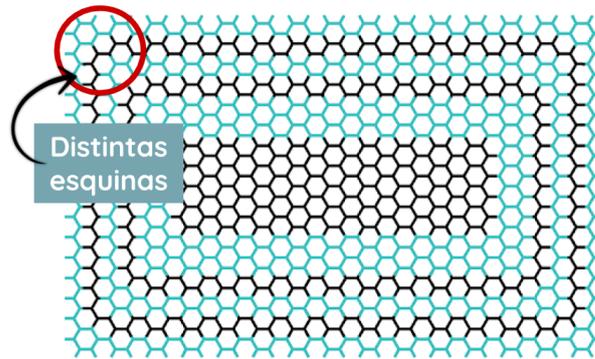


Figura 3.36: Esquema de los diferentes nanoflakes rectangulares armchair, donde se indica el cambio de esquinas cuando aumenta el tamaño.

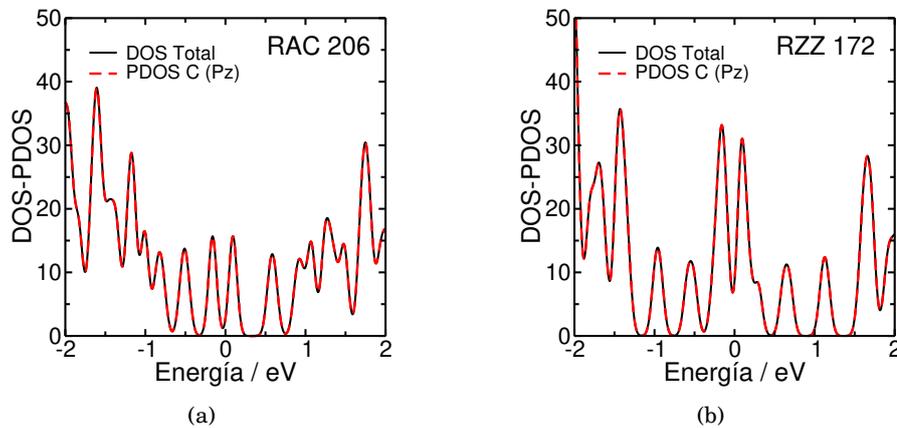


Figura 3.37: Densidad de estados total de las estructuras RAC y RZZ de menor tamaño (línea llena), y densidad de estados proyectada por orbitales (línea a trazos).

cuyo perfil es similar al observado anteriormente para las TZZ y HZZ. Al igual que se realizó previamente, se analizó el potencial electrostático generado por las cargas, cuando es aplicada la perturbación tipo láser. En la figura 3.39 se muestra este potencial para un máximo y mínimo del momento dipolar, alrededor de los 50 fs, para una estructura rectangular armchair de 434 átomos y una RZZ de 360 átomos.

Por un lado, la excitación tiene un carácter dipolar en ambas estructuras, y por el otro, la carga no se encuentra particularmente localizada en los bordes, aunque es posible distinguir que para la estructura RZZ la carga está ligeramente más localizada en los bordes.

Cabe aclarar que se encontró que todas las estructuras rectangulares estudiadas presentaron polarización de espín, incluso en aquellas de menor tamaño, por lo que todos los cálculos se realizaron teniendo en cuenta esta propiedad.

Para entender los espectros de absorción se calcularon las densidades de estados para ambos tipos de estructuras. En la figura 3.40 se muestra la DOS total y diferenciada por tipo de espín

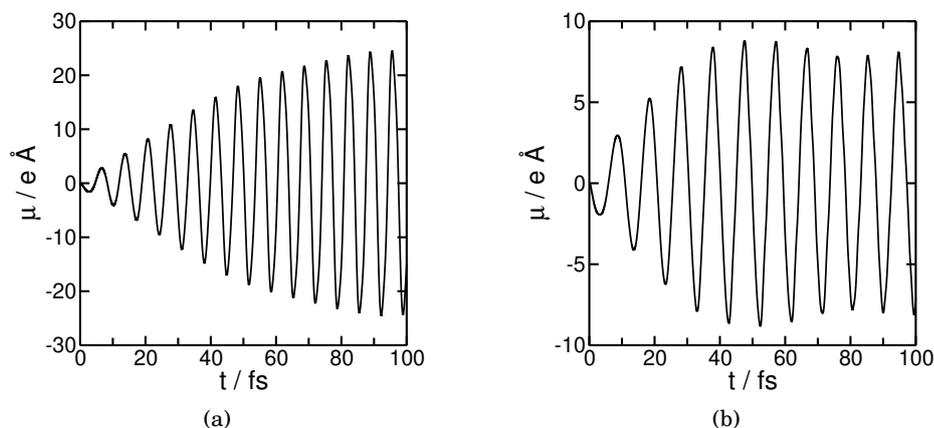


Figura 3.38: Respuesta del momento dipolar, cuándo es aplicada una perturbación del tipo láser, sintonizado a la frecuencia del pico de menor energía del espectro. (a) RAC de 434 átomos y (b) RZZ de 360 átomos.

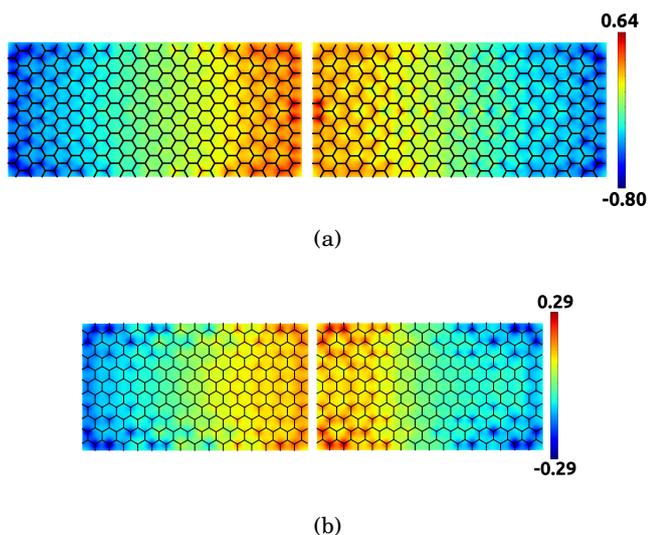


Figura 3.39: Potencial electrostático en el máximo y mínimo del momento dipolar, calculado a los 50 fs de la dinámica electrónica, cuando se aplica un campo eléctrico sinusoidal resonante con el primer pico del espectro. El campo fue aplicado en la dirección de máxima polarizabilidad para las estructuras: (a) 434 RAC y (b) 360 RZZ.

(con diferentes anchos de la envolvente a modo de distinguir los estados discretamente), para 3 tamaños de RAC (las DOS para todas las estructuras se encuentran en el apéndice A). Es notable como a medida que aumenta el tamaño aparecen varios estados alrededor del gap con una distribución similar a la observada para las HZZ, aunque en este caso la más pequeña presenta polarización de espín. Además la energía del gap disminuye con el tamaño, pero no lo hace de manera lineal, lo que explica las grandes diferencias entre las señales de baja energía de los espectros.

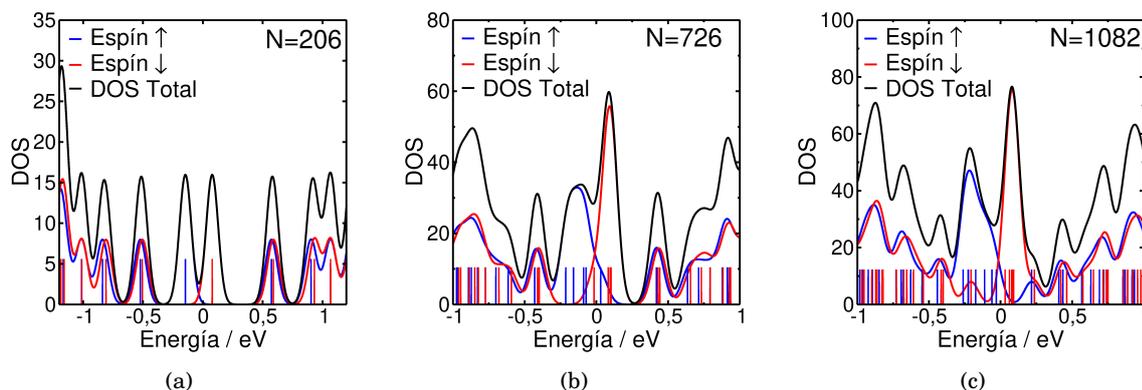


Figura 3.40: Densidades de estado para diferentes tamaños de RAC, en dónde se muestra las DOS total, y los autovalores discretos de cada estado alrededor de la  $E_F$  (barras).

Por otra parte, en la figura 3.41 se hallan las DOS para 3 tamaños distintos de RZZ, donde se observa también una distribución de estados alrededor del nivel de Fermi, aunque en este caso, la estructura de menor tamaño posee más estados en dicha región que la más pequeña de las RAC. Cuando se estudió la estructura electrónica para los nanoflakes triangulares y hexagonales zigzag, se mencionó que los estados que aparecen cerca de la  $E_F$  son debidos a los estados de borde, generados por la frustración  $\pi$ , debido a los bordes ZZ. En el caso de los nanoflakes rectangulares, siempre existe la presencia de bordes zigzag, y por lo tanto presentarán polarización de espín y estados de borde, sin embargo, para las estructuras RAC de menor tamaño, la predominancia de bordes armchair hace que la estructura electrónica tenga un perfil intermedio entre lo observado en nanoflakes con borde enteramente armchair y estructuras con borde puramente zigzag. Pero a medida que aumenta el tamaño, la cantidad de bordes zigzag incrementa tanto como la cantidad de bordes armchair, generando un perfil característico de las estructuras con borde zigzag. Algo diferente sucede para las RZZ, donde predominan los bordes zigzag desde las estructuras de menor tamaño.

Es interesante analizar lo que sucede con la energía del gap HOMO-LUMO a medida que aumenta el tamaño, para ambos tipos de estructuras (ver figura 3.42). Es evidente que dicha energía no sigue una tendencia lineal como sí se había observado en los nanoflakes de las secciones anteriores. En este caso, tanto las RAC como las RZZ, muestran regímenes donde la energía del gap disminuye y regímenes en donde aumenta. Esta variación en la energía del gap se han observado para estructuras rectangulares cuando aumenta el tamaño longitudinalmente [85]. Existen varios factores estructurales que pueden influir en este comportamiento, relacionado principalmente con la combinación de bordes. Por un lado, a medida que aumenta el tamaño de las estructuras rectangulares la relación de los bordes se modifica y por otro lado, parte de los estados de borde son consecuencia de las esquinas cuya forma es zigzag.

Por último resta analizar sobre qué átomos se encuentran los estados alrededor del nivel de Fermi, para lo cual se sumaron las contribuciones de los orbitales por átomo, para diferentes

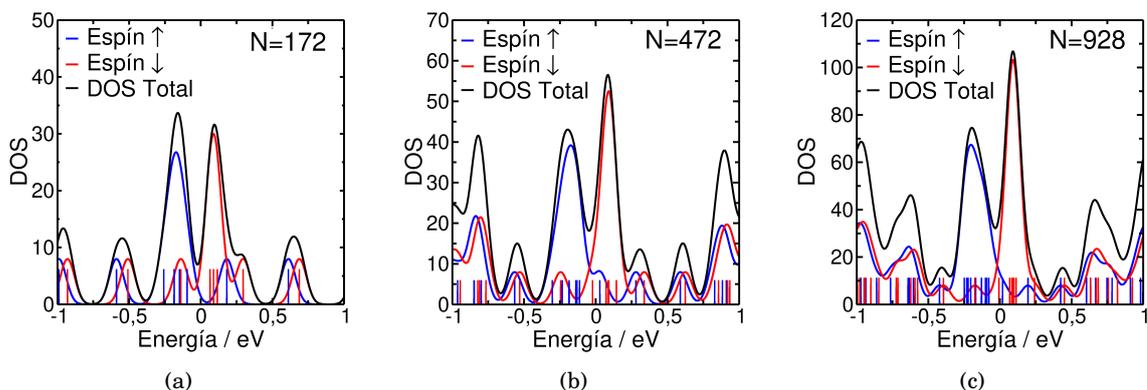


Figura 3.41: Densidades de estado para diferentes tamaños de RZZ, en dónde se muestra las DOS total, y los autovalores discretos de cada estado alrededor de la  $E_F$  (barras).

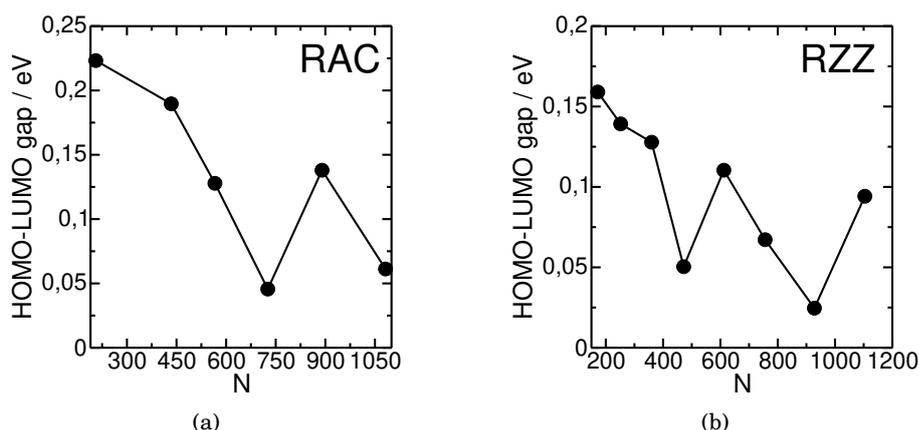


Figura 3.42: Energía del gap HOMO-LUMO versus la cantidad de átomos. (a) RAC y (b) RZZ.

tamaños de RAC y RZZ como se muestran en las figuras 3.43 y 3.44 para cada nanoflake respectivamente. Al igual que sucede para los nanoflakes hexagonales y triangulares zigzag, en los nanoflakes rectangulares los estados alrededor de la  $E_F$  se encuentran localizados únicamente en los bordes zigzag, donde se observa con mayor claridad el aumento de la influencia de este tipo de borde cuando aumenta el tamaño de las estructuras (en el apéndice A se muestran los estados localizados para otras estructuras rectangulares). Esto último origina diferencias en la estructura electrónica generando diferentes perfiles en los espectros de absorción, por lo que no se puede determinar una tendencia clara. Sin embargo, las estructuras RZZ muestran un perfil zigzag más puro que las RAC, y por ello los espectros de absorción muestran menos aleatoriedad que los de las RAC.

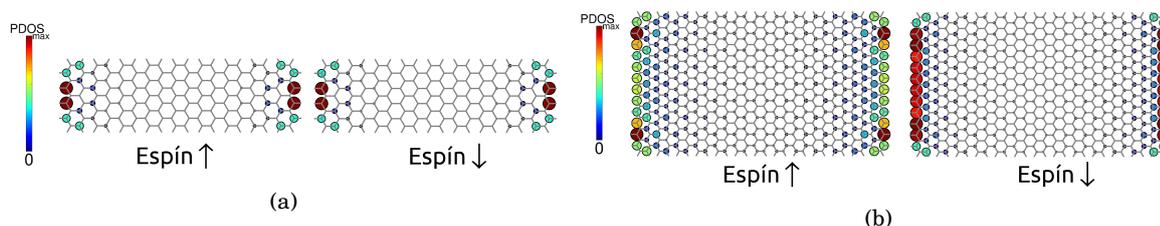


Figura 3.43: Suma de las contribuciones de cada orbital por átomo, a los estados espín para arriba y espín para abajo cercanos al gap, para distintas estructuras RAC: (a) 206, (b) 726. En la figura se muestra los átomos sobre los cuales están estos estados. El área de los círculos y el color son proporcionales a la contribución de cada átomo a la PDOS en la región cercana al gap.

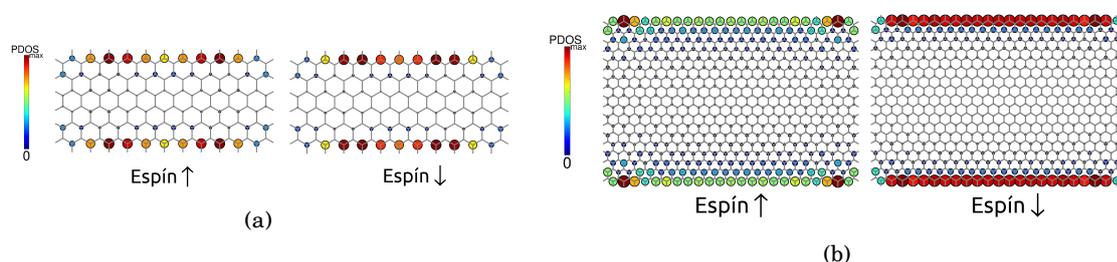


Figura 3.44: Suma de las contribuciones de cada orbital por átomo, a los estados espín para arriba y espín para abajo cercanos al gap, para distintas estructuras RZZ: (a) 172, (b) 928 átomos. En la figura se muestra los átomos sobre los cuales están estos estados. El área de los círculos y el color son proporcionales a la contribución de cada átomo a la PDOS en la región cercana al gap.

### 3.3 Conclusión

En este capítulo se ha demostrado que la geometría de la forma y del borde de los nanoflakes de grafeno, son muy importantes cuando se consideran las propiedades ópticas. De hecho, los nanoflakes de grafeno con diferentes geometrías podrían ser identificadas por sus espectros de absorción, ya que estos muestran perfiles y energías de excitación muy diferentes. A partir del análisis realizado en este capítulo, podemos agrupar a los NFG estudiados en cuatro familias (A, B, C, D), donde los NFG puramente armchair pertenecen al grupo A, los NFG triangular zigzag al grupo B, los NFG hexagonal zigzag al grupo C y por último los rectangulares al grupo D. Por un lado tenemos el grupo A, cuya señal de menor energía aumenta su intensidad linealmente con el tamaño, mientras que la energía de excitación disminuye a medida que las estructuras se vuelven más grandes. Dichas energías de excitación son más grandes que para el resto de las familias, debido a que el gap HOMO-LUMO es mayor. En el grupo B, las tendencias en intensidad y energía son las mismas que en el grupo A, pero las energías de excitación son más pequeñas debido a los estados en el gap. En el grupo C, la intensidad disminuye con el tamaño debido a la dependencia con el borde zigzag y al número constante de estados involucrados. Por último en el grupo D, no existe una tendencia clara en los espectros de absorción debido a que la

energía del gap HOMO-LUMO presenta diferentes regímenes, donde a veces disminuye y otras veces aumenta con el tamaño del NFG. Las diferentes terminaciones de las esquinas en HAC, no afectan esta clasificación, ya que se vuelven relevantes cuando se analizan las excitaciones de mayor energía del espectro.

Dada la polidispersidad estructural que se obtienen en muestras experimentales de estos nanomateriales, es necesario realizar estudios que contribuyan a la comprensión de propiedades relevantes para diferentes configuraciones estructurales. Con este estudio se demostró que sería factible medir las proporciones de NFG con una cierta forma o tipo de borde, y diferenciar entre dos terminaciones de esquina diferentes, si se realizara experimentalmente un análisis estadístico sobre las propiedades ópticas de una mezcla de NFG. También, dado que estos nanoflakes presentan bandas de excitación que caen en el intervalo del espectro visible e infrarrojo cercano, es posible su aplicación como captadores de luz en dispositivos optoelectrónicos, o incluso, realizar una combinación de alguno de ellos para el desarrollo de LEDs.

Sin embargo, quedan muchos estudios adicionales que se pueden realizar, para ampliar la caracterización y proporcionar una visión útil para el diseño de aplicaciones novedosas.

## PROPIEDADES ÓPTICAS DEL ÓXIDO DE ZINC

Uno de los desafíos científicos y tecnológicos más importante de este siglo es la conversión eficiente de la luz solar en formas utilizables de energía [4]. Es por ello que uno de los objetivos principales de esta tesis, fue estudiar las propiedades ópticas de diferentes sistemas captadores de luz. En este sentido, los semiconductores de amplio band gap constituyen una herramienta muy importante en el desarrollo de diferentes dispositivos, tanto electrónicos de alta potencia y alta temperatura, como optoelectrónicos de longitud de onda corta. Estos desarrollos son posibles gracias a las propiedades inherentes que presentan estos semiconductores, tales como un band gap grande y alta movilidad electrónica entre otras, y que pueden ser aprovechadas para la generación de energía. El óxido de zinc (ZnO) es uno de los semiconductores directos que posee un band gap considerable, convirtiéndolo en un material prometedor para su implementación en optoelectrónica azul/UV, electrónica transparente, dispositivos spintrónicos y en aplicaciones de sensores. Este material ha sido ampliamente usado en su forma policristalina para una gran cantidad de usos, tales como: polvos faciales, pomadas, pantallas solares, catalizadores, aditivos para lubricantes, pigmentación de la pintura, transductores piezoeléctricos y como electrodos conductores transparentes [86–91].

Una de las aplicaciones de nuestro interés son las celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC), cuyos principales componentes son un semiconductor sobre el cuál se ancla un colorante, y que serán objeto de estudio en el siguiente capítulo. Por tal motivo, es fundamental la descripción y estudio de las propiedades ópticas de sus partes por separado, siendo los semiconductores más comúnmente usados para esta aplicación, el  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$  [92]. El material elegido para este estudio fue el  $\text{ZnO}$ , a partir del cuál se generaron nanopartículas del mismo, buscándose aquella que se adecuara mejor a los resultados experimentales, como se detallará a continuación en el presente capítulo.

## 4.1 ZnO como semiconductor

A mediados del siglo pasado se comenzó a estudiar al ZnO como material semiconductor, debido a las propiedades que presenta y que se conocían hasta el momento. Sin embargo, a medida que pasaron los años, las mejoras en el crecimiento del ZnO cristalino de alta calidad, tanto en forma de bulk como en la diversidad de nanopartículas que existen, han renovado actualmente el interés en este material [86, 87].

El óxido de zinc cristaliza en tres fases diferentes: sal de roca (NaCl), blenda de zinc cúbica y wurtzita (ver figura 4.1). La fase blenda de zinc es estable sólo en el crecimiento de estructuras cúbicas, mientras que la fase sal de roca es metaestable a presiones altas, formándose a una presión de aproximadamente 10 GPa y no puede estabilizarse epitaxialmente.

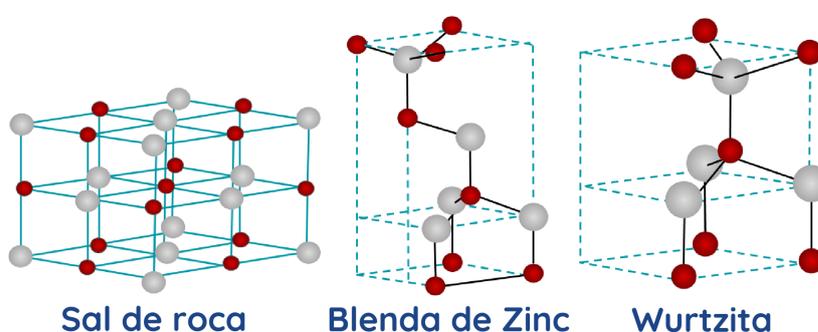


Figura 4.1: Estructuras cristalinas del ZnO.

A temperatura y presión ambiente el ZnO cristaliza en fase wurtzita constituyendo una red hexagonal, y pertenece al grupo espacial  $P6_3mc$ . La estructura cristalina wurtzita presenta parámetros de red  $a = 3,25\text{\AA}$  y  $c = 5,2\text{\AA}$ , en donde los átomos de Zn están tetraédricamente coordinados con cuatro átomos de oxígeno y viceversa. De esta manera los orbitales  $d$  del Zn hibridizan con los orbitales  $p$  del oxígeno. Debido a la electronegatividad que presentan estos elementos, los enlaces Zn-O tienen un carácter altamente iónico. Sin embargo, la coordinación tetraédrica de este compuesto, suele indicar la presencia de enlaces covalentes  $sp^3$ , por lo que se puede pensar que la unión Zn-O está en el límite entre covalente e iónico. Finalmente la estructura cristalina se forma con capas alternadas de Zn y O [86, 87, 89]. Este tipo de coordinación da lugar a una simetría polar a lo largo del eje hexagonal, siendo responsable de un gran número de propiedades del ZnO, incluyendo su piezoelectricidad y la polarización espontánea, siendo además el factor clave en el crecimiento cristalino y la generación de defectos.

Este semiconductor posee una energía de band gap de 3,37 eV a temperatura ambiente, por lo que es transparente a la luz visible operando en la zona del espectro de absorción de longitudes de onda del azul y el ultra violeta. Además presenta un excitón, cuya fuerza de unión es aproximadamente 60 meV a temperatura ambiente, incrementando la eficiencia luminiscente de la emisión de luz [88].

Un gran número de métodos han sido empleados para sintetizar nanoestructuras de ZnO, incluyendo deposición química y física de vapor, procesos hidrotérmicos, crecimiento epitaxial metalorgánico en fase vapor, método de crecimiento templado y técnicas de deposición electroquímicas [87, 93].

Algunos de los aspectos favorables que presenta el ZnO, involucran la amplia química que da lugar a muchas técnicas de química húmeda, el umbral de baja potencia para el bombeo óptico, la dureza a la radiación <sup>1</sup> y la biocompatibilidad. Juntas, estas propiedades del ZnO lo convierten en un candidato ideal para una variedad de dispositivos, que van desde sensores hasta diodos láser ultravioleta y dispositivos basados en nanotecnología, como pantallas [86, 88].

## 4.2 Nanoalambre de ZnO

Como se mencionó anteriormente, el ZnO puede obtenerse en diversas nanoestructuras a través de diferentes técnicas de síntesis [87]. En particular los nanoalambres se han estudiado intensamente como fotoelectrodos para su aplicación en celdas solares, debido a las propiedades que surgen como consecuencia de su geometría, siendo estas favorables para dicha aplicación. Los nanoalambres unidimensionales y bien alineados, proveen un camino eléctrico directo, que da lugar a una rápida colección de portadores de carga, como así también posibilita grandes áreas de unión y baja reflectancia debido a la dispersión de luz [93–98].

Una nueva clase de fotoelectrodos para celdas solares, está constituida por nanoalambres de óxidos metálicos con un gran área superficial y corta longitud de difusión de los portadores minoritarios. Algunos de ellos son el TiO<sub>2</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el CeO<sub>2</sub>. Siendo el TiO<sub>2</sub> y el ZnO los mejores candidatos como fotoelectrodos en celdas solares, debido al band gap, el gran área superficial, y la movilidad electrónica que poseen. Sin embargo, las ventajas del incremento del área superficial de la nanopartícula, están comprometidas por la eficiencia en la colección de carga.

Comparado con el TiO<sub>2</sub>, el ZnO posee un band gap y una energía de la banda de conducción similar, pero muestra una mayor movilidad electrónica, siendo la principal ventaja que tiene el ZnO por sobre el TiO<sub>2</sub> en este tipo de aplicaciones. Por lo tanto, el nanoalambre de ZnO es un candidato alternativo para aumentar la eficiencia de las celdas solares [14].

La topología ordenada que presentan los nanoalambres, permite el aumento de la tasa del transporte electrónico, proporcionando un medio para mejorar la eficiencia cuántica de las DSSC en la región del rojo en el espectro, donde actualmente su rendimiento es limitado. Esto convierte al nanoalambre en un excelente variante del más exitoso de los dispositivos fotovoltaicos exitónicos [93, 94].

En el estudio de las propiedades ópticas del ZnO se comenzó analizando un nanoalambre debido a la amplia aplicación del mismo en DSSC. En particular estos nanoalambres son obtenidos

---

<sup>1</sup>Esto hace referencia a que, este semiconductor, no sufre daños frente a la radiación.

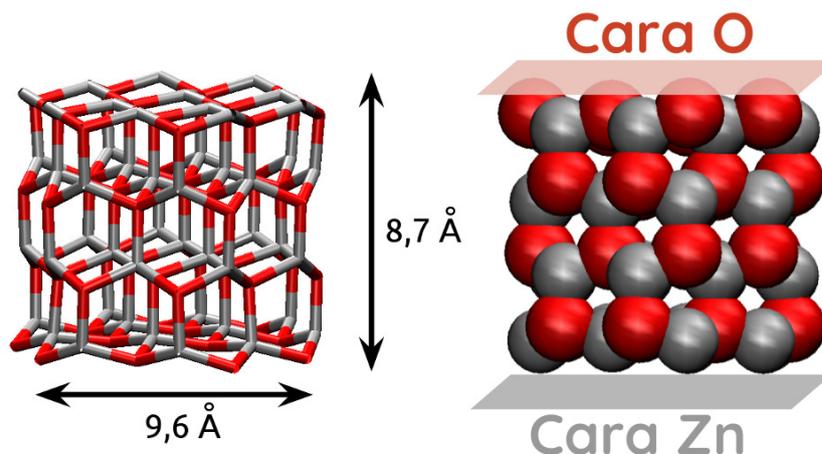


Figura 4.2: Nanoalambre de 96 átomos. Se muestran las terminaciones en átomos de oxígeno y zinc de cada extremo.

en fase wurtzita y poseen dos caras polares, una donde predomina el Zn y por lo tanto tiene carga positiva (0001), y otra en donde predominan átomos de O (000 $\bar{1}$ ) y está cargada negativamente, dando como resultado un momento dipolar a lo largo del eje c [99].

El nanoalambre de ZnO con el que se trabajó contiene 96 átomos, cuya estructura optimizada mediante dinámica molecular, se muestra en la figura 4.2. Aquí se puede ver en detalle, que la nanoestructura tiene una terminación de una de sus puntas en oxígeno y la otra punta con una terminación en átomos de Zn, tal como se mencionó anteriormente. Por la estructura cristalina de este material y la geometría del nanoalambre, las terminaciones presentan enlaces no satisfechos [100].

En la figura 4.3 (a) se muestra el espectro de absorción del nanoalambre estudiado, en donde se observa que a bajas energías aparecen una serie de bandas alrededor de 0,5 eV y 2 eV (que corresponden a 2481 nm y 640 nm respectivamente). Este resultado no se condice con el espectro de absorción experimental de nanoestructuras de ZnO, en donde aparece una banda intensa debida al excitón entre los 300 nm y 400 nm (la aparición de esta banda depende del tamaño de nanopartícula) [101–105]. En la figura 4.3 (b) se muestra la densidad de estados total y proyectada por orbital y átomo, en donde no es posible observar un gap definido. Esto es debido a la presencia de estados en el nivel de Fermi, que son consecuencia de los enlaces insatisfechos de las puntas. Tal como es posible notar, dichos estados en el nivel de Fermi son debidos tanto a los átomos de Zn como de los O.

Para corroborar que las puntas del nanoalambre eran las responsables de los estados alrededor de la  $E_F$ , se simuló con el programa DFTB+ un nanoalambre periódico en una dimensión, como se muestra en la figura 4.4. La DOS obtenida de este cálculo demuestra la presencia de un gap de 3,5 eV que acuerda muy bien con datos experimentales. Por lo tanto, es obvio que los extremos del nanoalambre juegan un papel muy importante en la estructura electrónica y el espectro óptico,

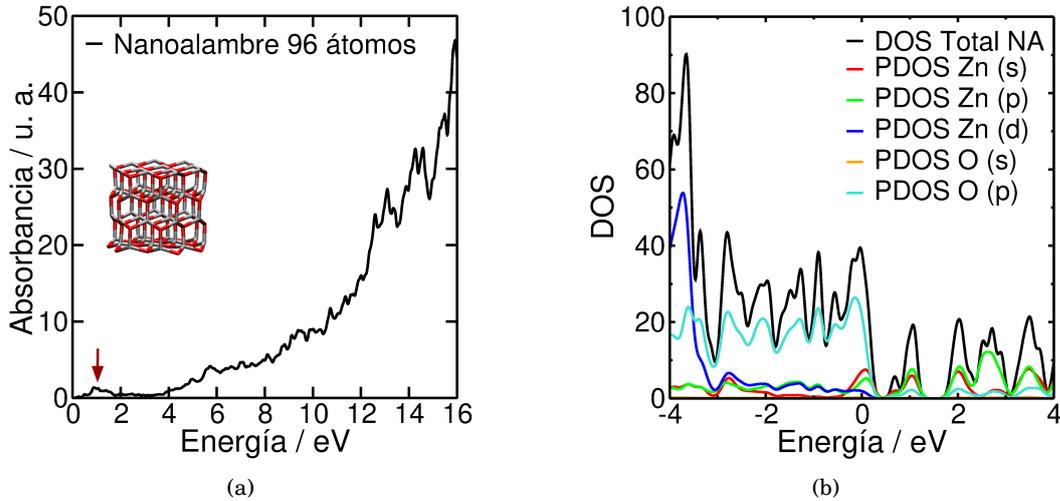


Figura 4.3: (a) Espectro de absorción del nanoalambre de 96 átomos. (b) Densidad de estados del nanoalambre de 96 átomos.

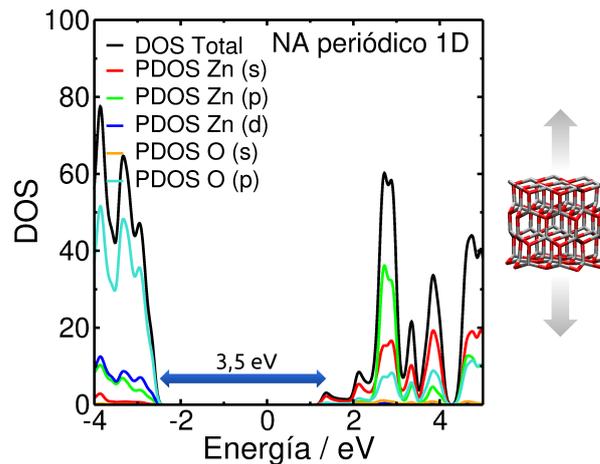


Figura 4.4: Densidad de estados para un nanoalambre periódico en 1 dimensión.

dándole un carácter metálico cuando se trabaja con un nanoalambre de pequeñas dimensiones.

Como consecuencia de lo descrito anteriormente, es que se realizaron una serie de estudios sobre la estructura de este nanoalambre, de manera de obtener una descripción electrónica, en donde las energías de los bordes de las bandas de valencia y conducción concuerden con lo conocido para este tipo de nanoestructuras, y que se muestran en la siguiente sección.

#### 4.2.1 Análisis y optimización estructural del nanoalambre de ZnO

En primera instancia se optó por optimizar la totalidad de la estructura generada mediante dinámica molecular, con el programa DFTB+. En la figura 4.5 se muestra el nanoalambre obtenido de la dinámica molecular, desde tres puntos vista diferentes, donde se puede apreciar la estructura

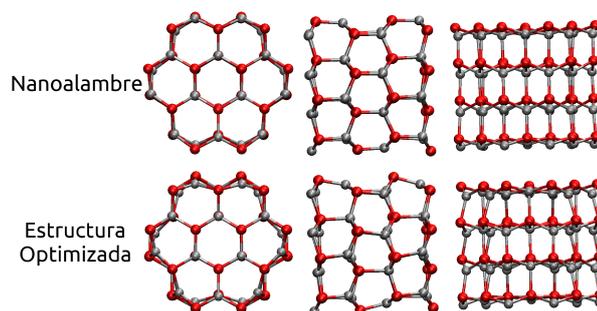


Figura 4.5: Nanoalambre de 96 átomos cuya estructura fue optimizada.

wurtzita hexagonal. En la parte inferior de esta figura se muestra la nanoestructura optimizada con DFTB+. Es evidente, que al optimizar toda la estructura, ésta se deforma perdiendo su estructura cristalina inicial, siendo objeto de mayores cambios las puntas.

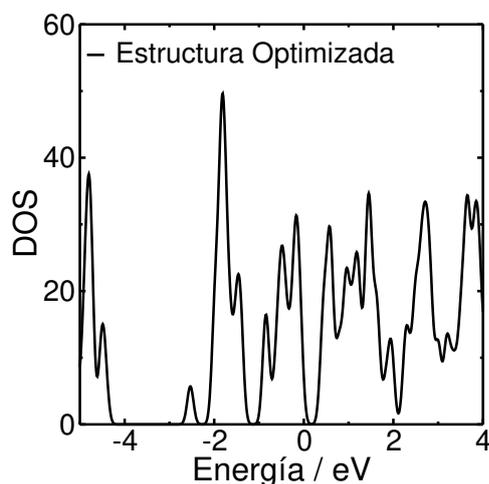


Figura 4.6: Densidad de estados de un nanoalambre de 96 átomos optimizada.

Al analizar la DOS total para el nanoalambre optimizado, se ve que siguen habiendo estados en el nivel de Fermi. La principales diferencias con la densidad de estados de la figura 4.3, es que se evidencian grandes cambios en la banda de valencia y la banda de conducción, y la densidad de estados alrededor de la  $E_F$  disminuye.

Debido a que la optimización completa del nanoalambre no corrigió las energías del borde de la banda de valencia y conducción, se decidió optimizar simplemente las puntas del nanoalambre, ya que son las responsables de las anomalías en la estructura electrónica. En la figura 4.7 se muestra nuevamente la nanoestructura sin ninguna modificación en la parte superior y la estructura cuyas puntas fueron optimizadas, en la parte inferior. En este caso, se observa que el nanoalambre mantiene en general su estructura cristalina wurtzita, con una leve deformación en las puntas. En la figura 4.8, se presenta la DOS y la PDOS para el ZnO optimizado, en donde es evidente la aparición de un gap de aproximadamente 2,1 eV. Sin embargo, no fue posible mejorar

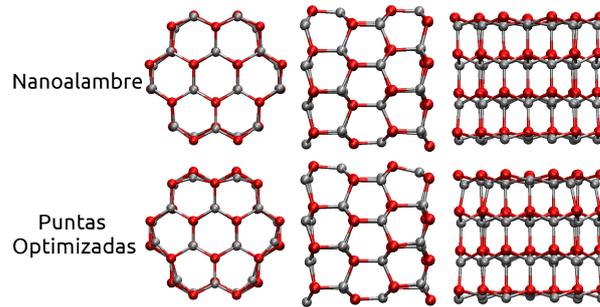


Figura 4.7: Nanoalambre de 96 átomos cuyas puntas fueron optimizadas.

la posición de las bandas de valencia y conducción alrededor del nivel de Fermi. Cabe aclarar que resultados similares fueron observados anteriormente en el cálculo de la DOS del ZnO wurtzita, utilizando métodos tales como DFT, en donde se observó que el borde de la banda de valencia estaba muy próxima a la  $E_F$ , contribuyendo con algunos pocos estados [90].

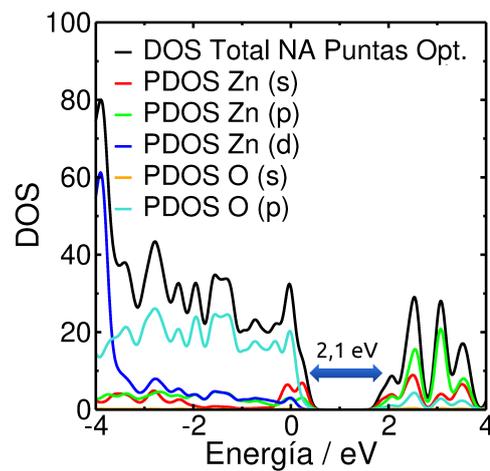


Figura 4.8: Densidad de estados del nanoalambre de 96 átomos con las puntas optimizadas.

En la figura 4.9 se muestra el espectro de absorción calculado para la estructura cuyas puntas fueron optimizadas. En este caso, se ve que el espectro de absorción cambia levemente respecto del de la estructura sin optimizar, en donde siguen apareciendo señales a energías bajas, aunque se advierte una señal definida a 1,04 eV (1190 nm), distando mucho de la banda del excitón que aparece entre 300 nm y 400 nm en el espectro de absorción experimental.

Se conoce que la energía de la estructura de bandas de un semiconductor es decisiva para su implementación en DSSC [14, 106]. Debido a las propiedades estructurales del nanoalambre estudiado, a saber la presencia de momento dipolar a lo largo del eje de crecimiento cristalino y enlaces no satisfechos en las puntas, es necesario simular una nanopartícula de decenas de nanómetros, de manera que dichas características sean despreciables y se pueda obtener una estructura electrónica típica del semiconductor ZnO. Sin embargo, sistemas tan grandes caen

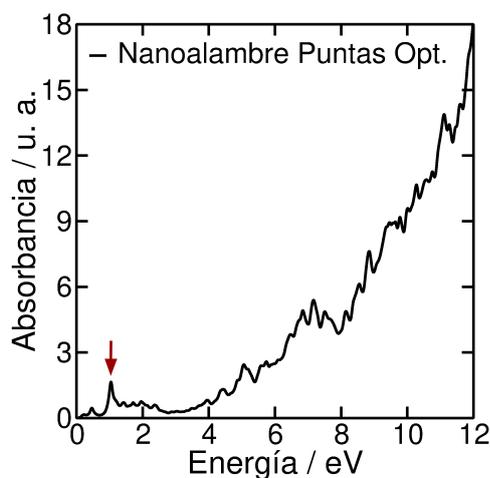


Figura 4.9: Espectro de absorción de un nanoalambre de 96 átomos cuyas puntas fueron optimizadas.

fuera de los tamaños que son posibles tratar con el método computacional utilizado, por lo que se decidió buscar una nanoestructura con una forma diferente, que minimizara los efectos de las puntas, como se describe a continuación.

### 4.3 Nanopartículas esféricas de ZnO

Con el objetivo de obtener una nanopartícula de ZnO, que simulara correctamente las propiedades ópticas y electrónicas del semiconductor, se decidió cambiar el nanoalambre por nanopartículas esféricas, ya que existen antecedentes de simulaciones computacionales realizadas con este tipo de estructuras para el TiO<sub>2</sub> [107]. Además, se han encontrado investigaciones experimentales donde se sintetizan nanoestructuras esféricas de ZnO wurtzita, destacándose la capacidad de dispersión de la luz, que dan como resultado una mejora en el rendimiento de las DSSC [91, 108, 109]. Estas estructuras esféricas fueron construidas a partir de cortes del bulk de ZnO, y realizándose posteriormente, una dinámica molecular con el programa LAMMPS. Este cálculo se llevó a cabo en el ensamble NVT a 300 K y por 3,5 ns, tal como se describió en el capítulo 2. La dinámica molecular nos permitió obtener un muestreo grande de cada estructura, optimizadas y representativas del sistema.

En la figura 4.10 se muestran cuatro nanoestructuras de ZnO esféricas, generadas a partir de la dinámica, de 1,4 nm, 1,6 nm, 2 nm y 3 nm. Es posible observar que estas nanopartículas mantienen la estructura cristalina en el interior de las mismas, mientras que en la superficie se ve un cierto grado de desorden, como consecuencia de la dinámica. A medida que el tamaño aumenta, este desorden superficial es menos significativo comparado con la estructura cristalina interna.

La herramienta que nos permitió controlar, que la estructura cristalina de la nanopartícula

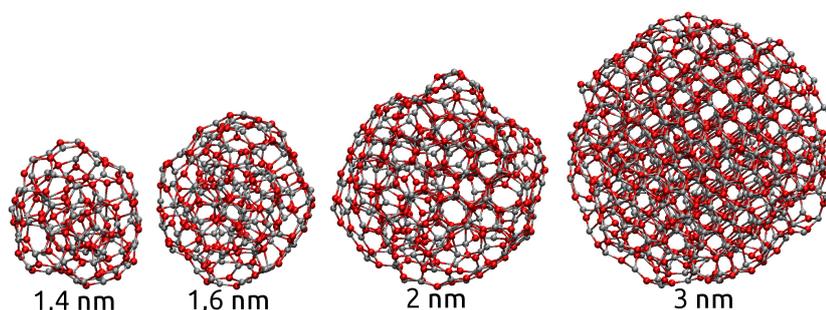


Figura 4.10: Nanoestructuras esféricas de ZnO wurtzita.

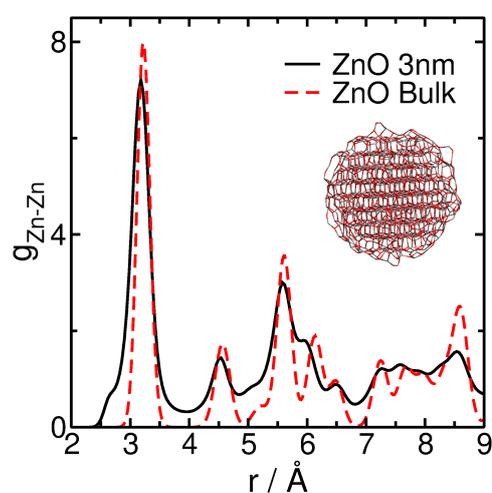


Figura 4.11: Función distribución radial de la nanopartícula de ZnO wurtzita esférica de 3 nm y del bulk de este material.

no se hubiera perdido durante la dinámica, es la función distribución radial<sup>2</sup>. Esta se muestra en la figura 4.11, para la dinámica molecular de la nanopartícula esférica de ZnO y para el correspondiente bulk. A partir de esta distribución se pudo concluir que la estructura cristalina de ZnO está bien conservada tras la formación de la nanopartícula.

En la figura 4.12 se presenta las densidades de estados de una nanopartícula esférica de 2 nm y 3 nm, en donde se ve la presencia de un gap de 2 eV y 1,9 eV, respectivamente. A diferencia de lo observado para el nanolambre, en este caso no existen estados en el nivel de Fermi, describiendo de esta manera la estructura electrónica que se espera de un semiconductor para su aplicación de DSSC. Vale la pena señalar, que el gap disminuye cuando el tamaño de la nanopartícula de ZnO aumenta, la misma observación se ha encontrado experimentalmente para nanoestructuras de ZnO wurtzita esféricas, en donde atribuyen estas variaciones a la microestructura de la superficie[110].

<sup>2</sup>La función distribución radial es una medida de la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia  $r$  desde una partícula de referencia dada.

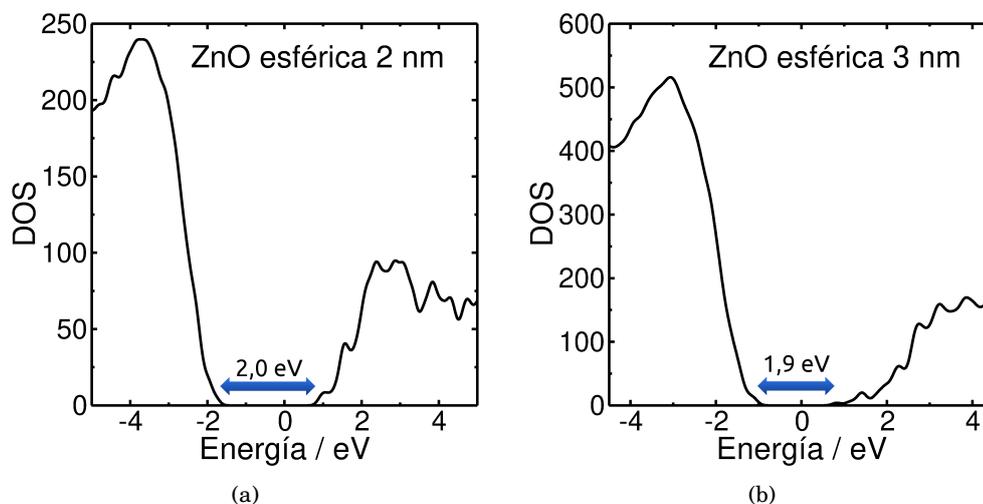


Figura 4.12: Densidad de estados total de una nanoesfera de ZnO wurtzita de (a) 2 nm y (b) 3 nm.

A pesar de que en la densidad de estados se observa un band gap de 1,9 eV para la nanopartícula de 3 nm, a partir del espectro de absorción (figura 4.13), se puede observar que el gap óptico es de 3,75 eV aproximadamente, como indica la fuerte absorción que se observa a partir de dicha energía, siendo este resultado más cercano al resultado experimental del gap para un semiconductor de ZnO.

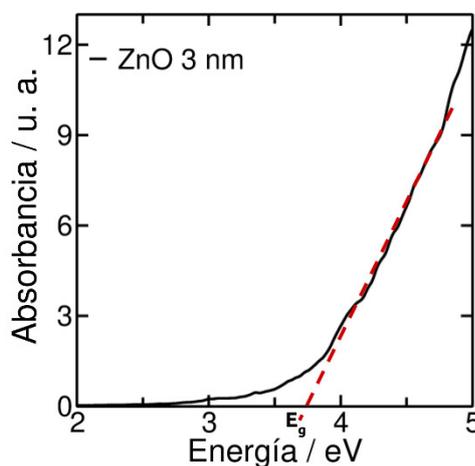


Figura 4.13: Espectro de absorción de la nanopartícula de ZnO de 3nm, cuya DOS se muestra en la figura 4.12 b.

Dado que de la dinámica molecular se obtuvieron diferentes configuraciones, el espectro de absorción se calculó promediando los espectros de once estructuras pertenecientes a los últimos 1,7 ns de la dinámica molecular, con el objetivo de obtener espectros lo más reales posibles. Éstos se encuentran graficados en la figura 4.14 (curva negra), para los distintos tamaños ZnO

wurtzita estudiados (a modo de comparación, se agregó en esta figura el espectro de una de las nanoestructuras obtenidas en los últimos 1,7 ns, indicados con una curva roja). Es evidente que con esta nueva nanoestructura, se observa la banda correspondiente al excitón, apareciendo a las energías que se conocen experimentalmente. Sin embargo, cuando se realiza el promedio de los once espectros, esta señal se hace imperceptible. La razón por la que sucede esto último, es porque las señales del excitón de las distintas estructuras obtenidas de la dinámica, aparecen levemente desplazadas unas de otras.

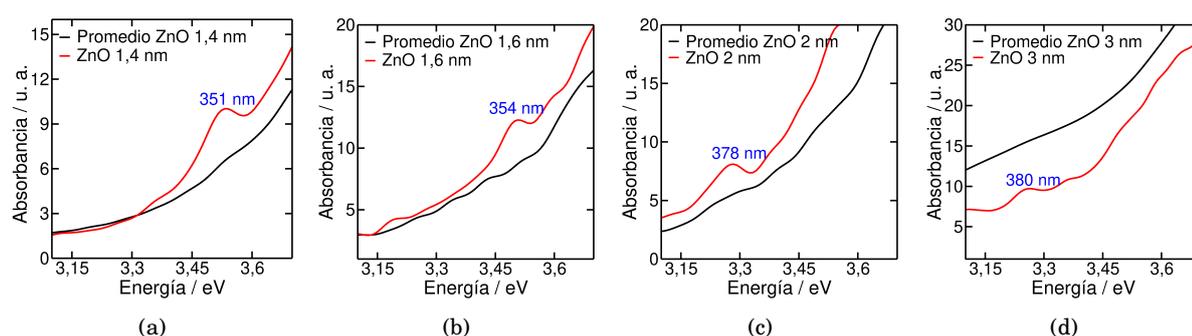


Figura 4.14: Espectros de absorción de las cuatro nanopartículas esféricas de ZnO wurtzita: (a) 1,4 nm; (b) 1,6 nm; (c) 2 nm y (d) 3 nm. En negro se muestra el promedio de los espectros y en rojo el espectro de una de las estructuras obtenidas de la dinámica.

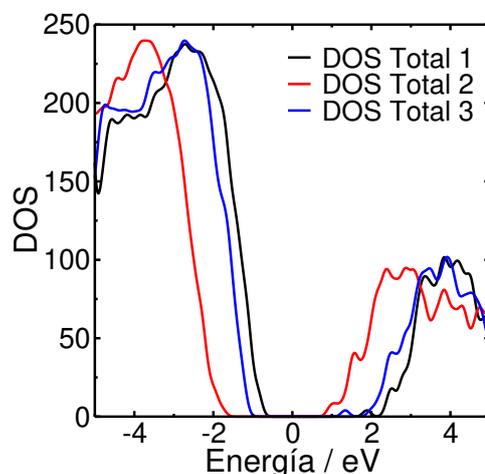


Figura 4.15: Densidad de estados total de diferentes estructuras obtenidas de la dinámica, donde se muestra los cambios de la estructura electrónica de una nanoesfera a otra.

Cabe preguntarse ¿Por qué la señal del excitón se desplaza según la estructura de la dinámica que se analice? La respuesta a esta pregunta se encuentra en la figura 4.15, en dónde se muestran tres densidades de estados de distintas estructuras para una nanoesfera de 2 nm. Es evidente que, si bien las densidades de estados muestran similitud en cuanto a la forma, estas cambian de acuerdo a la estructura que se mire, variando particularmente la energía de la banda de valencia

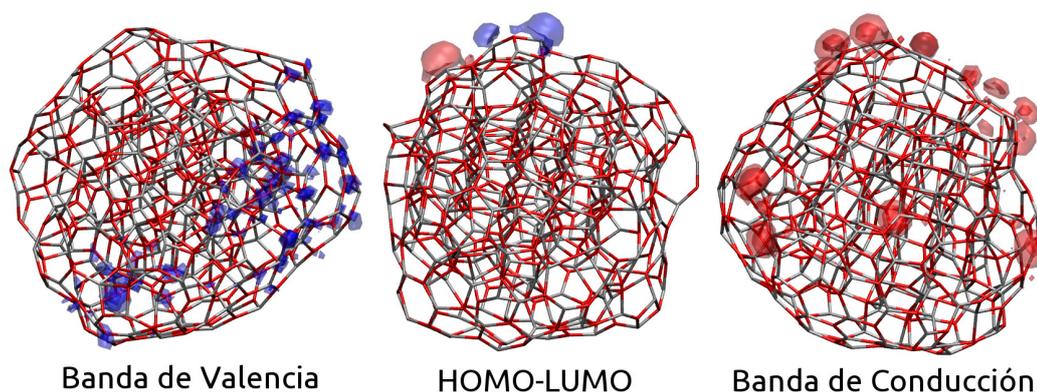


Figura 4.16: Orbitales localizados en la superficie de la nanopartícula de ZnO wurtzita de 2 nm, correspondientes a los estados del borde de la banda de valencia y conducción.

y de conducción respecto del nivel de Fermi. La razón de esto, se puede entender mediante un análisis de los orbitales pertenecientes al borde de la banda de valencia y al borde de la banda de conducción (ver figura 4.16). A simple vista se ve, que los orbitales pertenecientes a los bordes de valencia y conducción se encuentra principalmente en la superficie de la nanopartícula. Los orbitales de la banda de valencia, se encuentra localizados sobre los átomos de oxígeno, mientras que los correspondientes a la banda de conducción, se encuentran sobre átomos de Zn. Como es esperable, la superficie de cada nanoestructura, generada durante la dinámica, cambia respecto de las otras. Por lo tanto, estas diferencias superficiales originan que la estructura electrónica de cada nanoesfera, se vea modificada. De esta manera los espectros de absorción no son idénticos, y como consecuencia el promedio no muestra la banda perteneciente al excitón.

Tabla 4.1: Energía de la banda del excitón para diferentes tamaños de nanopartículas de ZnO, tanto experimental como teórico. Los datos experimentales fueron extraídos de la referencia: “Meulenkamp, E. A. *Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles. J. Phys. Chem. B* 102, 5566–5572 (1998)”

| Tamaño ZnO experimental | Energía del excitón | Tamaño ZnO teórico | Energía del excitón |
|-------------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| 2,7 nm                  | 309 nm              | 1,4 nm             | 351 nm              |
| 2,9 nm                  | 319 nm              | 1,6 nm             | 354 nm              |
| 3,3 nm                  | 334 nm              | 2 nm               | 378 nm              |
| 5,5 nm                  | 354 nm              | 3 nm               | 380 nm              |

Se conoce que a medida que aumenta el tamaño de las nanopartículas de ZnO, la señal correspondiente al excitón se desplaza a energías más bajas (hacia la zona roja del espectro de absorción)[101, 110]. En este sentido, se realizó el análisis de dichas señales en los espectros de absorción calculados, para las cuatro nanoesferas, seleccionándose una estructura de cada una de ellas. En la figura 4.17 se muestran dichos espectros de absorción, en donde se ve efectivamente un corrimiento hacia el rojo de la banda del excitón a medida que aumenta el tamaño. En la tabla 4.1 se comparan datos experimentales y calculados, de las energías de la señal del excitón

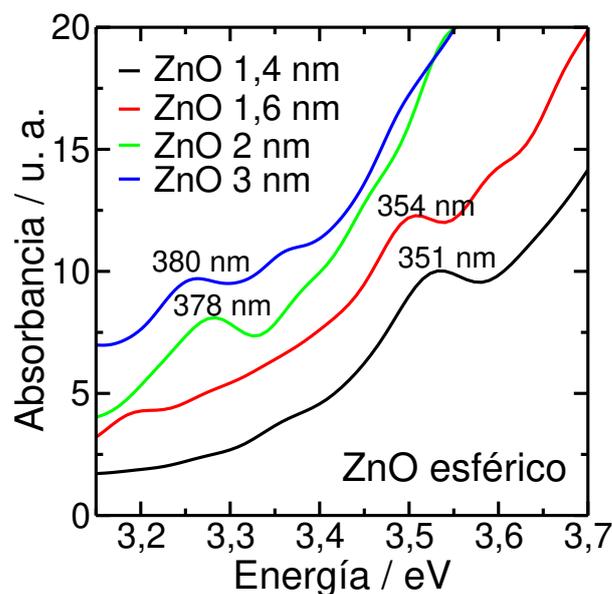


Figura 4.17: Espectros de absorción de nanoesferas de ZnO wurtzita de diferentes tamaños.

en función del tamaño, donde se ve claramente la tendencia analizada anteriormente. A partir de esta comparación, se puede ver que las energías de esta señal están sobreestimadas en el cálculo computacional, para tamaños comparables de nanoestructura. Es importante aclarar, que en este tipo de comparaciones, hay que tener en cuenta que los cálculos son realizados en el vacío, mientras que las nanopartículas experimentales se encuentran estabilizadas por la solución, ya que la superficie de estas nanoestructuras presentan estados localizados o valencias no satisfechas.

#### 4.4 Conclusión

Debido al interés que genera el estudio del ZnO como semiconductor, para su aplicación en celdas solares sensibilizadas por colorantes, se analizó a lo largo de este capítulo dos tipos de nanoestructuras para su posterior utilización en este tipo de celdas. El principal objetivo fue obtener una nanoestructura que fuera capaz de reproducir las propiedades ópticas y electrónicas necesarias para su aplicación en DSSC. En función de esto, se demostró que los nanoalambres finitos no representan una buena estructura de electrónica para el tipo aplicación que nos interesa. La razón principal, es la geometría que presentan estos nanoalambres y el tamaño. Los estudios aquí presentados, fueron realizados con un nanoalambre pequeño, debido a que por su tamaño los cálculos computacionales se ven acelerados, permitiéndonos concluir que debíamos cambiar de nanoestructura, a fin de obtener una descripción del sistema acorde a los resultados experimentales. Es importante aclarar, que si bien los enlaces no satisfechos representaron un problema, a la hora de realizar los cálculos computacionales, estos son la principal característica

que permite el crecimiento cristalino en los nanoalambres de ZnO [100]. Hemos concluido que para implementar nanoalambres para su utilización en DSSC, es necesario analizar tamaños de decenas de nanómetros, lo que representaría sistemas con una gran cantidad de átomos y orbitales, que serían imposibles tratar con el método computacional utilizado. Por esto fue necesario buscar otro tipo de nanoestructura que reprodujera la estructura de bandas de valencia y conducción, que se conocen para los semiconductores utilizados como sustratos en DSSC.

Por otra parte al cambiar el nanoalambre por nanopartículas esféricas, se logró obtener una buena descripción, tanto de la estructura electrónica como de las propiedades ópticas que presenta el ZnO en fase wurtzita. La dinámica molecular con la que se generaron dichas nanoesferas, nos permitió incluir el efecto de la temperatura a la simulación, indicando que la superficie de estas nuevas estructuras presentan un cierto grado de inestabilidad, como consecuencias de los enlaces no satisfechos, y que dan como resultado un muestreo diferente para los distintos tamaños y estructuras obtenidas de la dinámica. El resultado del análisis estadístico, obtenido mediante el promedio de los espectros de absorción, evidenció que la banda del excitón se ve disminuída, en parte por los defectos superficiales y por la intensidad de dicha señal. Sin embargo, es importante aclarar, que la señal del excitón no es una propiedad relevante, a la hora de utilizar estas nanoestructuras de ZnO, para el estudio de las celdas solares sensibilizadas por colorante, ya que en dichas celdas, el captador de la luz solar es el colorante implementado.

El estudio presentado en este capítulo, fue fundamental para la obtención de una nanoestructura de tamaño y forma comparable con nanopartículas de ZnO wurtzita, obtenidas experimentalmente.

## CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE ZINC COMO SUSTRATO PARA CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR COLORANTES

La obtención de nuevas energías limpias y renovables han ganado especial importancia en los últimos años, debido al aumento de la demanda global y las necesidades de reducir el impacto ambiental de la producción de energía. Por lo que, la conversión de energía solar en electricidad es uno de los desafíos más importantes, ya que tiene un gran potencial para satisfacer las necesidades futuras de energía a partir de la fuente renovable más abundante: el sol [4, 111, 112]. Sin embargo, existe una relación de compromiso entre la eficiencia en la generación de electricidad mediante luz solar, y el costo de fabricación de los dispositivos necesarios para este propósito. En este sentido, las celdas solares de tercera generación permiten la producción de electricidad a bajo costo, volviéndolas competitivas en el mercado. Las celdas solares sensibilizadas por colorantes (en adelante DSSC, por sus siglas en inglés *Dye Sensitized Solar Cells*) tienen un gran potencial para convertirse en estas celdas de tercera generación, si se aprovechan las propiedades de la nanoescala para construir diferentes dispositivos tecnológicos [14, 112–114].

Por lo tanto, es fundamental estudiar los procesos mediante los cuales estas celdas funcionan, de manera de proponer nuevos métodos de síntesis e implementar nuevos materiales que mejoren la eficiencia de las mismas. Por tal motivo, en el presente capítulo se estudiaron los diferentes procesos que se llevan a cabo en la primera etapa de la generación de energía en las DSSCs, que es la captación de luz y subsecuente generación eléctrica. Los sistemas de estudio fueron construidos a partir de nanopartículas de ZnO y una serie de colorantes, como se detallará más adelante.

## 5.1 Funcionamiento de las DSSC

Las DSSCs están compuestas por un film semiconductor nanoestructurado (los más comúnmente usados son el  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$ ) sobre el cual se adsorbe un colorante, que puede ser orgánico o un complejo metálico. El funcionamiento de estas celdas se da de la siguiente manera: un fotón proveniente del sol excita un electrón del colorante, el cual es inyectado en la banda de conducción del semiconductor, y posteriormente el colorante oxidado es reducido por una cupla redox, como por ejemplo  $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ . Finalmente, el electrolito es regenerado en el contraelectrodo (generalmente platino) y de esta manera se cierra el circuito.

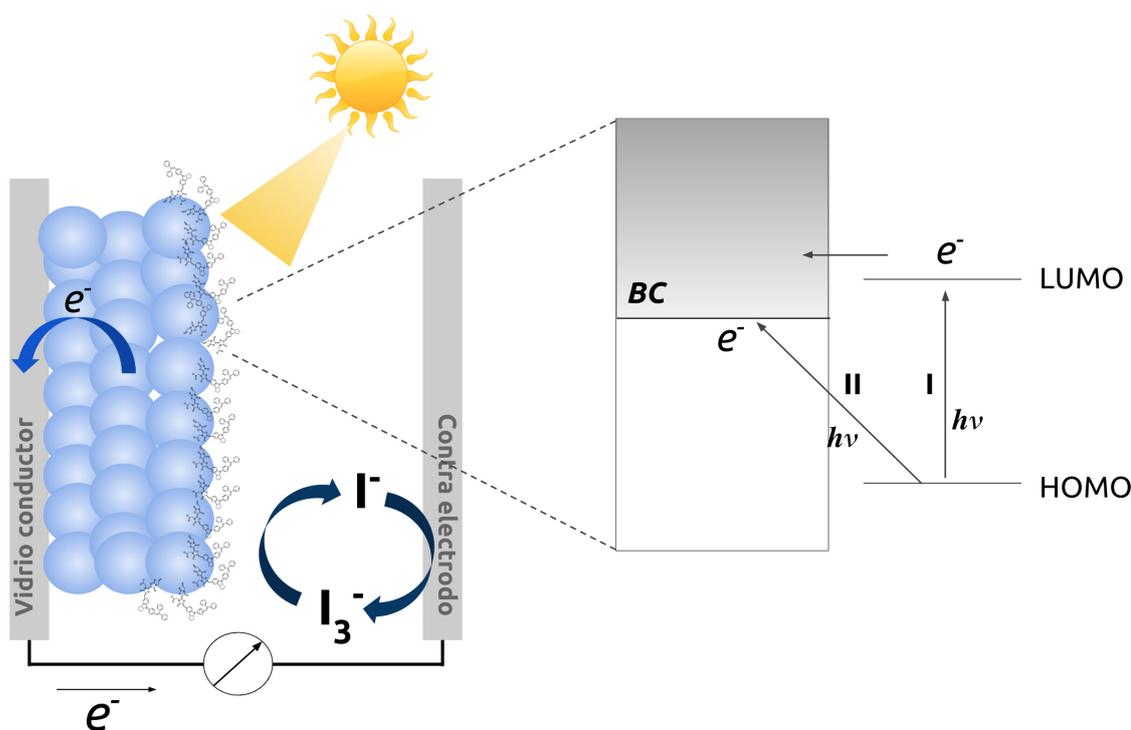


Figura 5.1: Esquema del funcionamiento de una celda solar sensibilizada por colorantes.

Uno de los procesos más importantes en estos dispositivos, es la fotoinyección del electrón. Este proceso es directo (tipo II), si un electrón es inyectado en el momento en que el colorante absorbe el fotón, es decir es inyectado directamente desde el orbital HOMO del colorante a la banda de conducción del semiconductor. También es posible el mecanismo indirecto (tipo I), en donde la excitación ocurre enteramente en el colorante, y un electrón del orbital HOMO es excitado al orbital LUMO, siendo posteriormente inyectado dentro de la banda de conducción del semiconductor [14, 106, 111, 113–118]. En la figura 5.1 se puede apreciar un diagrama del funcionamiento y de los mecanismos de fotoinyección que ocurren en las DSSCs.

Uno de los factores que determina que un mecanismo se vea favorecido frente al otro, son

las energías de los estados del colorante respecto a los del semiconductor. En el proceso tipo I, el orbital LUMO del colorante debe tener cierto grado de acoplamiento con la banda de conducción del semiconductor. Mientras que en el mecanismo tipo II es el HOMO, del colorante, el que debe estar acoplado a dichos estados de la banda de conducción [106]. Por tal motivo, el proceso de inyección del electrón depende principalmente del colorante que se encuentre anclado a la nanopartícula.

Desde el descubrimiento de O'Regan y Grätzel, diversos estudios sobre DSSCs fueron llevados a cabo, con el propósito de mejorar la eficiencia de las celdas. En particular, muchas investigaciones utilizaron el  $\text{TiO}_2$  como semiconductor en los experimentos y cálculos computacionales, debido al bajo costo, amplia disponibilidad y la no toxicidad de este material. Actualmente, la eficiencia de conversión de estas celdas alcanzan el 10% [116]. El  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa y el  $\text{ZnO}$  wurtzita, presentan una energía de band gap (aproximadamente 3,2 eV) y de borde de la banda de conducción similar, por lo que el  $\text{ZnO}$  se ha convertido en un sustituto del  $\text{TiO}_2$  ampliamente estudiado en DSSC. Sin embargo, debido a la naturaleza anfotérica del  $\text{ZnO}$ , la estabilidad química es baja en comparación con el  $\text{TiO}_2$ , aunque el primero tiene mayor movilidad electrónica y es posible obtener estructuras altamente cristalinas (en fase de wurtzita) con una amplia variedad de morfologías, mediante el uso de diferentes técnicas de síntesis, siendo estas las principales ventajas sobre el  $\text{TiO}_2$  [14, 119]. Por otra parte, la eficiencia alcanzada en estas celdas fue de 6,6% [14]. Se conoce que los films de  $\text{ZnO}$  jerárquicamente estructurados, que consisten en agregados esféricos de  $\text{ZnO}$  wurtzita, mejoran el rendimiento de las DSSCs debido a la dispersión de la luz. En estos sistemas, la luz puede recorrer grandes distancias dentro de la estructura, lo que permite que los fotones incidentes sean capturados por las moléculas de colorante con mayor probabilidad [91, 108, 109].

Existen muchas investigaciones teóricas relacionadas con el proceso de fotoinyección en nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  con diferentes colorantes, tales como catecol, cresol, alizarina, cumarinas,  $\text{Ti}(\text{Ph-tetra-tBu})(\text{catecol-CO}_2\text{H})$ , 1,2-naftalenodiol, 4-nitrofenil-acetilacetato, entre otros. Diferentes métodos como DFT/TD-DFT y TD-DFTB, han sido empleados para estudiar y clasificar los procesos de inyección que presentan sistemas del tipo  $\text{TiO}_2$ +colorante. El análisis del espectro de absorción, las bandas espectrales, la densidad de estados y los orbitales involucrados en el proceso de excitación, han permitido una descripción completa del proceso de fotoinyección y de transferencia de carga, en este tipo de DSSC [25, 26, 106, 115, 120–122]. Sin embargo, hasta el momento no existe un análisis similar para sistemas  $\text{ZnO}$ +colorante. Por esta razón, en el presente capítulo se realizaron cálculos de TD-DFTB, para estudiar los mecanismos por los cuales ocurren la fotoinyección y transferencia de carga, en nanopartícula esféricas de  $\text{ZnO}$  wurtzita con colorantes anclados como alizarina, catecol, cumarina C343, 1,2-naftalenodiol y la indolina D149.

## 5.2 Propiedades ópticas de DSSC basadas en ZnO

El estudio de las DSSC comenzó con la preparación del sistema NP(ZnO)+colorante. Estos se construyeron adsorbiendo las diferentes moléculas colorantes (en su forma disociada) covalentemente sobre una nanopartícula de ZnO de 3 nm (construida a partir de los estudios presentados en el capítulo 4) y perpendicular a la superficie de ésta, tal como se muestra en la figura 5.2 (en el apéndice B se muestra el carácter covalente de dichos enlaces). En todos los casos, para mantener el sistema eléctricamente neutro, el protón ( $H^+$ ) disociado fue agregado a un átomo de O de la nanoestructura, adyacente al sitio de anclaje. Debido a las irregularidades de la superficie de la nanopartícula, el sitio de adsorción se eligió de manera tal, que la disposición Zn-O describiera mejor un tetraedro, el cual es el tipo de arreglo encontrado en una estructura hexagonal wurtzita. Cabe aclarar que las moléculas colorantes fueron optimizadas previo a la adsorción, y posteriormente a ser ancladas, estas fueron optimizadas junto con las unidades de ZnO adyacentes a las mismas (todas las optimizaciones de geometría se realizaron con el programa DFTB+).

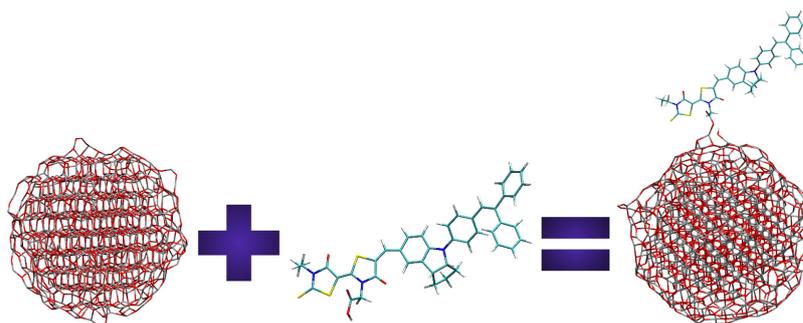


Figura 5.2: Armado del sistema nanopartícula+colorante.

Los colorantes elegidos para este estudio fueron: alizarina, catecol, 1,2-naftalenodiol, la cumarina C343 y la indolina D149 (ver figura 5.3). Los tres primeros son sensibilizadores más comunmente usados en DSSC basadas en  $TiO_2$  [26, 29, 106, 115, 121, 123], mientras que las dos últimas han sido empleadas tanto como sensibilizadores en DSSC basadas en ZnO como en  $TiO_2$  [109, 120, 124–130].

Debido a que el ZnO es un material anfótero, los colorantes se eligieron de manera que no presentaran demasiados grupos ácidos, ya que experimentalmente conducirían a la disolución del ZnO [131–133].

Existen diversos mecanismos en las que estas moléculas pueden adsorberse a la nanopartícula, como por ejemplo a través de enlaces covalentes, por interacción electrostática, unión puente hidrógeno, interacciones hidrofóbicas y fuerzas de Van der Waals, entre otras. Sin embargo, para garantizar un acoplamiento más fuerte entre el colorante y la nanopartícula, y la estabilidad del sistema, el enlace covalente se emplea casi exclusivamente en las DSSCs. Además, debido a

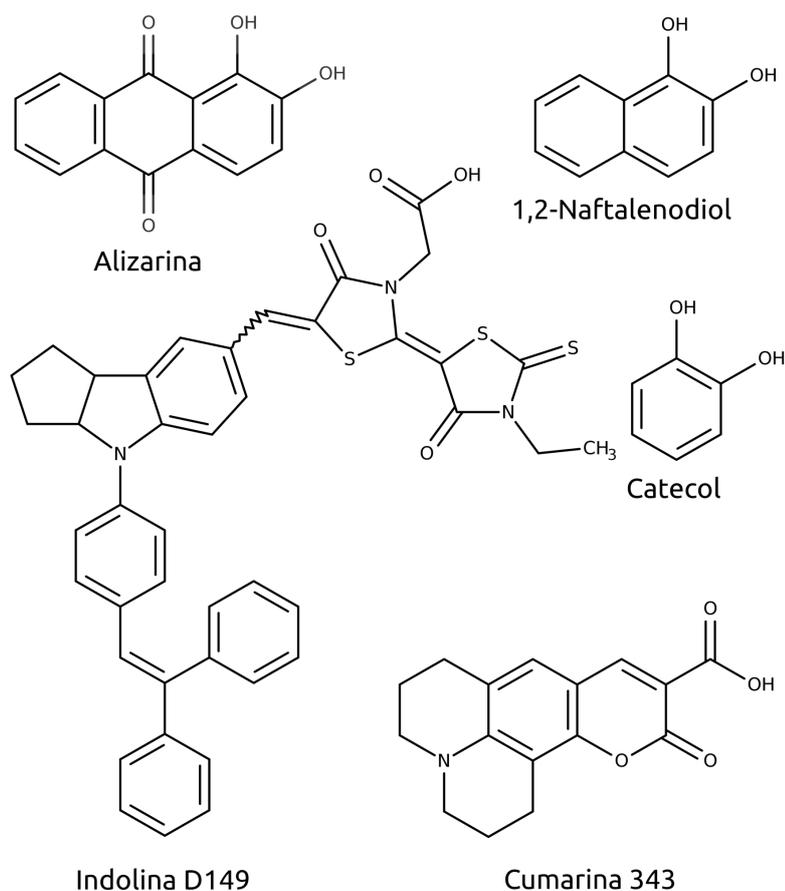


Figura 5.3: Colorantes utilizados en el estudio de las DSSC, con ZnO como nanopartícula.

los grupos de anclaje que presenta cada colorante, pueden darse diferentes formas de adsorción. Alizarina, 1,2-naftalenodiol y catecol, presentan dos grupos -OH, por lo que esta puede anclarse a la nanopartícula a través de ambos grupos hidroxilos disociados, dando como resultado un anclaje bidentado mononuclear (ambos átomos de O unidos a un átomo metálico) o bidentado dinuclear (cada átomo de O anclado a diferentes átomos metálicos) y también puede unirse a la nanopartícula a través de un grupo -OH, generando un enlace monodentado (un átomo de O anclado a un átomo metálico). Por otra parte, las moléculas cumarina C343 y la indolina D149 presentan, como grupo de adsorción un ácido carboxílico. Estos pueden unirse al semiconductor de diversas formas como: un éster monodentado (un O unido al metal), quelato bidentado (los dos O enlazados al metal), puente bidentado (cada O unido a dos átomos metálicos), puente hidrógeno monodentado y bidentado [134]. Si bien, los modos bidentados usualmente presentan mayor estabilidad que los otros modos [106, 120, 122, 134], tanto para los grupos de anclaje ácido carboxílicos como los grupos hidroxilos, el presente estudio se realizó con los colorantes anclados al semiconductor de forma disociada monodentada. La razón de esto, fue para poder comparar con

resultados presentes en literatura para dichas moléculas adsorbidas sobre  $\text{TiO}_2$  (cuya adsorción es monodentada). Cabe destacar, que el sistema optimizado evolucionó siempre hacia la forma de anclaje monodentada, indicando una cierta estabilidad cuando se utiliza un modelo de Tigth Binding, y que ha sido reportado en bibliografía [26, 121].

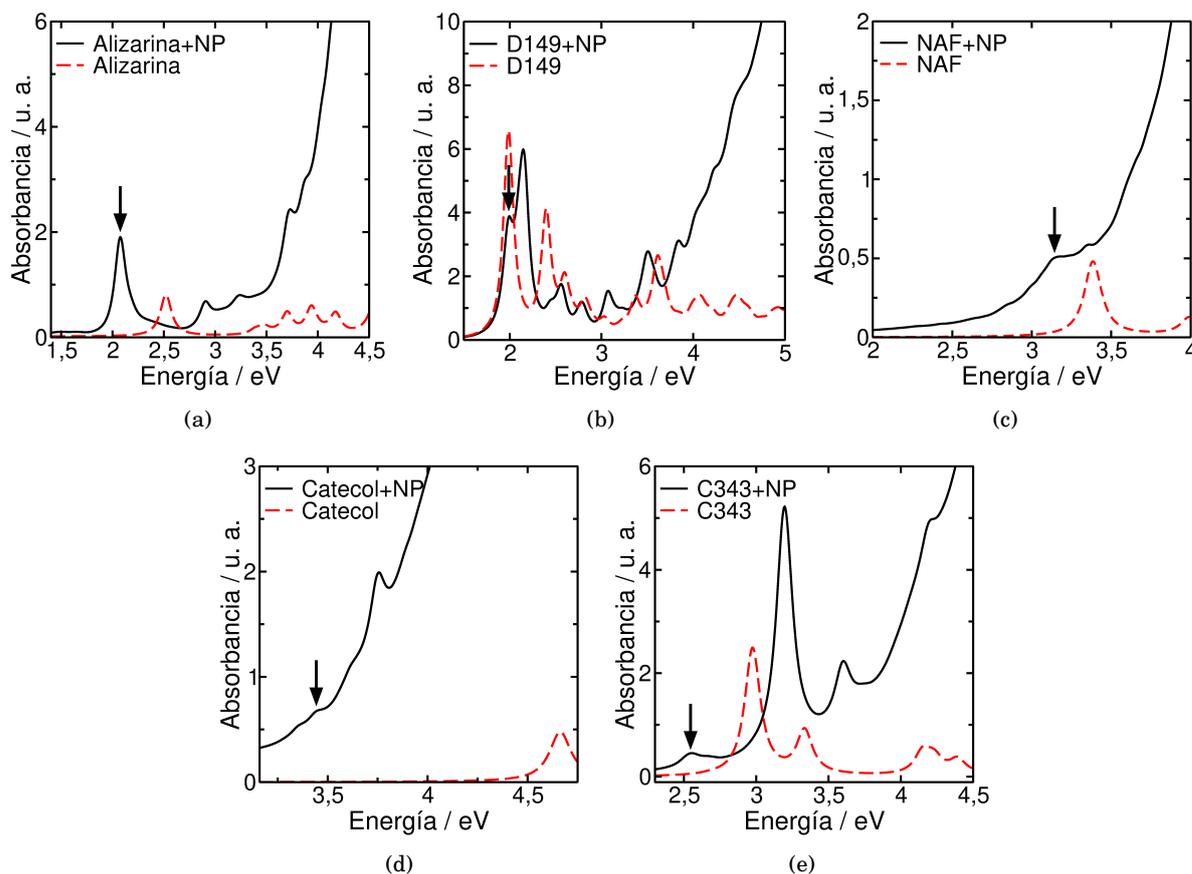


Figura 5.4: Espectros de absorción del sistema NP+colorante (curva negra) y de los colorantes aislados (curva a trazos). (a) colorante alizarina, (b) colorante indolina D149, (c) colorante 1,2-naftalenodiol, (d) colorante catecol, (e) colorante cumarina C343.

Una vez construidos y optimizados los sistemas de estudio, se procedió a calcular los espectros de absorción de los mismos (línea negra) y de los colorantes aislados (curva de a trazos), como se muestran en la figura 5.4. En la tabla 5.1 se compara la señal de más baja energía, del espectro de absorción experimental y teórico, para las diferentes moléculas libres, donde se puede apreciar una buena concordancia con los resultados experimentales [109, 121, 126, 135].

Por otra parte, se observó que los espectros de  $\text{ZnO}$ +alizarina y  $\text{ZnO}$ +indolina D149 (a y b) muestran las mismas bandas de absorción presentes en el colorante aislado, mientras que en los espectros de  $\text{ZnO}$ +1,2-naftalenodiol,  $\text{ZnO}$ +catecol y  $\text{ZnO}$ +cumarina C343 (c-e) aparecen nuevas bandas comparadas con la molécula libre. Este comportamiento fue observado en estudios previos para DSSCs basados en  $\text{TiO}_2$  y es usado para caracterizar los procesos de fotoinyección.

Tabla 5.1: Comparación experimental y teórico de la longitud de onda de la banda de excitación de menor energía en el espectro de absorción de los colorantes aislados.

| Colorante         | $\lambda$ experimental (nm) | $\lambda$ Calculada (nm) |
|-------------------|-----------------------------|--------------------------|
| Alizarina         | 428 [121]                   | 492                      |
| Indolina D149     | 660 [109]                   | 625                      |
| 1,2-Naftalenodiol | 335 [135]                   | 366                      |
| Catecol           | 275 [121]                   | 266                      |
| Cumarina C343     | 442 [126]                   | 417                      |

En el mecanismo tipo II (inyección directa) aparecen nuevas bandas de transferencia de carga en el espectro de absorción, mientras que no se observan nuevas bandas en los espectros de los complejos NP+colorante que presentan un mecanismo tipo I (inyección indirecta) [26, 106, 115]. Por lo tanto, ZnO+alizarina y ZnO+indolina D149 muestran las características de un proceso de inyección tipo I, y los colorante 1,2-naftalenodiol, catecol y cumarina C343 adsorbidos sobre el ZnO, presentan propiedades de un proceso de fotoinyección tipo II. Esta información se encuentra resumida en la tabla 5.2.

Tabla 5.2: Mecanismo de fotoinyección observado para los diferentes colorantes adsorbidos sobre una nanopartícula de ZnO.

| Tipo I        | Tipo II           |
|---------------|-------------------|
| Alizarina     | Catecol           |
| Indolina D149 | 1,2-Naftalenodiol |
| -             | Cumarina C343     |

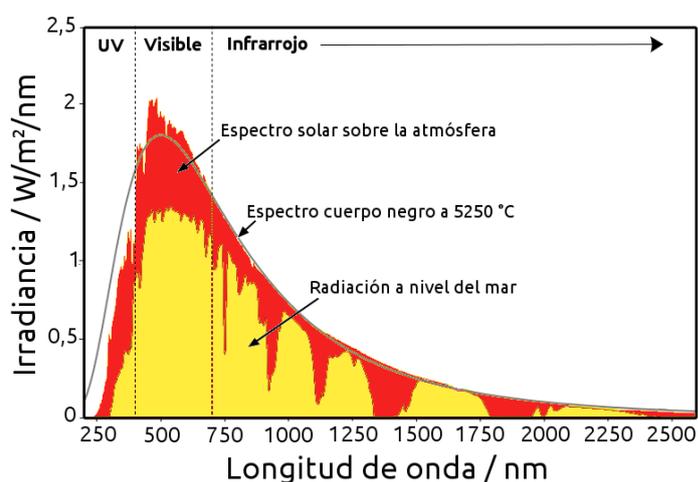


Figura 5.5: Espectro de la radiación solar por encima de la atmósfera y a nivel del mar. La curva continua indica la radiación de cuerpo negro.

Comparando con resultados existentes para complejos  $\text{TiO}_2$ +colorante, se ha observado que en dichas DSSCs, los colorantes catecol, 1,2-naftalenodiol y la indolina D149 anclados al

semiconductor, presentan un proceso de fotoinyección tipo II [26, 106, 115, 136]. Mientras que la alizarina y la cumarina C343 muestran un mecanismo de inyección tipo I [106, 115, 120].

Dado que el máximo de la distribución de energía solar se encuentra en el rango de 400–700 nm (ver figura 5.5), se estudió la banda de absorción de más baja energía en el espectro, cuya intensidad es apreciable. Estas energías se muestran en la tabla 5.3 y se indican con una flecha en la figura 5.4. En los estudios realizados en la siguientes secciones, se analiza únicamente estas señales del espectro de absorción.

Tabla 5.3: Longitud de onda de la señal estudiada a partir del espectro de absorción de los complejos ZnO+colorante

| Complejo ZnO+colorante | $\lambda$ de la señal analizada (nm) |
|------------------------|--------------------------------------|
| Alizarina              | 598                                  |
| Indolina D149          | 621                                  |
| 1,2-Naftalenodiol      | 390                                  |
| Catecol                | 360                                  |
| Cumarina C343          | 485                                  |

### 5.3 Transferencia de carga

Para estudiar la transferencia de carga, se aplicó una perturbación sinusoidal sintonizada con la energía de la señal indicada con una flecha en la figura 5.4, y en la dirección de máxima polarizabilidad a los complejos ZnO+colorante, durante 100 fs. En la figura 5.6 se encuentran las cargas de Mulliken en función del tiempo, para cada uno de los complejos. Si bien todos los sistemas presentan transferencia de carga, sólo en el complejo ZnO+catecol (5.6 d) se observa transferencia electrónica desde el colorante (línea roja) a la nanopartícula (línea negra). En el resto de los complejos, la nanopartícula de ZnO se carga positivamente, mientras que las moléculas ganan carga negativa, indicando que el colorante inyecta huecos en la nanopartícula.

Tabla 5.4: Inyección de carga fotoinducida de huecos o electrones para los diferentes colorantes estudiados.

| Hueco             | Electrón |
|-------------------|----------|
| Alizarina         | Catecol  |
| Indolina D149     | -        |
| 1,2-Naftalenodiol | -        |
| Cumarina C343     | -        |

Estas observaciones se encuentran resumidas en la tabla 5.4. Es importante resaltar, que en DSSCs basadas en TiO<sub>2</sub>, la cumarina C343 inyecta huecos en el semiconductor [137], y cuando el colorante es catecol se observa una inyección de electrones en el TiO<sub>2</sub> [26], al igual que sucede cuando el semiconductor es ZnO.

Además, se puede ver que a los 100 fs de la dinámica, la alizarina, la cumarina C343 y la indolina D149 transfieren más carga a la nanopartícula de ZnO, que los otros colorantes. Sin

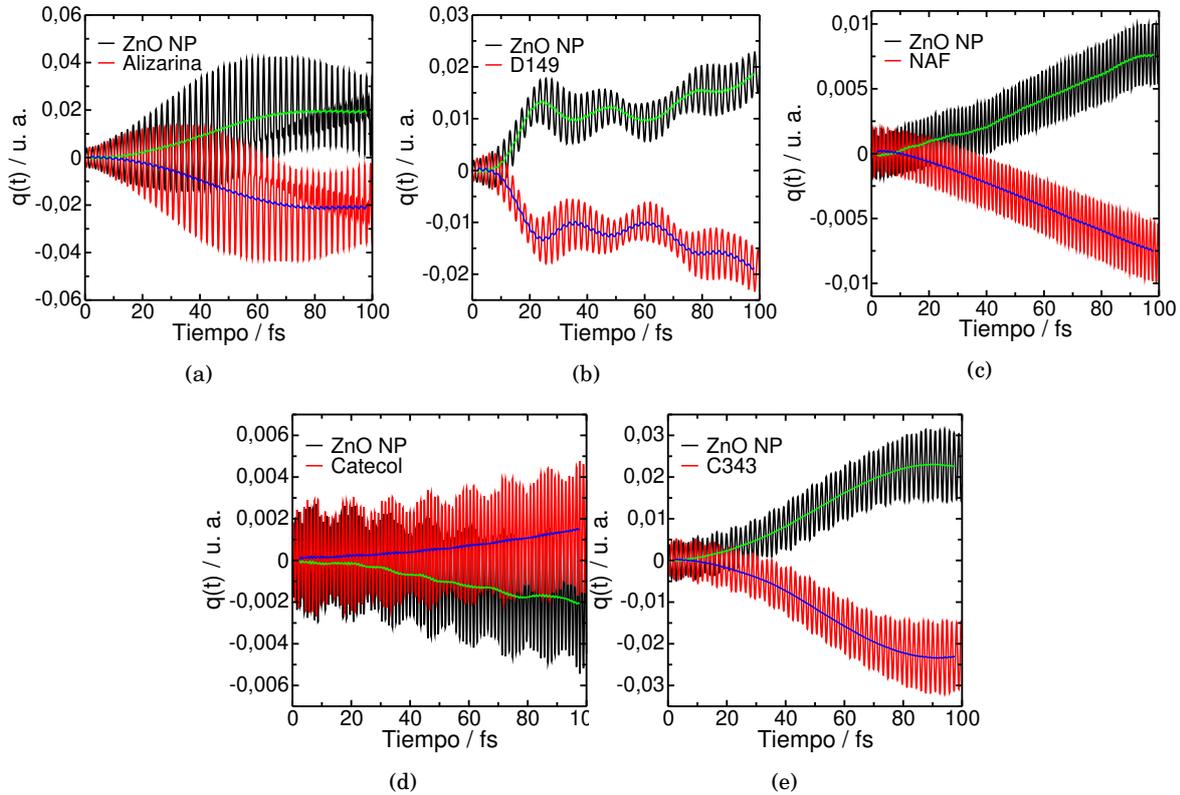


Figura 5.6: Transferencia de carga. (a) NP(ZnO)+Alizarina, (b) NP(ZnO)+Indolina D149, (c) NP(ZnO)+1,2-Naftalenodiol, (d) NP(ZnO)+Catecol, (e) NP(ZnO)+Cumarina C343. La curva roja representa la carga en la nanopartícula y la curva negra la carga en el colorante. Las curvas verde y azul representan el promedio de las cargas de las curvas anteriores, durante un período del láser.

embargo, la transferencia de carga incrementa más rápidamente en el complejo ZnO+indolina D149 y ZnO+1,2-naftalenodiol, como puede observarse a partir de las pendientes. En comparación con el  $\text{TiO}_2$ , el catecol y la cumarina C343 inyectan más carga en este semiconductor durante los 80 fs, que en la nanopartícula de ZnO [26, 137].

El mecanismo por el cual se da la inyección de huecos en la nanopartícula, se muestra de manera general en la figura 5.7. Para que dicho proceso se lleve a cabo, se debe cumplir que el orbital HOMO del colorante se encuentre acoplado con estados dentro de la banda de valencia del semiconductor. Por lo tanto, cuando un fotón es absorbido por la molécula, un electrón es excitado al orbital LUMO (en el caso de un proceso de fotoinyección tipo I), y como consecuencia de este acoplamiento, un electrón de la banda de valencia del semiconductor se relaja al orbital HOMO del colorante, describiendo una transferencia neta de huecos en la nanopartícula.

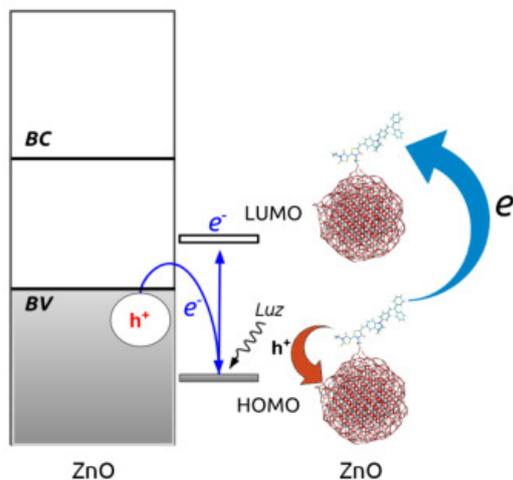


Figura 5.7: Representación del proceso de inyección de hueco en la nanopartícula.

## 5.4 Estructura electrónica de las DSSC

Para entender cómo ocurre el mecanismo de inyección en cada uno de los complejos, se calculó la densidad de estados total (curva negra) y proyectada sobre cada uno de los colorantes (curva de a trazos), como se muestra en la figura 5.8.

Por un lado, en los sistemas que presentan inyección de hueco (a-c y e), el colorante contribuye con estados en la banda de valencia del semiconductor (alrededor del borde de la banda de valencia). Pero también, estos colorantes, aportan estados por sobre el nivel de Fermi, que caen dentro del band gap o cerca del borde de la banda de conducción del semiconductor. Por otro lado, el catecol (d) contribuye con estados sobre el borde de la banda de valencia y por debajo de la  $E_F$ , y bien adentro en la banda de conducción del ZnO. Este tipo de arreglo de los estados, en estos sistemas, explican por qué en algunos casos hay inyección de huecos y en otros de electrones. En este punto, cabe aclarar que a pesar del hecho de que el band gap de Kohn-Sham en la nanopartícula de 3nm de ZnO, es de aproximadamente 1,9 eV (dato extraído de la DOS de la sección 4.3 del capítulo 4), el band gap óptico es de 3,75 eV, tal como se puede apreciar por la fuerte absorción a partir de este valor, que corresponde a la nanopartícula de ZnO, en el espectro de absorción.

Para una mayor comprensión de estos mecanismos, se muestra en la figura 5.9 un esquema de los estados tanto de los colorantes como del ZnO, junto con la densidad de estados (rotada 90°) y los orbitales involucrados en la excitación de las bandas analizadas. En los complejos que presentan un proceso de fotoinyección tipo I (cuando el colorante es alizarina y la indolina D149, figura a y b), el fotón es absorbido por el colorante, y un electrón del orbital HOMO es promovido al orbital LUMO (que se encuentra por encima de la  $E_F$ ), y debido a que ambos colorantes contribuyen con estados cerca del borde de la banda de valencia (cuyo acoplamiento es

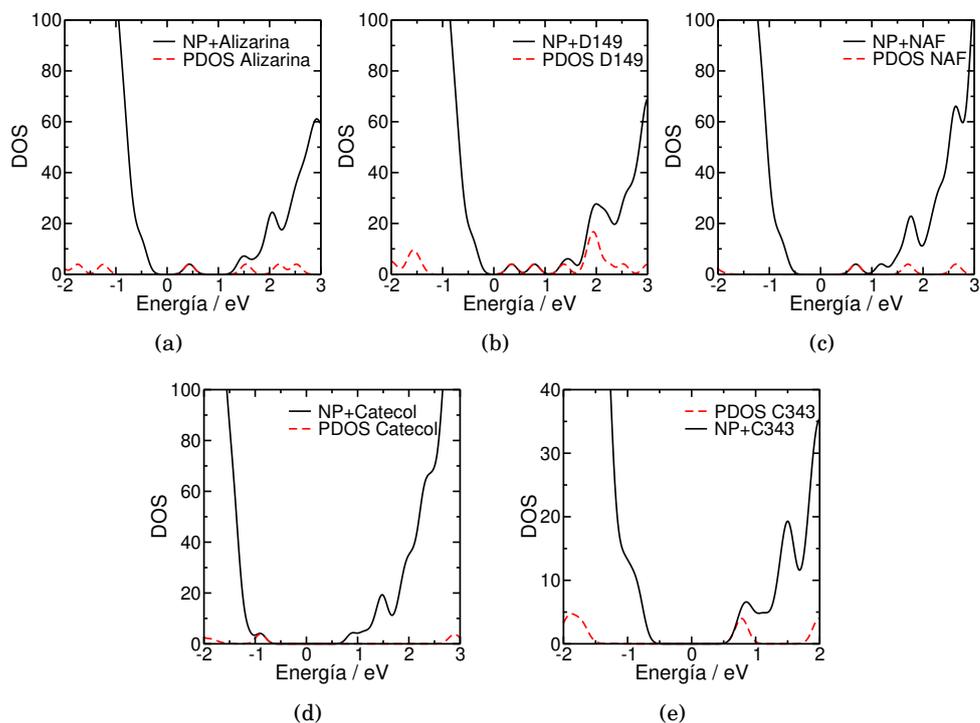


Figura 5.8: Densidad de estados total (curva negra) y proyectada sobre el colorante (curva a trazos). (a) NP(ZnO)+Alizarina, (b) NP(ZnO)+Indolina D149, (c) NP(ZnO)+1,2-Naftalenodiol, (d) NP(ZnO)+Catecol, (e) NP(ZnO)+Cumarina C343.

observable en los orbitales sobre el grupo de anclaje), un electrón del semiconductor se relaja hacia el orbital HOMO del colorante, dejando como resultado un hueco en el ZnO. En estos esquemas se evidencia claramente que se trata de un mecanismo de inyección tipo I, gracias a los orbitales involucrados en la transición y que se muestran a la derecha en cada representación. En cuanto a los complejos que presentan un mecanismo de fotoinyección tipo II, se distinguen tres casos diferentes. Cuando el colorante adsorbido a la nanopartícula es 1,2-naftalenodiol, se observa que uno de los orbitales involucrados en la transición se encuentra sobre toda la nanopartícula de ZnO, y el otro orbital que participa es el LUMO del 1,2-naftalenodiol. En este caso, un electrón del semiconductor es excitado y promovido directamente al orbital LUMO del colorante, dejando una vacancia en la banda de valencia del ZnO. Cuando la molécula anclada es el catecol, los orbitales que participan en la excitación están localizados sobre el HOMO del colorantes y sobre una región de la nanopartícula. Por lo tanto, dado el arreglo de los estados del colorante respecto del semiconductor, un electrón del orbital HOMO del catecol absorbe un fotón y es inyectado directamente a la banda de conducción del ZnO, resultando en una inyección de electrones. En estos últimos dos casos, la excitación se da a través de una transferencia de carga que da lugar a la aparición de nuevas bandas en el espectro de absorción.

CAPÍTULO 5. CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE ZINC COMO SUSTRATO PARA CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR COLORANTES

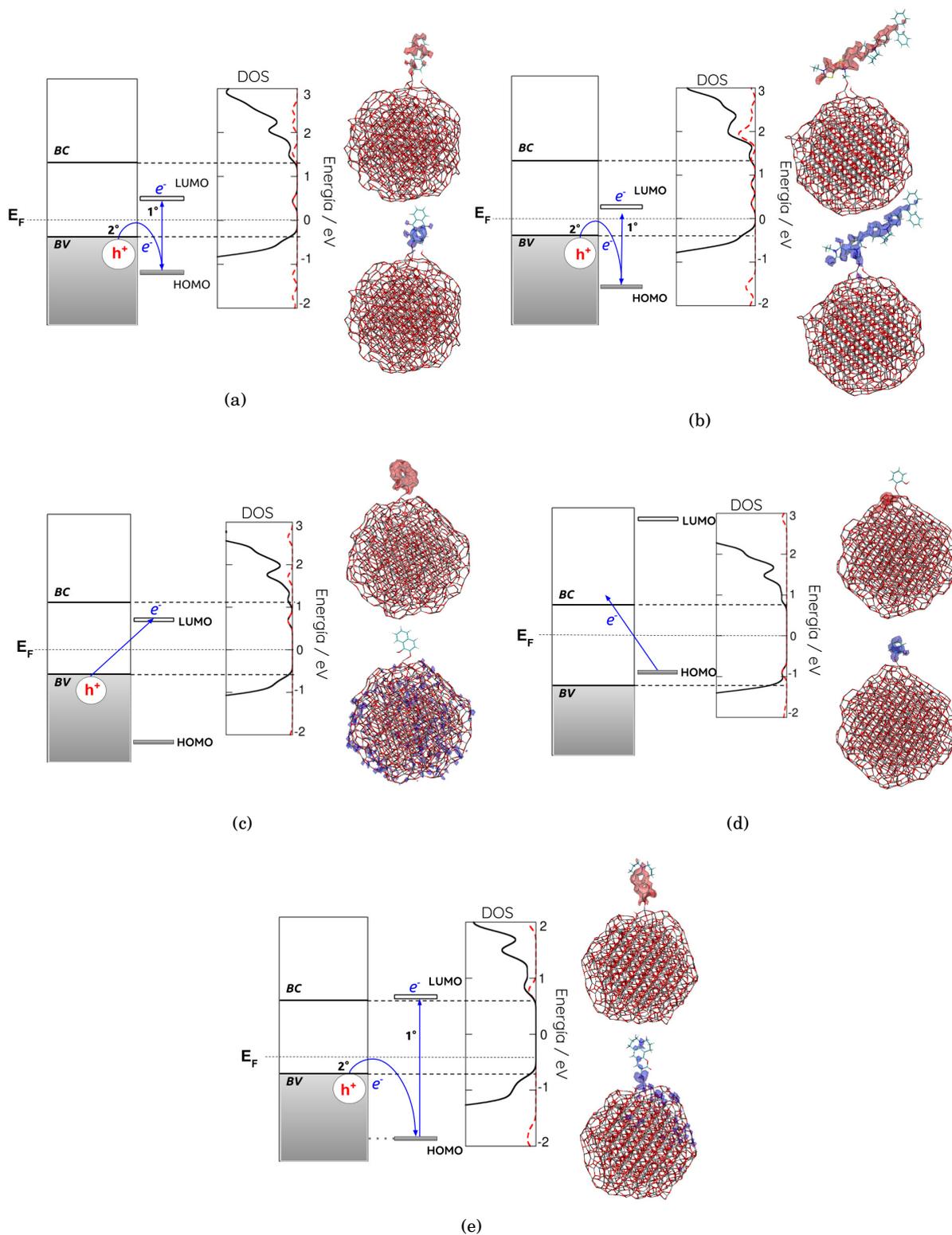


Figura 5.9: Representación del tipo de inyección que ocurre en cada sistema NP+colorante y orbitales involucrados en las transiciones de la señal del espectro analizada. (a) NP(ZnO)+Alizarina, (b) NP(ZnO)+Indolina D149, (c) NP(ZnO)+1,2-Naftalenodiol, (d) NP(ZnO)+Catecol, (d) NP(ZnO)+Cumarina C343.

Por último, en el complejo ZnO+cumarina C343, se observa que el orbital HOMO del colorante se encuentra fuertemente acoplado con estados dentro de la banda de valencia del semiconductor (como puede verse por el orbital (azul) y que está esquematizado con una línea de puntos en la figura e), siendo un electrón de este estado acoplado el que se excita cuando el fotón es absorbido, y es promovido hacia el orbital LUMO del colorante. Como consecuencia de lo descrito para este sistema, queda una vacancia en la banda de valencia del semiconductor, dando como resultado una transferencia neta de huecos en el ZnO. El complejo ZnO+cumarina C343 representa un caso peculiar, ya que presenta características de ambos procesos de inyección, que se reflejan en el espectro de absorción, donde las señales del colorante libre se observan claramente como en los sistemas con fotoinyección de tipo I, y sólo una banda de energía más baja, es similar a los sistemas que presentan inyección de tipo II. Esta particularidad, también ha sido observada para el complejo TiO<sub>2</sub>+cumarina C343 [106, 120]. Vale la pena señalar, que los estados cercanos al band gap de los complejos ZnO+colorante, desempeñan un papel muy importante en el mecanismo de fotoinyección. Cuando la indolina D149 se enlaza a la nanopartícula, el sistema presenta un band gap HOMO-LUMO (del colorante) de 1,8 eV y en el caso del complejo ZnO+alizarina, el band gap es de 1,7 eV. Estos estados están ubicados alrededor de la energía de Fermi y son responsables de la señal de baja energía en el espectro de absorción. Por otro lado, el catecol y el 1,2-naftalenodiol tienen un band gap HOMO-LUMO de 3,7 eV y 2,8 eV respectivamente (como se puede observar a partir de los estados proyectados sobre el colorante en la figura 5.8), los cuales son mayores que para los colorantes mencionados anteriormente. En estos casos, la banda de baja energía en el espectro corresponde a una transición entre estados de la nanopartícula y de los colorantes (ver figura 5.8).

Aunque la indolina D149 y la alizarina están unidas a la nanopartícula por diferentes grupos de anclaje (grupos carboxílico y catecol), ambos presentan un mecanismo de fotoinyección de tipo I, como se explicó anteriormente. Mientras que el catecol y el 1,2-naftalenodiol están anclados por el mismo grupo que la alizarina, en estos casos los complejos ZnO+colorante presentan un mecanismo de fotoinyección de tipo II, como se mencionó más arriba. Por lo que naturalmente surge la pregunta: ¿Por qué diferentes grupos de anclaje presentan el mismo proceso de fotoinyección, y aquellos que tienen igual grupo de adsorción, muestran mecanismos de inyección diferentes? La respuesta a este interrogante, es que la diferencia en el mecanismo de inyección está dada por la posición de los estados de los colorantes respecto de la banda de valencia y conducción del semiconductor. Es por ello que si bien la alizarina, el 1,2-naftalenodiol y el catecol tienen el mismo grupo anclaje, la alizarina presenta un band gap de HOMO-LUMO inferior al 1,2-naftalenodiol y al catecol, debido a la estabilización por resonancia [106]. Por lo tanto, es obvio que el grupo de anclaje no es determinante del proceso de fotoinyección, sino que el principal factor que determina estos mecanismos, son las energías relativas de los orbitales HOMO y LUMO del colorante con respecto a las bandas de conducción y valencia de la nanopartícula.

En investigaciones anteriores, se mostró que los orbitales involucrados en la excitación de baja

energía en el espectro de absorción del  $\text{TiO}_2$ +1,2-naftalenodiol, están localizados en el colorante (HOMO) y en una región específica de la nanopartícula (LUMO), de forma similar a los resultados obtenidos para el complejo  $\text{ZnO}$ +catecol. En este caso, el colorante inyecta electrones en el  $\text{TiO}_2$ . Además, el proceso de inyección para el sistema  $\text{TiO}_2$ +alizarina, ocurre de manera similar que cuando el semiconductor es  $\text{ZnO}$ , y ambos orbitales están localizados en el colorante [115].

Es importante notar, que en la figura 5.9 (c y e), el orbital que se vacía está localizado específicamente sobre los átomos de oxígeno de la nanopartícula de  $\text{ZnO}$ , indicando que los electrones de este elemento están disponibles para ser donados. Debido a la naturaleza anfótera del  $\text{ZnO}$ , las nanopartículas de este material no deberían estar en un medio altamente ácido o muy básico, de manera que no se disuelvan [131, 133]. Por lo tanto, hay una mayor cantidad de oxígenos desprotonados, permitiendo que los electrones de dicho elemento se encuentren más disponibles para ser donados, que en las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Como es sabido, el Ti presenta un estado de oxidación 4+ en el  $\text{TiO}_2$ , mientras que el Zn en el  $\text{ZnO}$ , presenta un estado de oxidación de 2+, siendo esta la razón por la que las nanopartículas de  $\text{ZnO}$ , son más capaces de recibir huecos en comparación con  $\text{TiO}_2$ . Los diferentes estados de oxidación de ambos metales, dan origen a una química superficial diferente, que influye en el proceso de transferencia de carga fotoinducida.

## 5.5 Robustez del método computacional implementado

El análisis descripto anteriormente, fue realizado teniendo en cuenta un único sitio de adsorción y una única posición de la molécula sobre el  $\text{ZnO}$  (perpendicular). Pero ¿Qué sucede, si otros sitios de adsorción son tenidos en cuenta? o ¿Si se consideran otras conformaciones y posiciones del colorante sobre la nanopartícula? ¿Es lo mismo utilizar una nanoesfera más pequeña? Estas son algunas de las preguntas que surgen de este análisis. Se espera que las conclusiones obtenidas en esta investigación, no se vean modificadas por las variables antes mencionadas, de manera que el estudio sea representativo de lo que sucede en la nanoescala. Sin embargo, se debe realizar una exploración de los distintos casos posibles.

### 5.5.1 Conformación del colorante sobre el $\text{ZnO}$

De todos los colorantes estudiados, el que presenta un mayor grado de libertad conformacional es la indolina D149, además existen distintas posiciones que puede tomar sobre la nanopartícula de  $\text{ZnO}$ . Por esta razón, se realizó una dinámica molecular con DFTB+ hasta que la temperatura se estabilizó alrededor de los 300 K. Se extrajeron de ésta tres estructuras, y se calcularon los espectros de absorción del sistema  $\text{ZnO}$ +indolina D149 y la transferencia de carga. En la figura 5.10 se muestran las tres conformaciones obtenidas por el colorante durante la dinámica. Se puede observar que la mayor variación conformacional se da en los tres anillos bencénicos del extremo de la molécula, cuyos enlaces permiten cierta rotación, dando como resultado diferentes

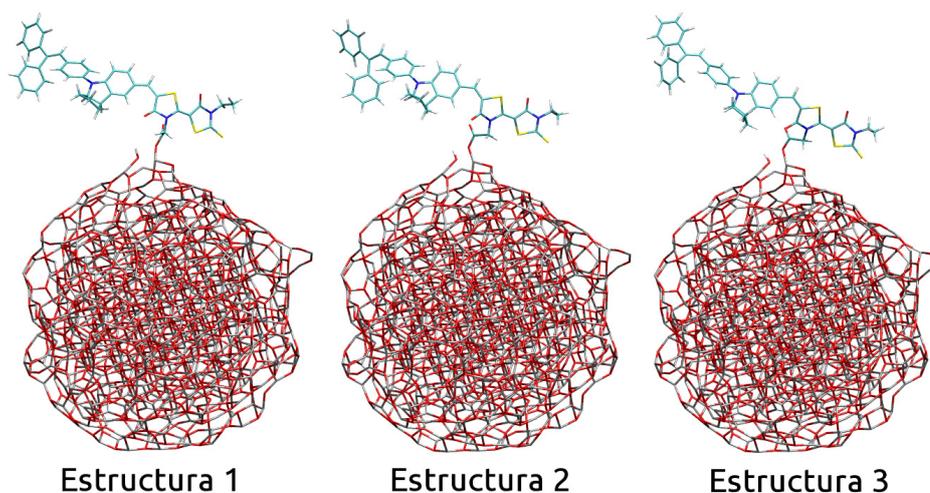


Figura 5.10: Distintas conformaciones del colorante indolina D149 sobre la nanopartícula de ZnO, durante la dinámica molecular.

disposiciones de los anillos entre sí. Otro cambio conformacional grande, es el del grupo etilo en el extremo opuesto del colorante. Estos cambios, hicieron que la molécula se encontrara curvada sobre si misma (por el extremo de los anillos bencénicos) en la estructura 1, y se estirara durante la dinámica dando una conformación más alargada en la estructura 3. A su vez se evidencian alteraciones en el sitio de adsorción, que dan como resultado diferentes posiciones de la molécula respecto del semiconductor, por lo que los cambios experimentados por el colorante son grandes entre cada una de las estructuras analizadas.

En la figura 5.11 se muestran los espectros de absorción de los complejos (espectro negro) y del colorante libre (espectro de a trazos) de las diferentes estructuras. Es evidente que la mayor diferencia, es la relación entre la señal de menor energía y el segundo pico del espectro, siendo la primera la que presenta menor absorción en todos los casos. Este resultado es semejante al que se observó en la sección 5.2 del presente capítulo. La transferencia de carga, que se da como consecuencia de la aplicación de un láser, sintonizado a la frecuencia de la señal indicada con una flecha en los espectros, se muestran a la derecha en la figura 5.11. Se puede ver, que siempre hay una transferencia de huecos desde el colorante hacia la nanopartícula (curva negra), cargándose la indolina D149 negativamente (curva roja). Además, el perfil de la transferencia de carga es similar en todos los casos, lo que concuerda con lo observado en la sección 5.3. Sin embargo, la mayor diferencia es que el grado de transferencia de carga, cambia de una conformación a otra. A los 100 fs de la dinámica electrónica, la estructura 1 (figura a) es la que muestra menor transferencia, la cual va en aumento cuando se va desde la estructura 1 a la 3 (figura c), alcanzando el valor que se observó en la sección 5.3. Cabe resaltar, que los resultados mostrados para el complejo ZnO+indolina D149, en las secciones anteriores, es para una conformación parecida a la de la estructura 3. Esto indica, que los cambios que sufre el

## CAPÍTULO 5. CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE ZINC COMO SUSTRATO PARA CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR COLORANTES

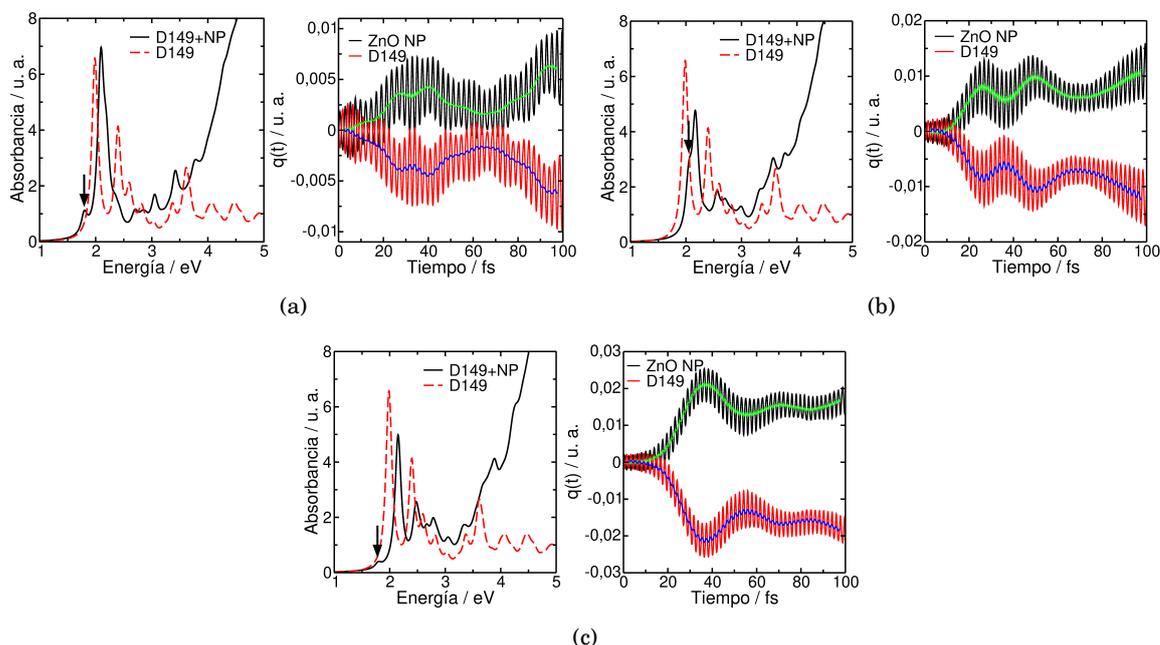


Figura 5.11: Espectros de absorción de la NP+Indolina D149 y del colorante aislado, y la transferencia de carga generada cuando se aplica una perturbación del tipo láser (con la frecuencia indicada con una flecha en el espectro), para cada una de las conformaciones. (a) Estructura 1, (b) Estructura 2, (c) Estructura 3.

colorante durante la dinámica, hacen que el acoplamiento entre el mismo y la nanopartícula, sea diferente entre las distintas estructuras. Sin embargo, el proceso de fotoinyección se da de igual manera en todos los casos, y es de tipo I. Por lo tanto, las observaciones hechas previamente, se reproducen indistintamente de la conformación que presente el colorante y su posición respecto de la nanopartícula.

### 5.5.2 Análisis de las DSSC en función del tamaño de ZnO y sitios de anclaje

Es evidente que las nanopartículas semiconductoras presentan diferentes sitios donde la molécula colorante puede adsorberse, por lo que en esta subsección se estudiaron los cambios que surgen cuando se analizan diferentes sitios de anclaje en dos nanopartículas esféricas de ZnO de 2 nm y 3 nm. Los colorantes elegidos para estas pruebas, fueron el catecol y la indolina D149, de manera de comparar lo que sucede con una molécula pequeña y la de mayor tamaño.

En todos los casos, se eligieron sitios de adsorción que describieran un tetraedro, el cual es el tipo de arreglo presente en una estructura hexagonal wurtzita, tal como se explicó anteriormente.

#### 5.5.2.1 Colorante Indolina D149

Los diferentes sitios sobre la nanopartícula de ZnO de 2 nm donde se adsorbió el colorante indolina D149, se presentan en la figura 5.12. Los sitios explorados fueron cinco, dispuestos en

distintas regiones de la nanoesfera.

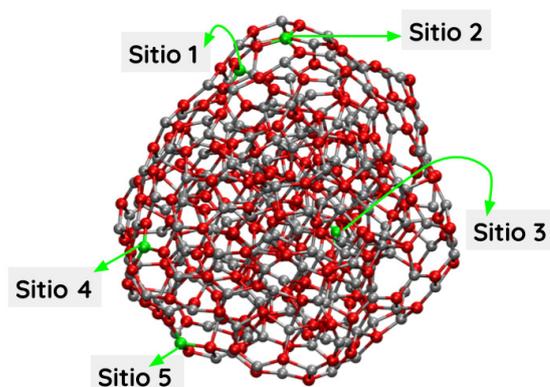


Figura 5.12: Diferentes sitios de anclaje estudiados en una nanopartícula de ZnO de 2 nm, sobre los cuales se adsorbió el colorante indolina D149.

En la figura 5.13 se muestran las densidades de estados, que surgen de la adsorción de la indolina D149 en los diferentes sitios de anclaje. En todos los casos se aprecia, que la distribución de los estados del colorante respecto de la nanopartícula, es similar entre los diferentes sitios, destacándose que existen estados del colorante cerca del borde de la banda de valencia del semiconductor, y por encima del nivel de Fermi, estando estos últimos en el band gap del ZnO.

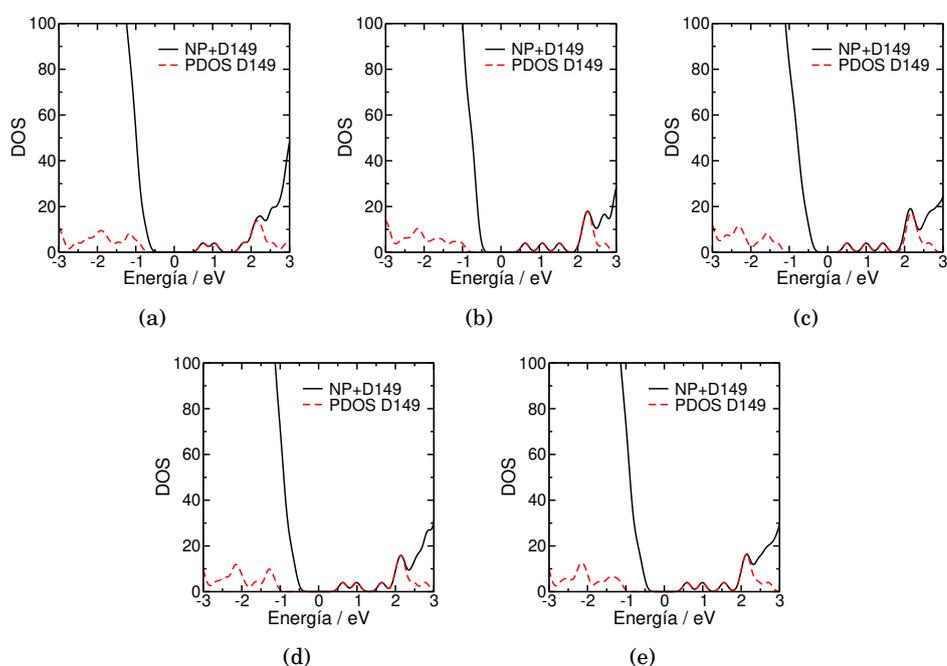


Figura 5.13: Densidades de estados total (curva negra) del sistema NP+Indolina D149 y proyectada sobre el colorante (curva a trazos), para distintos sitios de adsorción del colorante sobre una nanopartícula de 2 nm. (a) sitio 1, (b) sitio 2, (c) sitio 3, (d) sitio 4, (e) sitio 5.

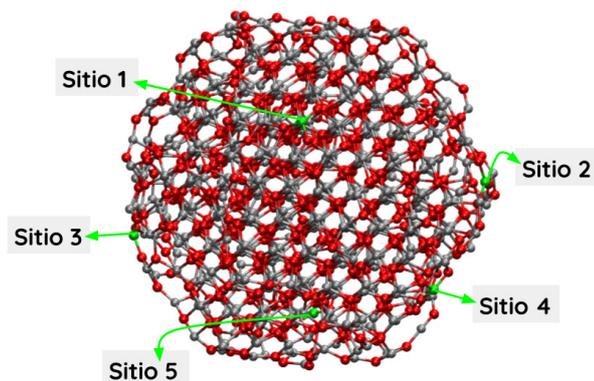


Figura 5.14: Diferentes sitios de anclaje estudiados en una nanopartícula de ZnO de 3 nm, sobre los cuales se adsorbió la indolina D149.

Los sitios sobre los cuales se ancló la indolina D149 en la nanopartícula de ZnO de 3 nm, se muestra en la figura 5.14. Además, en la figura 5.15 se encuentran las DOS y la PDOS sobre el colorante, del complejo ZnO(3 nm)+colorante, para los diferentes sitios de adsorción. En todos los casos, se evidencian las mismas conclusiones obtenidas para la nanopartícula de menor tamaño. Es decir, que la estructura electrónica es muy similar, independiente del tamaño de nanopartícula y sitio de anclaje.

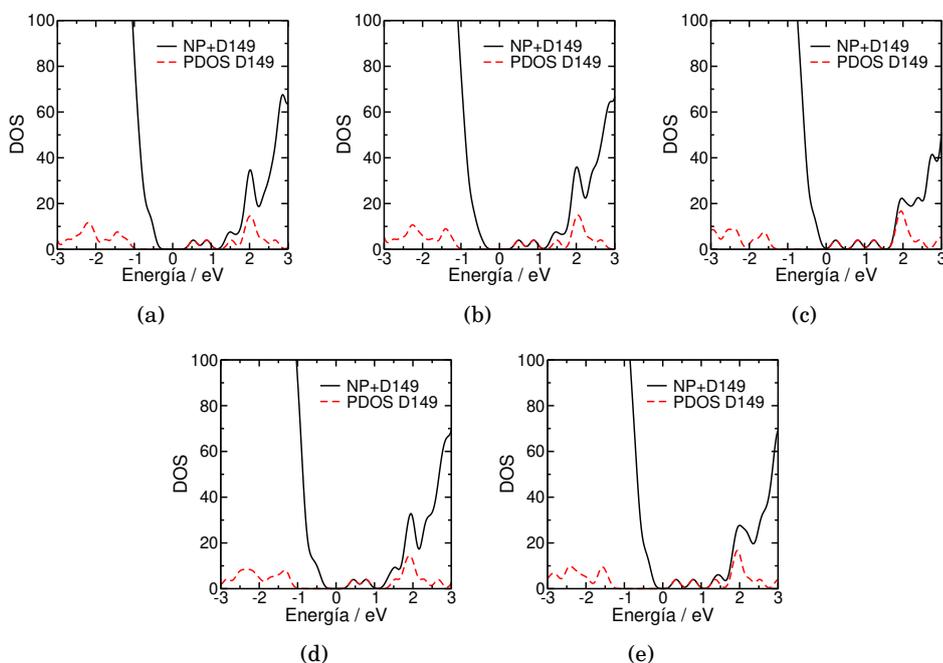


Figura 5.15: Densidades de estados total (curva negra) del sistema NP+Indolina D149 y proyectada sobre el colorante (línea a trazos), para distintos sitios de adsorción del colorante sobre una nanopartícula de 3 nm. (a) sitio 1, (b) sitio 2, (c) sitio 3, (d) sitio 4, (e) sitio 5.

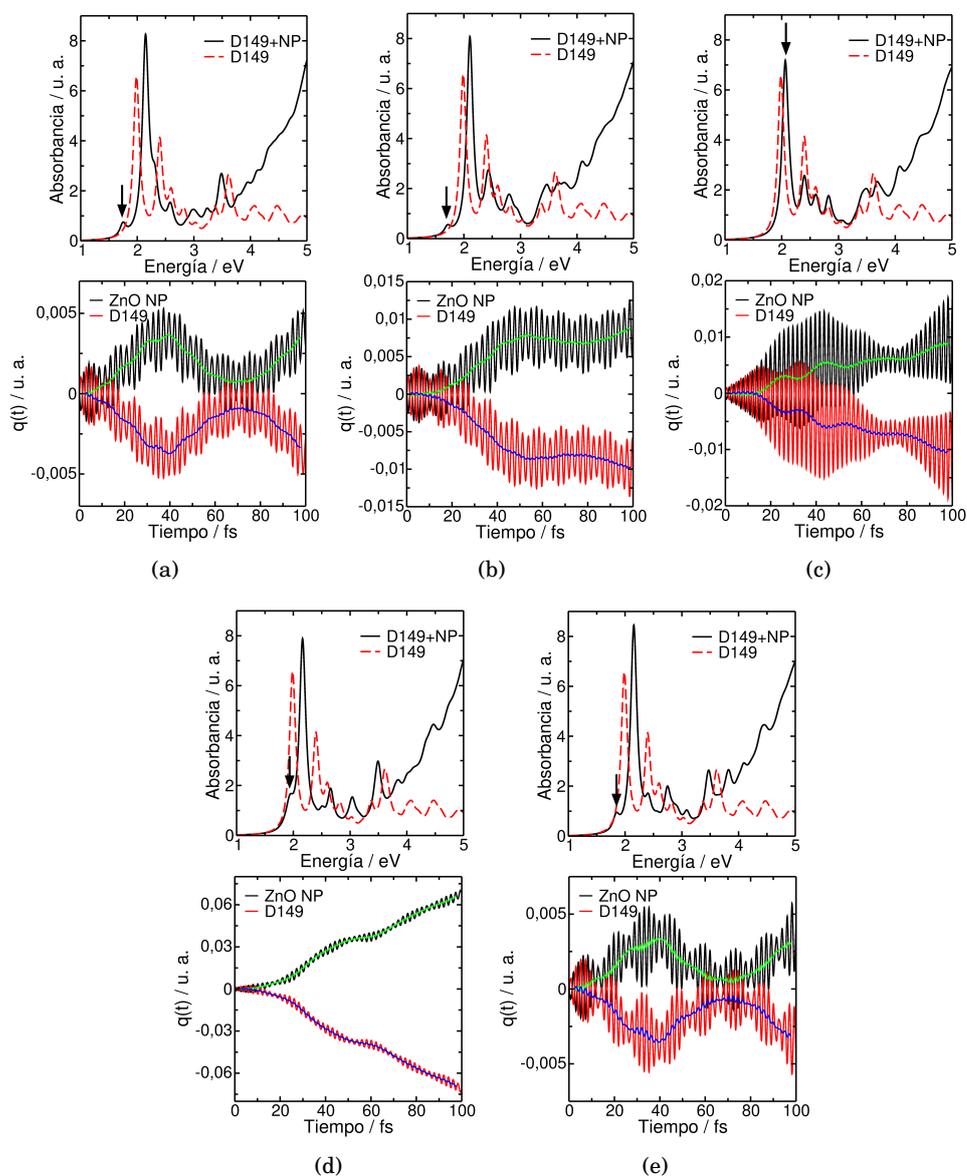


Figura 5.16: Espectros de absorción del sistema NP(2nm)+Indolina D149 (parte superior) y transferencia de carga (parte inferior) para los distintos sitios de adsorción del colorante. (a) sitio 1, (b) sitio 2, (c) sitio 3, (d) sitio 4, (e) sitio 5.

Los espectros de absorción de estos sistemas con la nanopartícula de 2 nm, se muestran en la parte superior de la figura 5.16. En estos, aparecen las mismas señales que se observan en el colorante aislado (curva de a trazos), por lo que se trata de un mecanismo de fotoinyección tipo I. Además, la señal de menor energía tiene una absorbancia más baja que la segunda banda, menos en el espectro (c), al igual que se vió en las secciones anteriores. En el caso de la figura (c), se observa una concordancia más fuerte con el espectro de la molécula libre. En cuanto a la transferencia de carga (imagen inferior), es evidente que se reproducen los resultados vistos con

CAPÍTULO 5. CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE ZINC COMO SUSTRATO PARA CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR COLORANTES

anterioridad, en el sentido que la celda transfiere huecos en el ZnO. Sin embargo, la transferencia máxima de carga, alcanzada a los 100 fs de la dinámica electrónica, muestra que en los sitios (a) y (e) se obtiene la misma carga (la más baja de toda la serie), y los sitios (b) y (c) alcanzan una carga más grande. Mientras que en el sitio (d), se consigue la mayor transferencia de carga y con una pendiente mucho más grande que en los otros casos. Esto último puede deberse al hecho de que la señal de más baja energía aparece muy cerca de la segunda, y es probable que como consecuencia se estén excitando electrones de otros estados involucrados en la segunda banda del espectro.

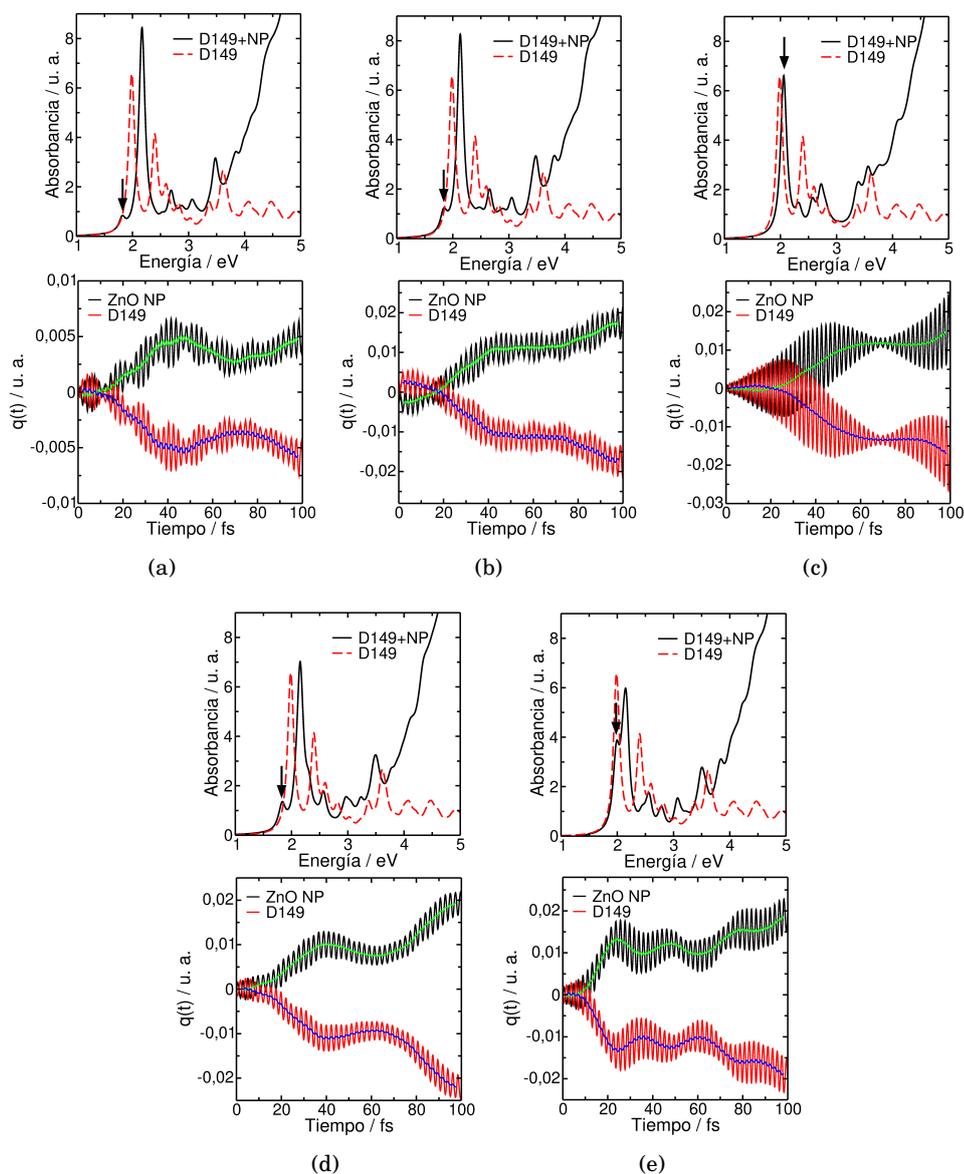


Figura 5.17: Espectros de absorción del sistema NP(3nm)+Indolina D149 (parte superior) y transferencia de carga (parte inferior) para los distintos sitios de adsorción del colorante. (a) sitio 1, (b) sitio 2, (c) sitio 3, (d) sitio 4, (e) sitio 5.

En la figura 5.17 están presentados los espectros de absorción (imagen superior) del sistema ZnO(3 nm)+indolina D149. Nuevamente, las señales presentes en el colorante aislado (curva de trazos) se observan en el espectro del complejo, por lo tanto el proceso de fotoinyección es tipo I. De igual manera que ocurre para el caso de la nanopartícula de menor tamaño, la absorción de la banda de menor energía del espectro, respecto de la segunda señal, es menor en todos los complejos a excepción del de la figura (c). Por otra parte, la transferencia de carga observada en cada sistema, es similar en varios aspectos. Por un lado, se observa inyección de huecos en la nanopartícula, y por otro, a los 100 fs de la dinámica, la mayoría de los sistemas alcanzan el mismo grado de transferencia de carga. La excepción es el complejo de la figura (a), cuya transferencia de carga es menor que en el resto de los casos.

Por lo expuesto en esta subsección, podemos concluir que no existen diferencias significativas entre los diferentes sitios de adsorción, y el tamaño de la nanoesfera de ZnO, cuando el colorante anclado es la indolina D149.

### 5.5.2.2 Colorante Catecol

A fin de estudiar la influencia de distintos sitios de adsorción sobre nanopartículas de 2 nm y 3 nm (ver figura 5.18 y 5.20), en un complejo que presenta un mecanismo de inyección tipo II y transferencia de electrones, se calcularon las densidades de estados, los espectros de absorción y la transferencia de carga que se da en un sistema ZnO+catecol.

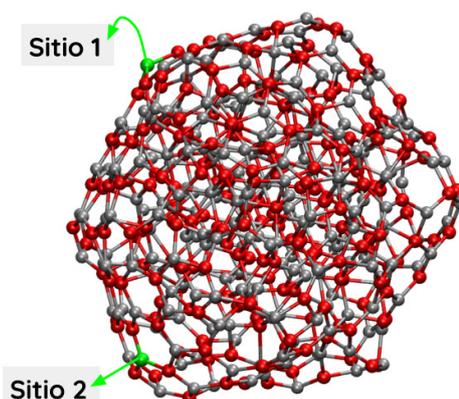


Figura 5.18: Diferentes sitios de anclaje estudiados en una nanopartícula de ZnO de 2 nm, sobre los cuales se adsorbió el colorante catecol.

Cuando una molécula de catecol es adsorbida en una nanopartícula de 2 nm de ZnO, se observan las DOS y PDOS sobre el colorante, que se muestran en la figura 5.19. Aquí podemos ver que el colorante aporta con estados en el borde de la banda de valencia del semiconductor y adentro de la banda de conducción, en ambos sitios de adsorción estudiados. La misma observación es posible hacer para los tres sitios analizados de la nanopartícula de 3 nm (figura 5.21). Además

## CAPÍTULO 5. CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE ZINC COMO SUSTRATO PARA CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR COLORANTES

los resultados sobre la estructura electrónica, para los diversos sitios sobre los diferentes tamaños de nanoestructuras de ZnO, concuerdan con lo expuesto en la sección 5.4.

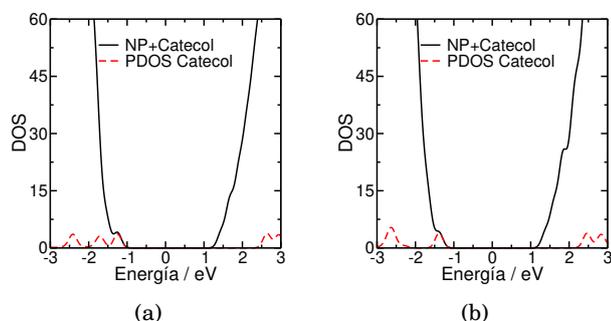


Figura 5.19: Densidades de estados total (curva negra) del sistema NP+Catecol y proyectada sobre el colorante (línea a trazos), para dos sitios de adsorción del colorante sobre una nanopartícula de 2 nm. (a) sitio 1, (b) sitio 2.

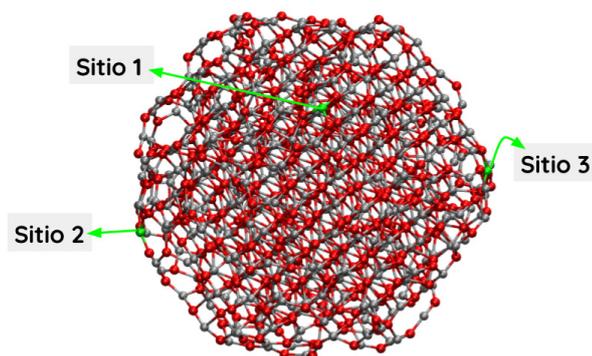


Figura 5.20: Diferentes sitios de anclaje estudiados en una nanopartícula de ZnO de 3 nm, sobre los cuales se adsorbió el catecol.

Ambos espectros de absorción para los dos sitios analizados sobre la nanoestructura de 2 nm, se muestran en la figura 5.22 (parte superior). En los espectros aparecen una serie de bandas nuevas, comparadas con el espectro del colorante aislado. Esto indica que el proceso de fotoinyección, que presentan ambos sitios, es de tipo II. Mientras que la transferencia de carga experimentada por ambos complejos, que se expone en la parte inferior de la figura 5.22, muestra que existe una transferencia de electrones desde el colorante hacia la nanopartícula, indistintamente del sitio de adsorción que se trate. Por otra parte, el grado de transferencia de carga, alcanzado a los 100 fs, es levemente diferente en cada caso, teniendo el sitio (a) menor pendiente en el gráfico de la carga en función del tiempo, que el sitio (b).

Los espectros de absorción para los complejos cuya nanopartícula de ZnO es de 3 nm, se muestran en la parte superior de la figura 5.23. Una serie de bandas nuevas pueden detectarse,

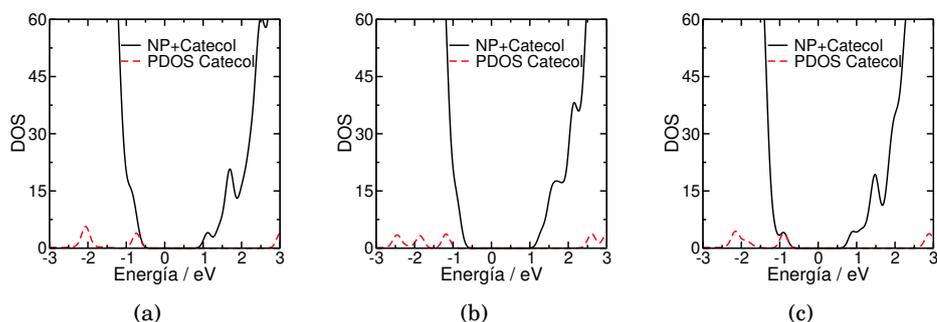


Figura 5.21: Densidades de estados total (curva negra) del sistema NP+Catecol y proyectada sobre el colorante (línea a trazos), para tres sitios de adsorción del colorante sobre una nanopartícula de 3 nm. (a) sitio 1, (b) sitio 2, (c) sitio 3.

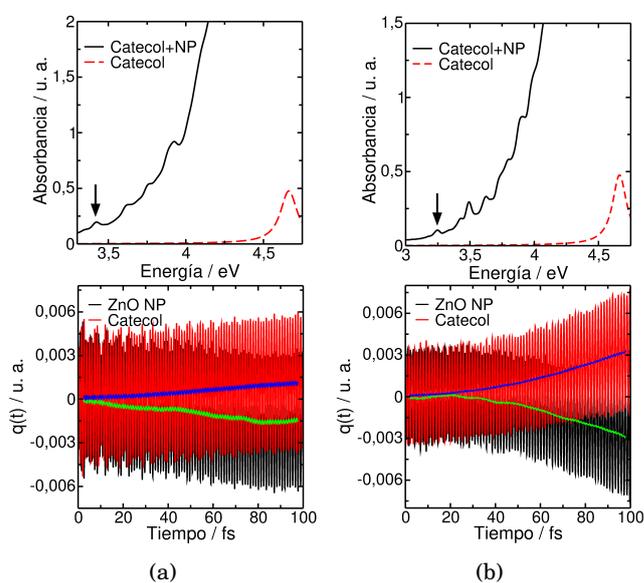


Figura 5.22: Espectros de absorción del sistema NP(2nm)+Catecol (parte superior) y transferencia de carga (parte inferior) para dos sitios de adsorción del colorante. (a) sitio 1, (b) sitio 2.

en comparación con el espectro del colorante libre, mostrando un mecanismo de inyección tipo II, para los diversos sitios de adsorción explorados. En cuanto a la transferencia de carga, que se muestra en la parte inferior de la figura, es evidente que en todos los sitios se observa una transferencia neta de electrones desde el colorante hacia la nanopartícula y que dicho grado de transferencia, a los 100 fs de la dinámica electrónica, es similar en todos los casos.

Para el sistema ZnO+catecol, se demostró que sin importar el tamaño de nanopartícula e independientemente del sitio de adsorción donde se encuentre anclado el colorante, el sistema siempre muestra un proceso de fotoinyección tipo II y transferencia de electrones desde el catecol hacia el ZnO. Además el grado de transferencia de carga entre los diferentes tamaños de nanopartícula de ZnO y sitios de adsorción, es muy similar en todos los casos. Demostrando que

los resultados expuestos en la secciones anteriores pueden reproducirse a pesar de las variables exploradas.

Los resultados presentados en esta sección demuestran que el método utilizado es bastante robusto y que los procesos descritos son independientes de la conformación del colorante, su orientación en la nanopartícula, sitio de adsorción y tamaño de la nanoestructura.

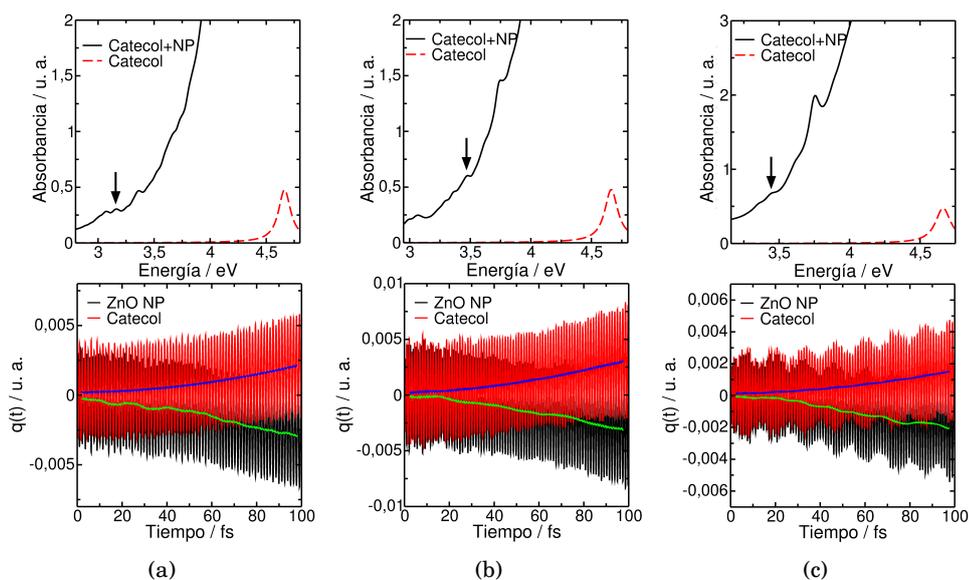


Figura 5.23: Espectros de absorción del sistema NP(3nm)+Catecol (parte superior) y transferencia de carga para tres sitios de adsorción del colorante. (a) sitio 1, (b) sitio 2, (c) sitio 3.

## 5.6 Conclusión

En este capítulo, se estudió teóricamente el ZnO como sustrato para su uso en DSSC con diferentes colorantes. Se pudo demostrar que presenta diferencias importantes con el TiO<sub>2</sub> como sustrato, en comparación con las mismas moléculas. La clasificación de los procesos de fotoinyección es diferente para cada semiconductor unido a un colorante determinado. En TiO<sub>2</sub>, la alizarina y la cumarina C343 presentan un proceso de inyección de tipo I, mientras que en ZnO, son la alizarina y la indolina D149 las que muestran este proceso. Por otro lado, el catecol, el 1,2-naftalenodiol y la indolina D149 unidos a TiO<sub>2</sub> muestran una inyección de tipo II, mientras que este proceso ocurre en la cumarina C343, el catecol y el 1,2-naftalenodiol anclado al ZnO. También se encontraron diferencias en la transferencia de carga, observando que en ZnO la mayoría de los colorantes inyectan huecos en la nanopartícula, mientras que sólo la cumarina C343 lo hace en TiO<sub>2</sub>. Por otro lado, el 1,2-naftalenodiol anclado en TiO<sub>2</sub> inyecta electrones a la nanopartícula, pero en ZnO inyecta huecos. Estas diferencias están relacionadas con la disponibilidad de electrones que tienen los átomos de oxígeno de ZnO para ser donados a un orbital del colorante, mientras que el

TiO<sub>2</sub> presenta oxígenos más ácidos. Esto se debe fundamentalmente a los estados de oxidación +4 y +2 que tienen Ti y Zn en la nanopartícula respectivamente. También se demostró para varios casos, que es posible inferir a partir de la DOS si habrá una inyección de huecos o de electrones, analizando las energías relativas de los estados en el sistema de NP+colorante, para la nanopartícula de ZnO.

Ha sido posible presentar un análisis más completo, que en trabajos anteriores, sobre los mecanismos de la fotoinyección en nanopartículas esféricas de ZnO. Además, el método empleado nos permite tratar con sistemas de tamaños más realistas y comparables con los experimentos, que los presentes en la literatura, demostrando ser un método robusto que permite reproducir los resultados independientemente de variables tales como: los sitios de adsorción, conformación de los colorantes y posiciones de anclaje relativas al semiconductor. Por último, se pudo realizar la comparación con uno de los semiconductores más estudiados en la literatura de TiO<sub>2</sub>.



## CONCLUSIONES GENERALES

**E**n la presente tesis se realizó un aporte en la dirección de ampliar el horizonte de las posibles aplicaciones de nuevos materiales, en la generación de energías limpias y renovables. El enfoque de este trabajo fue planteado en el marco de temas estratégicos dado como condición de la beca doctoral obtenida.

La principal fuente de energía que llega a la Tierra es el sol, constituyendo un recurso inmenso e inacabable. Es por ello que es fundamental estudiar la interacción de la luz con la materia, para entender de qué manera puede ser aprovechada esta fuente de energía para el propósito mencionado en el párrafo anterior.

En este sentido el grafeno representa un buen candidato como captador de luz, de igual manera que aquellos materiales derivados de él. En esta tesis, se estudiaron nanoflakes de grafeno, obtenidos a partir de diferentes cortes de una lámina de grafeno, generando tres geometrías diferentes: triangulares, hexagonales y rectangulares, y se estudiaron en función de su tamaño. Sin embargo, el tamaño y la forma no son las únicas variables estructurales de estas nanopartículas. Cada una de estas nanoestructuras pueden ser generadas experimentalmente con diferentes tipos de bordes, llamados zigzag y armchair. Estos bordes le confieren propiedades realmente muy distintas entre geometrías iguales de nanoflakes, a pesar que todos ellos están compuestos por el mismo tipo de elemento (el carbono), y enlazados de igual manera en una red hexagonal. La conjugación  $\pi$  no satisfecha en los bordes zigzag generan una magnetización neta, que no se observa en aquellas estructuras con borde armchair, debido que en este último caso se logra una conjugación completa de enlaces  $\pi$ . Esta diferencia, resulta en una estructura electrónica diferente con una fuerte variación en los estados alrededor de la energía de Fermi, lo que provoca que las energías de las señales en los espectros de absorción, sufran un corrimiento hacia el infrarrojo en el caso de los nanoflakes con bordes zigzag, comparado con las estructuras

armchair. Pero no sólo la geometría de los bordes generan cambios espectrales, el tamaño también es importante cuando se quieren obtener distintas energías del band gap. A su vez, entre cada una de las formas de nanoflakes, se observaron diferencias en cuanto a las propiedades ópticas y en consecuencia las estructuras electrónicas. Esto nos permitió clasificar a estas nanoestructuras en diferentes familias, a partir de las cuales, sería posible identificar mediante mediciones de los espectros UV/Visible, de qué clase de geometría y borde se trata.

Las propiedades electrónicas que presentan estos nanoflakes son similares a los que se han observado en nanocintas de grafeno, en el sentido que estas últimas muestran estados de borde debidos a las terminaciones zigzag que presentan y que dependen fuertemente del ancho de la nanocinta. La principal diferencia es que los estados de borde presentes en el gap, para las nanocintas con terminaciones zigzag, aumentan a medida que el ancho crece hasta aproximadamente 1,3 nm [84], a partir del cual la densidad de estados en la  $E_F$  comienza a disminuir cuando el ancho es cada vez mayor [34, 84]. Hemos encontrado que en las estructuras rectangulares estudiadas (y en las otras formas de nanoflakes), no se llegó al límite en donde estos estados comienzan a disminuir, observándose siempre un aumento en la densidad de estados en la  $E_F$ , siendo el ancho máximo que se alcanzó a estudiar, de aproximadamente 4 nm. Esto demuestra que la cantidad de formas, tamaños y bordes en las que es posible obtener materiales derivados de grafeno es muy grande, y que las propiedades electrónicas y ópticas dependerán fuertemente de las propiedades estructurales. Además este mundo de nanoestructuras, abre las puertas a la posibilidad de modificar diferentes variables estructurales, que permitan sintonizar el band gap y explorar las energías de absorción, para diferentes aplicaciones tecnológicas.

En esta primera parte, se logró dar una caracterización amplia de las propiedades ópticas de nanoflakes de grafeno, dando un aporte a posibles aplicaciones en diferentes dispositivos, que pueden ir desde su utilización en dispositivos LEDs, como así también en dispositivos optoelectrónicos, o quizás en celdas solares.

Uno de los objetivos fundamentales de la presente tesis, fue estudiar los procesos de fotoinyección que ocurren en celdas solares sensibilizadas por colorantes, cuando el semiconductor es el ZnO. Por este motivo fue necesario el estudio previo de las propiedades ópticas y electrónicas de diferentes nanoestructuras de este semiconductor, a fin de determinar el mejor candidato para el estudio subsiguiente de estas celdas. Los nanosistemas estudiados fueron un nanoalambre pequeño y nanoesferas de óxido de zinc wurtzita. Se conoce que los nanoalambres poseen diferentes propiedades, tales como polarización a lo largo del eje de crecimiento de estas estructuras, y enlaces no satisfechos en las puntas. Estas propiedades, hacen que para tamaños pequeños de nanoalambres (de 96 átomos por ejemplo), la posición de las bandas de valencia y de conducción no tengan las energías ni la disposición necesaria para ser utilizada en DSSC. Por lo que se demostró que para reproducir la estructura de bandas (que se conoce es decisivo para el uso en DSSC) en los nanoalambres, sería necesario simular un sistema más grande de decenas de nanómetros, de manera tal de que las características mencionadas sean despreciables. De hecho,

---

este tipo de nanoestructura se utiliza ampliamente en experimentos, con tamaños que van desde decenas hasta cientos de nanómetros de longitud, para el estudio de celdas solares sensibilizadas por colorantes [91, 117, 119, 132]. Sin embargo, un tamaño de tales dimensiones no es posible tratar con el método computacional empleado, y por lo tanto se decidió cambiar la estructura por una nanoesfera. Esta última, presentó la estructura electrónica indicada para su implementación en el estudio posterior de DSSC.

Por último se estudiaron los procesos de captación de fotones y subsecuente inyección de carga, en sistemas de ZnO+colorante, como sustratos para su aplicación en DSSC. Se logró estudiar cinco tipos de colorantes orgánicos (alizarina, indolina D149, 1,2-naftalenodiol, catecol y cumarina C343) anclados a una nanoestructura de 3 nm de ZnO esférica con estructura cristalina wurtzita. Fue posible determinar, a partir de los espectros de absorción, los tipos de procesos de fotoinyección que se lleva a cabo en cada complejo. Sin embargo, los procesos de fotoinyección ocurren de manera diferente comparado con DSSC basadas en TiO<sub>2</sub> y los mismos colorantes. Por ejemplo, cuando el semiconductor es ZnO, los colorantes alizarina y la indolina D149 presentan un mecanismo de inyección de tipo I, mientras que en el TiO<sub>2</sub> sólo la alizarina y la cumarina C343 produce este tipo de proceso. En DSSC basados en ZnO, el catecol, el 1,2-naftalenodiol y la cumarina C343 dan lugar a un proceso de fotoinyección de tipo II, y cuando el semiconductor es TiO<sub>2</sub>, son el catecol, el 1,2 naftalenodiol y la indolina D149 los que generan un mecanismo de fotoinyección tipo II. Además, se encontraron diferencias sustanciales en la transferencia de carga experimentada por el ZnO y el TiO<sub>2</sub>, ya que el primer semiconductor experimenta en la mayoría de los casos una transferencia neta de huecos (salvo cuando la molécula anclada es el catecol). Por otra parte la transferencia neta de carga, experimentada por el TiO<sub>2</sub>, es en todos los casos de electrones a excepción de la cumarina C343 que inyecta huecos en este semiconductor. Encontramos que la razón de estas diferencias recae en el estado de oxidación en el que se encuentra cada metal (Zn y Ti) en la nanopartícula. Por un lado el Zn presenta estado de oxidación 2+ y el Ti 4+, esto genera que los electrones de los oxígenos en el TiO<sub>2</sub> estén más retenidos, mientras que en el ZnO estos pueden ser cedidos con mayor facilidad, y como consecuencia la nanopartícula de ZnO es más susceptible que el TiO<sub>2</sub> de recibir huecos.

El campo de la ciencia en el que fuimos capaz de desarrollar esta investigación, fue en el área de la simulación computacional. Esto nos permitió estudiar las propiedades ópticas y electrónicas de diferentes materiales captadores de luz, mediante la implementación de métodos basados en la mecánica cuántica. El método utilizado fue TD-DFTB, que nos permitió tratar con sistemas de miles de átomos, los cuales son comparables con los tamaños logrados experimentalmente y que se encuentran en bibliografía. La ventaja de esto último es que se puede comparar de forma más directa, los resultados obtenidos computacionalmente con resultados experimentales extraídos de bibliografía.





## APÉNDICE A: DOS, PDOS Y ESPECTROS DE NANOFILAKES DE GRAFENO

**E**n el presente apéndice se presentan los resultados obtenidos para la totalidad de tamaños explorados de nanofilakes de grafeno. Las imágenes que se muestran a continuación pertenecen a las densidades de estado total, con un dado ancho, y discreto de todas las formas y tamaños de nanoestructuras analizadas en el capítulo 3.

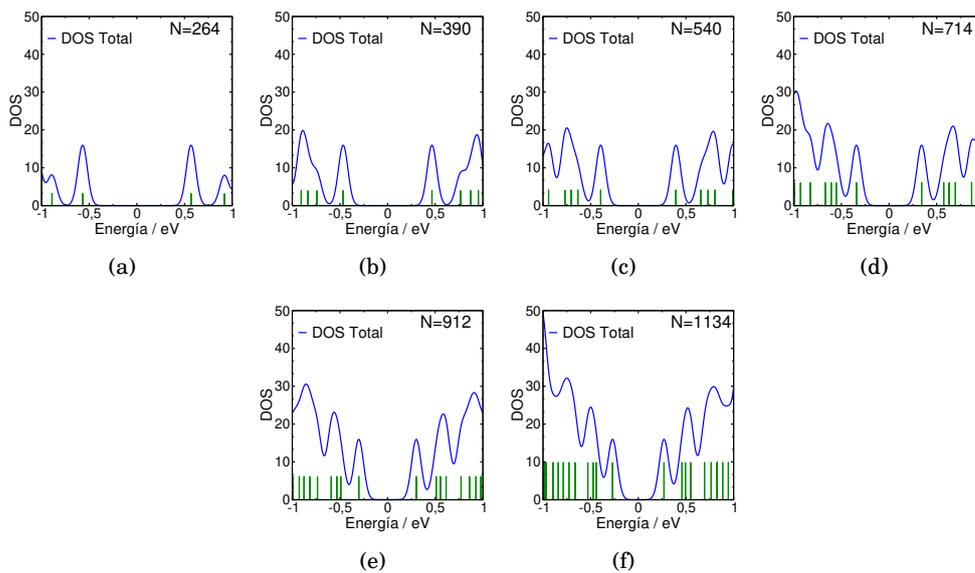


Figura A.1: Densidades de estado para diferentes tamaños de TAC, en dónde se muestra las DOS total, y los autovalores discretos de cada estado alrededor de la  $E_F$  (barras). (a) 264 átomos, (b) 390 átomos, (c) 540 átomos, (d) 714 átomos, (e) 912 átomos, (f) 1134 átomos.

En la figura A.1 se muestran las densidades de estados para todos los nanoflakes triangulares armchair. Aquí se puede ver cómo el band gap disminuye a medida que el tamaño aumenta. Dicha observación se encuentra en el texto del capítulo correspondiente.

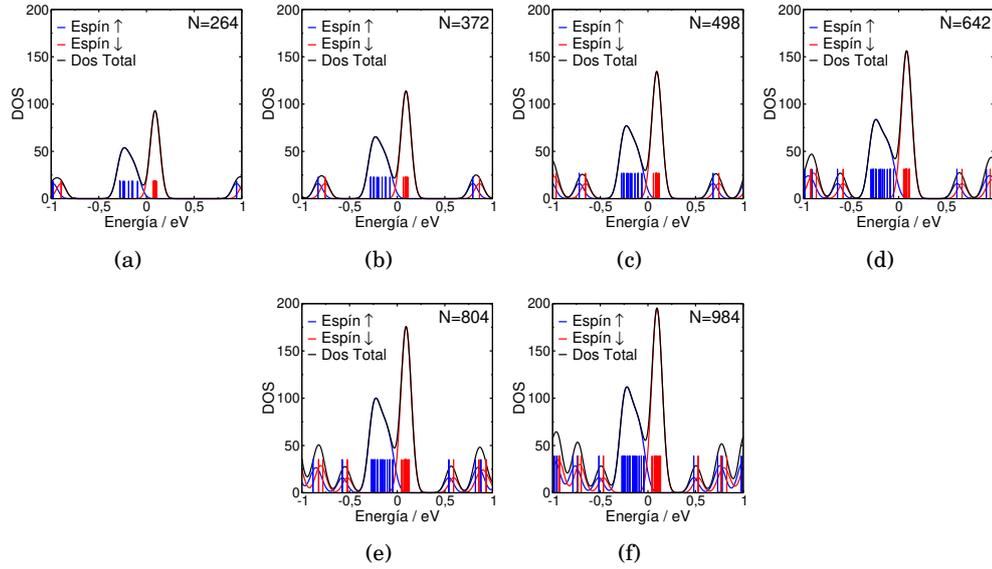


Figura A.2: Densidades de estado para diferentes tamaños de TZZ, en dónde se muestra las DOS total, y los autovalores discretos de cada estado alrededor de la  $E_F$  (barras). (a) 264 átomos, (b) 372 átomos, (c) 498 átomos, (d) 642 átomos, (e) 804 átomos, (f) 984 átomos.

Tabla A.1: Energía del band gap en función del tamaño de nanoflake triangular

| Tamaño TAC (átomos) | Band Gap | Tamaño TZZ (átomos) | Band Gap |
|---------------------|----------|---------------------|----------|
| 264                 | 1.10     | 264                 | 0.16     |
| 390                 | 0.90     | 372                 | 0.14     |
| 540                 | 0.80     | 498                 | 0.12     |
| 714                 | 0.70     | 642                 | 0.10     |
| 912                 | 0.60     | 804                 | 0.09     |
| 1134                | 0.50     | 984                 | 0.085    |

Por otro lado, en la figura A.2 se observan las densidades de estado para todos los nanoflakes triangulares zigzag, en donde se evidencian los estados correspondientes al espín para arriba y espín para abajo. La cantidad de estos estados incrementa a medida que aumenta el tamaño, lo que genera que el band gap disminuya en el mismo sentido. Además se observa que los estados espín para arriba siempre tienen energías por debajo del nivel de Fermi, y los estados de espín para abajo aparecen a energías por encima de la  $E_F$ . La energía del band gap para cada una de estas estructuras, extraída de la densidad de estados, se encuentra resumida en la tabla A.1.

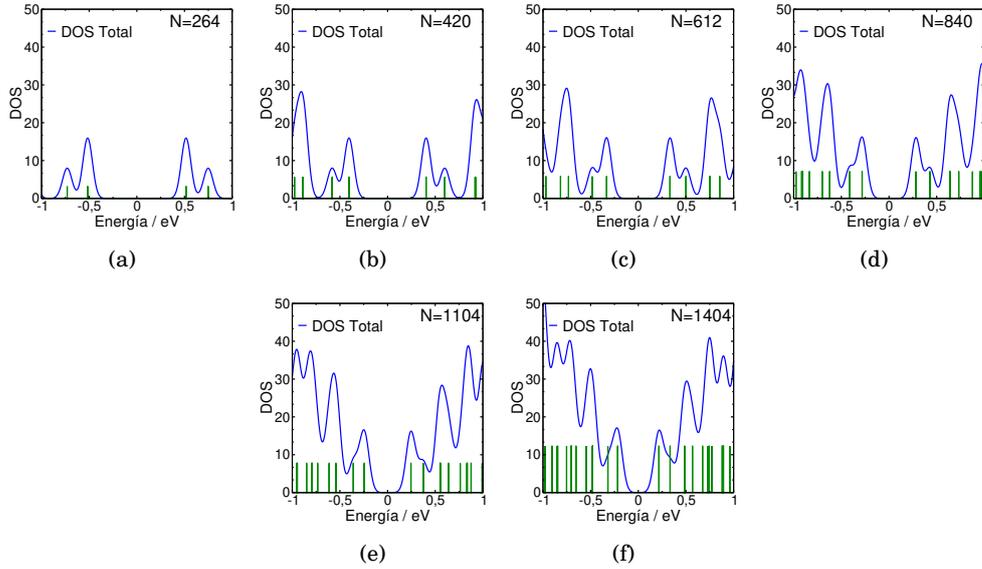


Figura A.3: Densidades de estado para diferentes tamaños de HAC, en dónde se muestra las DOS total, y los autovalores discretos de cada estado alrededor de la  $E_F$  (barras). (a) 264 átomos, (b) 420 átomos, (c) 612 átomos, (d) 840 átomos, (e) 1104 átomos, (f) 1404 átomos.

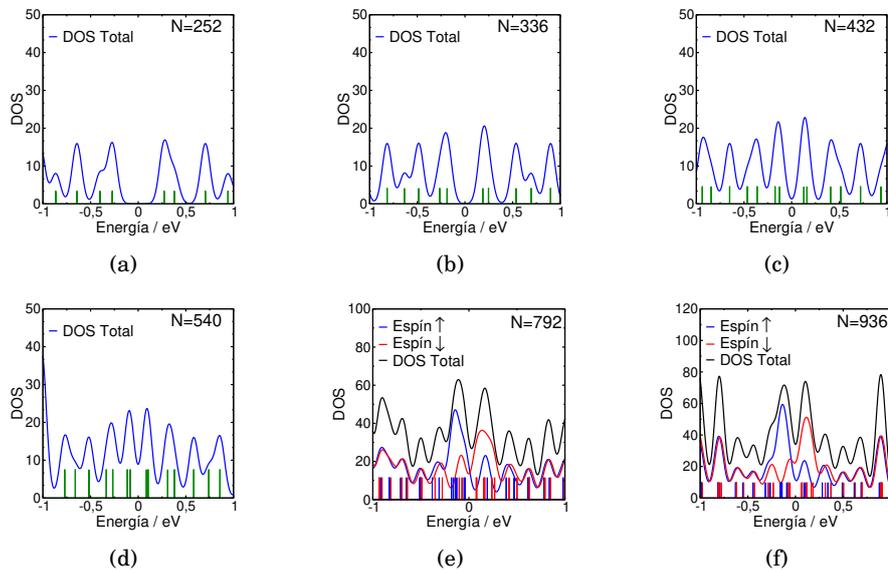


Figura A.4: Densidades de estado para diferentes tamaños de HZZ, en dónde se muestra las DOS total, y los autovalores discretos de cada estado alrededor de la  $E_F$  (barras). (a) 252 átomos, (b) 336 átomos, (c) 432 átomos, (d) 540 átomos, (e) 792 átomos, (f) 936 átomos.

Además en la figura A.3 están las DOS de todos los nanoflakes hexagonales arm chair, donde el gap disminuye con el tamaño, al igual que para los nanoflakes anteriores. En este caso las energías del band gap son similares a las observadas para las TAC. En la figura A.4 se

encuentran las DOS para todas las estructuras hexagonales con borde zigzag, en donde se ve que el gap disminuye cuando aumenta el tamaño de nanoestructura, en este caso los nanoflakes más pequeños (desde 252 hasta 540 átomos) no presentan polarización de espín, por lo que la estructura electrónica es similar a las observadas para los nanoflakes HAC, mientras que las de mayor tamaño presentan estados alrededor del nivel de Fermi dado por la polarización de espín. En las nanoestructuras con mayor tamaño, se observa que hay estados pertenecientes a ambos tipos de espín, tanto por debajo como por encima de la  $E_F$ . Las energías del gap para las estructuras hexagonales se encuentran en la tabla A.2.

Tabla A.2: Energía del band gap en función del tamaño de nanoflake hexagonal

| Tamaño HAC (átomos) | Band Gap | Tamaño HZZ (átomos) | Band Gap |
|---------------------|----------|---------------------|----------|
| 264                 | 1.0      | 252                 | 0.50     |
| 420                 | 0.80     | 336                 | 0.40     |
| 612                 | 0.66     | 432                 | 0.25     |
| 840                 | 0.57     | 540                 | 0.17     |
| 1104                | 0.50     | 792                 | 0.12     |
| 1404                | 0.40     | 936                 | 0.11     |

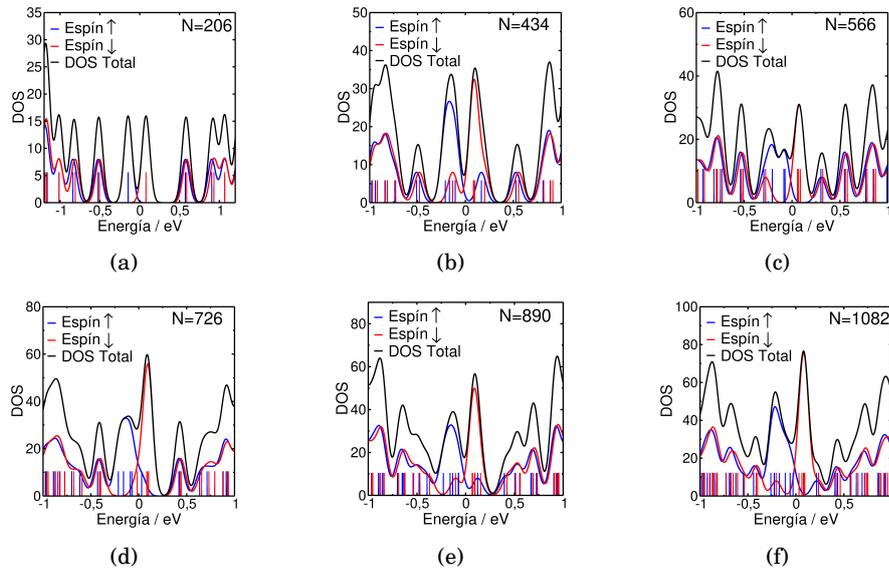


Figura A.5: Densidades de estado para diferentes tamaños de RAC, en donde se muestra las DOS total, y los autovalores discretos de cada estado alrededor de la  $E_F$  (barras). (a) 206 átomos, (b) 434 átomos, (c) 566 átomos, (d) 726 átomos, (e) 890 átomos, (f) 1082 átomos.

Por último se observa en la figura A.5 y A.6 las DOS para la totalidad de estructuras rectangulares armchair y zigzag, respectivamente. En todos los casos se observa polarización de espín, en donde los estados espín para arriba y espín para abajo se encuentran por encima y por debajo del nivel de Fermi, y siempre muy cercanos a 0. No existe una tendencia clara de la energía del gap con el tamaño, dicha observación se muestra resumida en la tabla A.3.

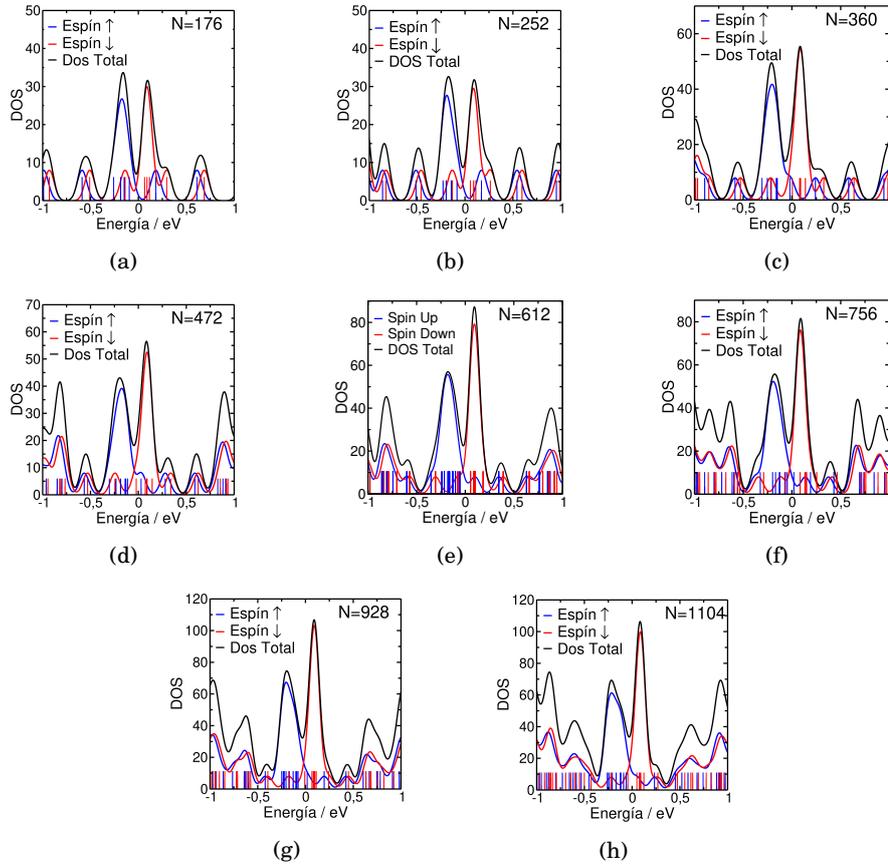


Figura A.6: Densidades de estado para diferentes tamaños de RZZ, en dónde se muestra las DOS total, y los autovalores discretos de cada estado alrededor de la  $E_F$  (barras). (a) 172 átomos, (b) 252 átomos, (c) 360 átomos, (d) 472 átomos, (e) 612 átomos, (f) 756 átomos, (g) 928 átomos, (h) 1104 átomos.

Tabla A.3: Energía del band gap en función del tamaño de nanoflake rectangular

| Tamaño RAC (átomos) | Band Gap | Tamaño RZZ (átomos) | Band Gap |
|---------------------|----------|---------------------|----------|
| 206                 | 0.22     | 172                 | 0.16     |
| 434                 | 0.18     | 252                 | 0.14     |
| 566                 | 0.12     | 360                 | 0.13     |
| 726                 | 0.045    | 472                 | 0.05     |
| 890                 | 0.13     | 612                 | 0.11     |
| 1082                | 0.06     | 756                 | 0.07     |
| -                   | -        | 928                 | 0.025    |
| -                   | -        | 1104                | 0.09     |

En la figura A.7 se muestra la sumatoria de las contribuciones de cada orbital por átomo, a los estados cercanos al gap, de las estructuras TZZ. Se evidencia que en todos los tamaños, dichos estados se encuentran localizados en los bordes zigzag.

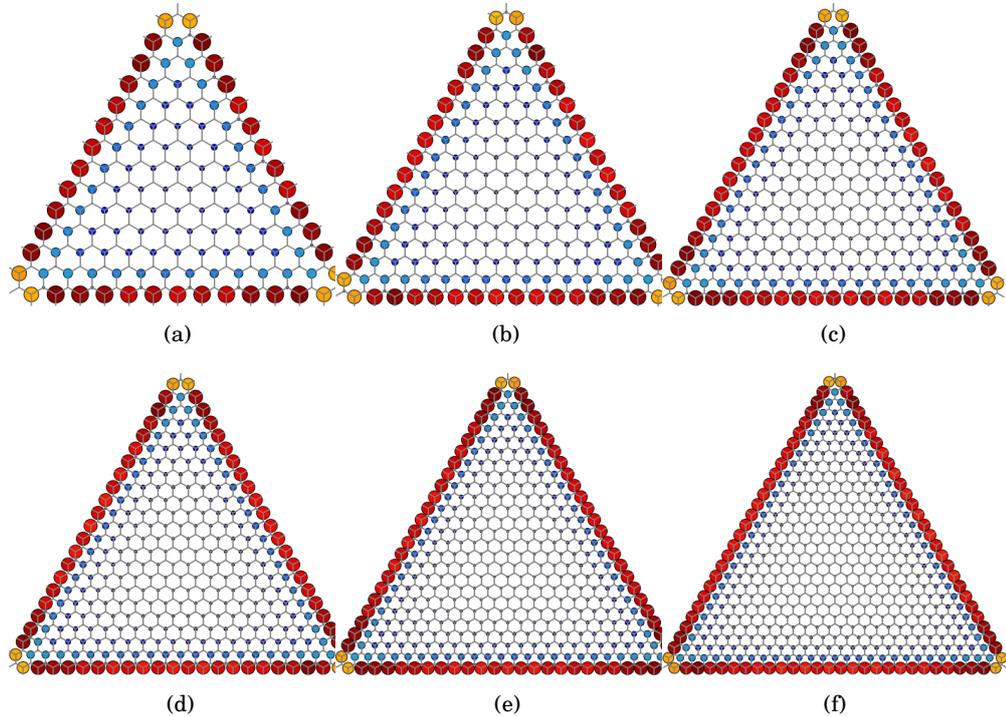


Figura A.7: Suma de las contribuciones de cada orbital por átomo, a los estados cercanos al gap para una estructura TZZ de (a) 264 átomos, (b) 372 átomos, (c) 498 átomos, (d) 642 átomos, (e) 804 átomos y (f) 984 átomos. En la figura se muestran los átomos sobre los cuales están estos estados. El área de los círculos y el color son proporcionales a la contribución de cada átomo a las PDOS en la región cercana al gap.

Además, dicha sumatoria de las contribuciones de cada orbital por átomo a los estados alrededor de la  $E_F$ , para todas las estructuras HZZ se muestran en la figura A.8. Aquí se puede ver que las estructuras más pequeñas (de 252 a 540 átomos) presentan sólo 6 estados localizados en los bordes zig zag. Por otra parte, las nanoestructuras de mayor tamaño (792 y 936 átomos) muestran 12 estados localizados en los bordes, debido a los estados espín arriba y espín abajo.

En el caso de los nanoflakes RAC, la sumatoria de las contribuciones de cada orbital por átomo, a los estados cercanos al gap, se presentan en la figura A.9. En este caso se muestran dichas contribuciones para tres tamaños, en donde los estados de borde se encuentran localizados en el lado con terminación zig zag, que en este caso determina el ancho de la nanoestructura. En dicha figura los estados están diferenciados en espín para arriba y espín para abajo.

En la figura A.10 se muestran la sumatoria de las contribuciones de cada orbital por átomo a los estados alrededor de la  $E_F$ , de las estructuras RZZ. Se muestran cuatro estructuras de diferentes tamaños, diferenciados por estados espín para arriba y para abajo. En estos casos los estados están localizados en el borde zig zag, que es el que determina el largo del nanoflake.

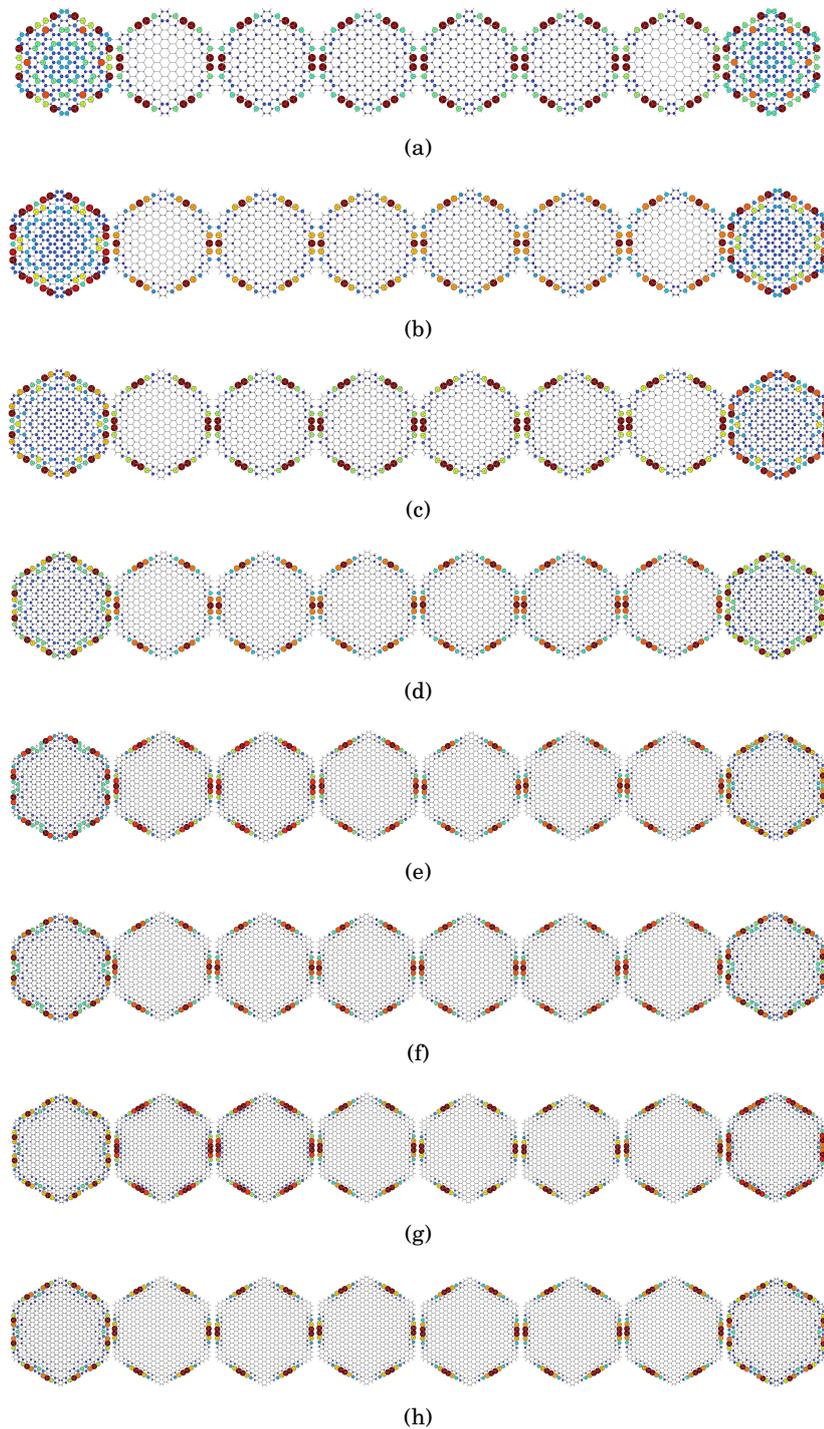


Figura A.8: Suma de las contribuciones de cada orbital por átomo, a los estados cercanos al gap para una estructura TZZ de (a) 252 átomos, (b) 336 átomos, (c) 432 átomos, (d) 540 átomos, (e) 792 átomos (espín arriba), (f) 792 átomos (espín abajo), (g) 936 átomos (espín arriba) y (h) 936 átomos (espín abajo). En la figura se muestran los átomos sobre los cuales están estos estados. El área de los círculos y el color son proporcionales a la contribución de cada átomo a las PDOS en la región cercana al gap.

Todas las observaciones expuestas en este apéndice, han sido hechas en el texto de la tesis en el capítulo 3.

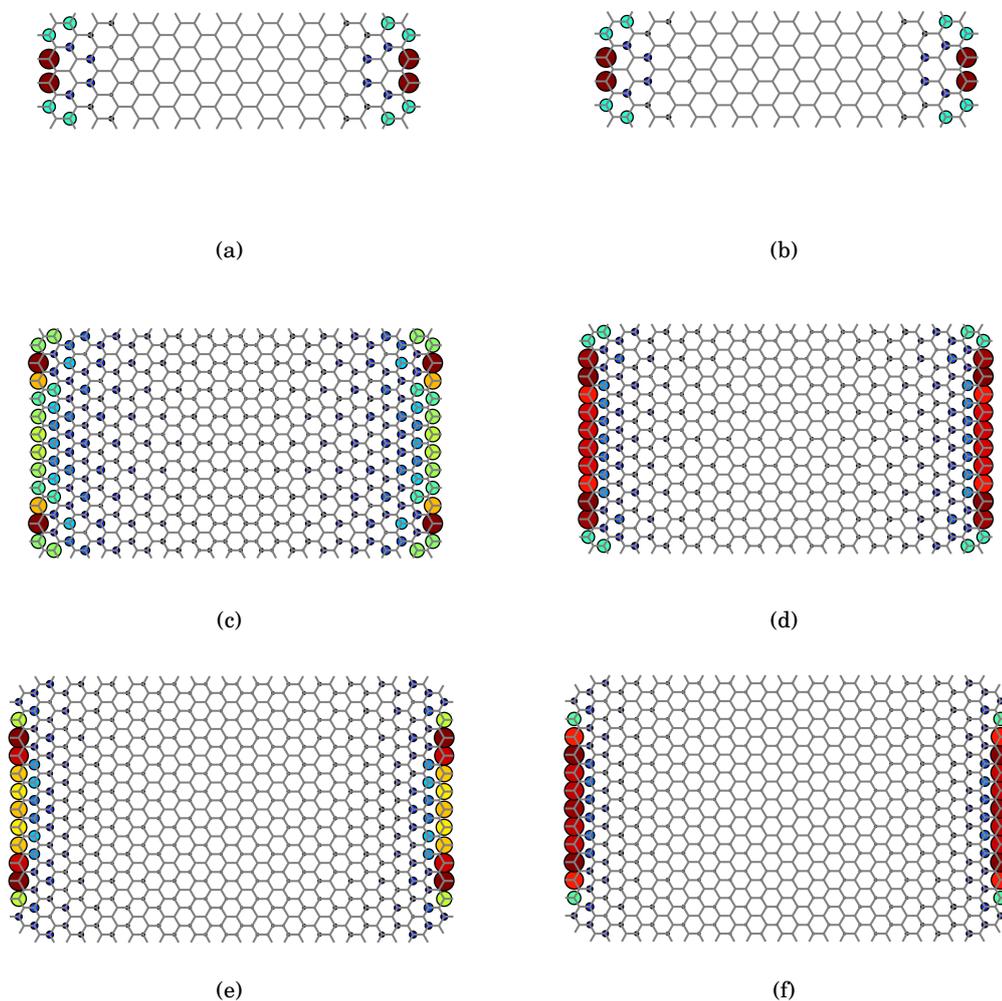


Figura A.9: Suma de las contribuciones de cada orbital por átomo, a los estados espín para arriba y espín para abajo cercanos al gap, para distintas estructuras RAC: (a) 206 (espín arriba), (b) 206 (espín abajo), (c) 726 (espín arriba), (d) 726 (espín abajo), (e) 890 (espín arriba), (f) 890 (espín abajo). En la figura se muestra los átomos sobre los cuales están estos estados. El área de los círculos y el color son proporcionales a la contribución de cada átomo a la PDOS en la región cercana al gap.

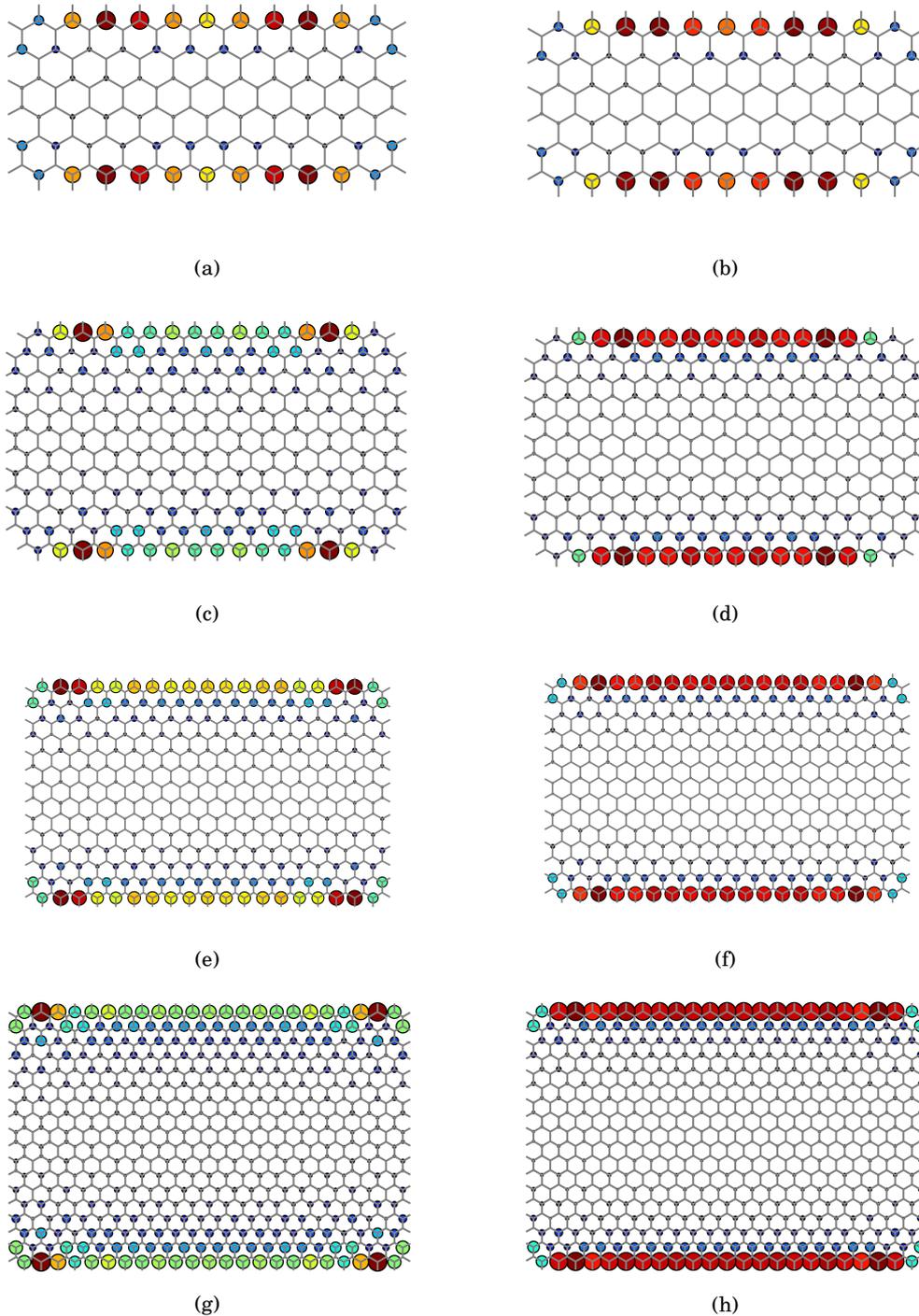


Figura A.10: Suma de las contribuciones de cada orbital por átomo, a los estados espín para arriba y espín para abajo cercanos al gap, para distintas estructuras RZZ: (a) 172 (espín arriba), (b) 172 (espín abajo), (c) 472 (espín arriba), (d) 472 (espín abajo), (e) 612 (espín arriba), (f) 612 (espín abajo), (g) 928 (espín arriba), (h) 928 (espín abajo). En la figura se muestra los átomos sobre los cuales están estos estados. El área de los círculos y el color son proporcionales a la contribución de cada átomo a la PDOS en la región cercana al gap.

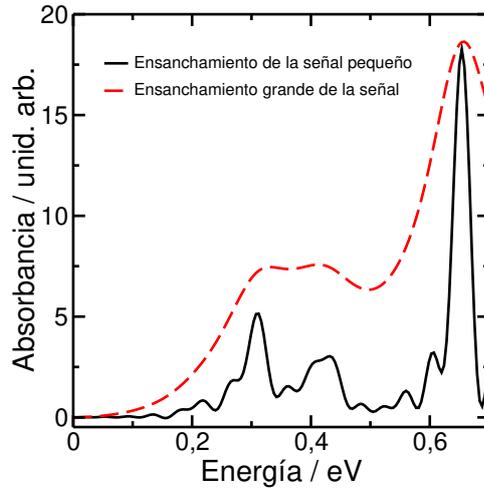


Figura A.11: Espectro de absorción de un nanoflake hexagonal zigzag de 936 átomos, con diferentes anchos de las señales espectrales.

En la figura A.11 se muestra el espectro de absorción del nanoflake HZZ de 936 átomos, con el ensanchamiento de las señales igual al presentado en el capítulo 3 y con un ensanchamiento más pequeño, de manera de poder ver con mayor claridad las señales que aparecen a menores energías. Dichas señales de menor intensidad y energía son consecuencia de los múltiples estados alrededor del nivel de Fermi, por lo que no se pudo extraer el dato de la señal de menor energía para comparar con la tendencia observada en los nanoflakes más pequeños, como se muestra en el capítulo correspondiente.

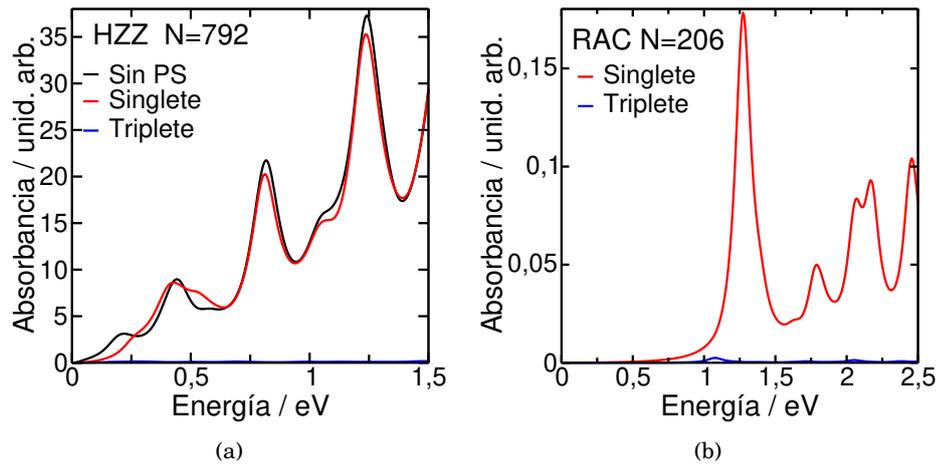


Figura A.12: Espectros de absorción para un (a) nanoflake HZZ de 792 átomos y (b) nanoflake RAC de 206 átomos. En negro se observa el espectro sin polarización de espín, en rojo con polarización de espín singlete y en azul con polarización de espín triplete. Se muestra la importancia de tener en cuenta el espín cuando existen estados en el gap, y cómo se modifica el espectro como consecuencia.

---

Por último en la figura A.12 se muestran los espectros de absorción singlete y triplete para un nanoflake hexagonal zigzag de 792 átomos y una rectangular armchair de 206 átomos (en el caso de la figura (a) se muestra además el espectro calculado sin polarización de espín). Se puede observar que en ambos casos, el espectro triplete tiene intensidades muy bajas por lo que han tenido en cuenta en el cálculo del espectro, tal como se menciona para los nanoflakes triangulares zigzag en el texto del capítulo 3.



## APÉNDICE B: CARÁCTER DE LOS ENLACES ZnO+COLORANTE EN UNA DSSC

En las siguientes tablas se encuentran resumidas las cargas de Mulliken del sitio de adsorción y de un átomo de Zn interno coordinado con cuatro oxígenos. En estas, se muestran las cargas de Mulliken para cada colorante anclado a una nanopartícula de ZnO de 3 nm presentada en el capítulo 5 y para los colorantes indolina D149 y catecol anclados en una nanopartícula de ZnO de 2 nm. El enlace Zn-O (indolina D149), el enlace Zn-O (cumarina 343) y un enlace Zn-O (nanopartícula) en el sitio de adsorción tienen un carácter más covalente que los otros dos oxígenos coordinados al Zn en dicho sitio de adsorción. Mientras que el enlace Zn-O (catecol), el enlace Zn-O (alizarina) y el enlace Zn-O (1,2-naftalenodiol) en el sitio de adsorción, presentan un carácter más covalente que los otros oxígenos coordinados al Zn en el sitio. Por otro lado, el enlace Zn-O (indolina D149) en la nanopartícula de 2 nm tiene un carácter más iónico que el observado en la nanopartícula más grande. Además, el enlace Zn-O (catecol) en la nanopartícula de 2 nm presenta un carácter menos iónico que los otros enlaces Zn-O (nanopartícula) en el sitio de adsorción, como se observó en la nanopartícula de 3 nm. Comparando las cargas de Mulliken en el sitio de adsorción, para cada caso, con las cargas de Mulliken de un Zn interno coordinado con cuatro oxígenos, observamos que los enlaces Zn-O (colorante) en el sitio de adsorción son más covalentes que dentro de la nanopartícula. La única excepción se encontró para el colorante indolina D149, donde el carácter iónico de los enlaces en el sitio de adsorción, es mayor que dentro de la nanopartícula. Tanto la indolina D149 como la cumarina 343 tienen un grupo carboxilato en su grupo de anclaje, es probable que esta característica haga que el enlace Zn-O sea más iónico en cada caso.

APPENDIX B. APÉNDICE B: CARÁCTER DE LOS ENLACES ZNO+COLORANTE EN UNA DSSC

Tabla B.1: Cargas de Mulliken en el sitio de adsorción (SA) para ZnO+indolina D149 y dentro de la nanopartícula de ZnO de 3nm (NP).

| Átomos en el SA | Carga de Mulliken | Átomos dentro de la NP | Carga de Mulliken |
|-----------------|-------------------|------------------------|-------------------|
| Zn(D149)        | 0.5295591         | Zn                     | 0.5243845         |
| O(D149)         | -0.5433712        | O                      | -0.5283494        |
| O(NP)           | -0.5828404        | O                      | -0.5256801        |
| O(NP)           | -0.5956869        | O                      | -0.5212445        |
| O(NP)           | -0.5235624        | O                      | -0.5302572        |

Tabla B.2: Cargas de Mulliken en el sitio de adsorción (SA) para ZnO+alizarina y dentro de la nanopartícula de ZnO de 3nm (NP).

| Átomos en el SA | Carga de Mulliken | Átomos dentro de la NP | Carga de Mulliken |
|-----------------|-------------------|------------------------|-------------------|
| Zn(Alz)         | 0.5302219         | Zn                     | 0.5243940         |
| O(Alz)          | -0.4383912        | O                      | -0.5283732        |
| O(NP)           | -0.5641117        | O                      | -0.5257125        |
| O(NP)           | -0.6048059        | O                      | -0.5212517        |
| O(NP)           | -0.5172424        | O                      | -0.5303063        |

Tabla B.3: Cargas de Mulliken en el sitio de adsorción (SA) para ZnO+1,2-naftalenodiol y dentro de la nanopartícula de ZnO de 3nm (NP).

| Átomos en el SA | Carga de Mulliken | Átomos dentro de la NP | Carga de Mulliken |
|-----------------|-------------------|------------------------|-------------------|
| Zn(NAP)         | 0.5264072         | Zn                     | 0.5243626         |
| O(NAP)          | -0.4211864        | O                      | -0.5283208        |
| O(NP)           | -0.4775057        | O                      | -0.5256519        |
| O(NP)           | -0.5908957        | O                      | -0.5212326        |
| O(NP)           | -0.6015182        | O                      | -0.5302501        |

Tabla B.4: Cargas de Mulliken en el sitio de adsorción (SA) para ZnO+catecol y dentro de la nanopartícula de ZnO de 3nm (NP).

| Átomos en el SA | Carga de Mulliken | Átomos dentro de la NP | Carga de Mulliken |
|-----------------|-------------------|------------------------|-------------------|
| Zn(Cat)         | 0.5510381         | Zn                     | 0.5242820         |
| O(Cat)          | -0.5233796        | O                      | -0.5283878        |
| O(NP)           | -0.5551405        | O                      | -0.5255093        |
| O(NP)           | -0.6066901        | O                      | -0.5212221        |
| O(NP)           | -0.5775354        | O                      | -0.5302738        |

Tabla B.5: Cargas de Mulliken en el sitio de adsorción (SA) para ZnO+cumarina 343 y dentro de la nanopartícula de ZnO de 3nm (NP).

| Átomos en el SA | Carga de Mulliken | Átomos dentro de la NP | Carga de Mulliken |
|-----------------|-------------------|------------------------|-------------------|
| Zn(Cou)         | 0.5499334         | Zn                     | 0.5244455         |
| O(Cou)          | -0.5051136        | O                      | -0.5283918        |
| O(NP)           | -0.5835218        | O                      | -0.5257139        |
| O(NP)           | -0.4838905        | O                      | -0.5212502        |
| O(NP)           | -0.5785036        | O                      | -0.5302773        |

Tabla B.6: Cargas de Mulliken en el sitio de adsorción (SA) para ZnO+indolina D149 y dentro de la nanopartícula de ZnO de 2nm (NP).

| Átomos en el SA | Carga de Mulliken | Átomos dentro de la NP | Carga de Mulliken |
|-----------------|-------------------|------------------------|-------------------|
| Zn(D149)        | 0.5593777         | Zn                     | 0.5530891         |
| O(D149)         | -0.5886073        | O                      | -0.5626287        |
| O(NP)           | -0.5887542        | O                      | -0.5560932        |
| O(NP)           | -0.5581946        | O                      | -0.5720930        |
| O(NP)           | -0.4895439        | O                      | -0.5511575        |

Tabla B.7: Cargas de Mulliken en el sitio de adsorción (SA) para ZnO+catecol y dentro de la nanopartícula de ZnO de 2nm (NP).

| Átomos en el SA | Carga de Mulliken | Átomos dentro de la NP | Carga de Mulliken |
|-----------------|-------------------|------------------------|-------------------|
| Zn(Cat)         | 0.5227699         | Zn                     | 0.5530119         |
| O(Cat)          | -0.5360789        | O                      | -0.5626321        |
| O(NP)           | -0.5757799        | O                      | -0.5560431        |
| O(NP)           | -0.5403295        | O                      | -0.5724120        |
| O(NP)           | -0.5107422        | O                      | -0.5510645        |



## BIBLIOGRAFÍA

- [1] José Roldán Vilorio.  
*Energías Renovables: Lo que Hay que Saber*.  
Paraninfo, 2012.
- [2] John Twidell and Tony Weir.  
*Renewable Energy Resources*.  
Routledge, 2015.
- [3] Thomas R. Karl.  
Modern Global Climate Change.  
*Science*, 302(5651):1719–1723, 2003.
- [4] Arthur J Nozik and John Miller.  
Introduction to Solar Photon Conversion.  
*Chemical Reviews*, 110(11):6443–6445, 2010.
- [5] R.W. Miles, K.M. Hynes, and I. Forbes.  
Photovoltaic solar cells: An overview of state-of-the-art cell development and environmental issues.  
*Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 51(1-3):1–42, 2005.
- [6] Arumugam Manthiram, Xingwen Yu, and Shaofei Wang.  
Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes.  
*Nature Reviews Materials*, 2(4):16103, 2017.
- [7] Macmillan Publishers Limited.  
Foundations for the future.  
*Nature Energy*, 1(9):16147, 2016.
- [8] Gordon Stewart and Michael Muskulus.  
A Review and Comparison of Floating Offshore Wind Turbine Model Experiments.  
*Energy Procedia*, 94(1876):227–231, 2016.
- [9] Clive Baker.  
Tidal Power.

- Energy Policy*, 19(8):792–797, 1991.
- [10] Phaedon Avouris and Marcus Freitag.  
Graphene Photonics, Plasmonics, and Optoelectronics.  
*IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 20(1):72–83, 2014.
- [11] Tahmineh Mahmoudi, Yousheng Wang, and Yoon-Bong Hahn.  
Graphene and its derivatives for solar cells application.  
*Nano Energy*, 47(January):51–65, 2018.
- [12] Joseph D. Roy-Mayhew and Ilhan A. Aksay.  
Graphene Materials and Their Use in Dye-Sensitized Solar Cells.  
*Chemical Reviews*, 114(12):6323–6348, 2014.
- [13] Simone Casaluci, Mauro Gemmi, Vittorio Pellegrini, Aldo Di Carlo, and Francesco Bonaccorso.  
Graphene-based large area dye-sensitized solar cell modules.  
*Nanoscale*, 8(9):5368–5378, 2016.
- [14] Anders Hagfeldt, Gerrit Boschloo, Licheng Sun, Lars Kloo, and Henrik Pettersson.  
Dye-Sensitized Solar Cells.  
*Chemical Reviews*, 110(11):6595–6663, 2010.
- [15] B Aradi, B Hourahine, and Th Frauenheim.  
DFTB+, a Sparse Matrix-Based Implementation of the DFTB Method †.  
*The Journal of Physical Chemistry A*, 111(26):5678–5684, 2007.
- [16] P. Hohenberg and W. Kohn.  
Inhomogeneous Electron Gas.  
*Physical Review*, 136(3B):B864–B871, 1964.
- [17] W. Kohn and L. J. Sham.  
Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects.  
*Physical Review*, 140(4A):A1133–A1138, 1965.
- [18] Thomas Frauenheim, Gotthard Seifert, Marcus Elstner, Thomas Niehaus, Christof Köhler, Marc Amkreutz, Michael Sternberg, Zoltán Hajnal, Aldo Di Carlo, and Sándor Suhai.  
Atomistic simulations of complex materials: ground-state and excited-state properties.  
*Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11):3015–3047, 2002.
- [19] Gotthard Seifert and Jan Ole Joswig.  
Density-functional tight binding-an approximate density-functional theory method.  
*Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2(3):456–465, 2012.

- [20] Marcus Elstner and Gotthard Seifert.  
Density functional tight binding.  
*Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 372(2011):20120483–20120483, 2014.
- [21] Pekka Koskinen and Ville Mäkinen.  
Density-functional tight-binding for beginners.  
*Computational Materials Science*, 47(1):237–253, 2009.
- [22] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Suhai, and G. Seifert.  
Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties.  
*Physical Review B*, 58(11):7260–7268, 1998.
- [23] Michael Gaus, Qiang Cui, and Marcus Elstner.  
Density functional tight binding: Application to organic and biological molecules.  
*Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 4(1):49–61, 2014.
- [24] Anders S. Christensen, Tomáš Kubař, Qiang Cui, and Marcus Elstner.  
Semiempirical Quantum Mechanical Methods for Noncovalent Interactions for Chemical and Biochemical Applications.  
*Chemical Reviews*, 116(9):5301–5337, 2016.
- [25] M. Belén Oviedo, Christian F. A. Negre, and Cristián G. Sánchez.  
Dynamical simulation of the optical response of photosynthetic pigments.  
*Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(25):6706–6711, 2010.
- [26] Christian F. A. Negre, Valeria C. Fuertes, M. Belén Oviedo, Fabiana Y. Oliva, and Cristián G. Sánchez.  
Quantum Dynamics of Light-Induced Charge Injection in a Model Dye–Nanoparticle Complex.  
*The Journal of Physical Chemistry C*, 116(28):14748–14753, 2012.
- [27] K. Yabana and G. F. Bertsch.  
Time-dependent local-density approximation in real time.  
*Physical Review B*, 54(7):4484–4487, 1996.
- [28] Micael J. T. Oliveira, Alberto Castro, Miguel A. L. Marques, and Angel Rubio.  
On the Use of Neumann’s Principle for the Calculation of the Polarizability Tensor of Nanostructures.  
*Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(7):3392–3398, 2008.

- [29] María Belén Oviedo.  
*Dinámica Cuántica de Sistemas Moleculares Complejos en Tiempo Real.*  
PhD thesis, Departamento de Matemática y Física. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Córdoba, 2013.
- [30] Christian F. A. Negre.  
*Dinámica Cuántica de Nanosistemas Fuera del Equilibrio.*  
PhD thesis, Departamento de Matemática y Física. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Córdoba, 2010.
- [31] Steve Plimpton.  
Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics.  
*Journal of Computational Physics*, 117(1):1–19, 1995.
- [32] R. A. Buckingham.  
The Classical Equation of State of Gaseous Helium, Neon and Argon.  
*Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 168(933):264–283, 1938.
- [33] A. J. Kulkarni, M. Zhou, and F. J. Ke.  
Orientation and size dependence of the elastic properties of zinc oxide nanobelts.  
*Nanotechnology*, 16(12):2749–2756, 2005.
- [34] Luis E. F. Foa Torres, Stephan Roche, and Jean-Christophe Charlier.  
*Introduction to Graphene-Based Nanomaterials: From Electronic Structure to Quantum Transport.*  
Cambridge University Press, 2014.
- [35] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Zhang Y., S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov.  
Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films.  
*Science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [36] P. R. Wallace.  
The Band Theory of Graphite.  
*Physical Review*, 71(9):622–634, 1947.
- [37] Carlos-Andres Palma, Manohar Awasthi, Yenny Hernandez, Xinliang Feng, Klaus Müllen, Thomas a. Niehaus, and Johannes V. Barth.  
Sub-Nanometer Width Armchair Graphene Nanoribbon Energy Gap Atlas.  
*The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(16):3228–3235, 2015.

- [38] Oded Hod, Verónica Barone, and Gustavo E. Scuseria.  
Half-metallic graphene nanodots: A comprehensive first-principles theoretical study.  
*Physical Review B*, 77(3):035411, 2008.
- [39] Wei L. Wang, Sheng Meng, and Efthimios Kaxiras.  
Graphene NanoFlakes with Large Spin.  
*Nano Letters*, 8(1):241–245, 2008.
- [40] Young-Woo Son, Marvin L. Cohen, and Steven G. Louie.  
Energy Gaps in Graphene Nanoribbons.  
*Physical Review Letters*, 97(21):216803, 2006.
- [41] Motohiko Ezawa.  
Metallic graphene nanodisks: Electronic and magnetic properties.  
*Physical Review B*, 76(24):245415, 2007.
- [42] J. Fernández-Rossier and J. J. Palacios.  
Magnetism in Graphene Nanoislands.  
*Physical Review Letters*, 99(17):177204, 2007.
- [43] Matthias Treier, Carlo Antonio Pignedoli, Teodoro Laino, Ralph Rieger, Klaus Müllen, Daniele Passerone, and Roman Fasel.  
Surface-assisted cyclodehydrogenation provides a synthetic route towards easily processable and chemically tailored nanographenes.  
*Nature Chemistry*, 3(1):61–67, 2011.
- [44] Subash Sharma, Golap Kalita, Riteshkumar Vishwakarma, Zurita Zulkifli, and Masaki Tanemura.  
Opening of triangular hole in triangular-shaped chemical vapor deposited hexagonal boron nitride crystal.  
*Scientific Reports*, 5(1):10426, 2015.
- [45] Florian Dötz, Johann Diedrich Brand, Shunji Ito, Lileta Gherghel, and Klaus Müllen.  
Synthesis of Large Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Variation of Size and Periphery.  
*Journal of the American Chemical Society*, 122(32):7707–7717, 2000.
- [46] Zhengtang Luo, Seungchul Kim, Nicole Kawamoto, Andrew M. Rappe, and A. T. Charlie Johnson.  
Growth Mechanism of Hexagonal-Shape Graphene Flakes with Zigzag Edges.  
*ACS Nano*, 5(11):9154–9160, 2011.
- [47] Ruili Liu, Dongqing Wu, Xinliang Feng, and Klaus Müllen.

- Bottom-Up Fabrication of Photoluminescent Graphene Quantum Dots with Uniform Morphology.  
*Journal of the American Chemical Society*, 133(39):15221–15223, 2011.
- [48] Hongqing Shi, Amanda S. Barnard, and Ian K. Snook.  
Quantum mechanical properties of graphene nano-flakes and quantum dots.  
*Nanoscale*, 4(21):6761, 2012.
- [49] Sangam Banerjee and Dhananjay Bhattacharyya.  
Electronic properties of nano-graphene sheets calculated using quantum chemical DFT.  
*Computational Materials Science*, 44(1):41–45, 2008.
- [50] Wen-Long Ma and Shu-Shen Li.  
Electrically controllable energy gaps in graphene quantum dots.  
*Applied Physics Letters*, 100(16):163109, 2012.
- [51] Z. Z. Zhang, Kai Chang, and F. M. Peeters.  
Tuning of energy levels and optical properties of graphene quantum dots.  
*Physical Review B*, 77(23):235411, 2008.
- [52] Isil Ozfidan, Marek Korkusinski, a. Devrim Güçlü, John a. McGuire, and Pawel Hawrylak.  
Microscopic theory of the optical properties of colloidal graphene quantum dots.  
*Physical Review B*, 89(8):085310, 2014.
- [53] Stefan Schumacher.  
Photophysics of graphene quantum dots: Insights from electronic structure calculations.  
*Physical Review B*, 83(8):081417, 2011.
- [54] R.B. Chen, C.P. Chang, and M.F. Lin.  
Electric-field-tunable electronic properties of graphene quantum dots.  
*Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 42(10):2812–2815, 2010.
- [55] Yunhai Li, Huabing Shu, Shudong Wang, and Jinlan Wang.  
Electronic and Optical Properties of Graphene Quantum Dots: The Role of Many-Body Effects.  
*The Journal of Physical Chemistry C*, 119(9):4983–4989, 2015.
- [56] Wei Hu, Lin Lin, Chao Yang, and Jinlong Yang.  
Electronic structure and aromaticity of large-scale hexagonal graphene nanoflakes.  
*The Journal of Chemical Physics*, 141(21):214704, 2014.
- [57] H. P. Heiskanen, M. Manninen, and J. Akola.  
Electronic structure of triangular, hexagonal and round graphene flakes near the Fermi level.

- New Journal of Physics*, 10(10):103015, 2008.
- [58] J. Akola, H. P. Heiskanen, and M. Manninen.  
Edge-dependent selection rules in magic triangular graphene flakes.  
*Physical Review B*, 77(19):193410, 2008.
- [59] Hiroto Tachikawa and Hiroshi Kawabata.  
Ground and low-lying excited electronic states of graphene flakes: a density functional theory study.  
*Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 44(20):205105, 2011.
- [60] Kyohei Yoneda, Masayoshi Nakano, Ryohei Kishi, Hideaki Takahashi, Akihiro Shimizu, Takashi Kubo, Kenji Kamada, Koji Ohta, Benoît Champagne, and Edith Botek.  
Third-order nonlinear optical properties of trigonal, rhombic and bow-tie graphene nanoflakes with strong structural dependence of diradical character.  
*Chemical Physics Letters*, 480(4-6):278–283, 2009.
- [61] M a Akhukov, Shengjun Yuan, a Fasolino, and M I Katsnelson.  
Electronic, magnetic and transport properties of graphene ribbons terminated by nanotubes.  
*New Journal of Physics*, 14(12):123012, 2012.
- [62] A. Kuc, T. Heine, and G. Seifert.  
Structural and electronic properties of graphene nanoflakes.  
*Physical Review B*, 81(8):085430, 2010.
- [63] Hongqing Shi, Amanda S Barnard, and Ian K Snook.  
Modelling the role of size, edge structure and terminations on the electronic properties of trigonal graphene nanoflakes.  
*Nanotechnology*, 23(6):065707, 2012.
- [64] Hongqing Shi, Lin Lai, Ian K Snook, and Amanda S Barnard.
- [65] A. D. Güçlü, P. Potasz, and P. Hawrylak.  
Excitonic absorption in gate-controlled graphene quantum dots.  
*Physical Review B*, 82(15):155445, 2010.
- [66] H. Şahin, R. T. Senger, and S. Ciraci.  
Spintronic properties of zigzag-edged triangular graphene flakes.  
*Journal of Applied Physics*, 108(7):074301, 2010.
- [67] M. Zarenia, A. Chaves, G. A. Farias, and F. M. Peeters.  
Energy levels of triangular and hexagonal graphene quantum dots: A comparative study between the tight-binding and Dirac equation approach.

- Physical Review B*, 84(24):245403, 2011.
- [68] Sukosin Thongrattanasiri, Alejandro Manjavacas, and F. Javier García de Abajo. Quantum Finite-Size Effects in Graphene Plasmons. *ACS Nano*, 6(2):1766–1775, 2012.
- [69] Alejandro Manjavacas, Sukosin Thongrattanasiri, and F. Javier García de Abajo. Plasmons driven by single electrons in graphene nanoislands. *Nanophotonics*, 2(2):139–151, 2013.
- [70] Yang Li, Hong Zhang, Da-Wei Yan, Hai-Feng Yin, and Xin-Lu Cheng. Secondary plasmon resonance in graphene nanostructures. *Frontiers of Physics*, 10(1):102–108, 2015.
- [71] Weihua Wang, Peter Apell, and Jari Kinaret. Edge plasmons in graphene nanostructures. *Physical Review B*, 84(8):085423, 2011.
- [72] Haifeng Yin and Hong Zhang. Plasmons in graphene nanostructures. *Journal of Applied Physics*, 111(10):103502, 2012.
- [73] A. M. Silva, M. S. Pires, V. N. Freire, E. L. Albuquerque, D. L. Azevedo, and E. W. S Caetano. Graphene Nanoflakes: Thermal Stability, Infrared Signatures, and Potential Applications in the Field of Spintronics and Optical Nanodevices. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(41):17472–17485, 2010.
- [74] Caterina Cocchi, Deborah Prezzi, Alice Ruini, Marilia J Caldas, and Elisa Molinari. Anisotropy and Size Effects on the Optical Spectra of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(33):6507–6513, 2014.
- [75] Sharma S. R. K. C Yamijala, Madhuri Mukhopadhyay, and Swapan K. Pati. Linear and Nonlinear Optical Properties of Graphene Quantum Dots: A Computational Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(21):12079–12087, 2015.
- [76] Christian F. A. Negre and Cristián G. Sánchez. Atomistic structure dependence of the collective excitation in metal nanoparticles. *The Journal of Chemical Physics*, 129(3):034710, 2008.
- [77] Christian F. A. Negre and Cristián G. Sánchez. Effect of molecular adsorbates on the plasmon resonance of metallic nanoparticles. *Chemical Physics Letters*, 494(4-6):255–259, 2010.

- [78] Oscar A. Douglas-Gallardo, Matías Berdakin, and Cristián G. Sánchez.  
Atomistic Insights into Chemical Interface Damping of Surface Plasmon Excitations in Silver Nanoclusters.  
*The Journal of Physical Chemistry C*, 120(42):24389–24399, 2016.
- [79] Claire Berger.  
Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene.  
*Science*, 312(5777):1191–1196, 2006.
- [80] X Li, X Wang, L Zhang, S Lee, and H Dai.  
Chemically Derived, Ultrasmooth Graphene Nanoribbon Semiconductors.  
*Science*, 319(5867):1229–1232, 2008.
- [81] Liying Jiao, Li Zhang, Xinran Wang, Georgi Diankov, and Hongjie Dai.  
Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes.  
*Nature*, 458(7240):877–880, 2009.
- [82] Dmitry V. Kosynkin, Amanda L. Higginbotham, Alexander Sinitskii, Jay R. Lomeda, Ayrat Dimiev, B. Katherine Price, and James M. Tour.  
Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons.  
*Nature*, 458(7240):872–876, 2009.
- [83] Jinming Cai, Pascal Ruffieux, Rached Jaafar, Marco Bieri, Thomas Braun, Stephan Blankenburg, Matthias Muoth, Ari P. Seitsonen, Moussa Saleh, Xinliang Feng, Klaus Müllen, and Roman Fasel.  
Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons.  
*Nature*, 466(7305):470–473, 2010.
- [84] Kyoko Nakada, Mitsutaka Fujita, Gene Dresselhaus, and Mildred S. Dresselhaus.  
Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence.  
*Physical Review B*, 54(24):17954–17961, 1996.
- [85] Junais Habeeb Mokkath.  
Optical response tuning in graphene nanoflakes: A computational study.  
*Chemical Physics Letters*, 692:102–105, 2018.
- [86] Chennupati Jagadish and Stephen Pearton.  
*Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*.  
Elsevier, 2006.
- [87] Zhong Lin Wang.  
Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications.  
*Journal of Physics: Condensed Matter*, 16:R829–R858, 2004.

- [88] Ü Özgür, Ya I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç.  
A comprehensive review of ZnO materials and devices.  
*Journal of Applied Physics*, 98(4):041301, 2005.
- [89] Anderson Janotti and Chris G Van de Walle.  
Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor.  
*Reports on Progress in Physics*, 72(12):126501, 2009.
- [90] Hadis Morkoç and Ümit Özgür.  
*Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*.  
Wiley-VCH, 2009.
- [91] Qifeng Zhang, Christopher S. Dandeneau, Xiaoyuan Zhou, and Guozhong Cao.  
ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells.  
*Advanced Materials*, 21(41):4087–4108, 2009.
- [92] Myrsini Giannouli.  
Nanostructured ZnO, TiO<sub>2</sub>, and Composite ZnO/TiO<sub>2</sub> Films for Application in Dye-Sensitized Solar Cells.  
*International Journal of Photoenergy*, 2013:1–8, 2013.
- [93] Qiang Peng and Yuancheng Qi.  
ZnO Nanowires and Their Application for Solar Cells.  
In *Nanowires - Implementations and Applications*. InTech, 2011.
- [94] Matt Law, Lori E. Greene, Justin C. Johnson, Richard Saykally, and Peidong Yang.  
Nanowire dye-sensitized solar cells.  
*Nature Materials*, 4(6):455–459, 2005.
- [95] Jason B. Baxter and Eray S. Aydil.  
Nanowire-based dye-sensitized solar cells.  
*Applied Physics Letters*, 86(5):053114, 2005.
- [96] P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, R. He, and H. J. Choi.  
Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties.  
*Advanced Functional Materials*, 12(5):323–331, 2002.
- [97] Chen Hao Ku and Jih Jen Wu.  
Electron transport properties in ZnO nanowire array/nanoparticle composite dye-sensitized solar cells.  
*Applied Physics Letters*, 91(9):093117, 2007.

- [98] Yangyang Zhang, Manoj K. Ram, Elias K. Stefanakos, and D. Yogi Goswami.  
Synthesis, Characterization, and Applications of ZnO Nanowires.  
*Journal of Nanomaterials*, 2012:1–22, 2012.
- [99] Hugh F. Wilson, Chunguang Tang, and Amanda S. Barnard.  
Morphology of Zinc Oxide Nanoparticles and Nanowires: Role of Surface and Edge Energies.  
*The Journal of Physical Chemistry C*, 120(17):9498–9505, 2016.
- [100] Jürgen Hüpkes, Jorj I. Owen, Sascha E. Pust, and Eerke Bunte.  
Chemical Etching of Zinc Oxide for Thin-Film Silicon Solar Cells.  
*ChemPhysChem*, 13(1):66–73, 2012.
- [101] Eric A. Meulenkamp.  
Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles.  
*The Journal of Physical Chemistry B*, 102(29):5566–5572, 1998.
- [102] Rajneesh Mohan, S.-J. Kim, and K. Karthikeyan.  
Application of ZnO Nanowires for the Photodegradation of Resazurin.  
In *2011 First ACIS/JNU International Conference on Computers, Networks, Systems and Industrial Engineering*, pages 45–48. IEEE, 2011.
- [103] Teng Wang, Zhengbo Jiao, Tao Chen, Yawen Li, Wei Ren, Shengling Lin, Gongxuan Lu, Jinhua Ye, and Yingpu Bi.  
Vertically aligned ZnO nanowire arrays tip-grafted with silver nanoparticles for photoelectrochemical applications.  
*Nanoscale*, 5(16):7552, 2013.
- [104] Apurba Sinhamahapatra, Arnab Kanti Giri, Provas Pal, Sandip Kumar Pahari, Hari C. Bajaj, and Asit Baran Panda.  
A rapid and green synthetic approach for hierarchically assembled porous ZnO nanoflakes with enhanced catalytic activity.  
*Journal of Materials Chemistry*, 22(33):17227, 2012.
- [105] Rama Krishna Chava and Misook Kang.  
Improving the photovoltaic conversion efficiency of ZnO based dye sensitized solar cells by indium doping.  
*Journal of Alloys and Compounds*, 692:67–76, 2016.
- [106] Rocío Sánchez-de Armas, Jaime Oviedo, Miguel Ángel San Miguel, and Javier Fdez Sanz.  
Direct vs Indirect Mechanisms for Electron Injection in Dye-Sensitized Solar Cells.  
*The Journal of Physical Chemistry C*, 115(22):11293–11301, 2011.

- [107] Valeria C. Fuertes, Christian F. A. Negre, M. Belén Oviedo, Franco P. Bonafé, Fabiana Y. Oliva, and Cristián G. Sánchez.  
A theoretical study of the optical properties of nanostructured TiO<sub>2</sub>.  
*Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(11):115304, 2013.
- [108] T. P. Chou, Qifeng Zhang, G. E. Fryxell, and G. Z. Cao.  
Hierarchically Structured ZnO Film for Dye-Sensitized Solar Cells with Enhanced Energy Conversion Efficiency.  
*Advanced Materials*, 19(18):2588–2592, 2007.
- [109] Hsin-Ming Cheng and Wen-Feng Hsieh.  
Electron transfer properties of organic dye-sensitized solar cells based on indoline sensitizers with ZnO nanoparticles.  
*Nanotechnology*, 21(48):485202, 2010.
- [110] Nehal A Salahuddin, Maged El-kemary, and Ebtisam M Ibrahim.  
Synthesis and Characterization of ZnO Nanoparticles via Precipitation Method : Effect of Annealing Temperature on Particle Size.  
*Nanoscience and Nanotechnology*, 5(4):82–88, 2015.
- [111] Michael Grätzel.  
Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells.  
*Accounts of Chemical Research*, 42(11):1788–1798, 2009.
- [112] Takeru Bessho, Eiji Yoneda, Jun-Ho Yum, Matteo Guglielmi, Ivano Tavernelli, Hachiro Imai, Ursula Rothlisberger, Mohammad K. Nazeeruddin, and Michael Gratzel.  
New Paradigm in Molecular Engineering of Sensitizers for Solar Cell Applications.  
*Journal of the American Chemical Society*, 131(16):5930–5934, 2009.
- [113] Michael Grätzel.  
Photoelectrochemical cells.  
*Nature*, 414(6861):338–344, 2001.
- [114] Michael Grätzel.  
Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells.  
*Inorganic Chemistry*, 44(20):6841–6851, 2005.
- [115] M. Belén Oviedo, Ximena Zarate, Christian F A Negre, Eduardo Schott, Ramiro Arratia-Pérez, and Cristián G. Sánchez.  
Quantum Dynamical Simulations as a Tool for Predicting Photoinjection Mechanisms in Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> Solar Cells.  
*The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(18):2548–2555, 2012.

- [116] Michael Grätzel.  
Dye-sensitized solar cells.  
*Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4(2):145–153, 2003.
- [117] Jiawei Gong, Jing Liang, and K. Sumathy.  
Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials.  
*Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8):5848–5860, 2012.
- [118] Anders Hagfeldt and Michael Grätzel.  
Molecular Photovoltaics.  
*Accounts of Chemical Research*, 33(5):269–277, 2000.
- [119] Aleksandra B. Djurišić and Yu Hang Leung.  
Optical Properties of ZnO Nanostructures.  
*Small*, 2(8-9):944–961, 2006.
- [120] Rocío Sánchez-de Armas, Miguel Ángel San Miguel, Jaime Oviedo, and Javier Fdez. Sanz.  
Coumarin derivatives for dye sensitized solar cells: a TD-DFT study.  
*Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(1):225–233, 2012.
- [121] Walter R. Duncan and Oleg V. Prezhdo.  
Theoretical Studies of Photoinduced Electron Transfer in Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub>.  
*Annual Review of Physical Chemistry*, 58(1):143–184, 2007.
- [122] Filippo De Angelis.  
Direct vs. indirect injection mechanisms in perylene dye-sensitized solar cells: A DFT/TDDFT investigation.  
*Chemical Physics Letters*, 493(4-6):323–327, 2010.
- [123] Agnieszka Nawrocka and Stanisław Krawczyk.  
Electronic Excited State of Alizarin Dye Adsorbed on TiO<sub>2</sub> Nanoparticles: A Study by Electroabsorption (Stark Effect) Spectroscopy.  
*The Journal of Physical Chemistry C*, 112(27):10233–10241, 2008.
- [124] Jan Sobuś, Gotard Burdziński, Jerzy Karolczak, Jesús Idígoras, Juan a. Anta, and Marcin Ziólek.  
Comparison of TiO<sub>2</sub> and ZnO Solar Cells Sensitized with an Indoline Dye: Time-Resolved Laser Spectroscopy Studies of Partial Charge Separation Processes.  
*Langmuir*, 30(9):2505–2512, 2014.
- [125] Jie Xu, Hui Zhang, Guijie Liang, Luoxin Wang, Xu Weilin, Weigang Cui, and Li Zengchang.  
DFT studies on the electronic structures of indoline dyes for dye-sensitized solar cells.

- Journal of the Serbian Chemical Society*, 75(2):259–269, 2010.
- [126] Kohjiro Hara, Tadatake Sato, Ryuzi Katoh, Akihiro Furube, Yasuyo Ohga, Akira Shinpo, Sadaharu Suga, Kazuhiro Sayama, Hideki Sugihara, and Hironori Arakawa.  
Molecular Design of Coumarin Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells.  
*The Journal of Physical Chemistry B*, 107(2):597–606, 2003.
- [127] Xiaogang Liu, Jacqueline M. Cole, Paul G. Waddell, Tze-Chia Lin, Jignesh Radia, and Anita Zeidler.  
Molecular Origins of Optoelectronic Properties in Coumarin Dyes: Toward Designer Solar Cell and Laser Applications.  
*The Journal of Physical Chemistry A*, 116(1):727–737, 2012.
- [128] Jane Falgenhauer, Christoph Richter, Hidetoshi Miura, and Derck Schlettwein.  
Stable Sensitization of ZnO by Improved Anchoring of Indoline Dyes.  
*ChemPhysChem*, 13(12):2893–2897, 2012.
- [129] Ahmed El-Zohry, Andreas Orthaber, and Burkhard Zietz.  
Isomerization and Aggregation of the Solar Cell Dye D149.  
*The Journal of Physical Chemistry C*, 116(50):26144–26153, 2012.
- [130] Takuya Dentani, Yasuhiro Kubota, Kazumasa Funabiki, Jiye Jin, Tsukasa Yoshida, Hideki Minoura, Hidetoshi Miura, and Masaki Matsui.  
Novel thiophene-conjugated indolinedyes for zinc oxide solar cells.  
*New J. Chem.*, 33(1):93–101, 2009.
- [131] Hiroaki Horiuchi, Ryuzi Katoh, Kohjiro Hara, Masatoshi Yanagida, Shigeo Murata, Hironori Arakawa, and M. Tachiya.  
Electron Injection Efficiency from Excited N3 into Nanocrystalline ZnO Films: Effect of (N3Zn 2+ ) Aggregate Formation.  
*The Journal of Physical Chemistry B*, 107(11):2570–2574, 2003.
- [132] A. P. Uthirakumar.  
Fabrication of ZnO Based Dye Sensitized Solar Cells.  
In *Solar Cells - Dye-Sensitized Devices*, volume 87, pages 715–719. InTech, 2011.
- [133] Nobuya Sakai, Tsutomu Miyasaka, and Takurou N. Murakami.  
Efficiency Enhancement of ZnO-Based Dye-Sensitized Solar Cells by Low-Temperature TiCl 4 Treatment and Dye Optimization.  
*The Journal of Physical Chemistry C*, 117(21):10949–10956, 2013.
- [134] Lei Zhang and Jacqueline M. Cole.  
Anchoring Groups for Dye-Sensitized Solar Cells.

---

*ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(6):3427–3455, 2015.

[135] Daglish C.

The Ultraviolet Absorption Spectra of Some Hydroxynaphthalenes.

*Journal of the American Chemical Society*, 72(11):4859–4864, 1950.

[136] Mariachiara Pastore and Filippo De Angelis.

Aggregation of Organic Dyes on TiO<sub>2</sub> in Dye-Sensitized Solar Cells Models: An ab Initio Investigation.

*ACS Nano*, 4(1):556–562, 2010.

[137] Christian F. A. Negre, Karin J. Young, Ma Belén Oviedo, Laura J. Allen, Cristián G. Sánchez, Katarzyna N. Jarzemska, Jason B. Benedict, Robert H. Crabtree, Philip Coppens, Gary W. Brudvig, and Victor S. Batista.

Photoelectrochemical Hole Injection Revealed in Polyoxotitanate Nanocrystals Functionalized with Organic Adsorbates.

*Journal of the American Chemical Society*, 136(46):16420–16429, 2014.

