



Nuevos Nanocompuestos para Celdas Solares Poliméricas: Simulación, Preparación, Caracterización y Evaluación de Desempeño

Lic. Dominique Mombrú

Tesis de Doctorado

Presentada como uno de los requisitos para el título de
Doctor

Programa de Posgrado en Química de la Facultad de Química

Universidad de la República

Programa de Desarrollo de Ciencias Básicas

04/2022

Nuevos Nanocompuestos para Celdas Solares Poliméricas: Simulación, Preparación, Caracterización y Evaluación de Desempeño

Tribunal

Dr. Nicolás Veiga

Dr. Alfredo Juan

Dr. André A. Pasa

Prof. Dr. Ricardo Faccio, Director

Prof. Dr. Mariano Romero, Director

A mi familia; mis padres Álvaro y Ruth, a mi hermano Víctor Hugo, a mi abuela Edelma, y muy especialmente a mi hermano Martín

AGRADECIMIENTOS

A mis tutores y también amigos, los Dres. Ricardo Faccio y Mariano Romero por acercarme la idea de este trabajo, por el apoyo que me han brindado en la realización de esta Tesis y por confiar en mí en todo momento. A Ricardo por la ayuda con la simulación teórica DFT, quien me enseñó a manejar VASP y Gaussian. A Mariano, por su ayuda con la preparación de muestras, dispersión de rayos X a ángulo bajo, las dinámicas moleculares y por haberme dado la oportunidad de asistir al Laboratório Nacional de Luz Síncrotron en Campinas. Ambos estuvieron siempre para el “ida y vuelta” de lo que fue el proceso de la tesis. Aprendí de ambos un sinnúmero de técnicas de caracterización, preparación de muestras, y simulación teórica.

Al tribunal por sus comentarios y sugerencias.

A mis compañeros de la cátedra de Física, Helena Pardo, Martín Esteves, Benjamín Montenegro, Luciana Fernández, Fernando Pignanelli y a mis estudiantes orientadas Agustina Fourmane y Alexia Clavijo. En particular a Martín, con quien hemos hecho un grupo muy bueno y dinámico para mezclar ambas tesis de doctorado y encarar nuevos trabajos.

A mis compañeros del NanoMat, Analía Castro, Pablo Miranda, Patricia Zimet, Juan Pablo Villanueva y Luciana Pereyra.

A la Comisión Académica de Posgrado (CAP), por la beca de doctorado que usufructué hasta mi dedicación total. A PEDECIBA, ANII Y CSIC.

A mis amigas y hermanas de la vida, quienes me acompañan en todo mi camino.

Para finalizar, quería agradecer a mis padres Álvaro y Ruth, a mis hermanos Martín y Víctor Hugo, y a mi abuela Edelma. El agradecimiento especial es para Álvaro, quien no sólo es el que trajo la Nanotecnología y Química de Materiales al Uruguay, sino que también es mi padre, amigo y maestro; con quien tuve y tengo la suerte de compartir con mis dos hermanos, quien siempre está en los buenos y malos momentos. Es quien siempre confió en mí, sin barreras ni obstáculos de ningún tipo. Él que siempre me apoyó en todas mis iniciativas e inquietudes. Un verdadero guerrero de luz para mi familia.

RESUMEN

En este trabajo se estudió la simulación, preparación, caracterización y evaluación de desempeño de materiales constitutivos de electrodo y capa activa en celdas solares poliméricas.

Primeramente, se llevó a cabo la preparación, caracterización y simulación de puntos cuánticos inorgánicos y orgánicos, más específicamente de TiO_2 y grafeno. Se evaluaron teóricamente los efectos de las vacancias y dopados, con el fin de tener una mayor aproximación a lo experimental. Los mismos, fueron empleados como nanocompuestos para capa activa en celdas solares poliméricas, en sistemas donador:aceptor, PVK: TiO_2 y P3HT:GQD. También se prepararon nanocompuestos de PEDOT:PSS y MWCNTs como electrodos para las celdas solares poliméricas.

Las caracterizaciones estructurales fueron llevadas a cabo con diferentes técnicas, donde se destaca la difracción de rayos X de polvo para identificar diferentes ordenamientos cristalinos, la espectroscopía Raman que permite identificar diferentes modos vibracionales, siendo muy importante para los sistemas poliméricos. También se realizaron medidas de espectroscopía UV-Vis para estudiar sus propiedades ópticas y se realizaron medidas de impedancia con el fin de evaluar el desempeño eléctrico de los diferentes nanocompuestos.

En lo que respecta al electrodo, a través de la microscopía Raman confocal en el plano y fuera del plano se observaron cambios estructurales del polímero, en la interfaz con el ITO y en la cercanía a los MWCNTs, y se pudo correlacionar estas modificaciones con el transporte eléctrico. Los mejores nanocompuestos estudiados en este sentido, fueron los que tenían bajos porcentajes de MWCNTs, los cuales mejoran sus propiedades eléctricas en comparación con el polímero sin dopar.

En cuanto a los nanocompuestos preparados para la capa activa, se observa una buena interacción entre el donador y aceptador, y se detectaron cambios en sus propiedades eléctricas que conducen a concluir que pueden ser unos buenos sistemas para ser utilizados como capa activa de celdas solares poliméricas.

Los resultados de esta tesis son prometedores para continuar con esta línea de investigación a futuro.

ABSTRACT

In this Thesis, the simulation, preparation, characterization, and performance of materials comprising electrode and active layer of polymer solar cells were studied.

First, the preparation, characterization and simulation of inorganic and organic quantum dots, more specifically TiO_2 and graphene were carried out. The effects of vacancy and doping were theoretically evaluated to better understand the obtained experimental results. Such materials were used as nanocomposites additives for active layers in polymeric solar cells, through donor:acceptor systems, PVK: TiO_2 and P3HT:GQD. PEDOT:PSS and MWCNTs nanocomposites were also prepared as electrodes for such polymeric solar cells.

The structural characterizations were carried out with different techniques, where powder x-ray diffraction and Raman spectroscopy could be highlighted as important tools to identify different crystalline orders and the identification of different vibrational modes, very important for polymeric systems, respectively. UV-VIS spectroscopy measurements were also carried out to study their optical properties and impedance measurements were carried out to evaluate the performance of the different nanocomposites.

Regarding the electrode, through the in-plane and out-of plane confocal Raman microscopy, structural changes of the polymer were observed in the interface with the ITO and in the proximity to the MWCNTs, and these modifications could be correlated with the electric transport properties. The best nanocomposites studied in this sense, were those who had low percentages of MWCNTs, which improve their electrical properties compared to the non-doped polymer.

As for the nanocomposites prepared for the active layer, a good interaction between the donor and acceptor is observed, and changes were detected in their electrical properties that lead to conclude that they can be good systems to be used as active layer of polymeric solar cells.

The results in this Thesis work are promising and will allow to continue with this research work in the future.

INDICE

LISTA DE TABLAS	xiii
LISTA DE FIGURAS	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS	xxviii

CAPÍTULO 1 – INTRODUCCIÓN	1
1.1 El “no tan largo” camino de los materiales avanzados	2
1.2 Celdas solares poliméricas	9
1.3 Respecto de esta Tesis	13
1.4 Referencias	17

CAPÍTULO 2 – NANOCOMPÓSITOS como ELECTRODOS	20
2.1 NANOCOMPÓSITOS de PEDOT:PSS y MWCNTs	21
2.1.1 Introducción	21
2.1.2 Parte experimental	22
2.1.3 Caracterización	22
2.1.4 Resultados y discusión	23
Espectroscopía de transmitancia óptica	23
Reflectometría de rayos X (XRR)	24
Dispersión de rayos X con ángulo rasante (GI-SAXS)	26
Microscopía Raman Confocal en el plano y fuera del plano	27
Transporte eléctrico DC	33

Transporte eléctrico AC	35
2.1.5 Conclusiones	37
2.1.6 Referencias	38
CAPÍTULO 3 - PUNTOS CUÁNTICOS ORGÁNICOS e INORGÁNICOS para la CAPA ACTIVA	40
3.1 Puntos cuánticos de TiO ₂	41
3.1.1 Introducción	41
3.1.2 Parte experimental	41
3.1.3 Caracterización y métodos computacionales	42
3.1.4 Resultados y discusión	43
3.1.5 Conclusiones	59
3.1.6 Referencias	60
3.2 Puntos cuánticos de GQD	62
3.2.1 Introducción	62
3.2.2 Parte experimental	62
3.2.3 Caracterización y métodos computacionales	62
3.2.4 Resultados y discusión	64
3.2.4.1 Sección experimental	64
3.2.4.2 Sección teórica	68
3.2.4.2 (a) Estudio de vacancias en GQD	68
3.2.4.2 (b) Estudio de dopados de nitrógeno y azufre	84
3.2.5 Conclusiones	94
3.2.6 Referencias	95

CAPÍTULO 4 - NANOCOMPÓSITOS como CAPA ACTIVA	97
4.1 Nanocompósitos de PVK:TiO ₂	98
4.1.1 Introducción	98
4.1.2 Parte experimental	99
4.1.3 Caracterización y métodos computacionales	99
4.1.4 Resultados y discusión	100
Difracción de rayos X de polvo (XRD)	100
Dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS)	103
Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	106
Espectroscopía Raman Confocal	107
Espectroscopía de impedancia AC	109
Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	112
Simulación computacional de espectros Raman	113
Espectroscopía UV-Vis	114
Ensamblaje de la celda	116
4.1.5 Conclusiones	116
4.1.6 Referencias	117
4.2 Estudio teórico del sistema PVK:TiO ₂	119
4.2.1 Métodos computacionales	119
4.2.2 Resultados y discusión	120

4.2.2.1 Geometría	120
4.2.2.2 Análisis de energía	122
4.2.2.3 Estructura electrónica	122
4.2.2.4 Estudio magnético	125
4.2.2.5 Densidad de carga	126
4.2.3 Conclusiones	130
4.2.4 Referencias	130
4.3 Nanocompósitos de P3HT:GQD	132
4.3.1 Introducción	132
4.3.2 Parte experimental	132
4.3.3 Caracterización y métodos computacionales	133
4.3.4 Resultados y discusión	134
4.3.5 Conclusiones	152
4.3.6 Referencias	153
CAPÍTULO 5 - INVESTIGACIÓN DERIVADA de la TESIS	155
5.1 Respuesta eléctrica en películas delgadas de nanocompósitos de PEDOT:PSS y MoS ₂ en condiciones de humedad	156
5.1.1 Introducción	156
5.1.2 Parte experimental	158
Síntesis de MoS ₂	158

Preparación de nanocompósitos de PEDOT:PSS-MoS ₂	158
5.1.3 Caracterización y métodos computacionales	159
5.1.4 Resultados y discusión	160
5.1.5 Conclusiones	170
5.1.6 Referencias	170
5.2 P3HT dopado con LiTFSI	172
5.2.1 Introducción	172
5.2.2 Parte experimental	173
5.2.3 Caracterización y métodos computacionales	174
5.2.4 Resultados y discusión	175
Efecto del dopado sobre la estructura cristalina y amorfa	175
Efecto del dopado en las propiedades vibratorias	180
Efecto del dopado en las propiedades electrónicas: transferencia de carga	184
Efecto del dopado sobre las propiedades eléctricas: transporte de carga	192
5.2.5 Conclusiones	196
5.2.6 Referencias	197
CAPÍTULO 6 - CONCLUSIONES GENERALES y PERSPECTIVAS	199
6.1 Conclusiones generales	200
6.2 Perspectivas	201

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1.1 – Análisis de reflectometría de rayos X (XRR) y dispersión de rayos X con ángulo rasante (GISAXS) para los films de PP-X con X = 0, 0.1, 1 and 10 %.

Tabla 3.1.1 – Energías de formación y momentos magnéticos para todas las estructuras con vacancias.

Tabla 3.2.1 – Parámetro de curvatura media, número de figuras pentagonales después de la optimización y distancias interpentagonales para todas las estructuras. La fuente en negrita representa las distancias que involucran figuras cuadradas y el * es para figuras complementarias en zigzag.

Tabla 3.2.2 – Band gap y energía de formación para todas las estructuras.

Tabla 3.2.3 – Longitud de onda, fuerza de oscilación, y mayores contribuciones a las transiciones electrónicas para 1, 2, 3, 4a, 4b y 4c.

Tabla 3.2.4 - Longitud de onda, fuerza de oscilación, y mayores contribuciones a las transiciones electrónicas para 5a, 5b, 6a, 6b, 6c, 6d, 7 y 8.

Tabla 3.2.5 – Energía de formación para todas las estructuras.

Tabla 3.2.6 – Longitud de onda, fuerza de oscilación y mayores contribuciones a las transiciones electrónicas para todas las estructuras utilizando el funcional B3LYP.

Tabla 3.2.7 – Longitud de onda, fuerza de oscilación y mayores contribuciones a las transiciones electrónicas para todas las estructuras utilizando el funcional CAM-B3LYP.

Tabla 4.1.1 - D_C , D_P y P para PVK, PVK-TiO₂-50(t) con t = 0, 7, 9, 11, 13 y 16 horas.

Tabla 4.2.1 – Distancias medias y energía de adsorción para los sistemas TiO₂/VK, TiO₂-O/VK y TiO₂-Ti/VK.

Tabla 4.3.1 – Índices de cristalinidad para todas las muestras.

Tabla 5.1.1 – Parámetros más relevantes de la impedancia AC para PEDOT:PSS-MoS₂-X con X=0, 5, 10 y 20 en condiciones de humedad del 50% (izquierda) y del 75% (derecha).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.1 – Estructura del YBCO.

Figura 1.1.2 – Ejemplos de fullerenos, C_{60} (izquierda), C_{70} (derecha). El C_{70} se muestra en diferentes perspectivas.

Figura 1.1.3 – Nanotubos de carbono con diferente quiralidad, (10,0), (7,7), (8,4), representados a la izquierda, centro y derecha de la parte superior de la figura. En la parte inferior de la figura, se muestra el remate del nanotubo de forma análoga a los fullerenos.

Figura 1.1.4 – A la izquierda se muestran imágenes TEM de nanotubos de titanato y a la derecha, la estructura de los mismos.

Figura 1.1.5 – Estructura de grafeno.

Figura 1.1.6 – Simulaciones computacionales de un compuesto de polianilina y puntos cuánticos de grafeno.

Figura 1.2.1 – Eficiencia de las celdas solares en función del año. En la gráfica se observa la evolución de las diferentes tipos de celdas solares.

Figura 1.2.2 – Dos arquitecturas comunes de las celdas solares poliméricas.

Figura 1.2.3 – Mecanismo del funcionamiento de las celdas solares poliméricas.

Figura 1.2.4 – Estructuras de algunos polímeros donores (P3HT, MEH-PPV, MDMO-PPV).

Figura 1.2.5 – Estructura del PCBM.

Figura 2.1.1 – Espectros de transmitancia óptica para los films de PP-X con $X = 0, 0.1, 1$ y 10% .

Figura 2.1.2 – (a) Reflectometría de rayos X (XRR) y (b) dispersión de rayos X con ángulo rasante (GI-SAXS) para PP-X con $X = 0, 0.1, 1$ and 10% . El recuadro de la Figura 2.1.2(a)

muestra la topografía de la microscopía de fuerza atómica (AFM) para PP-10% y en el recuadro de la Figura 2.1.2(b) se presentan los ajustes para la ley de potencia.

Figura 2.1.3 – Espectros Raman de áreas seleccionadas para las zonas ricas en PEDOT:PSS (rojo) y zonas ricas en MWCNTs (azul) para los films PP-X con X = 0, 0.1, 1, 10% y MWCNTs.

Figura 2.1.4 – Imágenes de microscopía Raman confocal en el plano para PP-X con X=0, 0.1, 1 y 10 %. Las zonas ricas en PEDOT:PSS y ricas en MWCNTs se representan en rojo y azul, respectivamente.

Figura 2.1.5 – (a) Espectros Raman confocal en el plano para las zonas seleccionadas ricas en PEDOT:PSS y ricas en MWCNTs para X = 10 %. En el recuadro se presenta un zoom del cambio de posición del pico atribuido a la transición de la conformación benzoide a quinoide. (b) Espectros Raman confocal fuera del plano para la muestra X=0.1%, para las zonas ricas en PEDOT (azul) y ricas en PSS (amarillo). El recuadro muestra la estructura del monómero PSS. (c) Conformaciones estructurales benzoides y quinoideas del PEDOT.

Figura 2.1.6 – Imágenes Raman confocal fuera del plano para PP-X con X = 0, 0.1, 1 y 10%. (a) Las zonas ricas en PEDOT:PSS y ricas en MWCNTs se representan en rojo y azul, respectivamente. (b) Las zonas ricas en PEDOT y ricas en PSS se muestran en azul y amarillo, respectivamente. (c) Esquema de los films de PEDOT:PSS-MWCNTs. Las imágenes Raman fuera del plano se realizaron sin la capa de Au.

Figura 2.1.7 – (a) Curvas I-V obtenidas a temperatura ambiente, (b) resistencia DC (R_{DC}) y (c) conductividad DC fuera del plano ($\sigma_{\perp,DC}$) versus temperatura para PP-X con X = 0, 0.1, 1 y 10%.

Figura 2.1.8 – Modulo de impedancia versus frecuencia a diferentes voltajes DC aplicados ($V_{DC} = 0 - 2$ V) para PP-X con X = 0, 0.1, 1 y 10%.

Figura 2.1.9 – (a) Resistencia AC (R_{AC}) y (b) conductividad AC fuera del plano ($\sigma_{\perp,AC}$) versus voltaje aplicado DC para PP-X con X = 0, 0.1, 1 y 10 %.

Figura 3.1.1 – (a) Esquema del mecanismo de síntesis, (b) difractograma de rayos X y (c) espectros Raman de las muestras de TiO₂-QDs y propóxido de titanio. Los planos (*hkl*) atribuidos al TiO₂ anatasa se muestran en la Figura 3.1.1 (b).

Figura 3.1.2 – (a) Imagen HR-TEM y (b) curva SAXS para las muestras de TiO₂-QDs obtenidas a $T = 300$ K. La intensidad total $I(q)$ para la muestra de TiO₂-QDs se muestra junto con la correspondiente aproximación experimental del factor de forma $P(q)$ obtenido utilizando un 10% de dilución de los TiO₂-QDs en un polímero huésped. En el recuadro se muestran los datos del factor de estructura $S(q)$ para TiO₂-QDs obtenidos como $S(q) = I(q)/P(q)$ y el ajuste de $S(q)$ utilizando la aproximación sticky hard sphere (SHS).

Figura 3.1.3 – (a) Magnetización versus campo magnético aplicado para TiO₂-QDs a $T = 300$ K y 5 K. Impedancia real (Z') e imaginaria (Z'') (b) versus frecuencia en campos magnéticos seleccionados $H=0, 0.9$ y 1.8 kOe y (c) versus campo magnético aplicado a frecuencias seleccionadas de 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz y 50 kHz.

Figura 3.1.4 – Diagramas de Nyquist (círculos) para las curvas de impedancia con diferentes campos magnéticos aplicados ($H = 0 - 1800$ Oe) para TiO₂-QDs y sus correspondientes ajustes (líneas) utilizando el modelo de circuito que se muestra a la derecha. La flecha punteada indica el aumento del campo magnético de 0 a 1.8 kOe y las flechas sólidas indican las frecuencias aproximadas en el máximo del arco para ambos procesos a frecuencias más altas (~ 45 kHz) y más bajas ($\sim 100 - 150$ Hz). El panel derecho también muestra un zoom del régimen de baja impedancia a altas frecuencias.

Figura 3.1.5 – Valores ajustados de resistencia (R) y pseudocapacidad (Q/CPE) para las contribuciones de grano y el límite de grano de TiO₂-QDs en función del campo magnético aplicado. La respuesta de magnetoresistencia y magnetocapacitancia calculada como $MR(\%) = 100(R_H - R_0)/R_0$ y $MQ(\%) = 100(Q_H - Q_0)/Q_0$, respectivamente.

Figura 3.1.6 – Esquema de las vacancias generadas para el oxígeno (rojo) (1, 2 y 3) y titanio (verde) (a, b y c).

Figura 3.1.7 – Histogramas de la longitud del enlace titanio-oxígeno para todas las estructuras con vacancias.

Figura 3.1.8 – Isosuperficie spin-up y spin-down representados con los colores amarillo y cian, respectivamente, para a) 1-O, b) 2-O, c) 3-O. Isosuperficie spin-up y spin-down al 50% del valor máximo representados en amarillo y cian, respectivamente, para d) a-Ti, e) b-Ti, f) c-Ti.

Figura 3.1.9 – Densidad de carga correspondiente a los rangos de energía: -0.2 a 0.0 eV para a) 1-O, b) 2-O, c) 2-O y 0.0 a 0.2 eV para d) a-Ti, e) b-Ti, f) c-Ti.

Figura 3.1.10 – Densidad de estados (DOS) proyectada para a) 1-O, b) 2-O, c) 3-O, d) a-Ti, e) b-Ti, f) c-Ti. En verde y rojo se representan las contribuciones de titanio y oxígeno, respectivamente.

Figura 3.1.11 – Densidad de estados (DOS) en la zona de Fermi proyectada para a) 1-O, b) 2-O, c) 3-O, d) a-Ti, e) b-Ti, f) c-Ti. En verde y rojo se representan las contribuciones de titanio y oxígeno, respectivamente.

Figura 3.2.1 – Imágenes de las soluciones de GQD-N (izquierda) y GQD-N,S (derecha).

Figura 3.2.2 – Espectros Raman Confocal de las muestras de GQD-N y GQD-N,S.

Figura 3.2.3 – Diagramas de difracción de rayos X para las muestras de GQD-N y GQD-N,S.

Figura 3.2.4 – Espectros UV-Vis de las muestras de GQD-N y GQD-N,S.

Figura 3.2.5 – Imágenes AFM y sus respectivas alturas para las distancias seleccionadas.

Figura 3.2.6 – Vistas laterales (izquierda y centro) y vista superior (derecha) para las estructuras 1-3, 4a,4b y 4c, con la correspondiente figura complementaria representada en azul debajo de cada estructura.

Figura 3.2.7 – Vistas laterales (izquierda y centro) y vista superior (derecha) para las estructuras 5a, 5b, 6a, 6b, 6c y 6d con la correspondiente figura complementaria representada en azul debajo de cada estructura.

Figura 3.2.8 – Vistas laterales (izquierda y centro) y vista superior (derecha) para las estructuras 7 y 8 con la correspondiente figura complementaria representada en azul debajo de cada estructura.

Figura 3.2.9 – Parámetro de curvatura media versus distancia interpentagonal para las figuras complementarias en zigzag.

Figura 3.2.10 – Distancia interpentagonal versus número de átomos de carbono extraídos (N). En el recuadro se muestran las diferencias en las distancias interpentagonales entre orden sucesivo (número de átomos de carbono extraídos), donde la forma de escalera es evidente.

Figura 3.2.11 – Parámetro de curvatura media versus distancia interpentagonal ponderada. La línea roja punteada es solo una guía visual para mostrar una tendencia.

Figura 3.2.12 – Energía de formación versus orden de vacancia. Las figuras complementarias en zigzag, dendríticas y pro-cíclicas se representan con triángulos en negro, triángulos azules y en cuadrados rojos, respectivamente. En el recuadro se muestra la diferencia de la energía de formación entre órdenes alternos para las figuras complementarias en zigzag.

Figura 3.2.13 – Espectros de absorbancia para los sistemas a) GQD sin vacancias, 1-3, b) 4a, 4b, 4c y c) 5a, 5b.

Figura 3.2.14 – Espectros de absorbancia para los sistemas a) 6a, 6b, 6c, 6d y b) 7, 8.

Figura 3.2.15 – Mapas de diferencias de densidad electrónica (EDDM, por sus siglas en inglés Electronic density differences maps) para las estructuras de 1, 2, 3 y 5a, donde las regiones en azul indican la ganancia de densidad electrónica en una transición al estado excitado y las

regiones amarillas indican una pérdida de densidad electrónica en la transición al estado excitado. La explicación de las etiquetas A, B y C para los ciclos está en el texto.

Figura 3.2.16 – Vista superior para las estructuras de S-c, S-b, N-c y N-b.

Figura 3.2.17 – Vista lateral para las estructuras de S-c, S-b, N-c y N-b.

Figura 3.2.18 – Histogramas de longitud de enlaces carbono-carbono para los sistemas dopados con azufre y nitrógeno.

Figura 3.2.19 – Espectros UV-Vis para el sistema de GQD sin dopar, usando los funcionales a) B3LYP y b) CAM-B3LYP.

Figura 3.2.20 – Espectros UV-Vis para los sistemas de GQD dopados con azufre, usando los funcionales a) B3LYP y b) CAM-B3LYP.

Figura 3.2.21 – Espectros UV-Vis para los sistemas de GQD dopados con nitrógeno, usando los funcionales a) B3LYP y b) CAM-B3LYP.

Figura 3.2.22 – Mapas de diferencias de densidad electrónica (EDDM) que representan las transiciones ópticas más relevantes para S-c utilizando los funcionales B3LYP y CAM-B3LYP. Las regiones amarillas indican una pérdida de densidad electrónica en la transición al estado excitado y las regiones azules indican una ganancia de densidad electrónica en la transición al estado excitado.

Figura 3.2.23 – Mapas de diferencias de densidad electrónica (EDDM) que representan las transiciones ópticas más relevantes para S-b utilizando los funcionales B3LYP y CAM-B3LYP. Las regiones amarillas indican una pérdida de densidad electrónica en la transición al estado excitado y las regiones azules indican una ganancia de densidad electrónica en la transición al estado excitado.

Figura 3.2.24 – Mapas de diferencias de densidad electrónica (EDDM) que representan las transiciones ópticas más relevantes para N-c utilizando los funcionales B3LYP y CAM-B3LYP. Las regiones amarillas indican una pérdida de densidad electrónica en la transición al estado excitado y las regiones azules indican una ganancia de densidad electrónica en la transición al estado excitado.

Figura 3.2.25 – Mapas de diferencias de densidad electrónica (EDDM) que representan las transiciones ópticas más relevantes para N-b utilizando los funcionales B3LYP y CAM-B3LYP. Las regiones amarillas indican una pérdida de densidad electrónica en la transición al estado excitado y las regiones azules indican una ganancia de densidad electrónica en la transición al estado excitado.

Figura 4.1.1 – Diagramas de difracción de rayos X para a) el PVK y la muestra de X=50 con diferentes tiempos de exposición de vapor de agua (0, 7, 9, 11, 13 y 16 hs) y b) los nanocompuestos PVK-TiO₂-X con X=0, 10, 30, 50 y 70. En todos los casos se muestran los planos de Bragg de la anatasa (TiO₂).

Figura 4.1.2 – a) Gráfico de tamaños D_C y D_P a distintos tiempos de reacción y b) esquema para el crecimiento de las partículas de TiO₂.

Figura 4.1.3 – Curvas SAXS para PVK y PVK-TiO₂-50(t) con t = 0 hs., 7 hs., 9 hs., 11 hs., 13 hs. y 16 hs.; b) PVK-TiO₂-X con X=0, 10, 30, 50 y 70 medidas en el rango de temperatura de T = 25°C – 250°C.

Figura 4.1.4 – Imágenes TEM para PVK-TiO₂-50(t) con (a,b) 7 horas y (c,d) 16 horas. Las circunferencias en gris representan de forma simplificada los bordes de grano de algunas cristalitas. En (b,d) se muestra una magnificación para una sola cristalita de una única nanopartícula de TiO₂ embebido en PVK.

Figura 4.1.5 –a) Imágenes Raman confocal para los nanocompuestos X=10, X=30, X=50 y X=70 obtenidos filtrando el modo E_g de TiO₂ (rojo) y el modo PVK ν(C=C) (azul). b) Los

espectros Raman confocal para el área seleccionada de cada nanocompósito correspondientes a las zonas ricas en TiO_2 (rojo) y ricas en PVK (azul).

Figura 4.1.6 – a) Imágenes Raman confocal para el nanocompósito de $X=50$ en ausencia ($V_{\text{DC}} = 0\text{V}$) y presencia de voltaje aplicado ($V_{\text{DC}} = 8\text{V}$). b) Espectros Raman confocal en el área seleccionada para la zona rica en PVK del nanocompósito de $X=50$ colectados.

Figura 4.1.7 – Diagramas de Nyquist para los nanocompósitos de $X=30, 50$ y 70 en función de distintos voltajes DC aplicados en el rango de $V_{\text{DC}} = 0 - 8 \text{ V}$.

Figura 4.1.8 – Resistencia en función del voltaje DC aplicado, marcados como cuadrados vacíos, las R_1 y círculos llenos, las R_2 . En el recuadro se presentan los gráficos de $\log(R_2)$ vs $\log(V_{\text{DC}})$ para $X = 30, 50$ y 70 .

Figura 4.1.9 – Perfiles térmicos DSC para los nanocompósitos con $X=0, 10, 30, 50$ y 70 .

Figura 4.1.10 – Estructuras optimizadas para las configuraciones singulete (PVK^{S}) y triplete (PVK^{T}) del PVK. b) Simulación teórica de los espectros Raman para las configuraciones singulete, triplete y su comparación con el espectro Raman experimental de $X = 50$ con un voltaje de 8 V .

Figura 4.1.11 – Espectros de absorción UV/Vis para los nanocompósitos de $X=10, 30, 50$ y 70 .

Figura 4.2.1 – Estructuras optimizadas para los sistemas de a) TiO_2/VK , b) $\text{TiO}_2\text{-O}/\text{VK}$ y c) $\text{TiO}_2\text{-Ti}/\text{VK}$ con diferentes perspectivas. Las flechas muestran los sitios donde se encuentran las vacancias.

Figura 4.2.2 – Densidad de estados (DOS) para todas las estructuras. La contribución de cada átomo se representa con los colores asignados en cada etiqueta.

Figura 4.2.3 – Diagrama esquemático del nivel de energía para los sistemas TiO_2/VK , $\text{TiO}_2\text{-O}/\text{VK}$, $\text{TiO}_2\text{-Ti}/\text{VK}$.

Figura 4.2.4 – Mapas de densidad de spin representados con isosuperficies al 50% del valor máximo, donde el rojo y el verde representan la contribución de spin-up y spin-down, respectivamente. Para los sistemas a) $\text{TiO}_2\text{-O}/\text{VK}$ y b) $\text{TiO}_2\text{-Ti}/\text{VK}$.

Figura 4.2.5 – La densidad de carga asociada a las funciones de onda de un solo electrón, correspondientes a los rangos de energía a) -0.05 a 0.00 eV y b) 0.00 a 0.05 eV para el sistema $\text{TiO}_2\text{-O}/\text{VK}$ en vista lateral (arriba) y vista superior (abajo).

Figura 4.2.6 – La densidad de carga asociada a las funciones de onda de un solo electrón, correspondientes a los rangos de energía a) -0.05 a 0.00 eV y b) 0.00 a 0.05 eV para el sistema $\text{TiO}_2\text{-Ti}/\text{VK}$ en vista lateral (arriba) y vista superior (abajo).

Figura 4.2.7 – Diferencias de densidad de carga para a) sistema sin vacancias (TiO_2/VK), b) sistema con vacancia de oxígeno ($\text{TiO}_2\text{-O}/\text{VK}$) y c) sistema con vacancia de titanio ($\text{TiO}_2\text{-Ti}/\text{VK}$), donde la pérdida y ganancia de densidad electrónica son representadas en azul y amarillo, respectivamente.

Figura 4.3.1 – (a) Patrones de difracción de rayos X experimentales para P3HT (líneas negras), P3HT:GQD-N (líneas verdes) y P3HT:GQD-NS (líneas naranjas) preparados en tetrahidrofurano (THF) y tolueno (Tol). (b) Patrones teóricos de difracción de rayos X para modelos cristalinos de P3HT (líneas negras), P3HT:GQD-N (líneas verdes) y P3HT:GQD-NS (líneas naranjas) con moléculas de tetrahidrofurano (THF) y tolueno (Tol), y una referencia para P3HT (líneas grises). El recuadro muestra los patrones de difracción de rayos X teóricos para modelos amorfos de P3HT (líneas grises), P3HT:GQD-N (líneas verdes) y P3HT:GQD-NS (líneas naranjas). Las estructuras de cada modelo se observan en las Figuras 4.3.3-4.3.9.

Figura 4.3.2 – Celda unidad para el modelo cristalino de P3HT proyectado en dos planos diferentes: (a) plano a-c y (b) plano a-b.

Figura 4.3.3 – Celda unidad para el modelo cristalino de P3HT-Tol proyectado en dos planos diferentes: (a) plano a-c y (b) plano a-b.

Figura 4.3.4 – Celda unidad para el modelo cristalino de P3HT:GQD-N-Tol proyectado en dos planos diferentes: (a) plano a-c y (b) plano a-b.

Figura 4.3.5 – Celda unidad para el modelo cristalino de P3HT:GQD-NS-Tol proyectado en dos planos diferentes: (a) plano a-c y (b) plano a-b.

Figura 4.3.6 – Celda unidad para el modelo cristalino de P3HT:THF proyectado en dos planos diferentes: (a) plano a-c y (b) plano a-b.

Figura 4.3.7 – Celda unidad para el modelo cristalino de P3HT:GQD-N-THF proyectado en dos planos diferentes: (a) plano a-c y (b) plano a-b.

Figura 4.3.8 – Celda unidad para el modelo cristalino de P3HT:GQD-NS-THF proyectado en dos planos diferentes: (a) plano a-c y (b) plano a-b.

Figura 4.3.9 – Modelos amorfos para P3HT, P3HT:GQD-N y P3HT:GQD-NS.

Figura 4.3.10 – Una sección de los modelos cristalinos y amorfos para P3HT:GQD-NS (tomando como tiempo el final).

Figura 4.3.11 – Espectros Raman de P3HT, P3HT:GQD-N y P3HT:GQD-N,S preparados en THF y tolueno utilizando longitudes de onda de excitación de 532 nm (parte superior de la figura) y 785 nm (parte inferior de la figura).

Figura 4.3.12 – (a) Espectros de absorbancia UV-Vis recolectados en modo de reflectancia y (b) Tauc plot correspondiente para P3HT, P3HT:GQD-N y P3HT:GQD-N,S preparados en THF y

tolueno. En el recuadro de la Figura 4.3.12 se muestra un zoom en la zona del band gap menor, asociada a la región cristalina.

Figura 4.3.13 – Espectroscopía de impedancia expresada como diagramas de Nyquist para P3HT, P3HT:GQD-N y P3HT:GQD-NS preparados en THF y tolueno incluyendo los respectivos ajustes (curva en negro, verde y rojo, respectivamente).

Figura 4.3.14 – Espectroscopia de impedancia expresada como diagramas de Nyquist ($V_{DC} = 0$ V) para P3HT:GQD-N y P3HT:GQD-NS preparados en THF (parte superior de la figura) y tolueno (parte inferior de la figura). El modelo de circuito utilizado para los datos de impedancia se muestra en el la parte superior de la figura, donde la combinación en paralelo R_1 - CPE_1 solo se utilizó para el modelado de muestras preparadas en THF pero no en las preparadas con tolueno.

Figura 4.3.15 – Contribuciones de resistencia electrónica en función del voltaje DC aplicado (V_{DC}) para P3HT:GQD-N y P3HT:GQD-NS preparados en THF (parte izquierda de la figura) y tolueno (parte derecha de la figura). El recuadro muestra la linealización de la mayor resistencia electrónica para cada caso y sus correspondientes ajustes lineales.

Figura 5.1.1 –Esquema para la preparación de los films de PEDOT:PSS-MoS₂. Abajo a la izquierda se puede observar una foto real de uno de los films preparados.

Figura 5.1.2 – a) Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para las nanoláminas de MoS₂ e imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) para b) la matriz cristalina hexagonal de átomos (marcada con puntos rojos) y c) la distancia entre capas (marcada con flechas blancas).

Figura 5.1.3 – Difractograma de las nanoláminas de MoS₂.

Figura 5.1.4 – Dispersión de rayos X con ángulo rasante (GI-SAXS) para X=0, 5, 10 y 20%.

Figura 5.1.5 – (a) Imágenes Raman confocal en profundidad y (b) en el plano para PEDOT:PSS-MoS₂-X con X=20%. (c) Espectros Raman confocal para las zonas ricas en PEDOT:PSS y zonas

ricas en MoS₂ para X=20%. En el recuadro se muestran los picos Raman asociados al MoS₂ y en el otro recuadro se muestra el corrimiento del pico Raman para la transición de benzoide a quinoide en la zona rica en MoS₂.

Figura 5.1.6 – Imágenes de microscopía Raman confocal en profundidad para nanocompuestos con X=0 y X=20.

Figura 5.1.7 – Microscopía Raman confocal en plano (izquierda) y espectros Raman correspondientes (derecha) de cada zona PEDOT:PSS (roja) y MoS₂ (azul) para X=20.

Figura 5.1.8 – Esquema de la configuración de las medidas de impedancia AC (izquierda) y el modelo del circuito equivalente utilizado para ajustar los datos de impedancia para las muestras de PEDOT:PSS-MoS₂-X (derecha).

Figura 5.1.9 – Gráficos de Nyquist y ajustes del modelo de circuito para los films de X=0, 5, 10 y 20%, en condiciones de humedad de un 75% (formas vacías) y condiciones de humedad estándar 50% (formas llenas). (b) Respuesta de resistencia expresada como $100 \cdot (R_{75\%} - R_{ref}) / R_{ref}$ en función del contenido MoS₂.

Figura 5.1.10 – Esquema de la interacción del agua en el sistema y su posible inyección de huecos.

Figura 5.2.1 – (a) Difractogramas experimentales para P3HT y P3HT-LiTFSI. Cálculo teórico de patrones de difracción de rayos X para P3HT y P3HT-LiTFSI en sus modelos (b) cristalinos (cP3HT, cP3HT-D) y (c) amorfos (aP3HT, aP3HT-D).

Figura 5.2.2 – Celda unidad para (a) cP3HT cristalino, (b) cP3HT-D/ (dopante LiTFSI paralelo a las cadenas laterales de hexilo del P3HT), (c) cP3HT-D// (dopante LiTFSI perpendicular a la cadena principal de tiofeno de P3HT) y (d) cP3HT-D/// (LiTFSI dopante perpendicular a las cadenas laterales de hexilo y paralelo a la cadena principal de tiofeno de P3HT) después de la optimización geométrica. Los colores de referencia para los átomos son: carbono (marrón),

azufre (amarillo), hidrógeno (blanco), oxígeno (rojo), nitrógeno (azul), flúor (rosado) y litio (verde).

Figura 5.2.3 – Cálculos de patrones de difracción de rayos X para los modelos estructurales cP3HT, cP3HT-D/, cP3HT-D// y cP3HT-D///.

Figura 5.2.4 – Celdas amorfas para (a) aP3HT y (b) aP3HT-D después de la dinámica molecular y optimización geométrica. (c) Ampliación de las regiones seleccionadas de dopantes de LiTFSI para mayor claridad correspondientes a las indicadas con flechas en (b).

Figura 5.2.5 – Espectros Raman experimentales para P3HT y P3HT-LiTFSI obtenidos en (a) condiciones sin resonancia (usando un láser de 785 nm) y (b) resonancia (usando un láser de 532 nm). (c) Cálculo teórico fuera de resonancia de los espectros Raman para modelos no dopados [tri(3MT)] y dopados [tri(3MT)-Cl] (ver Figura 5.2.6).

Figura 5.2.6 – (a) modelos de tri(3-metiltiofeno) [tri(3MT)] y tri(3-metiltiofeno) dopado con cloro [tri(3MT)-Cl] después de la optimización utilizados para el cálculo de los espectros Raman teóricos fuera de resonancia de poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) dopado y no dopado. (b) modelo periódico de poli(3-metiltiofeno) (P3MT) dopado con cloro (P3MT-Cl) después de la optimización geométrica utilizada como referencia para el poli(3-hexiltiofeno) dopado.

Figura 5.2.7 – Modelos periódicos de poli(3-metiltiofeno) después de la optimización geométrica para el caso no dopado (P3MT), LiTFSI dopado en la cadena lateral (P3MT-D-I), LiTFSI dopado en la parte superior perpendicular a la cadena (P3MT-D-II) y LiTFSI dopado en la posición superior paralela a la cadena (P3MT-D-III).

Figura 5.2.8 – Longitud de alternancia de enlace C-C del anillo de tiofeno y la cadena principal y (b) diferencia de carga y momento magnético para P3MT-Cl.

Figura 5.2.9 – Mapas de diferencia de densidad de carga para P3MT-Cl con pérdida y ganancia de densidad electrónica mostradas en verde y rojo, respectivamente (parte superior). Mapas de

densidad de espín para P3MT-Cl con densidad de espín hacia arriba (spin-up) y hacia abajo (spin-down) mostradas en amarillo y azul, respectivamente (parte del medio). Posible estructura resonante para P3MT después del dopaje con cloro (Cl) (Parte inferior).

Figura 5.2.10 – (a) Longitud de alternancia del enlace C-C del anillo y la cadena principal y (b) diferencia de carga ΔQ para los sistemas P3MT, P3MT-D-I, P3MT-D-II y P3MT-D-III, expresada como pérdida de densidad electrónica con respecto al P3MT aislado sistema.

Figura 5.2.11 – Mapas de diferencia de densidad electrónica para P3MT-D-I, P3MT-D-II y P3MT-D-III, con pérdida y ganancia de densidad electrónica mostradas en verde y rojo, respectivamente.

Figura 5.2.12 – Tres posibles estructuras de resonancia que esquematizan el mecanismo de dopaje del polímero P3MT con LiTFSI.

Figura 5.2.13 – Densidad de estados (DOS) para P3MT, P3MT-D-I, P3MT-D-II y P3MT-D-III. Las DOS en la zona de Fermi para todas las estructuras se muestran en el recuadro.

Figura 5.2.14 – Densidad parcial de estados (DOS) para P3MT, P3MT-D-I, P3MT-D-II y P3MT-D-III.

Figura 5.2.15 – (a) Módulo de impedancia ($|Z|$), (b) fase (ϕ) versus frecuencia y (c) diagramas de Nyquist ($-Z''$ vs Z') para P3HT y P3HT-LiTFSI. En el recuadro se muestra el modelo de circuito utilizado para ajustar los datos de impedancia.

Figura 6.2.1 – Film de vidrio/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:GQD.

Figura 6.2.2 – Film de vidrio/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:GQD/Au.

LISTA DE ABREVIATURAS

YBCO - $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

REBCO – $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (RE=tierras raras).

PEDOT:PSS - poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato).

PVK - poli(vinil carbazol).

PANI – polianilina.

P3HT - poli(3-hexiltiofeno-2,5-diilo).

MEH-PPV - poli[2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilenvinileno].

MDMO-PPV - poli[2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloxi)-1,4-fenilenvinileno].

SWCNT – nanotubos de carbono de pared simple.

MWCNT – nanotubos de carbono de pared múltiple.

CVD – deposición química de vapor.

ITO – óxido de indio y estaño.

PCBM - [6,6]fenil- C_{61} -ácido butírico metil ester.

TTP - tetrapropóxido de titanio.

THF – tetrahidrofurano.

VASP - Vienna Ab initio Simulation Package.

DFT - Teoría del Funcional de la Densidad.

TD-DFT – DFT dependiente del tiempo.

PAW - método del proyector de ondas aumentadas.

GGA - aproximación de gradiente generalizado.

PBE - Perdew-Burke-Ernzerhof.

DOS - densidad de estados electrónicos.

GQD - puntos cuánticos de grafeno.

LiTFSI - bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 El “no tan largo” camino de los materiales avanzados

En el siglo XX, tanto por lo estructural, como muy fundamentalmente por lo electrónico, el desarrollo de nuevos materiales avanzados ha sido clave para el desarrollo tecnológico que se ha verificado en el mismo, con enorme incidencia en las patentes e incluso en las aplicaciones comerciales, que han desembocado en la revolución tecnológica que hoy vivimos. Se puede marcar como un hito en este sentido, el desarrollo de semiconductores para su uso en dispositivos electrónicos.

El silicio y el germanio son materiales semiconductores que revolucionaron la electrónica y permitieron pasar de dispositivos a válvula hacia otros fundamentados en estado sólido, aumentando su eficiencia y permitiendo una incesante carrera hacia la miniaturización. La conductividad de los semiconductores puede modificarse si se introducen impurezas en su estructura cristalina, siendo este proceso conocido como dopado. Estos semiconductores dopados se denominan extrínsecos. En el silicio, el dopado de arsénico genera un semiconductor tipo N, aumentando el número de electrones como portadores de carga. Por otro lado el dopado con indio, genera un semiconductor tipo P, aumentando el número de huecos como portadores de carga [1-3].

Otra área de gran desarrollo y que movilizó mucha investigación científica y tecnológica, es la de los materiales superconductores cerámicos de alta temperatura crítica. La superconductividad es la capacidad que poseen algunos materiales por debajo de cierta temperatura en la cual su resistencia es cero y su diamagnetismo es perfecto. La superconductividad a altas temperaturas críticas ($T_c > 30\text{K}$) en sistemas cerámicos fue descubierta en 1986 por Georg Bednorz y K. A. Müller lo que provocó que ganaran el premio Nobel de Física en 1987, el más rápidamente otorgado en la historia. El superconductor de mayor popularidad fue el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (también denominado YBCO), representado en la Figura 1.1.1. En general, en la familia de la serie REBCO (por sus siglas en inglés: Rare-earth barium copper oxide), salvo excepciones, los materiales son superconductores, al igual que el YBCO [4-6].

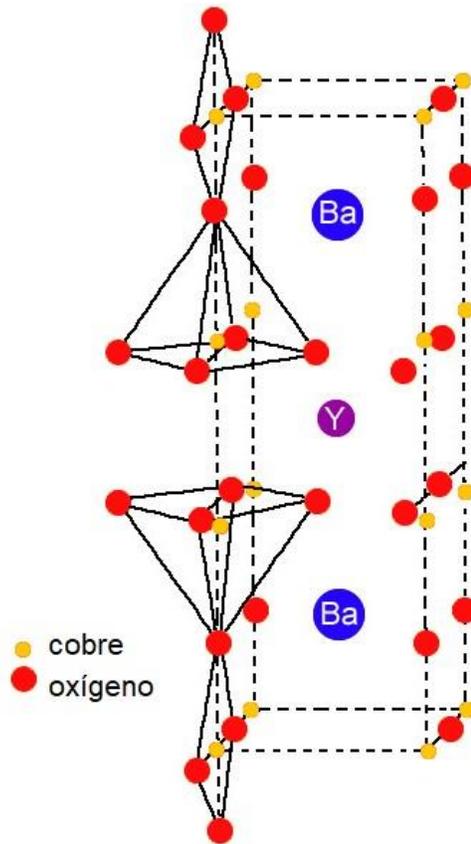


Figura 1.1.1 – Estructura del YBCO (confección propia).

Cuando se suponía que todo en el carbono era conocido y que era una de las áreas ya terminadas en cuanto a desarrollo de nuevo conocimiento, surgió inesperadamente la determinación de trazas de fullerenos, a partir de un espectro de masas, lo que movilizó un área muy intensa de investigación, dando origen a las nanociencias y nanotecnologías.

El fullereno es una forma alotrópica del carbono que fue descubierta en 1985 por Harold Kroto, Robert Curl y Richard Smalley, lo que motivó que se les otorgara el premio Nobel de Química en 1996. El primer fullereno en ser descubierto y el más abundante fue el C_{60} (representado en la Figura 1.1.2), que consiste en un arreglo molecular de átomos de carbono, que se conforman en 12 pentágonos y 20 hexágonos, y todos los átomos de carbono son indistinguibles, siendo un icosaedro trunco. Debido a su particular geometría, los fullerenos han sido utilizados en diversas

aplicaciones tales como ser potenciales agentes antivirales, para adsorción de gases, como lubricantes, y cuando son funcionalizados, en celdas solares poliméricas, entre otros [7-12].

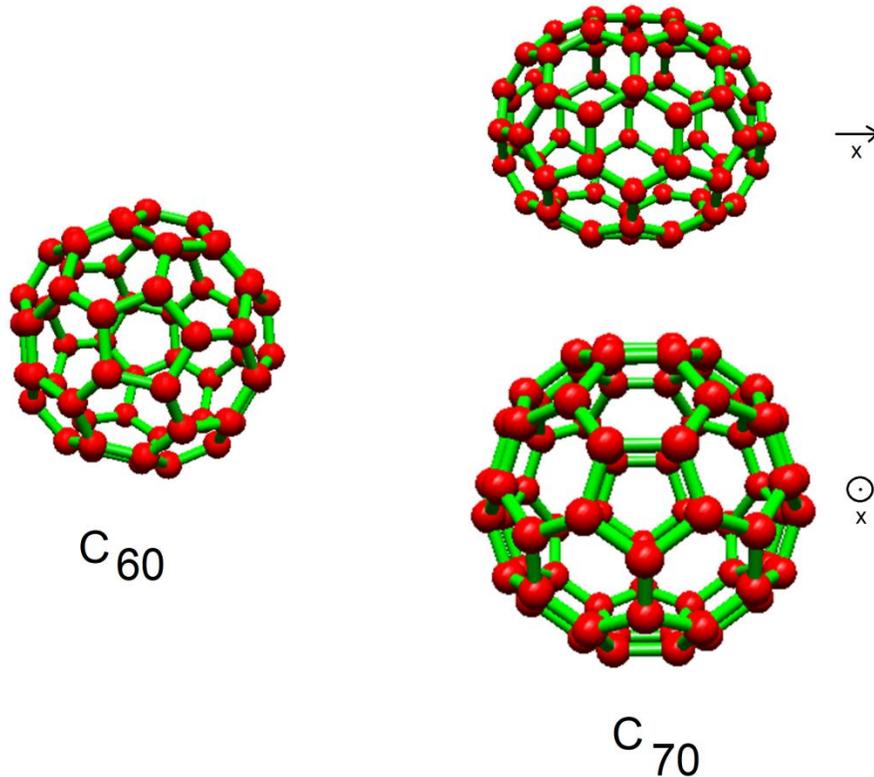


Figura 1.1.2 – Ejemplos de fullerenos, C₆₀ (izquierda), C₇₀ (derecha). El C₇₀ se muestra en diferentes perspectivas [13].

Los nanotubos de carbono también son formas alotrópicas de carbono, siendo estructuras tubulares, en el cual su diámetro es de tamaño nanométrico. Se puede considerar al nanotubo de carbono como enrollamientos de láminas de grafeno, que dependiendo de cómo se enrolle cambia sus propiedades eléctricas, pudiendo ser conductor y semiconductor. Cuando el nanotubo consiste en la envoltura de una sola capa de grafeno se denomina SWCNT (por sus siglas en inglés: Single-Walled Carbon Nanotubes), mientras que existen otros tipos de nanotubos que consisten en el enrollamiento de varias capas de grafeno de manera concéntrica que se denominan MWCNT (por sus siglas en inglés: Multi-Walled Carbon Nanotubes). Los nanotubos

de carbono pueden rematar con átomos de hidrógeno o de forma análoga a los fullerenos, con pentágonos alternando con hexágonos [14-17]. En la Figura 1.1.3 se muestran ejemplos de nanotubos enrollados de diferente manera, y un ejemplo de remate del mismo.

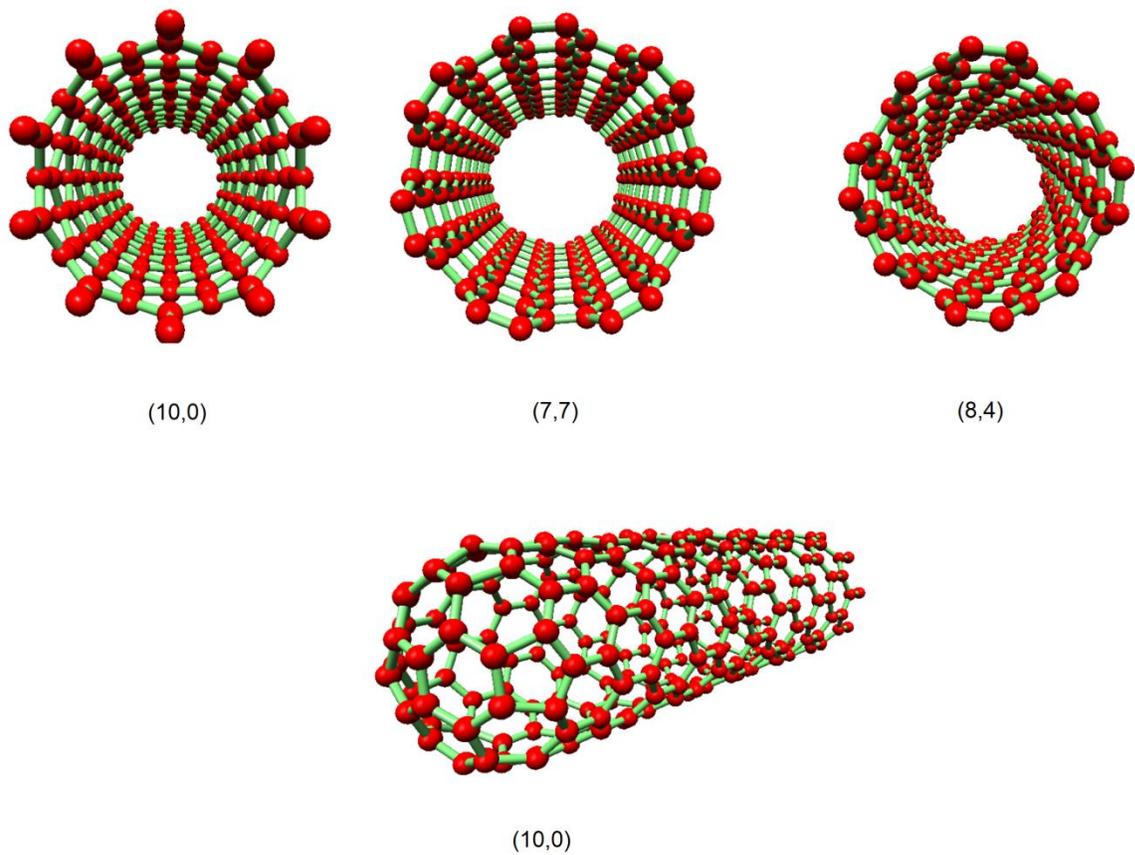


Figura 1.1.3 – Nanotubos de carbono con diferente quiralidad, (10,0), (7,7), (8,4), representados a la izquierda, centro y derecha de la parte superior de la figura. En la parte inferior de la figura, se muestra el remate del nanotubo de forma análoga a los fullerenos [13].

Los primeros nanotubos inorgánicos desarrollados en el Instituto Weizmann de Ciencias por el Prof. Reshef Tenne fueron de disulfuro de molibdeno y disulfuro de tungsteno. Tienen una morfología similar a los nanotubos de carbono, y en general están compuestos por sulfuros u óxidos metálicos, observándose en microscopía con la característica forma de cebollas (“onions”). Dentro de este tipo de nanotubos inorgánicos, el más popular es el de dióxido de

titanio, debido a sus interesantes propiedades como óptica, fotocatalítica y eléctrica [18-20]. En la Figura 1.1.4 se muestra un ejemplo de nanotubos inorgánicos, más específicamente de titanatos.

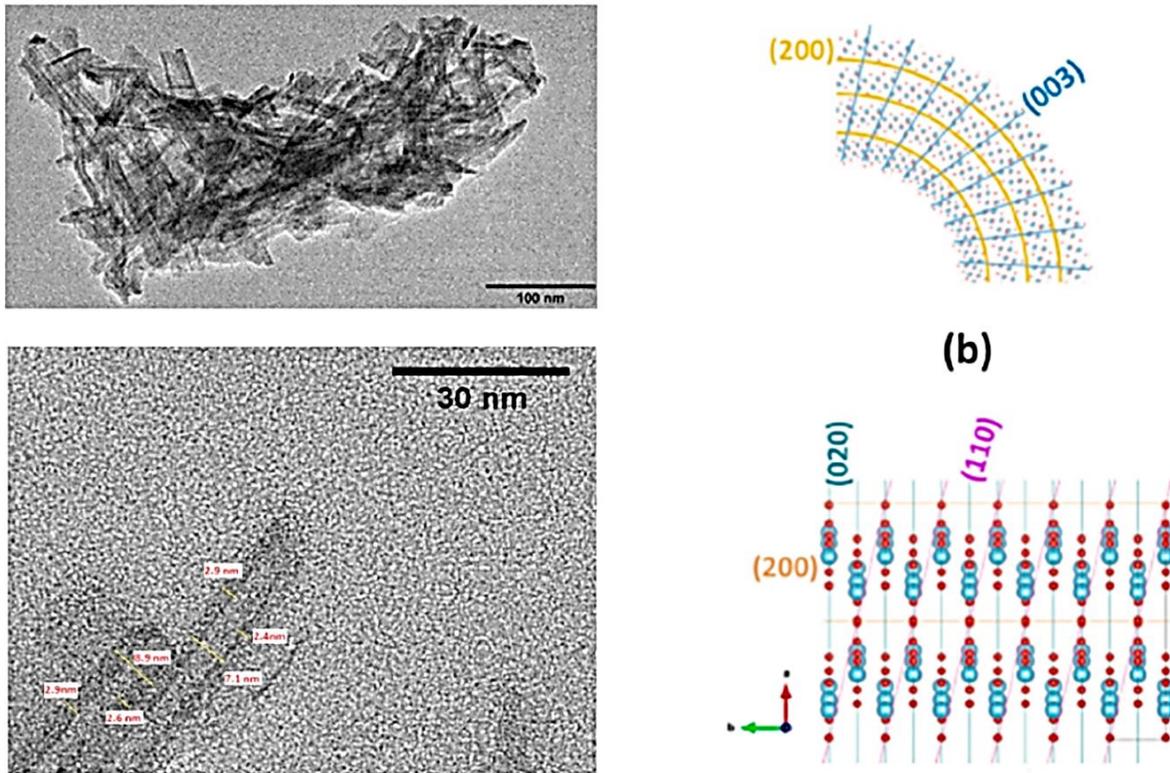


Figura 1.1.4 – A la izquierda se muestran imágenes TEM de nanotubos de titanato y a la derecha (b), la estructura de los mismos [21] (en rojo se representan los átomos de oxígeno y en azul los átomos de titanio).

Avanzando en la cronología de esta ruta descriptiva que se está desarrollando en esta sección, llegaría el momento de protagonismo de un material fundamental, el grafeno.

El grafeno es un material bidimensional consistente en láminas aisladas de grafito, como se muestra en la Figura 1.1.5. En 2010 Konstantín Novoselov y Andréy Geim obtuvieron el premio Nobel de Física por ser los primeros en lograr el aislamiento de grafeno. Sin embargo, cabe destacar que su predicción data de muchos años atrás, más precisamente en 1947 por el físico P.R. Wallace. Este material ha atraído un enorme interés debido a que es muy flexible, elástico,

resistente, transparente y posee conductividades térmicas y eléctricas altas, por lo que lo hace atractivo para diversas aplicaciones de dispositivos flexibles, entre otros [22-25].

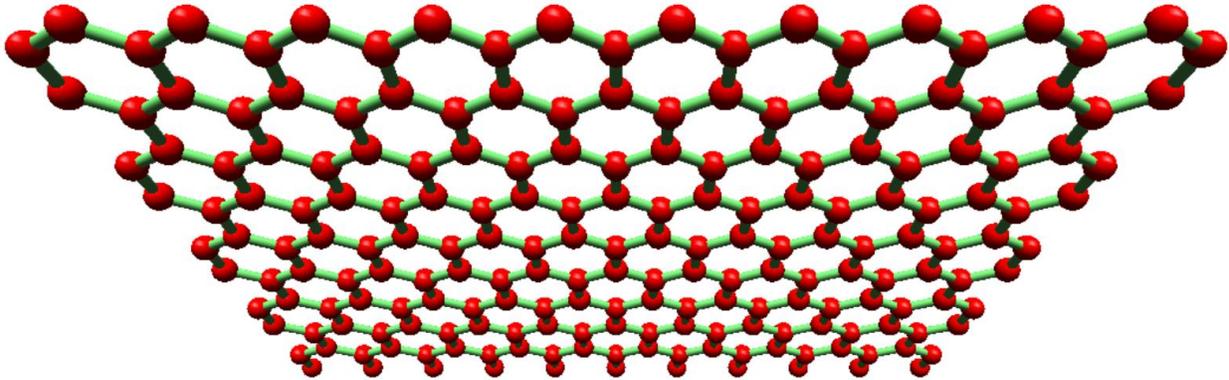


Figura 1.1.5 – Estructura de grafeno [13].

Finalmente, una revisión sobre materiales avanzados de los siglos XX y XXI, sería incompleta si no se menciona a los polímeros.

Los polímeros son macromoléculas constituídas por unidades menores denominados monómeros. Los monómeros se unen entre sí a través de enlaces covalentes. Por el origen de sus monómeros, los polímeros se pueden clasificar en sintéticos y naturales. Dentro de los polímeros naturales podemos encontrar el ADN y las proteínas. El término “polímero” fue empleado por primera vez en 1866 por el químico francés Marcellin Berthelot. Los polímeros conductores fueron descubiertos en 1974 y en el año 2000 Alan J. Heeger, Alan MacDiarmid y Hideki Shirakawa obtuvieron el premio Nobel de Química por el descubrimiento de los mismos. Dentro de los polímeros conductores, el PEDOT:PSS ha cobrado interés como electrodo transparente [26-35].

Los compósitos son materiales compuestos formados por la coexistencia de dos o más tipos de materiales diferentes. Particularmente, los compósitos poliméricos tienen como ventaja la mejora en las propiedades mecánicas y también la variación en la estructura electrónica, lo que posibilita su aplicación en dispositivos flexibles o en aquellos en donde se quiere modular su conductividad o incluso su magnetismo [36-40]. En la Figura 1.1.6 se muestra una simulación

computacional de un compuesto de polímero-grafeno, más específicamente la polianilina (PANI) y puntos cuánticos de grafeno (GQD).

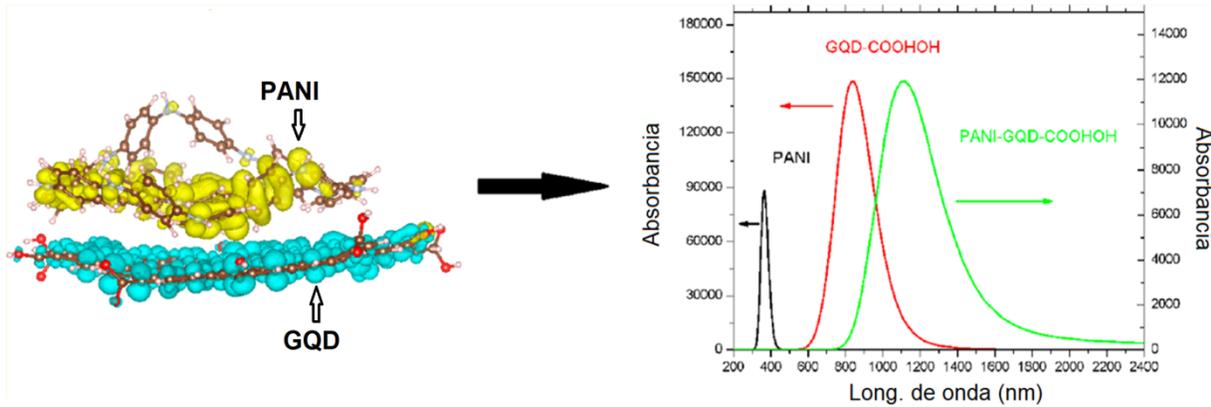


Figura 1.1.6 – Simulaciones computacionales de un compuesto de polianilina y puntos cuánticos de grafeno [41].

Una revisión completa, si bien breve, sobre materiales avanzados, demanda que además de la composición de los mismos, se describa la forma de presentación en que se encuentran, ya que las propiedades y por tanto sus aplicaciones, también están fuertemente condicionados por la manera en que se presentan.

Un monocristal es un material sólido que consiste en un único cristal como se infiere directamente de su denominación, es decir que su red cristalina, tiene repetición periódica, es continua y no es interrumpida por bordes de grano. Por otro lado, las películas delgadas, o también denominados “thin films”, son materiales depositados sobre superficies llamadas sustratos, con espesores que varían desde algunos nanómetros hasta cientos de micras. La síntesis de películas delgadas puede implicar diferentes técnicas como deposición química por vapor (CVD, por sus siglas en inglés: Chemical Vapor Deposition), spin-coating, dip-coating y sputtering, entre otros. Las películas delgadas cobran especial relevancia a la hora de trabajar en el diseño de dispositivos, tal como es el ejemplo de las celdas solares, circuitos y sensores. De hecho, los films poliméricos tienen importancia estructural y funcional para esos dispositivos y que los mismos sean flexibles [42-44].

Desde 1994, nuestro grupo se dedica al desarrollo de nuevos materiales avanzados y a su estudio físico y estructural, tanto desde el punto de vista experimental como teórico [45].

En ese marco se ha trabajado en cerámicos, materiales carbonosos -grafito, grafeno, puntos cuánticos de grafeno, nanotubos de carbono y fullerenos-, polímeros y compósitos, en donde se combinan los materiales puros mencionados, creándose híbridos con propiedades diferentes que surgen de su naturaleza combinada y que pueden ser complementarias.

Como se ha tratado de revisar hasta acá, desde sus orígenes, los materiales avanzados han pasado por una evolución constante, desde sistemas semiconductores, cerámicos superconductores, hasta materiales carbonosos como fullerenos, nanotubos de carbono y grafeno. Los polímeros han permitido incursionar hacia dispositivos flexibles y su incorporación en nanocompósitos ha permitido mejorar propiedades de conductividad y magnetismo.

1.2 Celdas solares poliméricas

Las celdas solares poliméricas han atraído mucha atención en los últimos años debido a su aplicación en la conversión de energía solar de bajo costo, alta procesabilidad, ligereza, flexibilidad y amigabilidad con el medio ambiente. Sin embargo, este tipo de celda solar tiene como desventaja la baja eficiencia, causada por la baja movilidad de carga y pobre capacidad de extracción electrónica [37, 46, 47].

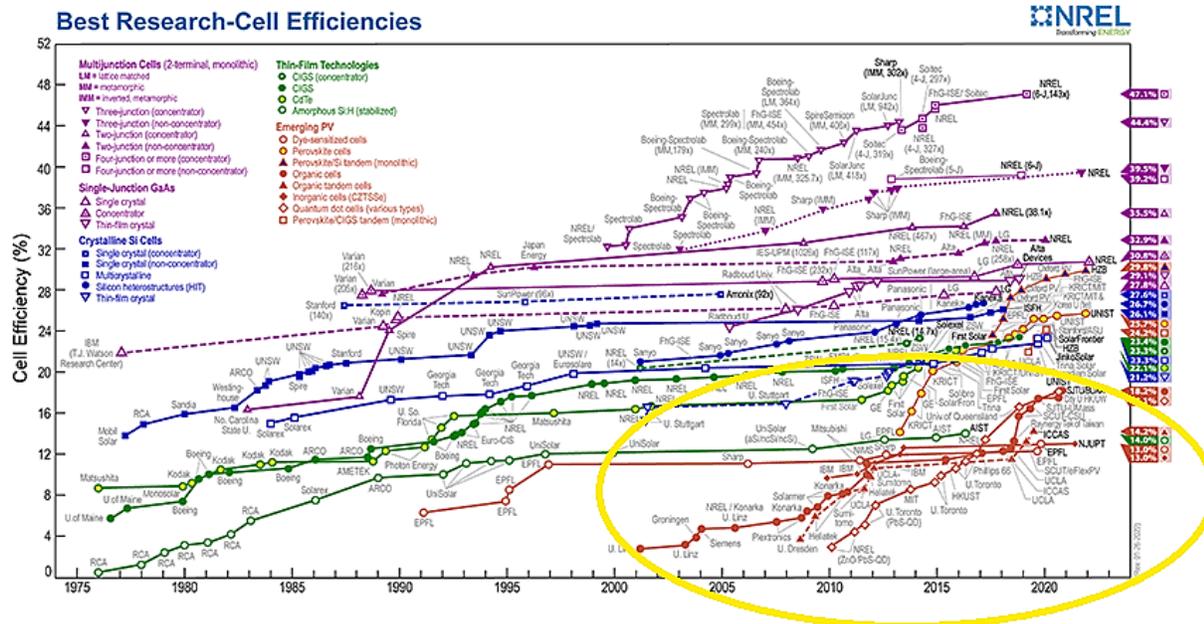


Figura 1.2.1 – Eficiencia de las celdas solares en función del año. En la gráfica se observa la evolución de las diferentes tipos de celdas solares [48] (en amarillo se marcan las celdas solares emergentes).

En la Figura 1.2.1 se observa la evolución de los diferentes tipos de celdas solares a lo largo de los años. En el gráfico se puede ver que este tipo de celdas solares son emergentes, y tienen baja eficiencia en comparación con otros diseños.

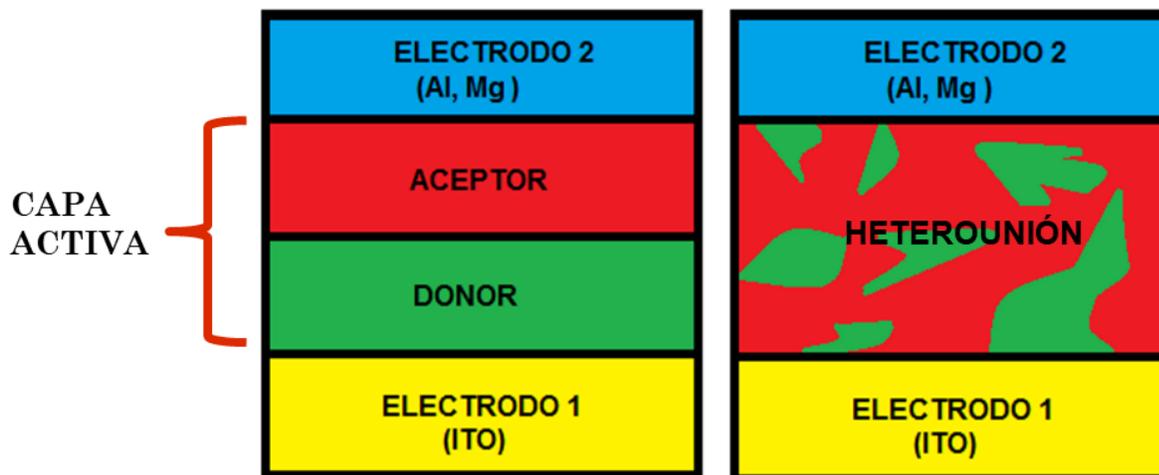


Figura 1.2.2 – Dos arquitecturas comunes de las celdas solares poliméricas.

En la Figura 1.2.2 se presentan dos arquitecturas típicas de las celdas solares poliméricas. Estas celdas consisten en dos electrodos y la capa activa. Esta “capa activa” está conformada por un material donador y otro aceptor. La diferencia entre la arquitectura de la izquierda de la figura y la de la derecha radica en la disposición del donador y aceptor. En el ejemplo de la izquierda se puede observar que el donador y aceptor están depositados en capas separadas (bicapa), mientras que en el ejemplo de la derecha el material donador y aceptor se encuentran en “heterounión bulk”, es decir que ambos materiales están en unión y forman una única capa. Además, entre el “ELECTRODO 1” (ITO) y la capa activa, suele ubicarse una capa de PEDOT:PSS (poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato)) [49].

A modo general, se presenta en la Figura 1.2.3 el mecanismo del funcionamiento de las celdas solares poliméricas. Cuando se hace incidir luz solar, se genera el excitón (cuasipartícula de los sólidos formada por un electrón y un hueco ligados a través de la interacción coulombiana) en la capa activa, más precisamente en el donador. Posteriormente, el excitón es transportado a la interfase del donador/aceptor. Luego se genera la separación de cargas entre el material donador y el aceptor. Finalmente se genera la extracción de carga, donde las mismas deberán ser transportadas a los electrodos donde serán colectadas [50].

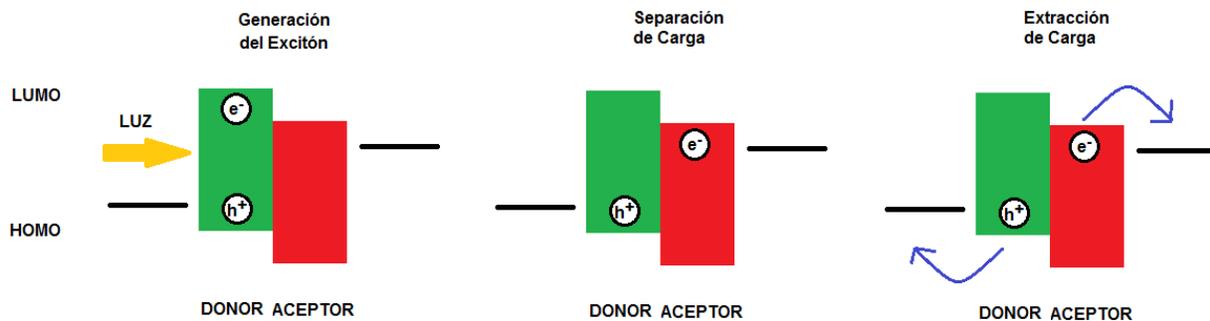


Figura 1.2.3 – Mecanismo del funcionamiento de las celdas solares poliméricas.

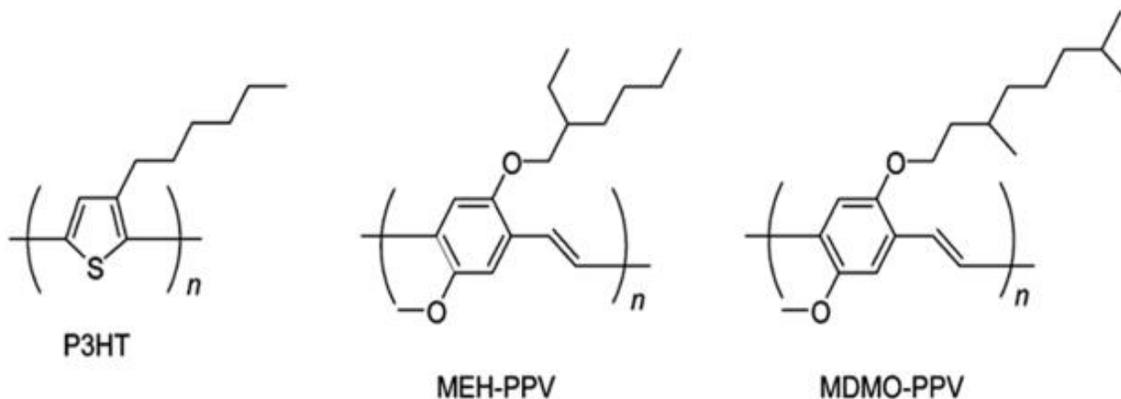


Figura 1.2.4 – Estructuras de algunos polímeros donores (P3HT, MEH-PPV, MDMO-PPV).

Los materiales “donores” (semiconductores de tipo-p) por lo general son polímeros conjugados, siendo los polímeros más comúnmente utilizados el P3HT (poli(3-hexiltiofeno-2,5-diilo)), MEH-PPV (poli[2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilenvinileno]) y MDMO-PPV (poli[2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloxi)-1,4-fenilenvinileno]) [50-53]. Sus estructuras se representan en la Figura 1.2.4.

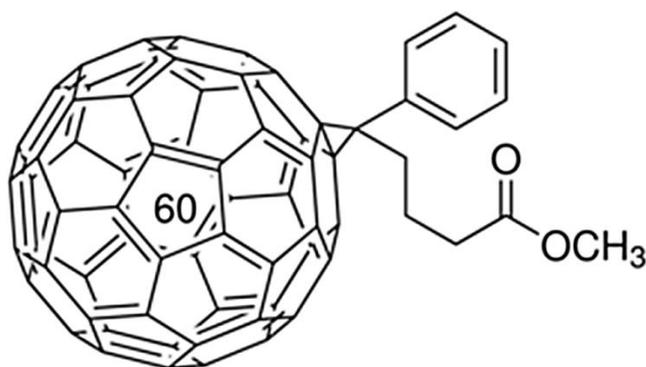


Figura 1.2.5 – Estructura del PCBM.

En cuanto a los materiales “aceptores” (semiconductores de tipo-n) más comúnmente empleados se encuentran los derivados de fullerenos, siendo el más utilizado el PCBM ([6,6]fenil-C₆₁-ácido butírico metil ester) [53, 54], representado en la Figura 1.2.5. La gran desventaja de este tipo de sistemas derivados de fullerenos son sus elevados costos. Por esta razón es que es deseable buscar rutas alternativas utilizando materiales no-fullerénicos como aceptores para celdas solares poliméricas.

1.3 Respecto de esta Tesis

El propósito de esta Tesis es el de continuar el avance de una línea de investigación para un abordaje integral de nuevos materiales con aplicación en conversión de energía.

Con este fin, se prepararon nanocompósitos como electrodos en celdas solares poliméricas, así como también nanocompósitos como capa activa en las mismas. A su vez, se estudiarán puntos cuánticos inorgánicos y orgánicos con el fin de incorporarlos como nanocompósitos en la capa activa. A estos puntos cuánticos se les realizará un estudio experimental y teórico de sus diferentes defectos y dopados.

En el marco de esta Tesis, también surgieron algunos trabajos derivados de la misma que también se mostrarán en el capítulo 5.

La autora de esta Tesis, realizó de principio a fin todas las síntesis mencionadas, las medidas de difracción, dispersión y reflectometría de rayos X, espectroscopía Raman confocal, espectroscopía UV-Vis, espectroscopía de impedancia, microscopía de fuerza atómica (AFM), transmitancia óptica, conductividad DC en función de la temperatura y calorimetría diferencial de barrido. A su vez realizó las medidas dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS) en SAXS-1 Beamline Station en el Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron en Campinas (LNLS-CNPEM). En todos los casos anteriores realizó el análisis de todas las medidas experimentales. Además realizó las simulaciones DFT mediante los códigos Gaussian y VASP, elaborando los

archivos de entrada, los intermedios y trabajando en la interpretación de los resultados. A su vez, participó en la redacción de todos los artículos publicados.

Finalizando mi doctorado, cuento a la fecha con 13 artículos publicados en revistas arbitradas internacionales efectivamente de esta tesis. En términos generales y con investigación relacionada con las líneas de investigación del grupo, la autora de esta tesis cuenta con un total de 29 artículos publicados en revistas internacionales, de los cuales en 22 de ellos soy primera autora, con un total de 222 citas y un índice-h de 9 según Scopus, y 255 citas y un índice-h de 10 según Google Scholar.

En el marco de esta Tesis, recibí el premio a la mejor presentación e-Póster por la Sub-área Fisicoquímica en el 6^{to} Encuentro Nacional de Química (ENAQUI 6) en el año 2019, con el trabajo titulado: “Nanocompuestos poliméricos con aplicación en celdas solares”.

Además, también realicé exposiciones orales en dos congresos, también de trabajos de esta Tesis. Una de ellas fue en el congreso de Sólidos (VIII Reunión Nacional-Primer Encuentro Bi-Nacional) en el 2019 con el trabajo titulado: “Efectos del campo magnético en la respuesta de impedancia en quantum dots de TiO₂”. La otra exposición oral fue en el 7^{mo} Encuentro Nacional de Química (ENAQUI 7) en el año 2021, con el trabajo: “Respuesta eléctrica en películas delgadas de nanocompuestos de PEDOT: PSS y MoS₂ en condiciones de humedad”.

PUBLICACIONES EN EL MARCO DE ESTA TESIS (13):

1) Dominique Mombrú, Mariano Romero, Ricardo Faccio, Jorge Castiglioni, Álvaro W. Mombrú, In situ growth of ceramic quantum dots in polyaniline host via water vapor flow diffusion as potential electrode materials for energy applications, *Journal of Solid State Chemistry*, 2017, 250, 60-67.

2) Dominique Mombrú, Mariano Romero, Ricardo Faccio, Álvaro W. Mombrú, From positive to negative magnetoresistance behavior at low applied magnetic fields for polyaniline: titania quantum dot nanocomposites, *Journal of Applied Physics*, 2017, 121 (24), 245106.

- 3) Dominique Mombrú, Mariano Romero, Ricardo Faccio, Álvaro W. Mombrú, Electronic Structure of Edge-Modified Graphene Quantum Dots Interacting with Polyaniline: Vibrational and Optical Properties, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121 (30), 16576-16583
- 4) Dominique Mombrú, Mariano Romero, Ricardo Faccio, Álvaro W. Mombrú, Raman and Impedance Spectroscopy under Applied Dc Bias Insights on the Electrical Transport for Donor: Acceptor Nanocomposites Based on Poly (vinyl carbazole) and TiO₂ Quantum Dots, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121 (42), 23383-23391.
- 5) Dominique Mombrú, Mariano Romero, Ricardo Faccio, Álvaro W. Mombrú, Microstructure evolution, thermal stability and fractal behavior of water vapor flow assisted in situ growth poly (vinylcarbazole)-titania quantum dots nanocomposites, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2017, 111, 199-206.
- 6) Dominique Mombrú, Mariano Romero, Ricardo Faccio, Álvaro W. Mombrú, Raman microscopy insights on the out-of-plane electrical transport of carbon nanotube-doped PEDOT: PSS electrodes for solar cell applications, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2018, 122 (9), 2694-2701.
- 7) Dominique Mombrú, Mariano Romero, Ricardo Faccio, Álvaro W. Mombrú, Curvature and vacancies in graphene quantum dots, *Applied Surface Science*, 2018, 462, 540-548.
- 8) Dominique Mombrú, Mariano Romero, Ricardo Faccio, Álvaro W. Mombrú, Electronic and optical properties of sulfur and nitrogen doped graphene quantum dots: A theoretical study. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2019, 113, 130-136.
- 9) Dominique Mombrú, Mariano Romero, Ricardo Faccio, Milton Tumelero, and Álvaro W. Mombrú, Extremely Large Magnetic-Field-Effects on the Impedance Response of TiO₂ Quantum Dots, *Scientific Reports*, 2019, 9, 5322. <https://www.nature.com/articles/s41598-019-41792-z>
- 10) Dominique Mombrú, Mariano Romero, Ricardo Faccio, Álvaro W. Mombrú, Transition from positive to negative electrical resistance response under humidity conditions for PEDOT:PSS-MoS₂ nanocomposite thin films, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30, 5959-5964.

11) Dominique Mombrú, Mariano Romero, Mario G. Sandoval, Ricardo Faccio, Álvaro W. Mombrú, Role of surface defects on the adsorption of poly(9-vinylcarbazole) on TiO₂ using the monomer as a donor:acceptor model, *Applied Surface Science*, 2019, 487, 1104-1110.

12) Dominique Mombrú, Mariano Romero, Ricardo Faccio, Álvaro W. Mombrú, Unraveling the Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) Doping Mechanism of Regioregular Poly(3-hexylthiophene): Experimental and Theoretical Study, *Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124, 13, 7061-7070.

13) Dominique Mombrú, Mariano Romero, Ricardo Faccio, Álvaro W. Mombrú, Ab Initio Molecular Dynamics Assessment on the Mixed Ionic–Electronic Transport for Crystalline Poly(3-Hexylthiophene) Using Full Explicit Lithium-Based Dopants and Additives, *Macromolecules*, 2022, 55, 113-124.

1.4 Referencias

- [1] People, R. *et al.* Appl. Phys. Lett. 1986, 48, 538.
- [2] Chroneos, A. *et al.* Appl. Phys. Rev. 2014, 1, 011301.
- [3] Keevers, M. J. *et al.* J. Appl. Phys. 1994, 75, 4022.
- [4] Bardeen, J. *et al.* Phys. Rev. 1957, 108, 1175.
- [5] Bednorz, J. G. *et al.* Z. Phys. B 1986, 64, 189-193.
- [6] Wu, M. K. *et al.* Phys. Rev. Lett. 1987, 58, 908.
- [7] Kroto, H. W. *et al.* Nature 1985, 318, 162-163.
- [8] Taylor, R. *et al.* J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1990, 1423-1425.
- [9] Chai, Y. *et al.* J. Phys. Chem. 1991, 95, 20, 7564-7568.
- [10] Hurmach, V. *et al.* Sci. Rep. 2021, 11, 17748.
- [11] Haghgoo, S. *et al.* RSC Adv. 2021, 11, 17377-17390.
- [12] Tuktarov, A. R. *et al.* Pet. Chem. 2020, 60, 113-133.
- [13] Johnson, J.E. & Speir, J.A. Quasi-equivalent Viruses: A Paradigm for Protein Assemblies JMB 1997, 269, 665-675.
- [14] Ajayan, P. *et al.* Nature 1992, 358, 23.
- [15] Bethune, D. S. *et al.* Nature 1993, 363, 605-607.
- [16] Iijima, S. *et al.* Nature, 1993, 363, 603-605.
- [17] Baughman, R. H. *et al.* Science 2002, 297, 787-792.
- [18] Tenne, R. *et al.* Nature 1992, 360, 444.
- [19] Kreizman, R. *et al.* Adv. Funct. Mater. 2010, 20, 2459-2468.

- [20] Wang, M. *et al.* Energy Environ. Sci. 2014, 7, 2182-2202.
- [21] Esteves, M. *et al.* Ceram. Int. 2020, 46, 2877-2886.
- [22] Geim, A. K. *et al.* Nat. Mater. 2007, 6, 183-191.
- [23] Wallace, P. R. Phys. Rev. 1947, 71, 622.
- [24] Kim, K. S. *et al.* Nature 2009, 457, 706-710.
- [25] Dikin, D. A. *et al.* Nature 2007, 448, 457-460.
- [26] Heeger, A. J. *et al.* Synth. Met. 1987, 17, 343-348.
- [27] Gustafsson, G. *et al.* Nature 1992, 357, 477-479.
- [28] Ray, A. *et al.* Synth. Met. 1989, 29, 151-156.
- [29] Epstein, A. J. *et al.* Synth. Met. 1987, 21, 63-70.
- [30] MacDiarmid, A. G. *et al.* Synth. Met. 1995, 69, 85-92.
- [31] Shirakawa, H. Synth. Met. 2001, 125, 3-10.
- [32] Akagi, K. *et al.* Synth. Met. 1987, 241-246.
- [33] Kirchmeyer, S. *et al.* J. Mater. Chem. 2005, 15, 2077-2088.
- [34] Bubnova, O *et al.* Nat. Mater. 2011, 10, 429-433.
- [35] Kim, Y. H. *et al.* Adv. Funct. Mater. 2011, 21, 1076-1081.
- [36] Romero, M. *et al.* J. Mater. Chem. C 2015, 3, 12040-12047.
- [37] Günes, S. *et al.* Chem. Rev. 2007, 107, 4, 1324-1338.
- [38] Mombrú, D. *et al.* J. Phys. Chem. C 2016, 120, 43, 25117-25123.
- [39] Mombrú, D. *et al.* J. Appl. Phys. 2017, 121, 045109.
- [40] Lu. X. *et al.* Small 2009, 5, 2349-2370.

- [41] Mombrú, D. *et al.* J. Phys. Chem. C 2017, 121, 16576-16583.
- [42] Hanaor, D.A.H. *et al.* Surf. Coat. 2011, 205, 3658-3664.
- [43] Yu, G. *et al.* Science 1995, 270, 1789-1791.
- [44] Reina, A. *et al.* Nano Lett. 2009, 9, 30-35.
- [45] Mombrú, A.W. *et al.* Inorg. Chem. 1994, 33, 1255-1258.
- [46] Heo, J. H. *et al.* Nature Photonics 2013, 7, 486-491.
- [47] Blouin, N. *et al.* J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 732-742.
- [48] <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- [49] Hu, L. *et al.* J. Mater. Chem. A 2018, 6, 16583-16589.
- [50] Chen, J. *et al.* EnergyChem 2020, 2, 100042.
- [51] Holliday, S. *et al.* Nat. Commun. 2016, 7, 11585.
- [52] Chang, E. C. *et al.* J. Appl. Polym. Sci. 2006, 101, 1919-1924.
- [53] Hoppe, H. *et al.* Thin Solid Films 2006, 511, 587-592.
- [54] Chi, D. *et al.* J. Mater. Chem. C 2014, 2, 4383-4387.

CAPÍTULO 2

NANOCOMPÓSITOS como ELECTRODOS

2.1 NANOCOMPÓSITOS de PEDOT:PSS y MWCNTs

2.1.1 INTRODUCCIÓN

Los nanocompósitos poliméricos conductores han atraído un reciente interés en la comunidad científica debido a sus excelentes propiedades para la conversión [1] y almacenamiento de energía [2]. Específicamente, en el caso de conversión de energía, las celdas solares poliméricas los nanocompósitos se han estudiado tanto para la capa activa [3,4] como para los electrodos [5,6]. En esta primera sección, me enfocaré en el estudio otros nanocompósitos como electrodos en celdas solares. El poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) PEDOT:PSS es un polímero comúnmente utilizado como electrodo transparente en celdas solares poliméricas e híbridas [7-9]. En los últimos años, la mayoría de los estudios de estos electrodos compuestos por PEDOT:PSS se han enfocado en el transporte eléctrico en el plano mostrando conductividades eléctricas del orden de $\sim 10^3 \text{ S cm}^{-1}$. Sin embargo, aunque los electrodos basados en PEDOT:PSS requieren una mejor comprensión del transporte eléctrico fuera del plano, los mismos son raramente estudiados [10-15]. La conductividad fuera del plano del PEDOT:PSS presenta una gran disminución respecto al valor de la misma en el plano. Generalmente estos valores de conductividad son de alrededor de $10^{-6} - 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ [10-15]. En estudios previos de films de PEDOT:PSS, se detectó mediante microscopía de fuerza atómica la segregación de PSS y que la misma puede tener grandes consecuencias en el transporte eléctrico [16-18]. A su vez, en estudios recientes se ha intentado aumentar la conductividad del PEDOT:PSS con pequeños agregados de nano grafito [19] y también con nanotubos de carbono [20-24] como dopantes secundarios, provocando un aumento en la conductividad en el plano de aproximadamente tres veces. Sin embargo, no está reportado que es lo que sucede con los nanotubos de carbono de pared múltiple, MWCNTs, por sus siglas en inglés (Multiwall Carbon Nanotubes), y sus consecuencias en la conductividad fuera del plano del film PEDOT:PSS. En esta sección, se

realiza una caracterización completa de diferentes films de PEDOT:PSS, y a su vez se estudia la conductividad eléctrica fuera del plano de los diferentes sistemas.

2.1.2 PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de los films de nanocompuestos PEDOT:PSS-MWCNT

Se utilizó una solución acuosa de poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS) 1.3 % w/w adquiridos de Sigma-Aldrich y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) se adquirieron de la empresa Cheap Tubes (China) con una longitud de 10-30 μm y un diámetro exterior $< 8 \text{ nm}$.

Las cantidades correspondientes de MWCNTs (0, 0.1, 1 y 10 %) se agregaron a la solución de PEDOT:PSS y se mantuvo en agitación durante 30 minutos. Luego, la solución se sometió a un tratamiento con ultrasonido a 30 W de potencia durante 30 minutos.

La solución resultante fue depositada mediante spin coating sobre un substrato de ITO/vidrio, a 1000 rpm durante 30 segundos y una segunda tanda consecutiva de 2000 rpm también durante 30 segundos. En este trabajo, las cantidades estudiadas de agregados de MWCNTs en PEDOT:PSS de 0, 0.1, 1 y 10 % en peso, se llamarán de aquí en más como PP-X, siendo X=0, 0.1, 1 y 10, respectivamente.

2.1.3 CARACTERIZACIÓN

Reflectometría de rayos X (XRR): Se utilizó un sistema de difracción Rigaku Ultima IV con una radiación de $\text{CuK}\alpha$ trabajando en una configuración de haz paralelo. Los patrones de XRR se utilizaron para estimar el ángulo crítico (α_c), la densidad (ρ), la rugosidad (R) y el espesor (d) de los films finos.

Dispersión de rayos X con ángulo rasante (GI-SAXS): Se utilizó el mismo equipo con configuración y radiación anterior. Los patrones GI-SAXS se colectaron en el rango de $q = 0.01 - 0.1 \text{ \AA}^{-1}$, con un ángulo de incidencia fijo de 0.2° respecto al ángulo crítico.

Transmitancia óptica: Se utilizó un espectrómetro Thorlabs CCS200 de amplio rango (200 - 1000 nm).

Microscopía Raman Confocal: Se estudió utilizando el equipo WITec Alpha 300-RA con un láser de 532 nm y la potencia del láser se ajustó a ~ 5 mW para evitar la descomposición del PEDOT:PSS. Las imágenes Raman confocal en el plano fueron obtenidas con un área total de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ utilizando una grilla de 75×75 puntos. En el caso de las imágenes Raman confocal fuera del plano fueron obtenidas con un área total de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

Microscopía de fuerza atómica (AFM): Se utilizó el mismo equipo WITec Alpha 300-RA acoplado con esta prestación trabajando en modo AC (no contacto) con un cantilever de silicio de frecuencia característica de 280 kHz.

Conductividad DC: Las medidas de la conductividad DC fuera del plano versus la temperatura fueron realizadas utilizando una fuente-medidor Keithley 2400 con una configuración de 2 puntas y un sistema criogénico Janis CCS-150 en el rango de temperatura de 250 – 296 K.

Espectroscopía de impedancia AC: Se realizó usando un analizador de impedancia Gamry Reference 3000 trabajando a temperatura ambiente. El voltaje AC aplicado fue de 10 mV en el rango de frecuencias de 0.1 Hz – 1 MHz con distintos voltajes DC aplicados en el rango comprendido entre 0V y 2V.

2.1.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Espectroscopía de transmitancia óptica

Los espectros de espectroscopía de transmitancia óptica para los films PP-X con X= 0, 0.1, 1 y 10 % se muestran en la Figura 2.1.1. Las medidas de transmitancia fueron obtenidas substrayendo el sustrato de ITO/vidrio con el fin de evaluar solamente la transmitancia de los films de PP-X. La transmitancia de X = 0 % es la mayor, aunque el resto de las muestras que contienen MWCNTs, únicamente mostraron un leve decaimiento de la transmitancia ($< 5\%$) respecto a la muestra de X = 0 %. La mayor absorción en las muestras se observa en el rango de $\lambda = 550 - 900$ nm, tal como se ha detectado en trabajos previos [30, 31]. El hecho de que las muestras que contienen MWCNTs presentan apenas una leve disminución de la transmitancia es muy importante para su potencial aplicación en celdas solares.

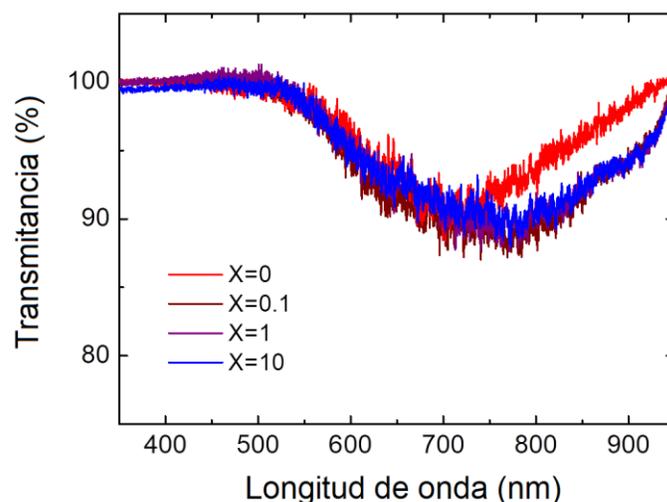


Figura 2.1.1 – Espectros de transmitancia óptica para los films de PP-X con X = 0, 0.1, 1 y 10 %.

Reflectometría de rayos X (XRR)

Las curvas de reflectometría de rayos X (XRR) para PP-X con X=0, 0.1, 1 y 10 % se muestran en la Figura 2.1.2(a). Los datos de XRR se ajustaron utilizando un modelo basado en una capa de PEDOT:PSS-MWCNTs seguida de una capa de ITO, que a su vez se encuentra sobre un sustrato de vidrio, utilizando software GlobalFit [25], ajustando el ancho de capa, densidad y rugosidad en cada caso. Los ajustes de los datos XRR mostraron un comportamiento similar para todos los films en el cual se observa una reducción drástica de la intensidad debido a la presencia de dos capas: una asignada a la capa de PEDOT:PSS-MWCNTs (menor densidad) y la otra asociada a la capa de ITO (mayor densidad). Los parámetros más relevantes de los ajustes de los datos de XRR se presentan en la Tabla 2.1.1. En todos los casos, se observa que la capa de ITO no presenta grandes variaciones de las densidades ($\rho \sim 5 \text{ g cm}^{-3}$), la rugosidad cuadrada media (rms) $R \sim 4 - 6 \text{ nm}$, y un espesor de $d \sim 120 - 140 \text{ nm}$. En el caso de la capa de PEDOT:PSS-MWCNTs las densidades de las diferentes composiciones son de $\rho \sim 1.2 - 1.8 \text{ g cm}^{-3}$, la rugosidad rms $R \sim 2.7 - 2.9 \text{ nm}$, y el espesor $d \sim 180 - 200 \text{ nm}$. Es importante aclarar que el espesor de 200 nm está cerca del límite de la resolución de los datos de XRR, por lo tanto estos valores pueden estar subestimados.

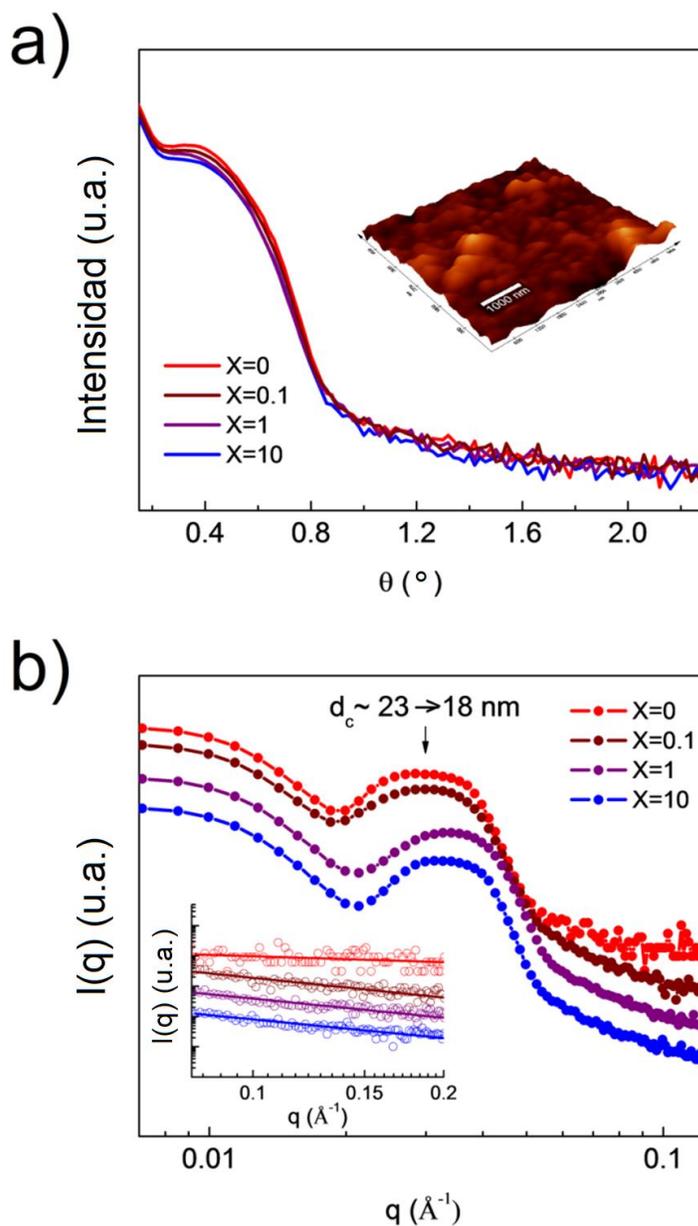


Figura 2.1.2 – (a) Reflectometría de rayos X (XRR) y (b) dispersión de rayos X con ángulo rasante (GI-SAXS) para PP-X con X = 0, 0.1, 1 and 10%. El recuadro de la Figura 2.1.2(a) muestra la topografía de la microscopía de fuerza atómica (AFM) para PP-10% y en el recuadro de la Figura 2.1.2(b) se presentan los ajustes para la ley de potencia.

Se observa que hay una leve tendencia a disminuir la densidad cuando aumenta la cantidad de MWCNTs. La menor densidad de los films de PEDOT:PSS-MWCNTs puede deberse a que aumentan los espacios vacíos asociados al agregado de MWCNTs. Para tener una mejor

aproximación de la superficie del film polimérico, se muestra en el recuadro de la Figura 2.1.2(a) una imagen obtenida mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) para la muestra de PP-X con X=10%.

Dispersión de rayos X con ángulo rasante (GI-SAXS)

Las curvas de dispersión de rayos X con ángulo rasante par a las muestras de PP-X con X= 0, 0.1, 1 y 10 % se muestran en la Figura 2.1.2(b). En todos los casos, se observa que las curvas presentan un máximo relativo bien distinguido en la región media del módulo del vector de dispersión (q), que puede estar relacionada con las distancias de correlación d_c , utilizando la ecuación $d_c \sim 2\pi/q_{\text{máx}}$. Se observó un leve aumento en la posición del máximo desde $q_{\text{máx}} \sim 0.028 \text{ \AA}^{-1}$ hacia 0.036 \AA^{-1} , y por lo tanto se detectó una disminución desde $d_c \sim 23 \pm 3$ hacia $18 \pm 3 \text{ nm}$ cuando hay mayor cantidad de MWCNTs. Estas distancias pueden atribuirse a un cierto grado de auto organización entre las fibras de la cadena, lo que conduce a la formación de espacios vacíos entre las fibras poliméricas [26-28]. La leve disminución de d_c puede estar relacionada con la aproximación de las fibras del polímero, causada por las interacciones con los MWCNTs. En la región de altos valores de q se mostró un buen ajuste con una ley de potencia típica $\sim q^{-P}$ como se observa en el recuadro de la Figura 2.1.2(b).

Tabla 2.1.1 – Análisis de reflectometría de rayos X (XRR) y dispersión de rayos X con ángulo rasante (GISAXS) para los films de PP-X con X = 0, 0.1, 1 and 10 %.						
		ρ (g/cm ³)	R (nm)	d (nm)	d_c (nm)	P
X = 0	PP-X	1.82(4)	2.74(10)	187.4(8)	23(3)	1.2(2)
	ITO	5.58(10)	5.0(2)	138.6(11)	-	-
X = 0.1	PP-X	1.42(6)	2.80(15)	193.9(9)	22(3)	2.5(1)
	ITO	5.05(8)	4.40(17)	135.6(10)	-	-
X = 1	PP-X	1.58(7)	2.84(17)	196.6(12)	18(3)	2.7(1)
	ITO	5.05(9)	4.54(19)	120.9(11)	-	-
X = 10	PP-X	1.20(3)	2.8(2)	196.1(5)	18(3)	2.6(1)
	ITO	4.89(8)	4.23(14)	124.5(8)	-	-

Los valores del exponente (P) en la región de altos valores de q ($0.07 < q < 0.2 \text{ \AA}^{-1}$) fueron de $\sim 1.2, 2.5, 2.7$ y 2.6 para $X=0, 0.1, 1$ y 10% , respectivamente. El aumento del exponente cuando hay mayor cantidad de MWCNTs puede deberse a la formación de estructuras más compactas, tal como se observó en bibliografía con otras muestras de PEDOT:PSS [26,29]. Es probable que las interacciones entre las fibras de PEDOT:PSS interactúen con los MWCNTs mediante interacciones π - π , provocando estructuras más compactas. Esto último está de acuerdo con lo anteriormente mostrado respecto a las distancias d_c que disminuían cuando las muestras tenían una mayor cantidad de MWCNTs

Microscopía Raman confocal en el plano y fuera del plano

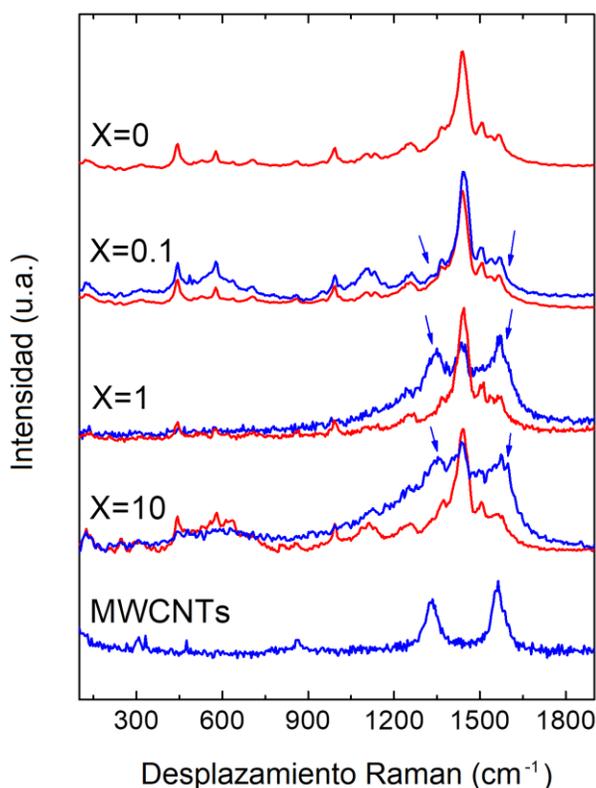


Figura 2.1.3 – Espectros Raman de áreas seleccionadas para las zonas ricas en PEDOT:PSS (rojo) y zonas ricas en MWCNTs (azul) para los films PP-X con $X = 0, 0.1, 1, 10\%$ y MWCNTs.

Los espectros Raman confocal en el plano para las zonas seleccionadas como ricas en PEDOT:PSS y ricas en MWCNTs para PP-X con X = 0, 0.1, 1 y 10 % se muestran en la Figura 2.1.3.

El espectro Raman para la zona rica en PEDOT:PSS (rojo) se definió seleccionando la banda en $\sim 1436 \text{ cm}^{-1}$ que se corresponde con el modo estiramiento C=C del polímero. Mientras que la zona rica en MWCNTs (azul) se definió seleccionando el pico situado en $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente con la banda G de los MWCNTs [34].

Los espectros Raman presentados en la Figura 2.1.3 se corresponden con las imágenes Raman confocal en el plano mostradas en la Figura 2.1.4, donde las zonas ricas en PEDOT:PSS se presentan en rojo mientras que las zonas ricas en MWCNTs se muestran en azul.

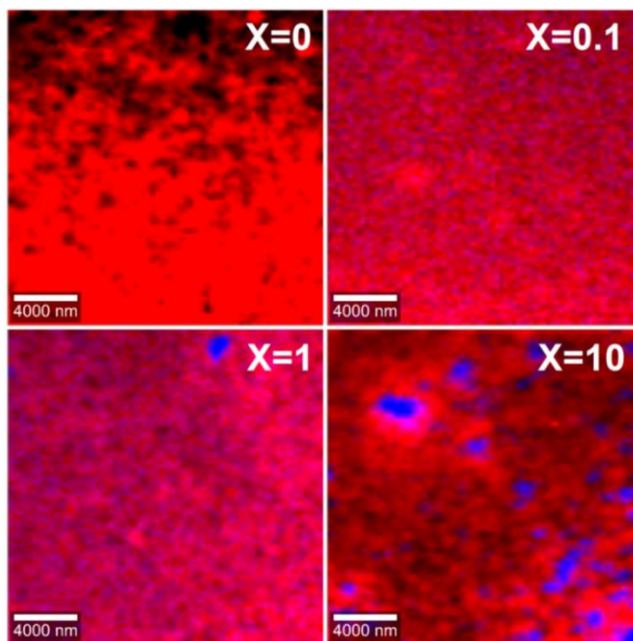


Figura 2.1.4 – Imágenes de microscopía Raman confocal en el plano para PP-X con X=0, 0.1, 1 y 10 %. Las zonas ricas en PEDOT:PSS y ricas en MWCNTs se representan en rojo y azul, respectivamente.

A su vez en la Figura 2.1.3 también se muestra el espectro Raman de los MWCNTs. Los modos típicos del PEDOT:PSS se sitúan en $\sim 700, 900, 1100 - 1135, 1258, 1366$ y $1434 - 1444 \text{ cm}^{-1}$, y se asignan a la deformación C-S-C, el estiramiento antisimétrico C-C, estiramiento C-O-C, estiramiento C-C, estiramiento entre anillos C-C y estiramiento simétrico C=C, respectivamente.

Dos picos adicionales en 1509 y 1567 cm^{-1} se atribuyen a los modos de estiramiento antisimétricos C=C [32,33].

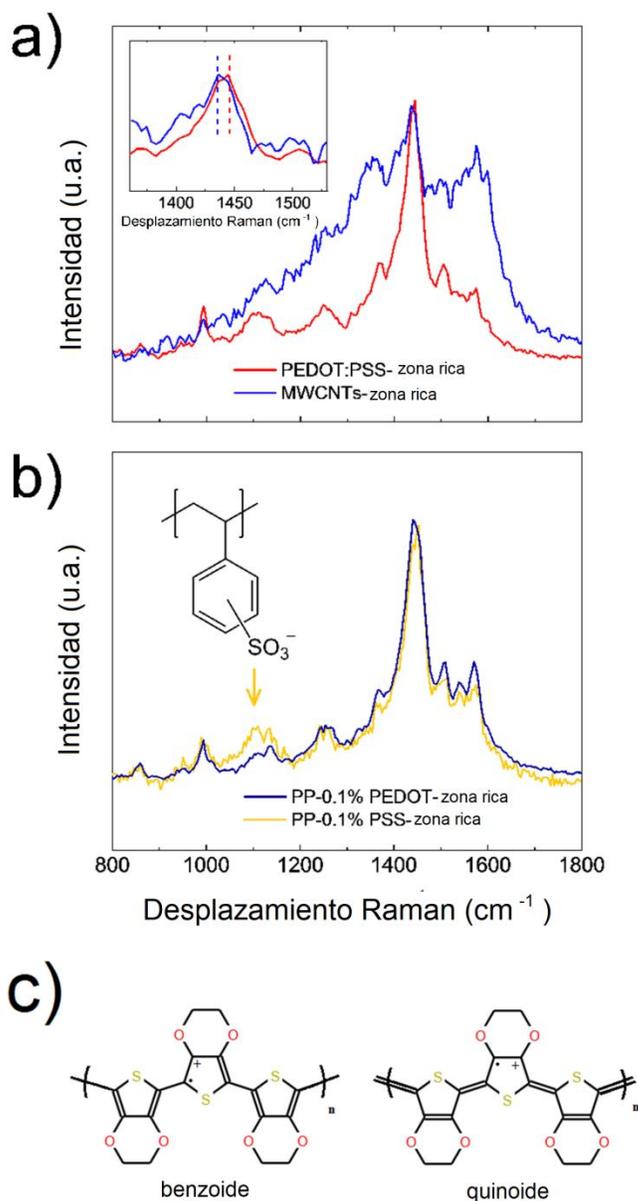


Figura 2.1.5 – (a) Espectros Raman confocal en el plano para las zonas seleccionadas ricas en PEDOT:PSS y ricas en MWCNTs para $X = 10\%$. En el recuadro se presenta un zoom del cambio de posición del pico atribuido a la transición de la conformación benzoide a quinoide. (b) Espectros Raman confocal fuera del plano para la muestra $X=0.1\%$, para las zonas ricas en PEDOT (azul) y ricas en PSS (amarillo). El recuadro muestra la estructura del monómero PSS. (c) Conformaciones estructurales benzoides y quinoides del PEDOT.

En el caso de los MWCNTs se observan picos en 1350 y 1580 cm^{-1} asignados a las bandas D y G, respectivamente [34]. El espectro Raman de la muestra $X= 0.1\%$ muestra similitudes entre las zonas ricas en PEDOT:PSS y MWCNTs, y se observa en la zona rica en MWCNTs un hombro de muy baja intensidad en 1350 cm^{-1} , que se puede asignar al modo D de los MWCNTs. En las muestras con mayor contenido de MWCNTs ($X > 0.1\%$) se observa con mayor definición la presencia de las bandas D y G de los MWCNTs. Un aspecto importante para remarcar es que hay una clara contribución de ambos compuestos (polímero y nanotubos de carbono) en cada zona rica en PEDOT:PSS y MWCNTs, para las muestras de $X = 0.1\%$ y 1% , sugiriendo una buena homogeneidad y un alto grado de mezcla entre ambos.

En el caso de la muestra de $X = 10\%$ se observa en la Figura 2.1.4 zonas bien definidas en azul, por lo tanto se observa una menor homogeneidad debido al mayor grado de segregación de ambos componentes de la muestra en comparación con los otros dos nanocompuestos. A primera vista, no se observan modificaciones drásticas en la posición de los modos vibracionales del PEDOT:PSS para ninguna de las zonas.

Sin embargo, en la Figura 2.1.5(a) se muestra más detalladamente este aspecto, enfocándonos en el rango de $1200 - 1600\text{ cm}^{-1}$. El pico atribuido al modo estiramiento C=C del PEDOT:PSS mostró diferentes ubicaciones en 1434 y 1444 cm^{-1} para las zonas ricas en MWCNTs y PEDOT:PSS, respectivamente como se muestra en la Figura 2.1.5(a). Ese corrimiento de ~ 1444 a 1434 cm^{-1} puede estar atribuido a la transformación del PEDOT de una estructura benzóide a una quinoide [35, 15] cuyos modelos estructurales se muestran en la Figura 2.1.5(c). De acuerdo a nuestros resultados podemos observar un aumento en la contribución de la conformación quinoide en las cercanías de los MWCNTs, lo que podría estar relacionado con una mejoría en la conductividad [35]. Se observó la misma tendencia para $X = 1\%$, y eventualmente podría extrapolarse para $X = 0.1\%$, aunque en este caso las cantidades bajas de MWCNTs dificultan esta observación. Es importante remarcar que en el caso de $X = 0\%$, es decir la muestra que no tiene MWCNTs, el modo de estiramiento C=C se sitúa en 1442 cm^{-1} , lo que sugiere que la presencia de MWCNTs conduce a un incremento de la conformación quinoide del PEDOT:PSS.

Las imágenes de microscopía Raman confocal fuera del plano para las muestras de PP-X con $X = 0.0, 0.1, 1.0$ y 10.0% se muestran en la Figura 2.1.6.

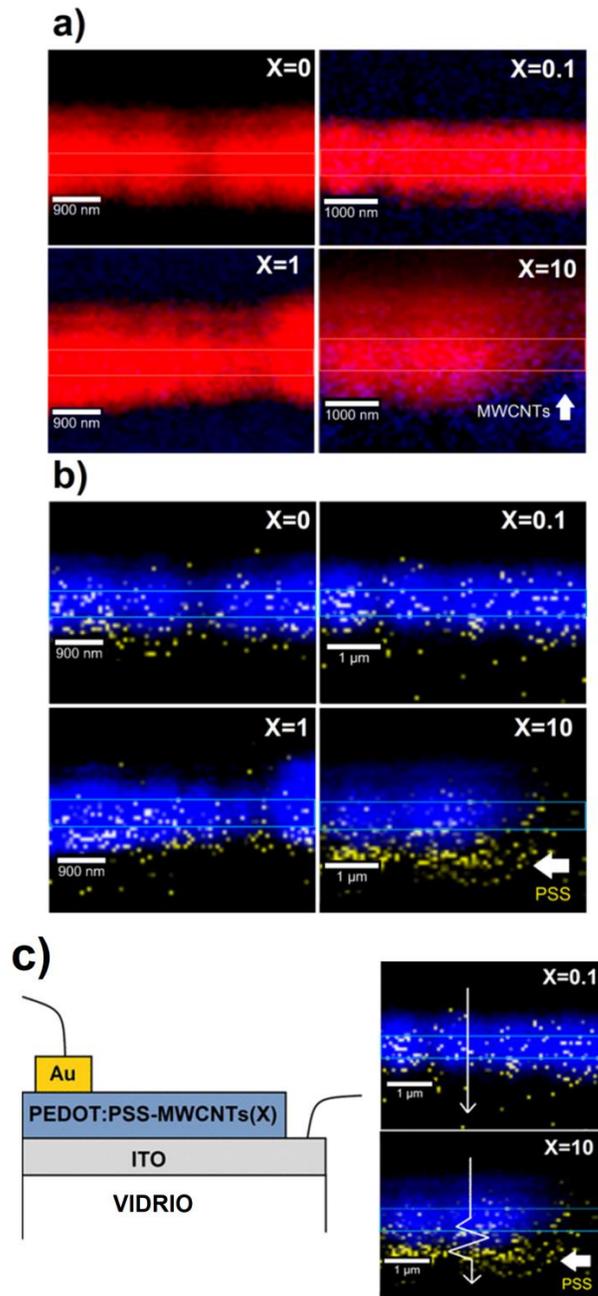


Figura 2.1.6 – Imágenes Raman confocal fuera del plano para PP-X con $X = 0, 0.1, 1$ y 10% . **(a)** Las zonas ricas en PEDOT:PSS y ricas en MWCNTs se representan en rojo y azul, respectivamente. **(b)** Las zonas ricas en PEDOT y ricas en PSS se muestran en azul y amarillo, respectivamente. **(c)** Esquema de los films de PEDOT:PSS-MWCNTs. Las imágenes Raman fuera del plano se realizaron sin la capa de Au.

Es importante aclarar que en este caso las imágenes de microscopía Raman confocal están limitadas por la resolución lo que lleva a una sobreestimación del espesor del film. En todos los casos, la estimación del espesor mediante XRR fue de aproximadamente 190(9) nm, por lo tanto, esta última técnica es la que nos dará una mejor aproximación del espesor. En la Figura 2.1.6(a) se muestran las imágenes fuera del plano de la microscopía Raman confocal con el filtro correspondiente para obtener zonas ricas en PEDOT:PSS (rojo) y zonas ricas en MWCNTs (azul). Tal como ocurrió en las imágenes en el plano, las zonas ricas en PEDOT:PSS y ricas en MWCNTs se obtuvieron seleccionando el modo estiramiento C=C del PEDOT y la banda G del MWCNTs, respectivamente. En la muestra de X=10 %, se observa un poco de segregación en la zona azul, probablemente asociado con la presencia de aglomerados de MWCNTs, como también se observaba en la imagen Raman confocal en el plano.

Los espectros Raman confocal fuera del plano para la zona rica en PEDOT:PSS y su interfaz con el ITO para X=0.1% se muestran en la Figura 2.1.5(b). Se observó un desdoblamiento del modo estiramiento C=C del PEDOT en la zona de la interfaz con el ITO (originalmente se ubica en 1440 cm^{-1} que se desdobra en dos picos en 1440 y 1454 cm^{-1}). Este desdoblamiento no necesariamente está relacionado con una transición de la conformación benzoide a quinoide. A su vez, se observa en la interfaz con el ITO un aumento en la intensidad relativa del pico situado en 1090 cm^{-1} , que usualmente se atribuye a modos vibracionales de los grupos sulfonato del PSS [36]. Por lo tanto esto sugiere que la concentración de PSS es relativamente alta en la interfaz con el ITO, posiblemente debido a su naturaleza cargada, mejorando así la interacción con la interfaz del ITO. Se obtuvieron imágenes Raman confocal con zonas ricas en PEDOT (azul) y zonas ricas en PSS (amarillo), mostradas en la Figura 2.1.6(b). En este caso las zonas ricas en PEDOT y ricas en PSS se obtuvieron seleccionando el modo estiramiento C=C del PEDOT y el modo estiramiento del sulfonato del PSS, respectivamente. Se observa que cuando hay mayor cantidad de MWCNTs, se detecta un enriquecimiento de PSS en la interfaz con el ITO. De cualquier forma, la formación de zonas ricas en PSS cerca de la interfaz con el ITO, podría tener una fuerte influencia en la disminución de la inyección del portador de carga del PEDOT:PSS dopado con los nanotubos de carbono en la capa de ITO.

Transporte eléctrico DC

La resistencia DC fuera del plano y las conductividades correspondientes versus la temperatura para PP-X, con X= 0, 0.1, 1 y 10 % en el rango de temperaturas de 250 – 296 K se muestran en la Figura 2.1.7.

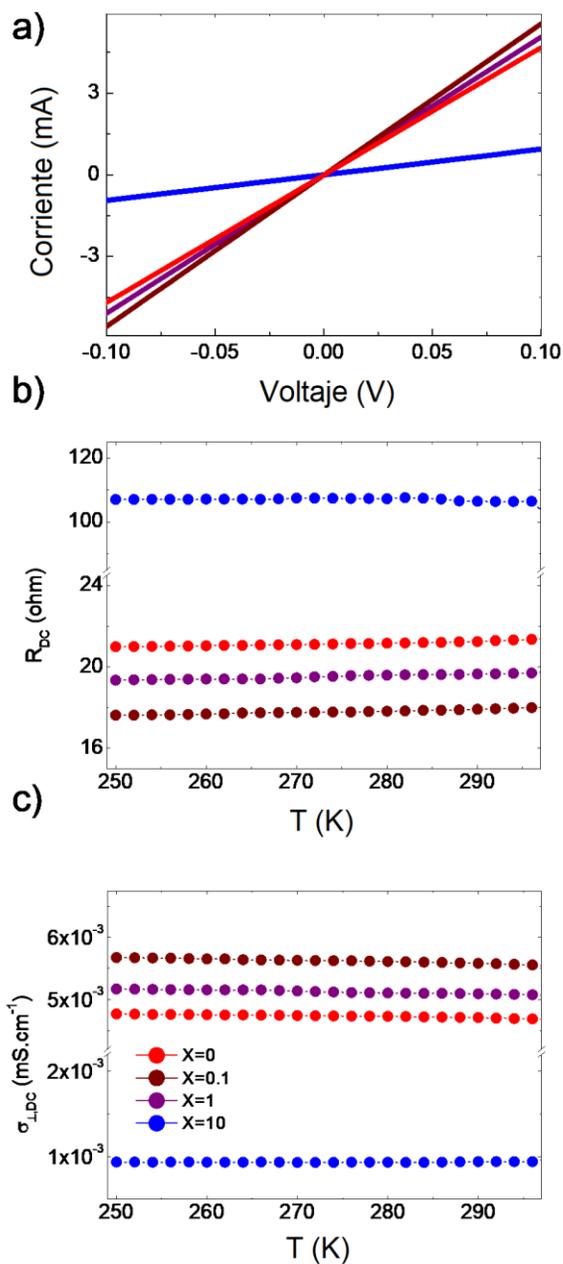


Figura 2.1.7 – (a) Curvas I-V obtenidas a temperatura ambiente, (b) resistencia DC (R_{DC}) y (c) conductividad DC fuera del plano ($\sigma_{\perp,DC}$) versus temperatura para PP-X con X = 0, 0.1, 1 y 10%.

Se observa una conductividad prácticamente independiente de la temperatura (en el rango estudiado) para todas las muestras. En todos los casos se observa un comportamiento lineal en las curvas I-V a temperatura ambiente presentadas en la Figura 2.1.7(a), sugiriendo un comportamiento óhmico. Las conductividades fuera del plano más altas se observaron para cantidades bajas de MWCNTs, exhibiendo la conductividad máxima para la composición de X = 0.1 %. Los valores obtenidos de conductividad fuera del plano ($\sim 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) son del orden de los reportados en bibliografía [7]. La conductividad fuera del plano de la muestra X = 10% es menor que el resto de los nanocompuestos y de hecho es aún menor que la conductividad observada del film de PEDOT:PSS. La mejora de la conductividad fuera del plano para los films con baja concentración de MWCNTs puede estar relacionada con la optimización entre el PEDOT:PSS con los MWCNTs.

En nuestro análisis de microscopía Raman confocal se observó un aumento en la estructura del PEDOT en su conformación quinoide en las proximidades de los MWCNTs, lo que sugiere que la mejora en esta interacción podría conducir a un aumento en la conductividad eléctrica. A su vez, la buena dispersión de los MWCNTs en la matriz polimérica para X= 0.1 y 1% puede ser la razón por la cual se detecta una mejora en la conductividad fuera del plano. Siguiendo el mismo razonamiento, en el caso de la muestra X = 10 %, mediante microscopía Raman confocal se observó segregación de MWCNTs y por lo tanto la conductividad del film es menor al resto de las muestras. En el estudio de la microscopía Raman confocal fuera del plano mostró la presencia de PSS en la interfaz con el ITO y por lo tanto esto también contribuye a su menor conducción.

Transporte eléctrico AC

Los gráficos del módulo de impedancia en función de la frecuencia con diferentes voltajes aplicados DC para PP-X con X = 0, 0.1, 1 y 10 % se muestran en la Figura 2.1.8.

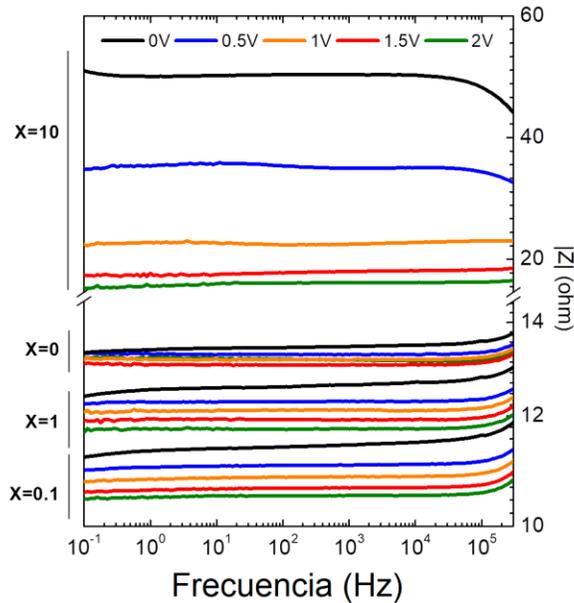


Figura 2.1.8 – Módulo de impedancia versus frecuencia a diferentes voltajes DC aplicados ($V_{DC} = 0 - 2$ V) para PP-X con X = 0, 0.1, 1 y 10%.

Se observó que la impedancia es independiente de la frecuencia para los nanocompuestos con menor cantidad de MWCNTs (X= 0 – 1 %) en el rango de frecuencia de 10^5 a 10^{-1} Hz. En el caso de la muestra de X = 10 % se observó un pequeño comportamiento capacitivo el cual se evidencia por un aumento en el módulo de impedancia a altas frecuencias. En todas las muestras se observó una disminución progresiva del módulo de impedancia con el aumento del voltaje DC aplicado.

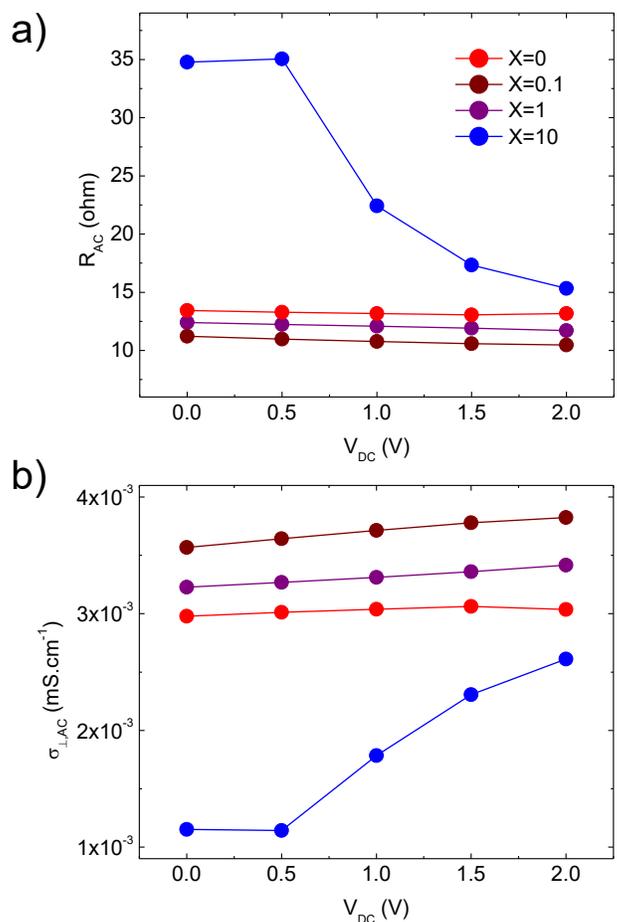


Figura 2.1.9 – (a) Resistencia AC (R_{AC}) y (b) conductividad AC fuera del plano ($\sigma_{\perp,AC}$) versus voltaje aplicado DC para PP-X con X = 0, 0.1, 1 y 10 %.

Los datos de impedancia se ajustaron con un modelo de circuito compuesto por la combinación en paralelo de una resistencia (R) y un elemento de fase constante (CPE), siendo este último un capacitor no ideal, donde la impedancia se puede definir como:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_0 \omega^n} e^{-j(\pi/2)n}$$

La contribución capacitiva no ideal en el transporte eléctrico se observó para X = 10 %, siendo despreciable para X= 0.0, 0.1 y 1.0%. El hecho de que la impedancia sea independiente de la frecuencia puede ser el resultado de una capa compacta de PEDOT:PSS-MWCNTs en la parte superior del electrodo ITO. Los valores del ajuste de resistencia y los valores correspondientes de conductividades AC fuera del plano en función del voltaje DC aplicado se muestran en la

Figura 2.1.9 (a) y (b), respectivamente. Cuando no se aplica voltaje DC, las conductividades AC fuera del plano presentan resultados muy similares a los obtenidos en las conductividades DC fuera del plano. Se observó un aumento lineal en la conductividad a medida que el voltaje DC aplicado es mayor para las muestras de $X < 10\%$, estando de acuerdo con un comportamiento óhmico. Sin embargo, en la muestra de $X=10\%$ se observa un aumento no lineal en la conductividad cuando el voltaje DC aumenta, presentando el aumento de la conductividad a partir de 0.5 V. Las muestras con mayor contenido de MWCNTs probablemente conduzcan a una desviación de un comportamiento óhmico de acuerdo a su comportamiento capacitivo. La segregación de MWCNTs y el enriquecimiento de PSS en la interfaz del ITO observado para cantidades altas de nanotubos pueden ser los responsables de la disminución de la conductividad eléctrica fuera del plano.

2.1.5 CONCLUSIONES

En esta sección, se muestra el efecto del dopaje con MWCNTs en la estructura y conductividad fuera del plano de PEDOT:PSS/ITO como aplicación de electrodos en celdas solares. Se estudió mediante microscopía Raman confocal en el plano y fuera del plano, observando modificaciones en la conformación estructural del PEDOT tanto en la proximidad con los MWCNTs como en la interfaz con el ITO y su correlación con el transporte eléctrico. Se observaron modificaciones en las conformaciones benzoide y quinoide del PEDOT en las proximidades a los nanotubos y el enriquecimiento de la concentración de PSS en la interfaz del ITO. Se detectó un comportamiento prácticamente óhmico en todos los casos, y se observó un aumento en la conductividad fuera del plano para cantidades muy pequeñas de MWCNTs ($X=0.1\%$). Sin embargo, cuando las cantidades de MWCNTs son mayores, el enriquecimiento de PSS en la interfaz con el ITO puede ser responsable de la disminución del transporte eléctrico.

2.1.6 REFERENCIAS

- [1] Peng, C.; *et al.* Prog. Nat. Sci. 2008, 18, 777–788.
- [2] Liang, Y.; *et al.* Adv. Mater. 2010, 22, E135– E138.
- [3] He, Y.; *et al.* Phys. Chem. Chem. Phys. 2011, 13, 1970–1983.
- [4] Mombrú, D.; *et al.* J. Phys. Chem. C 2017, 121, 23383–23391.
- [5] Chang, H.; *et al.* Adv. Funct. Mater. 2010, 20, 2893–2902.
- [6] Ji, T.; *et al.* Phys. Chem. Chem. Phys. 2015, 17, 4137–4145.
- [7] Fan, X.; *et al.* ACS Appl. Mater. Interfaces 2016, 8, 14029– 14036.
- [8] Yu, Z.; *at al.* J. ACS Appl. Mater. Interfaces 2016, 8, 11629–11638.
- [9] Mahato, S.; *et al.* J. Mater. Lett. 2017, 186, 165–167.
- [10] van de Ruit, K.; *et al.* M. Adv. Funct. Mater. 2013, 23, 5787– 5793.
- [11] Wei, Q.; *et al.* ACS Macro Lett. 2014, 3, 948–952.
- [12] Kim, Y.; *et al.* Org. Electron. 2009, 10, 205–209.
- [13] Nardes, A. M.; *et al.* Phys. Rev. B 2007, 76, No. 085208.
- [14] Van Hal, P. A.; *et al.* Nat. Nanotechnol. 2008, 3, 749.
- [15] Yeo, J.-S.; *et al.* ACS Appl. Mater. Interfaces 2012, 4, 2551.
- [16] Kemerink, M.; *et al.* Phys. Chem. B 2004, 108, 18820–18825.
- [17] Nardes, A. M.; *et al.* Adv. Funct. Mater. 2008, 18, 865–871.
- [18] Lee, H. J.; *et al.* Phys. Chem. B 2010, 114, 2660–2666.
- [19] Singhal, P.; *et al.* J. Phys. Chem. B 2016, 120, 3403– 3413.
- [20] Park, J.; *et al.* Synth. Met. 2011, 161, 523–527.
- [21] Benchirouf, A.; *et al.* O. Sens. Actuators, B 2016, 224, 344–350.
- [22] Yoo, D.; *et al.* J. Mater. Chem. A 2015, 3, 6526–6533.
- [23] Cho, E.-C.; *et al.* ACS Appl. Mater. Interfaces 2015, 7, 11668–11676.

- [24] Dettlaff, A.; *et al.* RSC Adv. 2017, 7, 31940–31949.
- [25] GlobalFit; Rigaku Corporation: Tokyo, 2013.
- [26] Choudhury, P. K.; *et al.* J. Mater. Chem. 2011, 21, 1607–1614.
- [27] Wu, P.-T.; *et al.* J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2010, 48, 614–626.
- [28] Takano, T.; *et al.* Macromolecules 2012, 45, 3859–3865.
- [29] Bagchi, D.; *et al.* Chem. Phys. Lett. 2006, 425, 114–117.
- [30] Na, S.-I.; *et al.* J. Mater. Chem. 2009, 19, 9045–9053.
- [31] Worfolk, B. J.; *et al.* Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2015, 112, 14138.
- [32] Sakmeche, N.; *et al.* Langmuir 1999, 15, 2566–2574.
- [33] Zhou, C.; *et al.* Synth. Met. 2010, 160, 1636–1641.
- [34] Soin, N.; *et al.* J. Raman Spectrosc. 2010, 41, 1227–1233.
- [35] Zhou, J.; *et al.* ACS Appl. Mater. Interfaces 2013, 5, 6189– 6200.
- [36] Edwards, H. G. M.; *et al.* Vib. Spectrosc. 2000, 24, 213–224.

CAPÍTULO 3

PUNTOS CUÁNTICOS ORGÁNICOS e INORGÁNICOS para la CAPA ACTIVA

3.1 Puntos cuánticos de TiO₂

3.1.1 INTRODUCCIÓN

En esta sección se mostrará la síntesis, caracterización y estudio teórico de puntos cuánticos de TiO₂. La razón de este estudio es debido a que se puede utilizar el mismo como un sistema aceptor en la capa activa en celdas solares poliméricas. Recientemente, se han estudiado los aceptores no fullerénicos con el fin de obtener una mayor absorción de luz y menores costos de fabricación [1-5]. Se ha reportado sobre la preparación de nanocompuestos poliméricos con nanopartículas inorgánicas, como las de TiO₂, de bajo costo y amigables con el medio ambiente [6-9]. También se estudiarán algunas propiedades magnéticas, tal como la magnetorresistencia con el fin de correlacionar los defectos de los puntos cuánticos y sus propiedades magnéticas.

3.1.2 PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de la muestra

Los puntos cuánticos de dióxido de titanio (de aquí en más denominados como TiO₂-QDs) se sintetizaron siguiendo la técnica sol-gel con precursor alcóxido asistida por difusión de vapor de agua [10]. Para ello se suspendió una cantidad de 0.5 g de tetrapropóxido de titanio (TTP) (Sigma-Aldrich) en 20 ml de tetrahidrofurano (THF) y 1 ml de agua desionizada (H₂O) y se mantuvo en agitación hasta sequedad a 60 °C. El polvo resultante se trató con mortero y se expuso a vapor de agua desionizada durante 16 horas a 80 °C con un flujo de vapor de agua de aproximadamente 1 g/min. Luego se secó la muestra a 80 °C durante 7 horas con el fin de eliminar el propanol y agua residuales. Finalmente, para estudiar la respuesta eléctrica del material, el polvo se trató con mortero y se comprimió a una presión de 50 kN cm⁻² con el fin de formar una pastilla de 1 cm de diámetro y 1.5 mm de altura.

3.1.3 CARACTERIZACIÓN y MÉTODOS COMPUTACIONALES

Difracción de rayos X de polvo (XRD): Se realizó utilizando un sistema de difracción Rigaku Ultima IV trabajando en configuración de Bragg–Brentano utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1.5418$ Å en el rango de $2\theta = 10.00\text{--}80.00^\circ$ con pasos de 0.02° y 8 segundos/paso.

Dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS): Se realizó en SAXS-1 Beamline Station en el Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron en Campinas (LNLS-CNPEM) trabajando con una radiación de 8 keV en el rango de $q = 0.1\text{--}4.0 \text{ nm}^{-1}$. [Proyecto presentado y aprobado: LNLS-CNPEM-20160543]. Experimento realizado presencialmente por la tesista y su tutor Dr. Mariano Romero.

Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM): Se utilizó un instrumento JEOL 2100, trabajando con un voltaje de 200 kV.

Espectroscopía Raman Confocal: Se estudió utilizando el equipo WITec Alpha 300-RA con un láser de 532 nm.

Espectroscopía de impedancia AC: Se realizó usando un analizador de impedancia Gamry Reference 3000 trabajando a temperatura ambiente. La pastilla con 1 cm de diámetro y 1.5 mm de altura se posicionó entre electrodos de oro. Las medidas de impedancia se realizaron con un voltaje AC de 300 mV y un voltaje DC de 3 V en el rango de frecuencias de 1 Hz – 1 MHz. Con el fin de evidenciar si la presencia de los defectos induce a una respuesta magnética, se realizaron medidas aplicando un campo magnético externo. El campo magnético DC aplicado se obtuvo mediante un electroimán que se posicionó paralelo al voltaje aplicado y se varió en el rango de $H = 0\text{--}1800 \text{ Oe}$.

Medidas magnéticas: Con el fin de evidenciar si la presencia de los defectos induce a una respuesta magnética, se realizaron estudios utilizando un magnetómetro Quantum Design MPMS XL SQUID, por medio de magnetización versus campo aplicado (M vs H) con temperaturas de 5 y 300 K en el rango de campo aplicado de $H = 0$ a 5 T.

Métodos computacionales: se construyeron láminas finas de dióxido de titanio, utilizando una superficie de TiO_2 (101), en las que generamos vacancias de oxígeno y titanio en 3 posiciones diferentes. Estas posiciones se sitúan en la superficie, subsuperficie y tercer vecino, y se denominaron como 1-O, 2-O, 3-O, para las vacancias de oxígeno, mientras que para las vacancias de titanio se denominaron como a-Ti, b-Ti y c-Ti, respectivamente. Se utilizó una

supercelda, con parámetros de celda de $a=10.5 \text{ \AA}$ y $b=7.5 \text{ \AA}$. Con el fin de evitar interacciones entre imágenes adyacentes incluimos una distancia de 15 \AA de vacío en el eje c. Se realizaron los cálculos de primeros principios usando el código VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [11-15], basado en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) [16,17], utilizando el método del proyector de ondas aumentadas (PAW) [18] y la aproximación de gradiente generalizado (GGA) como la función de intercambio-correlación (XC) según Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [19]. La configuración electrónica utilizada fue $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ para Ti y $2s^2 2p^4$ para O. Se empleó una energía de corte de onda plana de 400 eV y se utilizó una grilla de puntos K de $4 \times 4 \times 1$. En todos los casos se realizó una optimización estructural completa. Los parámetros de celda unidad y las posiciones de los átomos se ajustaron hasta alcanzar la tolerancia correspondiente en los elementos del tensor tensión y las fuerzas totales por debajo de 1 kBar y 0.01 eV/\AA , respectivamente. Se aplicaron correcciones de dipolo a lo largo de la dirección perpendicular a la superficie.

3.1.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 3.1.1(a) se representa un esquema del mecanismo de síntesis del precursor de propóxido de titanio a la formación de los puntos cuánticos de dióxido de titanio (TiO_2 -QDs) mediante la difusión de flujo de vapor de agua.

El difractograma de rayos X (XRD) para TiO_2 -QDs se muestra en la Figura 3.1.1(b). Se observan picos anchos situados en las posiciones de $2\theta \text{ (}^\circ\text{)} = 25.4, 38.1, 47.9, 54.6, 62.8, 69.4$ y 75.3 , y se asignan a los planos (101), (103)(004)(112), (200), (105)(211), (213)(204), (116)(220) y (215)(301), respectivamente [10]. El diámetro medio de cristalita se estimó aplicando la ecuación de Scherrer $D=0.9\lambda/\beta\cos(\theta)$ usando el pico $2\theta=25.4^\circ$ del difractograma [20]. Este tamaño de cristalita fue $D=5.0(5) \text{ nm}$.

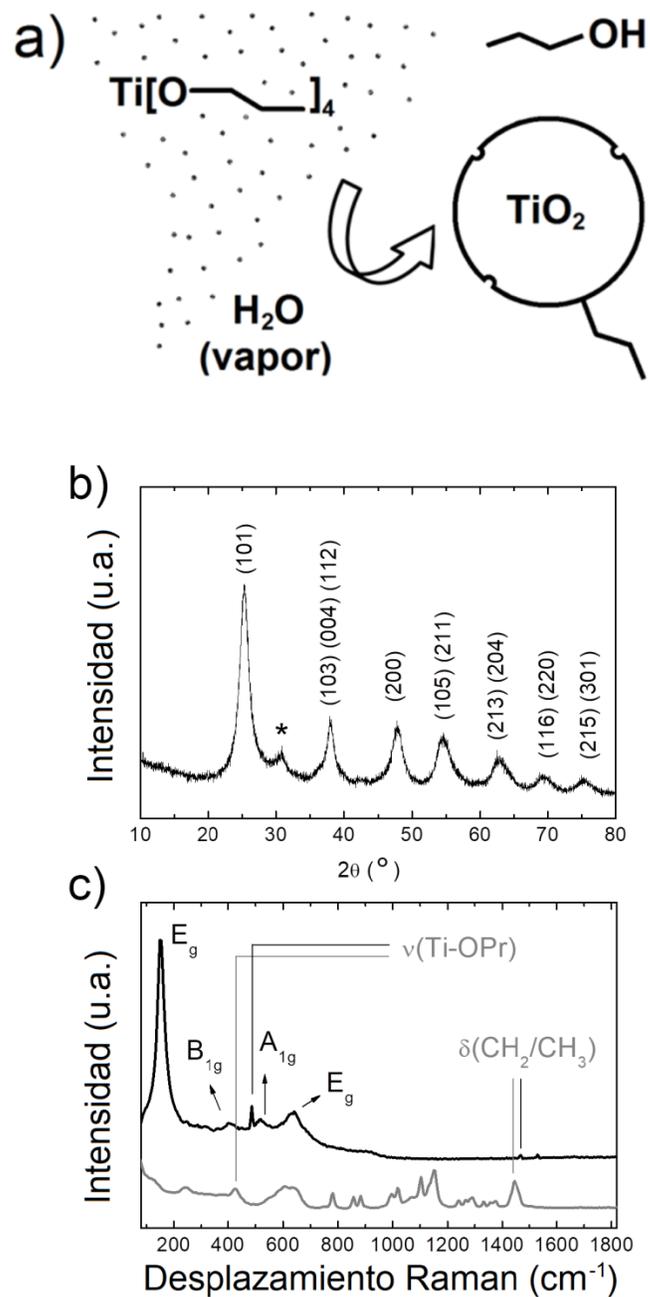


Figura 3.1.1 – (a) Esquema del mecanismo de síntesis, (b) difractograma de rayos X y (c) espectros Raman de las muestras de TiO₂-QDs (negro) y propóxido de titanio (gris). Los planos (*hkl*) atribuidos al TiO₂ anatasa se muestran en la Figura 3.1.1 (b).

El espectro Raman de TiO₂-QDs se muestra en la Figura 3.1.1(c). Los picos típicos de Raman del TiO₂ anatasa se ubican en $\omega \sim 151, 401, 518$ y 636 cm^{-1} , atribuidos a los modos E_g, B_{1g}, A_{1g} y E_g, respectivamente. La posición y ancho de esos picos concuerda con los encontrados para la anatasa con un diámetro medio de cristalita de $D \sim 5\text{-}6 \text{ nm}$, debido a los efectos del confinamiento de fonones [21-23]. A su vez se ha observado que la presencia de defectos conduce a un ensanchamiento de los picos, en particular para el modo $\omega \sim 636 \text{ cm}^{-1}$, para el cual se detectó un ensanchamiento total de hasta $\Delta\omega \sim 60 \text{ cm}^{-1}$ [22]. En nuestro caso, observamos un ensanchamiento total de $\Delta\omega \sim 80 \text{ cm}^{-1}$ para el pico $\omega \sim 636 \text{ cm}^{-1}$, lo que sugiere la presencia de defectos en nuestros puntos cuánticos de TiO₂, que mostraron un tamaño de cristalita similar a los de literatura [22]. También distinguimos dos picos más finos ubicados en $\omega \sim 486$ y 1467 cm^{-1} , que podrían asignarse con el modo de estiramiento Ti-OPr y el modo de flexión CH₂/CH₃, respectivamente. El notorio corrimiento y afinamiento de los picos asignados al modo de estiramiento Ti-OR de 430 a 480 cm^{-1} y del modo de flexión CH₂/CH₃ de ~ 1442 a 1464 cm^{-1} , revelaron que estos modos no están relacionados con el precursor de TTP, como se puede observar en la Figura 3.1.1(c). La existencia de estos picos Raman bien definidos podría sugerir la presencia de grupos n-propóxido residuales, posiblemente unidos a la superficie de los TiO₂-QDs, como mostramos en el esquema de la Figura 3.1.1(a). La presencia de este n-propanoxido unido al punto cuántico es notoria en tiempos prolongados de síntesis, independientemente del efecto de la falta de tiempo de exposición de vapor de agua. La propia funcionalización de la superficie también podría detener el crecimiento de TiO₂-QDs, tal como ocurre en presencia de polímeros hospedadores [24-27].

La imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) se muestra en la Figura 3.1.2(a). El arreglo periódico de átomos observado en la imagen HR-TEM podría estar relacionada con el plano (101), cuyo espaciado interplanar asociado es de 0.352 nm , estando de acuerdo con el análisis de XRD, previamente mencionado. El punto cuántico de TiO₂ que se muestra en la Figura 3.1.2(a) mostró una forma cuasi esférica con una estimación de diámetro de $\sim 5\text{-}6 \text{ nm}$. Esto último está relacionado con el diámetro medio de cristalita estimado mediante difracción de rayos X, así como también lo está con el análisis de espectroscopía Raman.

La curva de dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS) para TiO₂-QDs se muestra en la Figura 3.1.2(b). A su vez, se muestra la curva SAXS de una muestra diluida de 10% en peso de TiO₂-QDs en un polímero huésped [10], como referencia de un sistema de puntos cuánticos de TiO₂ diluido y de escasa interacción. La intensidad total de SAXS $I(q)$ para dispersores altamente concentrados obedece a la siguiente ecuación:

$$I(q) = \varphi P(q)S(q),$$

donde φ es la fracción de volumen, $P(q)$ es el factor de forma atribuido a las partículas y $S(q)$ es el factor de estructura relacionado con la función de interferencia. Teóricamente, la expresión del factor de estructura se describe mediante la siguiente ecuación:

$$S(q) = 1 + 4\pi n \int_0^{\infty} [g(r) - 1] r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dr ,$$

donde $g(r)$ es la función de correlación de pares. El factor de estructura $S(q)$ se obtuvo experimentalmente utilizando la siguiente ecuación $S(q) \sim I(q)/I_{10\%}(q)$, en la que $I(q)$ es la intensidad de la muestra concentrada de TiO₂-QD y $I_{10\%}(q)$ es la intensidad del sistema diluido, asumiendo que $I_{10\%}(q)$ solo se atribuye a la dispersión de puntos cuánticos de TiO₂ que no interactúan [10]. Las curvas $S(q)$ vs. q se ajustaron usando una solución perturbativa de Percus-Yevick de acuerdo a la aproximación sticky hard sphere (SHS) propuesta por Baxter [28]. Anteriormente hemos informado la presencia de interacciones repulsivas coulombicas en el régimen diluido de puntos cuánticos de TiO₂ embebidos en un polímero huésped preparado por la misma metodología. Sin embargo, nuestra aproximación SHS sugiere la presencia de interacciones atractivas de corto alcance, que normalmente se observan en el régimen concentrado [29]. Aunque no deberíamos descartar el hecho de que pueden estar presentes otras interacciones atractivas no magnéticas de corto alcance, como las fuerzas capilares atractivas entre puntos cuánticos de TiO₂ [29], el origen de estas interacciones atractivas también podría estar relacionado con la presencia de interacciones dipolo-dipolo, como se ha observado para otros sistemas de nanopartículas magnéticas [30-34].

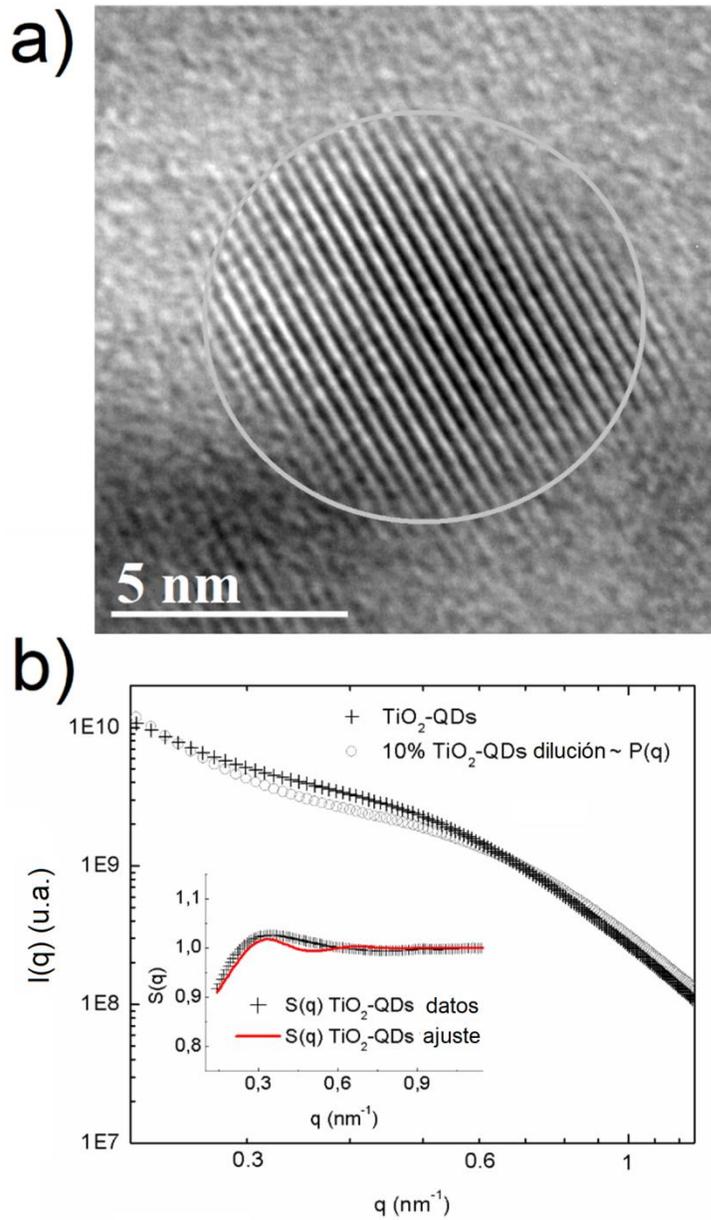


Figura 3.1.2 – (a) Imagen HR-TEM y (b) curva SAXS para las muestras de TiO₂-QDs obtenidas a $T = 300$ K. La intensidad total $I(q)$ para la muestra de TiO₂-QDs se muestra junto con la correspondiente aproximación experimental del factor de forma $P(q)$ obtenido utilizando un 10% de dilución de los TiO₂-QDs en un polímero huésped. En el recuadro se muestran los datos del factor de estructura $S(q)$ para TiO₂-QDs obtenidos como $S(q) = I(q)/P(q)$ y el ajuste de $S(q)$ utilizando la aproximación sticky hard sphere (SHS).

Las curvas de magnetización versus campo magnético aplicado se presentan en la Figura 3.1.3(a). La magnetización de saturación que se observa a bajos campos magnéticos ($H \sim 2$ kOe) a bajas temperaturas ($T = 5$ K) es prácticamente el mismo comportamiento que se observa a temperatura ambiente ($T = 300$ K). Nuestros resultados concuerdan con lo observado en bibliografía para muestras de anatasa TiO_2 ferromagnética con defectos sin dopar, pero nuestra magnetización de saturación es de aproximadamente 0.0025 emu/g, que es aproximadamente un orden menor que lo reportado en literatura [35]. Se evidencia la existencia de un pequeño ciclo de histéresis y un campo coercitivo, lo que sugiere la presencia de posibles interacciones ferromagnéticas a bajas temperaturas que se mantienen a temperatura ambiente. Este tipo de comportamiento de ferromagnetismo débil se ha informado para los óxidos de metales de transición sin dopar y generalmente se atribuye a una magnetización no uniforme y al gran momento magnético no percolado [36, 37]. La presencia de interacciones ferromagnéticas podría estar asociada a la presencia de momentos de espín no compensados en vacancias de titanio u oxígeno, posiblemente ubicadas en la interfase y también en la parte del bulk de los TiO_2 -QDs [35,38]. Sin embargo, debido a las bajas dimensiones de nuestros TiO_2 -QDs, no se puede descartar el acoplamiento magnético mediado que conduce a un gran momento magnético.

La respuesta de impedancia de nuestros TiO_2 -QDs se obtuvo aplicando un voltaje AC con una amplitud de 300 mV y un voltaje DC de 3 V. El uso de voltajes de $V_{\text{DC}} < 3$ V aplicados mostró una mala relación señal/ruido en nuestras medidas de impedancia, básicamente debido al band gap de la anatasa, además de la presencia de grandes cantidades de límites de grano. Además, el uso de voltajes similares DC y AC en estudios de impedancia también se realizó en otros materiales semiconductores para estudiar el efecto del campo magnético en la respuesta de impedancia [39, 40]. El campo magnético externo DC fue aplicado externamente usando un electroimán en la misma dirección del voltaje aplicado y se aplicó en el rango de 0 a 1800 Oe. La impedancia total se puede representar como:

$$Z = Z' - iZ''$$

siendo Z' la parte real y Z'' la parte imaginaria de la impedancia compleja. La dependencia de Z' y Z'' con la frecuencia para diferentes campos magnéticos aplicados se muestra en la Figura 3.1.3(b).

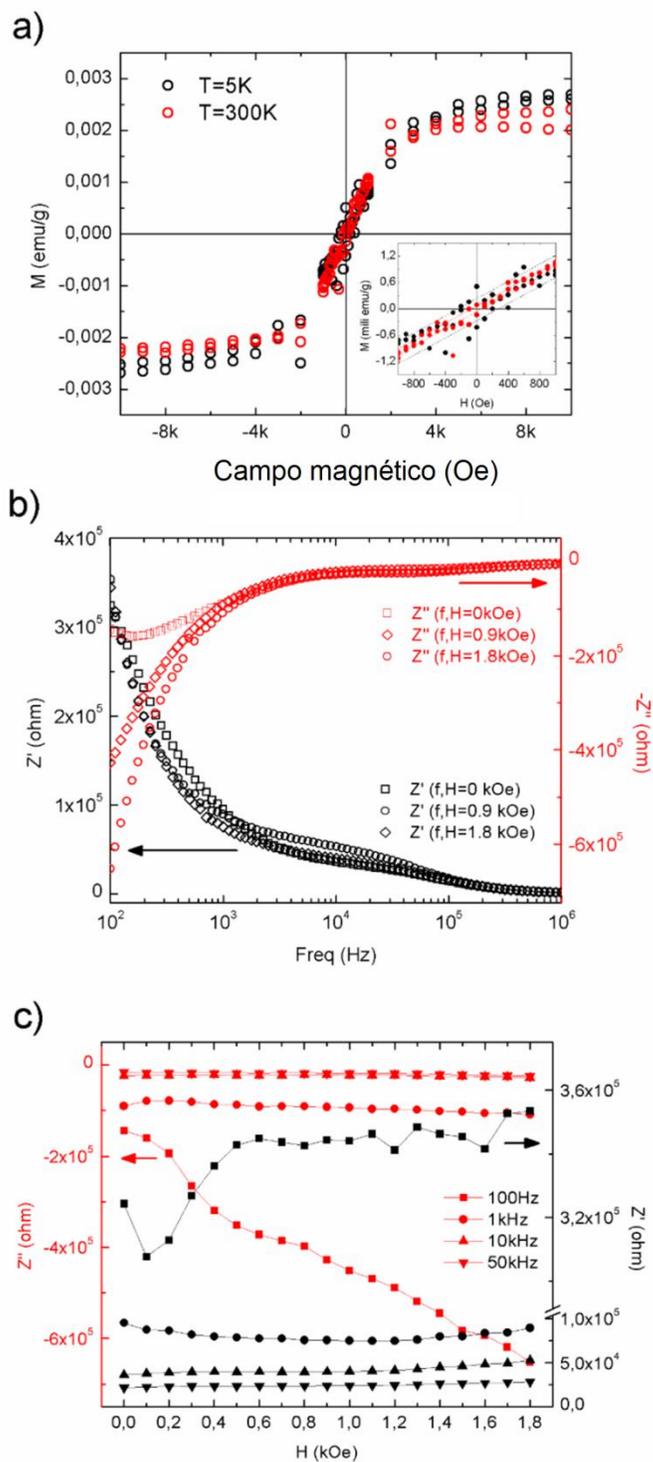


Figura 3.1.3 – (a) Magnetización versus campo magnético aplicado para TiO₂-QDs a $T = 300\text{ K}$ y 5 K . Impedancia real (Z') e imaginaria (Z'') (b) versus frecuencia en campos magnéticos seleccionados $H=0, 0.9$ y 1.8 kOe y (c) versus campo magnético aplicado a frecuencias seleccionadas de 100 Hz , 1 kHz , 10 kHz y 50 kHz .

A primera vista, los componentes reales e imaginarios de la impedancia se evidenciaron cambios importantes a bajas frecuencias ($f < 2000$ Hz) con el aumento de los diferentes campos magnéticos aplicados, como ya se observó para otros semiconductores [39, 40]. Sin embargo, en nuestro caso también se observan otros cambios menores para la respuesta de impedancia con el campo magnético aplicado a frecuencias intermedias. En la Figura 3.1.3(c), mostramos la impedancia real e imaginaria en función del campo magnético aplicado para diferentes frecuencias seleccionadas. Se observa que los mayores cambios se observan a 100 Hz, mientras que casi no se observaron variaciones en frecuencias intermedias, es decir, 1 kHz y superior. Por esta razón, prestamos especial atención al modelo de circuito que mejor describe el transporte eléctrico de nuestras muestras de TiO₂-QDs. Los datos de espectroscopía de impedancia y las curvas de ajuste para diferentes campos magnéticos aplicados, representados como gráficas de Nyquist ($-Z''$ versus Z'), se muestran en la Figura 3.1.4.

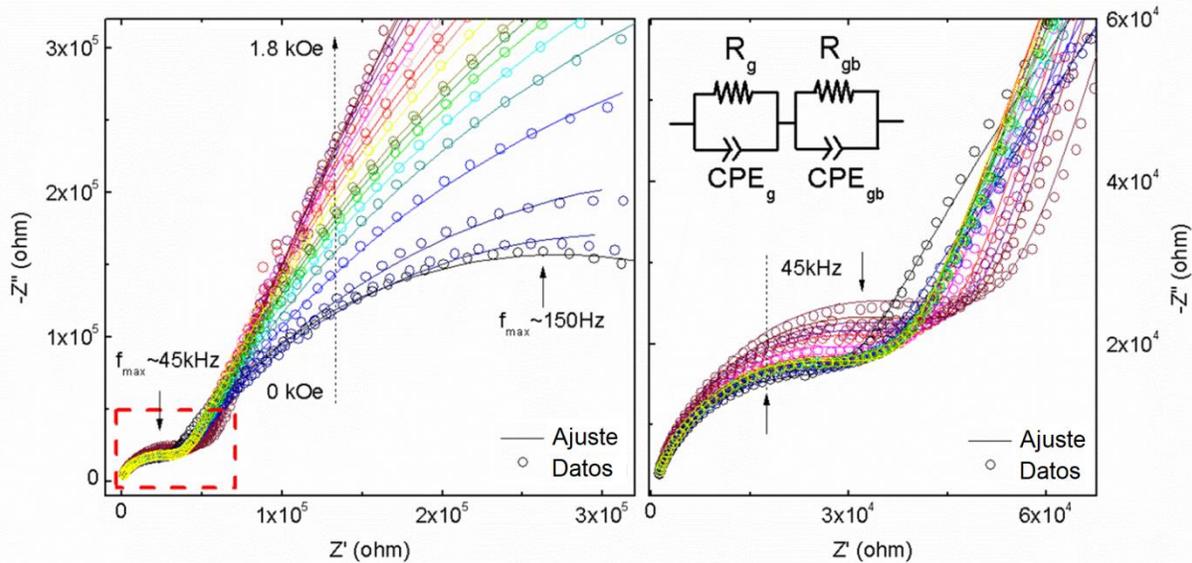


Figura 3.1.4 – Diagramas de Nyquist (círculos) para las curvas de impedancia con diferentes campos magnéticos aplicados ($H = 0 - 1800$ Oe) para TiO₂-QDs y sus correspondientes ajustes (líneas) utilizando el modelo de circuito que se muestra a la derecha. La flecha punteada indica el aumento del campo magnético de 0 a 1.8 kOe y las flechas sólidas indican las frecuencias aproximadas en el máximo del arco para ambos procesos a frecuencias más altas (~ 45 kHz) y más bajas ($\sim 100 - 150$ Hz). El panel derecho también muestra un zoom del régimen de baja impedancia a altas frecuencias.

Los datos de impedancia mostraron el mejor ajuste mediante el uso del modelo de circuito determinado por la suma de dos contribuciones, cada una compuesta por la suma de dos contribuciones de resistencias en paralelo con un elemento de fase constante (CPE) como se muestra en la Figura 3.1.4. La impedancia del elemento CPE se puede describir utilizando la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{Z_{CPE}} = Q(i\omega)^n$$

Estas dos contribuciones están relacionadas con los dos arcos observados en los diagramas de Nyquist. Los más pequeños, observados a frecuencias más altas, posiblemente están asociados con el transporte eléctrico en el bulk de TiO₂-QDs. Los más grandes, observados a frecuencias más bajas, posiblemente relacionados con el transporte eléctrico a través de los límites de grano de TiO₂-QDs, como ya se ha observado para películas de TiO₂ [41]. En los gráficos de Nyquist, el máximo de la frecuencia asociada al arco está relacionado con la frecuencia de relajación de los procesos de transferencia de carga. En nuestro caso, las frecuencias de relajación asociadas del arco más pequeño, observado a frecuencias más altas no mostraron variaciones de ~ 45 kHz con el aumento de los campos magnéticos aplicados. En el caso del arco más grande, asociado a frecuencias más bajas, fue de ~ 150 – 100 Hz, como se muestra en la Figura 3.1.4. Las variaciones de impedancia con el campo magnético aplicado se observan principalmente a bajas frecuencias y la ausencia de variaciones en altas frecuencias descarta el desajuste de impedancia originado por efectos de resonancia no deseados. A su vez, mientras que el arco atribuido a la contribución del grano (frecuencias más altas) permanece prácticamente invariante con el campo magnético aplicado, el relacionado con la contribución del límite de grano (frecuencias más bajas) cambia notoriamente cuando aumenta el campo magnético.

En la Figura 3.1.5(a) se muestran las contribuciones de los valores de resistencia del grano (R_g) y del límite del grano (R_{gb}) obtenidos del ajuste y la magnetorresistencia correspondiente [$MR = 100(R_H - R_0)/R_0$] en función del campo magnético aplicado.

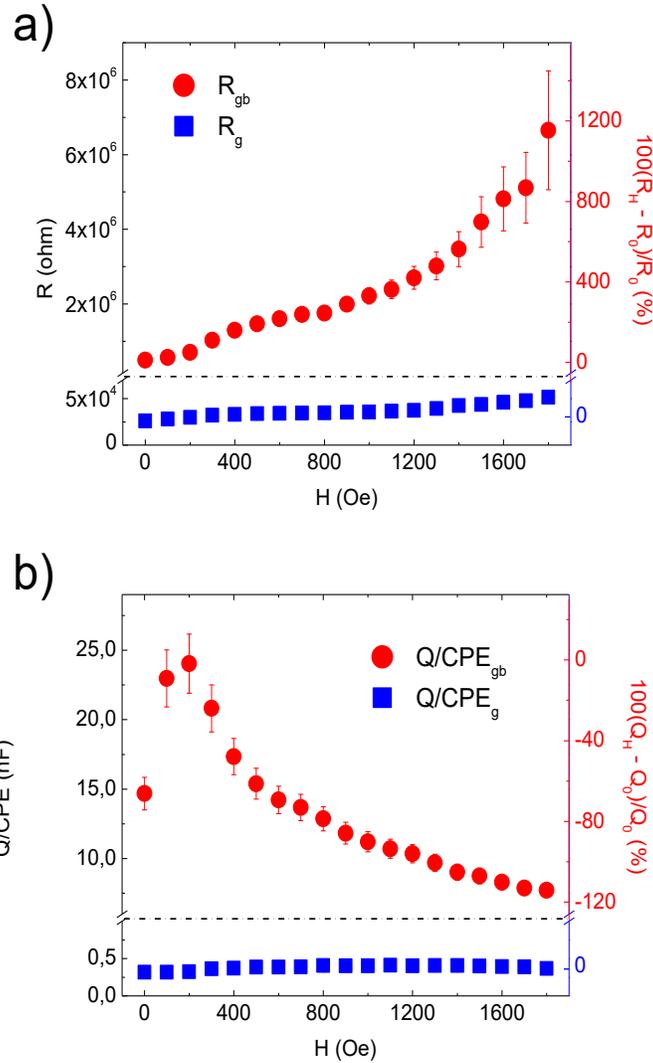


Figura 3.1.5 – Valores ajustados de resistencia (R) y pseudocapacidad (Q/CPE) para las contribuciones de grano y el límite de grano de TiO_2 -QDs en función del campo magnético aplicado. La respuesta de magnetoresistencia y magnetocapacitancia calculada como $MR(\%) = 100(R_H - R_0)/R_0$ y $MQ(\%) = 100(Q_H - Q_0)/Q_0$, respectivamente.

Los valores de R_g mostraron pequeñas variaciones en todo el rango de campos magnéticos aplicados, mientras que R_{gb} mostró un incremento significativo al aumentar el campo magnético aplicado, lo que arrojó valores de MR positivas hasta + 1200 % a 1.8 kOe. El origen de la magnetorresistencia positiva en semiconductores magnéticos diluidos se puede explicar en base al efecto Zeeman en presencia de un campo magnético aplicado, lo que conduce a la supresión del camino de salto de huecos (hole hopping) [42, 43]. El desdoblamiento de spin de la banda de conducción puede ser consecuencia del intercambio p-p inducido por el acoplamiento entre los

portadores de huecos y el momento magnético inducido por los átomos de oxígeno polarizados en el entorno de una vacante de Ti, como ya se informó para otros semiconductores de óxido no dopados [42, 43]. Sin embargo, la mayor contribución a la magnetorresistencia se atribuyó a la resistencia de los límites de grano, cuyo gran incremento con el aumento del campo magnético aplicado es una característica bien conocida del régimen de transporte activado a altas temperaturas [44]. Además, Coey *et al.* también explicaron la presencia de un orden ferromagnético atípico en las regiones que contienen defectos tales como límites de grano en óxidos no magnéticos [36]. Por otro lado, las contribuciones de los valores ajustados de pseudocapacidad del grano (Q/CPE_g) y del límite de grano (Q/CPE_{gb}) y la magnetocapacitancia correspondiente [$MQ = 100(Q_H - Q_0)/Q_0$] en función del campo magnético aplicado se muestran en la Figura 3.1.5(b). En este caso, la contribución Q/CPE_g no mostró variaciones drásticas con el campo magnético aplicado, en analogía con el comportamiento de resistencia del grano. La contribución de Q/CPE_{gb} mostró una disminución al aumentar el campo magnético aplicado produciendo valores de MQ negativos hasta -115% a $H = 1.8$ kOe. Se ha observado la presencia simultánea de una gran cantidad de magnetorresistencia positiva y una respuesta de magnetocapacitancia negativa simultánea para uniones ferromagnéticas tipo tunel usando como aislante una capa delgada de MgO [45]. Sin embargo, no se ha reportado sobre la respuesta de magnetorresistencia y magnetocapacitancia de los puntos cuánticos de TiO_2 sin dopar.

Con el fin de poder explicar parte del posible mecanismo, se estudió el magnetismo y las propiedades electrónicas de una superficie de TiO_2 (101) con diferentes vacancias de oxígeno y titanio. El esquema de las vacancias de titanio y oxígeno se muestra en la Figura 3.1.6, donde se representan las vacancias de superficie, subsuperficie y tercer vecino, y se denominaron como 1-O, 2-O, 3-O, para las vacancias de oxígeno, mientras que para las vacancias de titanio se denominaron como a-Ti, b-Ti y c-Ti, respectivamente. Todas las vacancias produjeron distorsión en la estructura de TiO_2 generando una distribución estadística diferente en las longitudes de los enlaces de titanio-oxígeno como se muestra en la Figura 3.1.7. La energía de formación se determinó con la siguiente ecuación:

$$E_{form} = (E_{vac} + E_a) - E_{TiO_2}$$

siendo E_{vac} la energía total del sistema con la vacancia, E_{TiO_2} la energía de la superficie sin dopar de TiO_2 y E_a la energía total del oxígeno aislado o del átomo de titanio, dependiendo del tipo de vacancia.

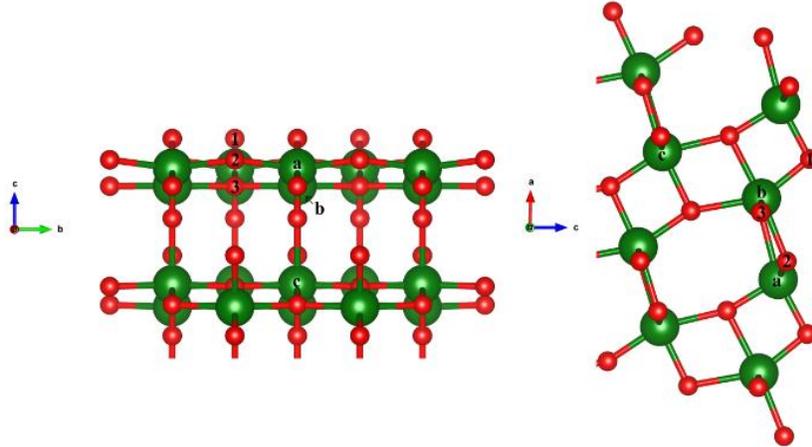


Figura 3.1.6 – Esquema de las vacancias generadas para el oxígeno (rojo) (1, 2 y 3) y titanio (verde) (a, b y c).

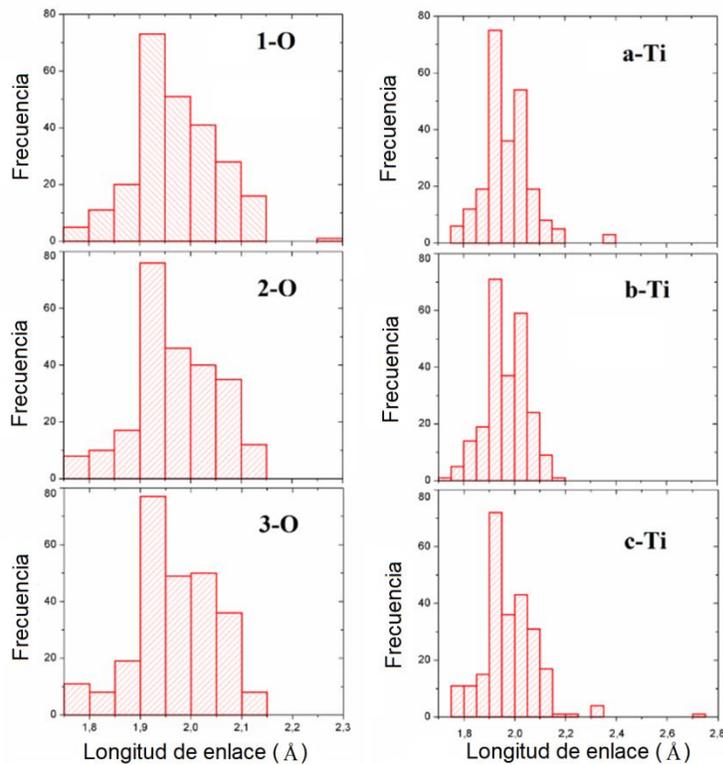


Figura 3.1.7 – Histogramas de la longitud del enlace titanio-oxígeno para todas las estructuras con vacancias.

La energía de formación y el momento magnético para todas las estructuras se presentan en la Tabla 3.1.1. Las energías de formación más bajas se observan para los sistemas con vacancias superficiales tanto para oxígeno como para titanio. De acuerdo con esto, la eliminación de los átomos superficiales fue más sencilla, en términos relativos a la energía, que las vacancias de subsuperficie y tercer vecino.

Tabla 3.1.1 – Energías de formación y momentos magnéticos para todas las estructuras con vacancias.		
Estructura	E_{FORM} (eV)	Momento magnético (μ_B)
1-O	7.44	0.86
2-O	8.81	0.02
3-O	8.39	0.98
a-Ti	19.53	4.00
b-Ti	20.04	4.00
c-Ti	20.36	4.00

A su vez, si comparamos las vacancias superficiales de oxígeno y titanio, la energía de formación es menor para el oxígeno que para la vacancia de átomos de titanio. Esto concuerda con la tendencia observada en la distribución de la longitud del enlace de titanio-oxígeno, cuando la vacancia es generada por la extracción del oxígeno, la distribución está menos dispersa que la generada por la vacancia del átomo de titanio, tal como se puede observar Figura 3.1.7. Mientras que el momento magnético para los sistemas con vacancias de titanio es de $4.00 \mu_B$ independientemente de la posición de la vacancia, el momento magnético para los sistemas con vacancias de oxígeno depende de la posición del mismo. Por lo tanto, para los sistemas con vacancias de oxígeno, la vacancia de superficie, subsuperficie y tercer vecino exhiben un momento magnético de 0.86 , 0.02 y $0.98 \mu_B$, respectivamente. En el sistema con vacancia de oxígeno en la subsuperficie, la energía de formación es la más alta mientras que el momento magnético es el más bajo. En la Figura 3.1.8 se muestran las distribuciones de densidad de spin para los sistemas de vacancias de oxígeno y titanio (generadas como la diferencia entre las densidades de spin-up y spin-down).

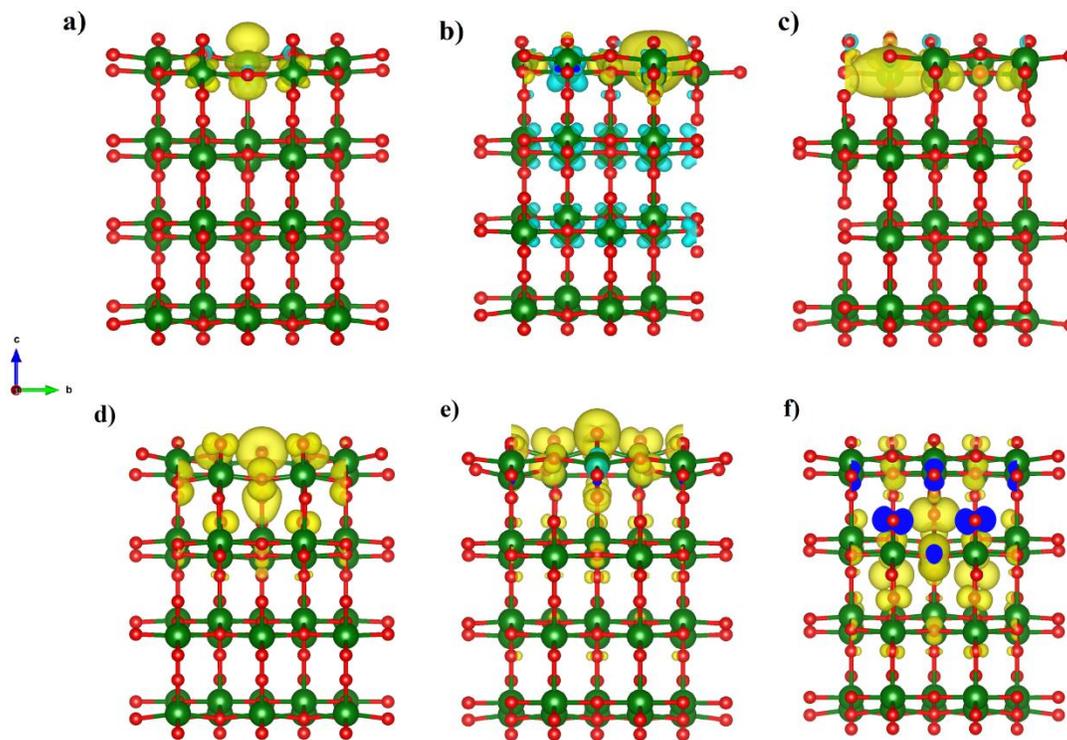


Figura 3.1.8 – Isosuperficie spin-up y spin-down representados con los colores amarillo y cian, respectivamente, para a) 1-O, b) 2-O, c) 3-O. Isosuperficie spin-up y spin-down al 50% del valor máximo representados en amarillo y cian, respectivamente, para d) a-Ti, e) b-Ti, f) c-Ti.

A pesar de que los momentos magnéticos para todas las estructuras con vacancias de titanio son iguales, las densidades de spin se ven muy diferentes, con densidad de spin concentrada cerca de la superficie para a-Ti y b-Ti, mientras que para el sistema c-Ti la densidad de spin se encuentra concentrada en el medio de la lámina. La distribución de la densidad de carga parcial que se muestra en la Figura 3.1.9, nos ayuda a identificar el origen de los estados electrónicos generados cerca del nivel de Fermi cuando se crean las vacancias. En el caso de los sistemas con vacancias de oxígeno, existe una contribución importante de los estados Ti-d en la región entre -0.2 y 0.0 eV.

Para los sistemas con vacancias de átomos de titanio, existen contribuciones relevantes de los estados O-p en la región entre 0.0 y 0.2 eV. Estos resultados están en concordancia con lo esperado, en los que la banda de valencia es principalmente aportada por los estados Ti-d, mientras que la banda de conducción es principalmente aportada por los estados O-p.

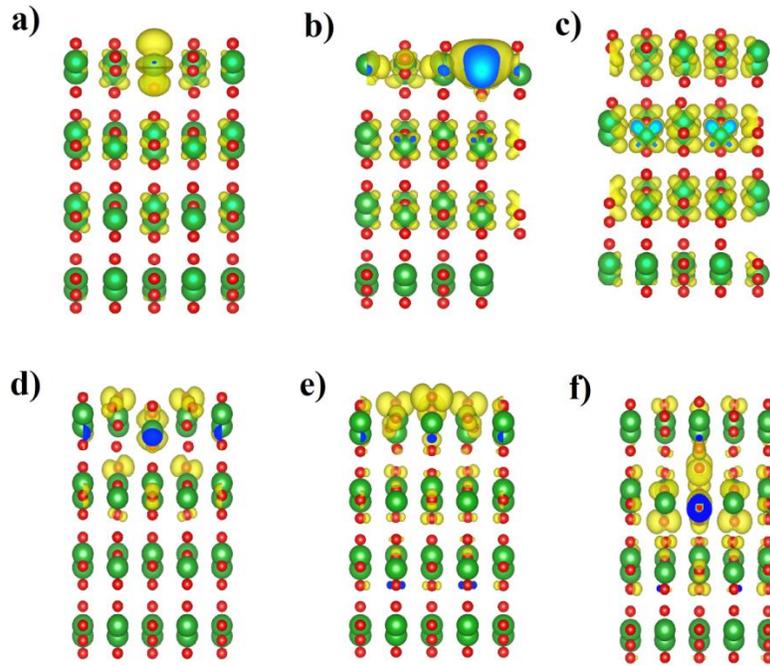


Figura 3.1.9 – Densidad de carga correspondiente a los rangos de energía: -0.2 a 0.0 eV para a) 1-O, b) 2-O, c) 2-O y 0.0 a 0.2 eV para d) a-Ti, e) b-Ti, f) c-Ti.

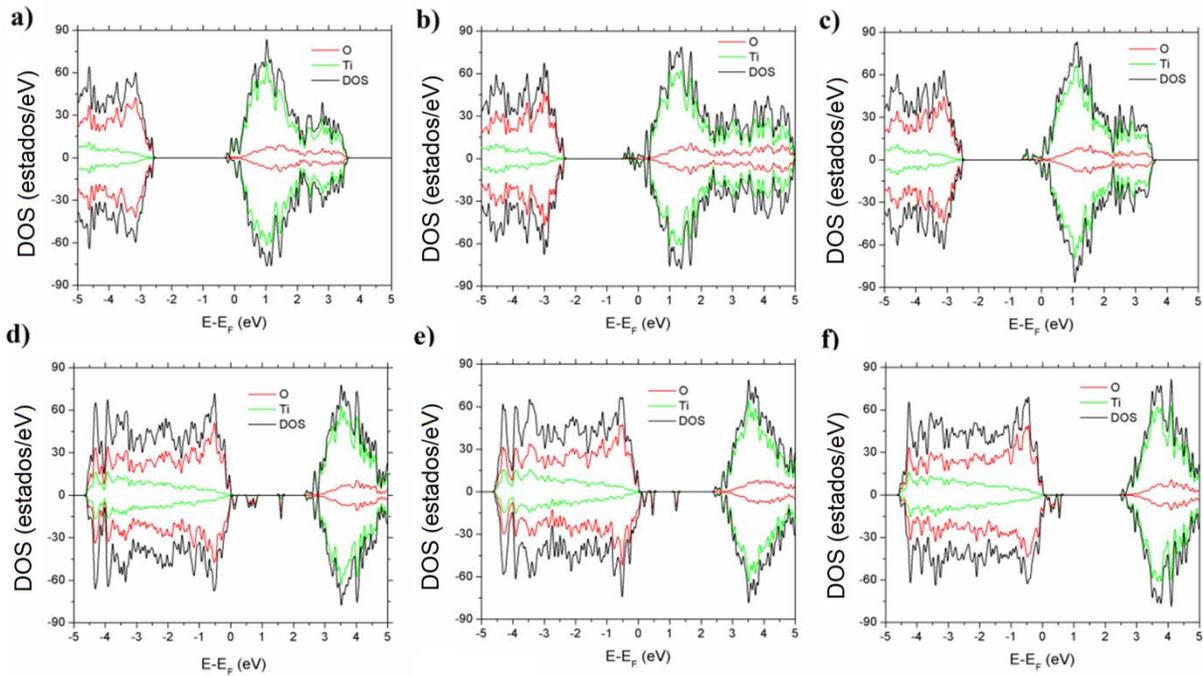


Figura 3.1.10 – Densidad de estados (DOS) proyectada para a) 1-O, b) 2-O, c) 3-O, d) a-Ti, e) b-Ti, f) c-Ti. En verde y rojo se representan las contribuciones de titanio y oxígeno, respectivamente.

La densidad de estados electrónicos (DOS) de los distintos sistemas se presenta en la Figura 3.1.10 y el zoom correspondiente en la región cercana al nivel de Fermi se presenta en la Figura 3.1.11. Hay una asimetría importante en la DOS tal como era esperado por el desequilibrio de spin cuando una vacancia es creada, siendo particularmente mayor en el caso de los sistemas con vacancias de Ti.

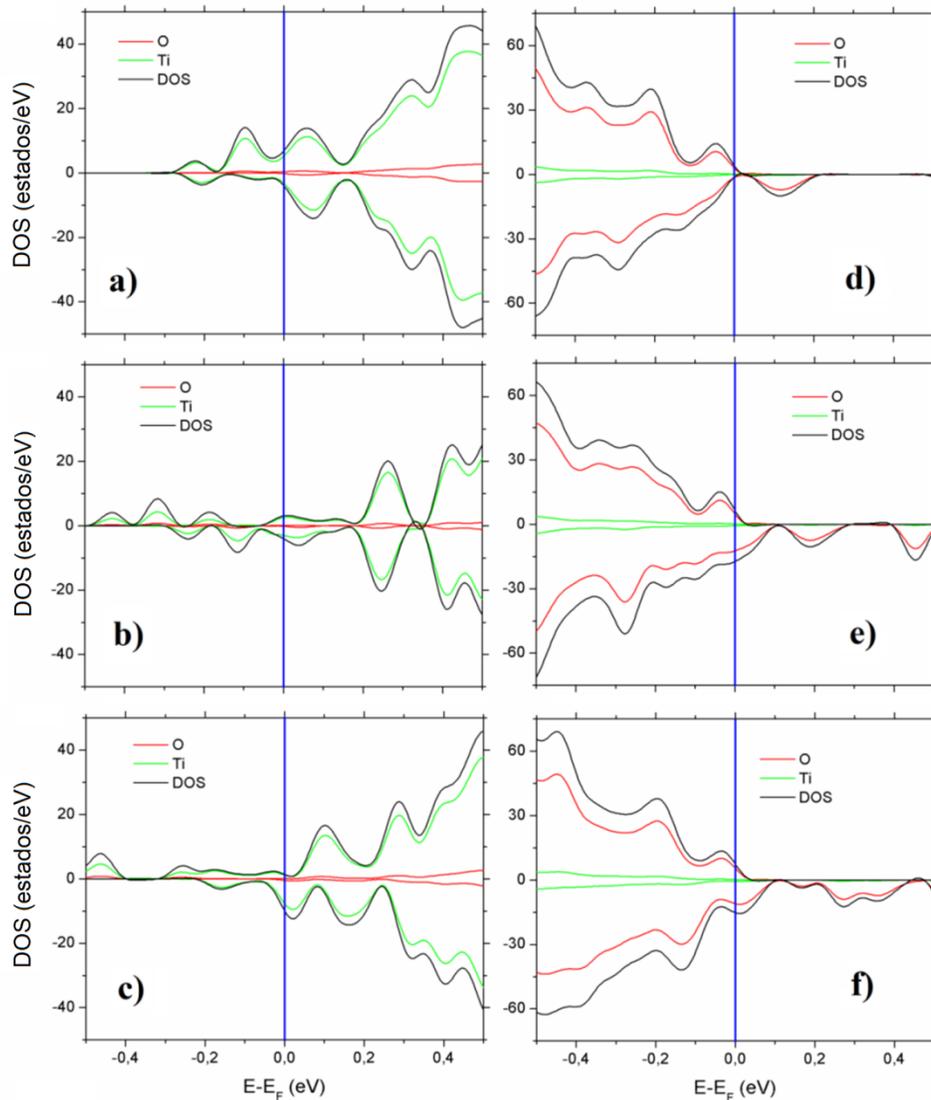


Figura 3.1.11 – Densidad de estados (DOS) en la zona de Fermi proyectada para a) 1-O, b) 2-O, c) 3-O, d) a-Ti, e) b-Ti, f) c-Ti. En verde y rojo se representan las contribuciones de titanio y oxígeno, respectivamente.

En la Figura 3.1.11 se puede observar el comportamiento metálico en todas las estructuras con vacancias. La remoción del átomo introduce estados de impureza cercanos al nivel de Fermi, que entra en una relajación creando un desequilibrio de spin, generando de esa manera un momento magnético neto. De acuerdo con estos resultados, la naturaleza de la vacancia del átomo, y la posición del mismo contribuye de manera diferente con los momentos magnéticos netos, lo que explica algunas tendencias en los datos experimentales presentados anteriormente.

3.1.5 CONCLUSIONES

En esta sección, mostramos un estudio sobre puntos cuánticos de TiO_2 preparados por sol-gel mediante el método de difusión de vapor de agua. Nuestra caracterización estructural reveló la presencia de puntos cuánticos de TiO_2 de anatasa con un tamaño de aproximadamente 5 nm con residuos de n-propóxido posiblemente unidos a su superficie. También informamos un comportamiento ferromagnético diluido probablemente debido a la presencia de vacancias, principalmente en los límites de grano de los puntos cuánticos de TiO_2 . La respuesta de magnetorresistencia y magnetocapacitancia asociada a los límites de grano, estudiada mediante espectroscopía de impedancia, mostró $\text{MR} = + 1200 \%$ y $\text{MQ} = - 115 \%$. Basado en nuestro estudio, podemos concluir que la presencia de defectos, principalmente en el límite de grano de estos puntos cuánticos de TiO_2 sin dopar, podría ser responsable de la gran magnetorresistencia y respuesta de magnetocapacitancia con campos magnéticos aplicados bajos.

3.1.6 REFERENCIAS

- [1] Anthony, J. E. *Chem. Mater.* 2011, 23, 583–590.
- [2] Lin, Y.; et al. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 4245–4272.
- [3] Lin, Y.; et al. *Mater. Horiz.* 2014, 1, 470–488.
- [4] Nielsen, C. B.; et al. *Acc. Chem. Res.* 2015, 48, 2803–2812.
- [5] Lin, Y.; et al. *Acc. Chem. Res.* 2016, 49, 175–183.
- [6] Boucle, J.; et al. *Adv. Funct. Mater.* 2008, 18, 622–633.
- [7] Lin, Y.-Y.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 3644–3649.
- [8] Dridi, C.; et al. *Nanotechnology* 2008, 19, 375201.
- [9] Kaune, G.; et al. *Eur. Phys. J. E: Soft Matter Biol. Phys.* 2008, 26, 73–79.
- [10] Mombrú, D.; *et al.* *J. Solid State Chem* 2017, 250, 60–67.
- [11] Kresse, G.; *et al.* *Comput. Mater. Sci* 1996, 6, 15–50.
- [12] Kresse, G.; *et al.* *Phys. Rev. B* 1993, 47.
- [13] Kresse, G.; *et al.* *Phys. Rev. B* 1994, 49, 14251–14269.
- [14] Kresse, G.; *et al.* *Phys. Rev. B* 1999, 59, 1758–1775.
- [15] Hohenberg, P.; *et al.* *Phys. Rev.* 1964, 136, B864.
- [16] Kohn, W.; *et al.* *Phys. Rev.* 1965, 140, A1133–A1138.
- [17] Blöchl, P. E., *Phys. Rev. B* 1994, 50, 17953–17979.
- [18] Perdew, J. P.; *et al.* *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865–3868.
- [19] Perdew, J. P.; *et al.* *Phys. Rev. Lett.* 1997, 78, 1396–1396.
- [20] Patterson, A. L. *Phys. Rev.* 1939, 56, 978–982.
- [21] Zhang, W. F., *et al.* *J. Phys. D* 2000, 33, 912.
- [22] Sahoo, S., *et al.* *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 16927–16933.
- [23] Georgescu, D., *et al.* *J. Raman Spectrosc* 2011, 43, 876–883.
- [24] Mombrú, D., *et al.* *J. Solid State Chem* 2017, 250, 60–67.
- [25] Mombrú, D., *et al.* *J. Phys. Chem. C* 2017, 121, 16576–16583.
- [26] Mombrú, D., *et al.* *J. Phys. Chem. C* 2017, 121, 23383–23391.
- [27] Mombrú, D., *et al.* *J. Phys. Chem. Solids* 2017, 111, 199–206.
- [28] Baxter, R. J. *et al.* *J. Chem. Phys* 1968, 49, 2770–2774.
- [29] Bahadur, J. *et al.* *Langmuir* 2015, 31, 4612–4618.

- [30] Wagner, J., *et al.* J. Magn. Magn. Mater 2005, 289, 54–57.
- [31] Bonini, M., *et al.* Mater. Sci. Eng. C 2007, 27, 1377–1381.
- [32] Zeleňáková, A., *et al.* J. Alloy. Comp. 2014, 582, 483–490.
- [33] Ghosh, N., *et al.* Magn. Magn. Mater 2015, 382, 277–282.
- [34] Romero, M. *et al.* Mater. Chem. Phys 2016, 171, 178–184.
- [35] Dongyoo, K.; *et al.* J. Phys. Condens. Matter 2009, 21, 195405.
- [36] Coey, J. M. D., *et al.* New J. Phys 2010, 12, 053025.
- [37] Brandt, I. S. *et al.* J. Magn. Magn. Mater 2017, 441, 374–386.
- [38] Soack Dae, Y.; *et al.* J. Phys. Condens. Matter 2006, 18, L355.
- [39] Djidjou, T. K., *et al.* J. Appl. Phys 2012, 112, 024511.
- [40] Nunes-Neto, O., *et al.* Organic Electronics 2017, 50, 347–358.
- [41] Ankonina, G., *et al.* Adv. Mater. 2011, 23, 3266–3271.
- [42] Tian, Y. F. *et al.* Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 192109.
- [43] Wang, Y., *et al.* Chem. Mater 2015, 27, 1285-1291.
- [44] Mathur, N. D. *et al.* Nature 1997, 387, 266.
- [45] Padhan, P., *et al.* Appl. Phys. Lett. 2007, 90, 142105.

3.2 Puntos cuánticos de GQD

3.2.1 INTRODUCCIÓN

En trabajos previos, se estudió la síntesis de GQD preparados por el método de sono-Fenton [1] y en esta oportunidad nos centraremos en el estudio de GQD dopado debido a que ha demostrado propiedades interesantes como reducir el band gap [2] y es utilizado para aplicaciones como sensores [3] y bioimagenología [4], entre otros.

3.2.2 PARTE EXPERIMENTAL

Se sintetizaron puntos cuánticos de grafeno (GQD) con diferentes dopados, una de las muestras con un dopaje de nitrógeno (GQD-N) y la segunda con dopaje simultáneo de nitrógeno y azufre (GQD-N,S) siguiendo la síntesis realizada por Qu, D. *et al.*[5]. Los puntos cuánticos de grafeno dopados con nitrógeno (GQD-N) se prepararon mezclando 1.05 g de ácido cítrico y 0.90 g de urea en 25 mL de agua destilada. Mientras que los puntos cuánticos de grafeno dopados simultáneamente con nitrógeno y azufre (GQD-NS) se preparó mezclando 1.05 g de ácido cítrico y 1.15 g de tiourea en 25 mL de agua destilada. Cada solución se transfirió a un autoclave inoxidable revestido de Teflón de 100 mL con una agitación de 120 rpm y 160 °C durante 18hs. El producto final fue lavado agregando etanol y agua destilada y centrifugado a 3000 rpm seis veces.

3.2.3 CARACTERIZACIÓN y MÉTODOS COMPUTACIONALES

Microscopía Raman Confocal: Se estudió utilizando el equipo WITec Alpha 300-RA con un láser de 532 nm.

Espectroscopía UV-Vis: Se realizó utilizando un espectrofotómetro Ultrospec 3100 Pro. Trabajando en el rango de 300-800 nm.

Difracción de rayos X de polvo (XRD): Se realizó utilizando un sistema de difracción Rigaku Ultima IV trabajando en configuración de Bragg–Brentano utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1.5418$ Å en el rango de $2\theta = 5.00\text{--}40.00^\circ$ con pasos de 0.02° y 2 segundos/paso, utilizando monocromador de grafito y detector de centelleo.

Microscopía de fuerza atómica (AFM): Se utilizó el mismo equipo WITec Alpha 300-RA acoplado con esta prestación trabajando en modo AC (no contacto) con un cantilever de silicio de frecuencia característica de 280 kHz.

Métodos computacionales: para el estudio de vacancias en puntos cuánticos de grafeno (GQD), se trabajó con los siguientes tipos de funcionalización de borde en cada GQD: -H, -OH y -COOH, correspondiente a la fórmula empírica de $\text{C}_{160}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$, para el sistema no vacante. Luego procedimos a construir diferentes sistemas de vacancias de carbono de orden 1-8, con el mismo tipo de funcionalización de borde. Realizamos cálculos DFT [6, 7] utilizando Gaussian 09 [8], seleccionando el potencial híbrido de correlación e intercambio B3LYP [9-12] y un conjunto de funciones de bases 6-31g(d). La energía total de tolerancia seleccionada fue de 1×10^{-6} a.u. para ambas multiplicidades, singulete y triplete. Para el estudio óptico, utilizamos las mismas condiciones para el Gaussian 09 con el fin de proceder a los cálculos de DFT dependientes del tiempo (TD-DFT) [13, 14], con las primeras 20 excitaciones singulete-singulete.

Para el estudio de dopaje de los puntos cuánticos con nitrógeno y azufre, se partió de GQDs funcionalizados en sus bordes con -OH y -COOH. A su vez, se doparon con azufre (S) o nitrógeno (N) cerca del borde (S-b, N-b) y en el centro (S-c, N-c) de la “columna vertebral” de carbono. En todos los casos, esa “columna vertebral” se modeló con 149 átomos de carbono. Para este estudio, también se realizaron cálculos DFT [6, 7] usando Gaussian 09 [8], seleccionando el potencial híbrido de correlación e intercambio B3LYP [9-12] y un conjunto de funciones de bases 6-31g(d). Para obtener los espectros de absorción óptica se procedió a utilizar cálculos TD-DFT [13, 14], usando el funcional B3LYP [9-12] y el funcional corregido a largo alcance CAM-B3LYP [15], con 6-31g(d), seleccionando las primeras 20 excitaciones singulete-singulete para el estudio óptico.

3.2.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.2.4.1 Sección experimental

En la Figura 3.2.1 se presentan las imágenes de cada solución obtenida de GQD-N y GQD-N,S.

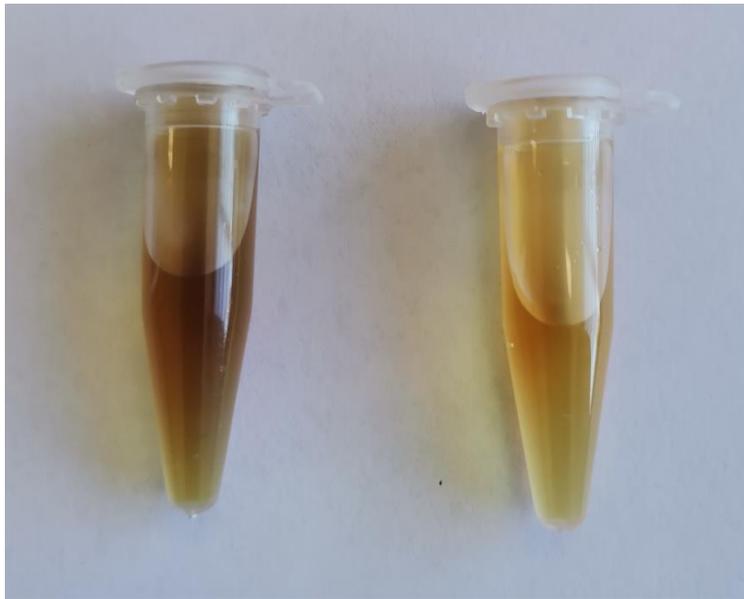


Figura 3.2.1 – Imágenes de las soluciones de GQD-N (izquierda) y GQD-N,S (derecha).

En la Figura 3.2.2 se muestran los espectros Raman Confocal de las muestras de GQD-N y GQD-N,S. En ambos espectros se observan dos picos anchos típicos en ~ 1350 y 1580 cm^{-1} , asignados a los modos D y G, respectivamente. Esto está de acuerdo a los espectros Raman típicos de puntos cuánticos de grafeno, tal como se puede encontrar en bibliografía para sistemas similares [5, 16, 17].

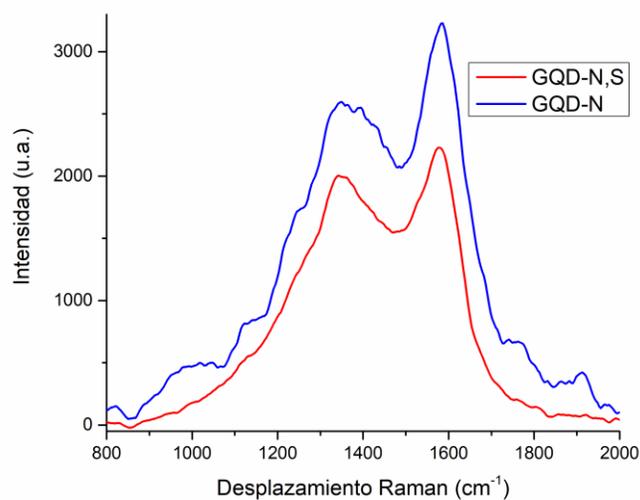


Figura 3.2.2 – Espectros Raman Confocal de las muestras de GQD-N y GQD-N,S.

En la Figura 3.2.3 se muestran los difractogramas de ambas muestras de GQD, y se puede observar que ambas son amorfas y no se encuentra la presencia de ningún pico. Estos difractogramas son los esperados para puntos cuánticos de grafeno, debido a que por su pequeño tamaño y apilamiento entre capas variado no debería observarse ningún tipo de ordenamiento [18]. Además, se descarta la formación de impurezas cristalinas, que pudieron haberse producido durante la síntesis en el autoclave.

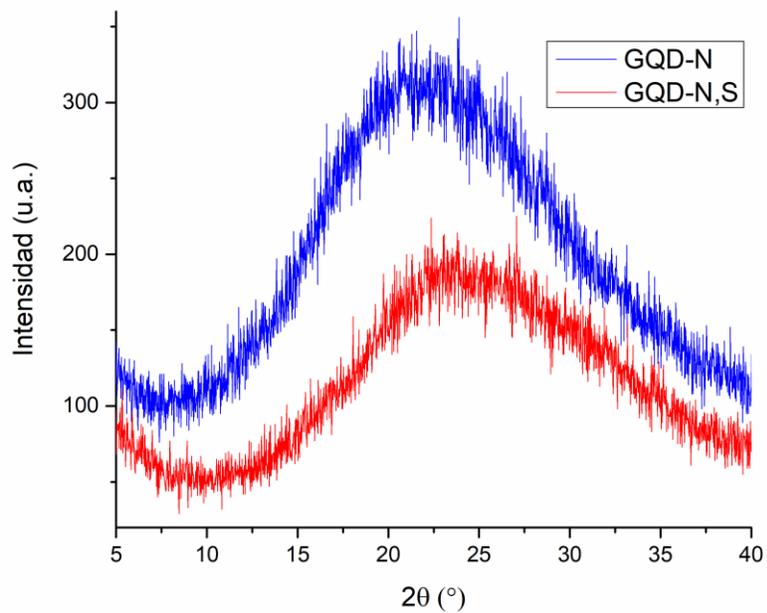


Figura 3.2.3 – Diagramas de difracción de rayos X para las muestras de GQD-N y GQD-N,S.

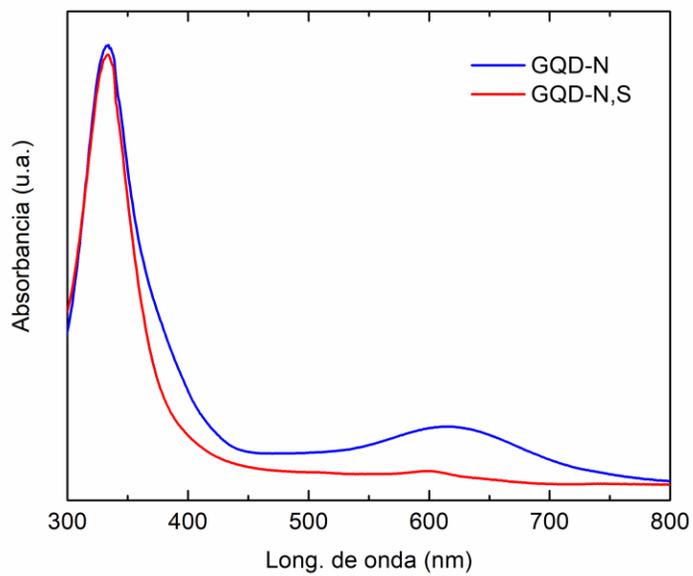


Figura 3.2.4 – Espectros UV-Vis de las muestras de GQD-N y GQD-N,S.

En la Figura 3.2.4 se presentan los espectros UV-Vis de las muestras de GQD-N y GQD-N,S. En ambos espectros se observa una banda muy intensa en ~ 333 nm, asociado a la transición $n-\pi^*$ de C=O o C=N [18,19]. En la muestra de GQD-N se observa otra banda en ~ 620 nm, mientras que para el GQD-N,S se observa una banda muy pequeña en ~ 600 nm. En el caso del GQD-N,S, esa banda de absorción puede relacionarse con el dopaje de azufre, el cual altera el estado de la superficie de los GQDs. Esta banda puede atribuirse a las transiciones $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ de C=S y S=O [5]. La banda anteriormente mencionada en ~ 620 nm, para la muestra de GQD-N se ha observado previamente en sistemas oxidados de puntos cuánticos de grafeno dopados con nitrógeno [20].

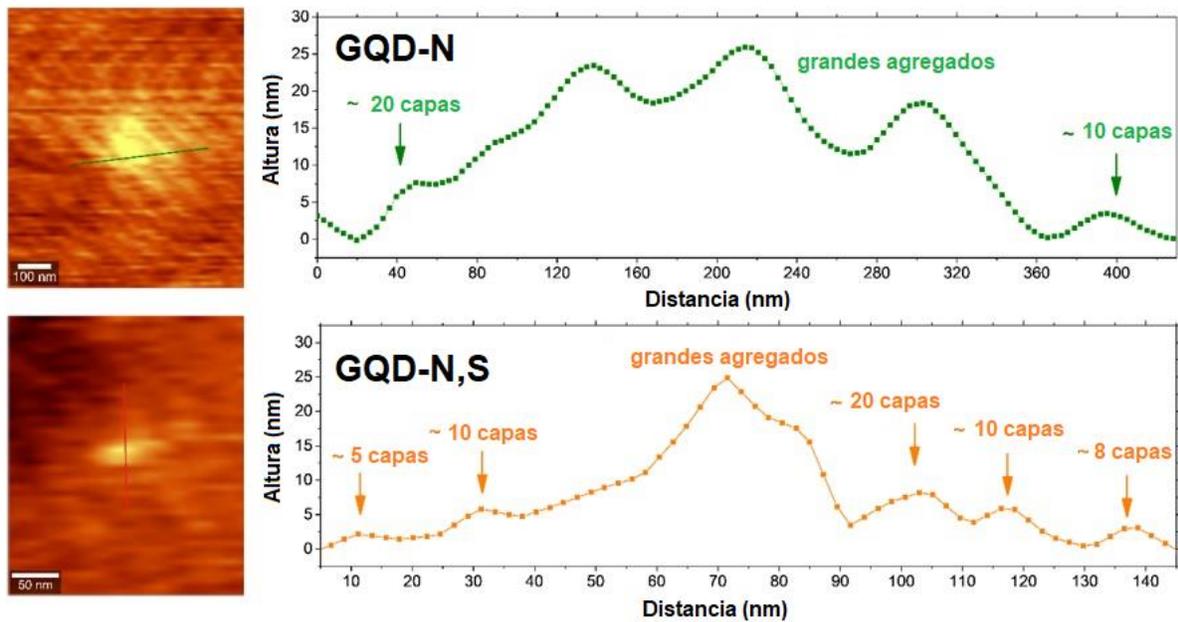


Figura 3.2.5 – Imágenes AFM y sus respectivas alturas para las distancias seleccionadas.

A la izquierda de la Figura 3.2.5 se muestran las imágenes obtenidas mediante AFM para ambas muestras de GQD. La imagen superior se corresponde con la muestra de GQD-N, mientras que la imagen inferior con la GQD-N,S. A su vez, se determinaron las secciones marcadas en cada imagen, y a la derecha de cada imagen se muestran los gráficos de las alturas en función de las distancias. En cada uno de esos gráficos, se determinaron las cantidades aproximadas de capas de esos GQDs. Además, es notorio que en ambas imágenes obtenidas, existen grandes agregados, que pueden deberse a la aglomeración de esos puntos cuánticos que no pudieron aislarse.

3.2.4.2 Sección teórica

3.2.4.2 (a) Estudio de vacancias en GQD

El esquema de los sistemas multivacantes estudiados se muestra en las Figuras 3.2.6, 3.2.7 y 3.2.8. La estrategia fue extraer de 1 a 8 átomos de carbono del modelo de GQD no vacante, describiendo la configuración mediante la figura complementaria, es decir que esta figura complementaria sería la figura geométrica de arreglos atómicos que se extraería del sistema grafénico por el cual la multivacancia es creada [21-23].

La ventaja de estudiar sistemas multivacantes es la buena aproximación al tipo de vacancias formadas experimentalmente en síntesis no controladas, y por lo tanto permitir una optimización en condiciones más realistas.

En las Figuras 3.2.6, 3.2.7 y 3.2.8 se muestran en color azul las figuras complementarias para los posibles casos ambiguos, es decir, $N \geq 4$, mientras que los átomos de carbono para las estructuras optimizadas orientadas en **x**, **y** y **z** se pueden ver con color marrón, rojo para el oxígeno y blanco para el hidrógeno. En los casos de una, dos y tres vacancias, solamente existe una configuración posible, por lo que no se muestra una figura complementaria.

Es importante mencionar que las Figuras 3.2.6, 3.2.7 y 3.2.8 muestran las estructuras para los casos de multiplicidades más estables (singulete o triplete). Mientras que los casos 1, 3, 4b, 6a, 6c y 8 fueron más estables para la multiplicidad de tripletes, los casos 2, 4a, 4c, 5a, 5b, 6b, 6d y 7 muestran más estabilidad para el singulete.

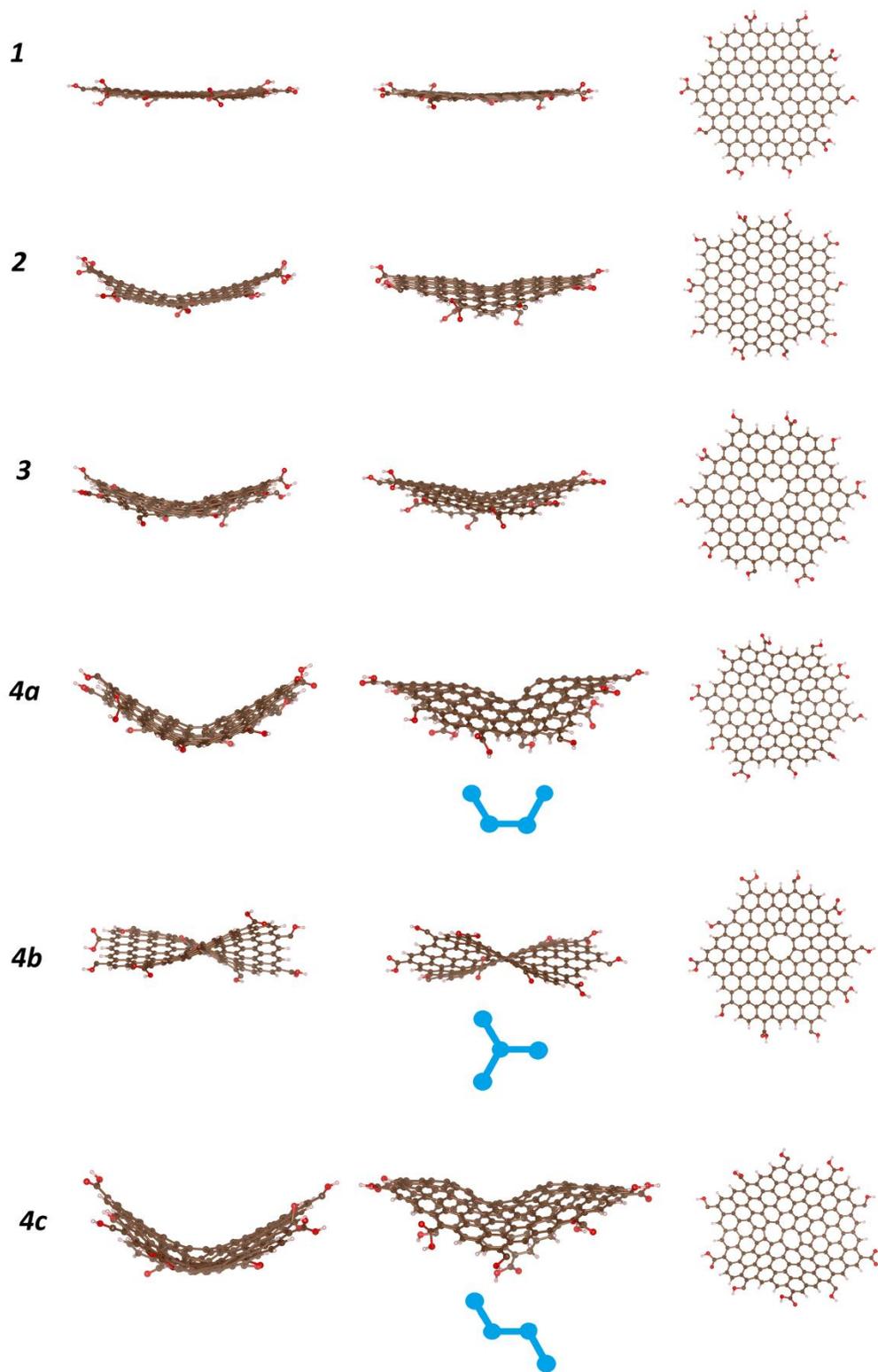


Figura 3.2.6 – Vistas laterales (izquierda y centro) y vista superior (derecha) para las estructuras 1-3, 4a,4b y 4c, con la correspondiente figura complementaria representada en azul debajo de cada estructura.

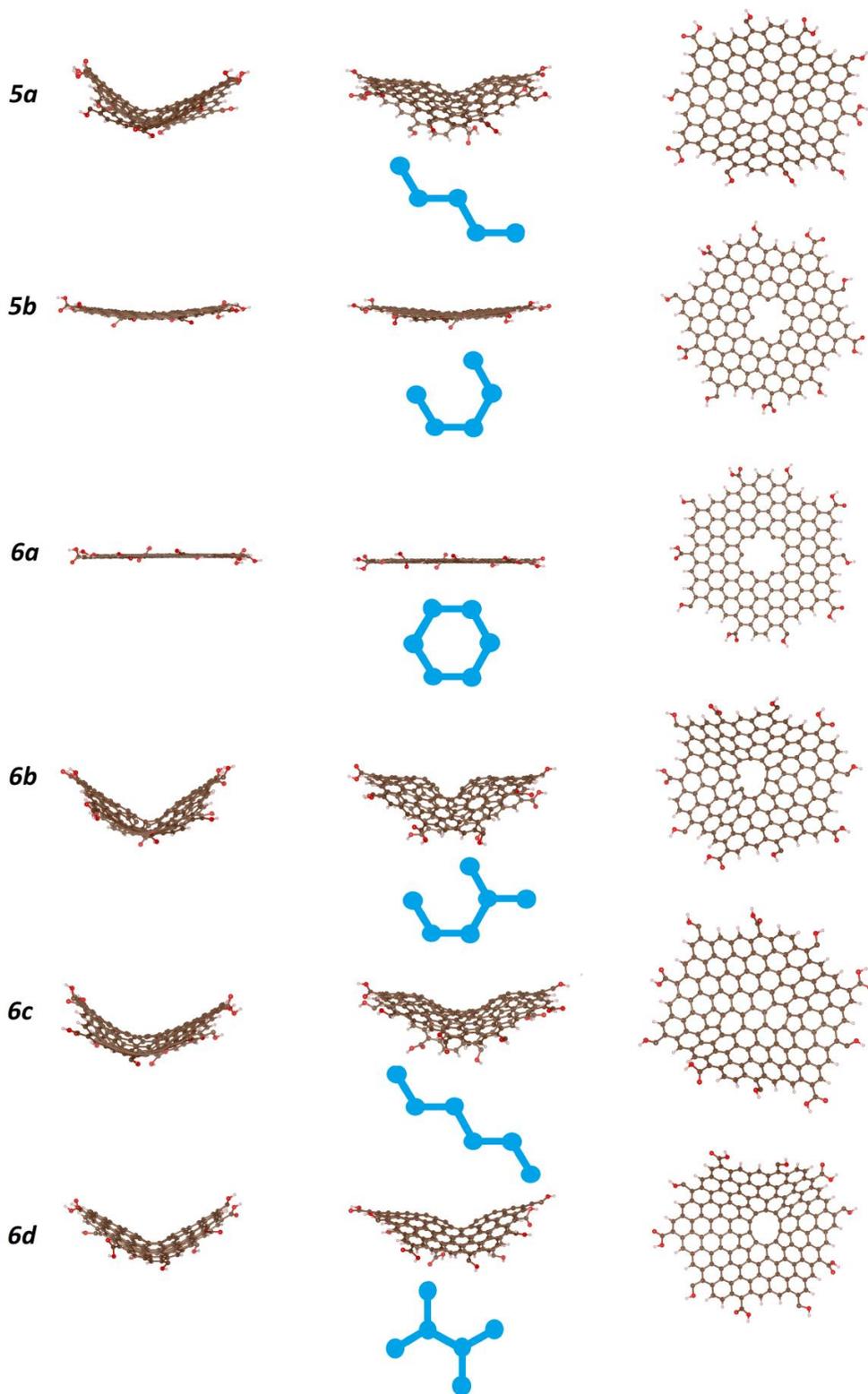


Figura 3.2.7 – Vistas laterales (izquierda y centro) y vista superior (derecha) para las estructuras 5a, 5b, 6a, 6b, 6c y 6d con la correspondiente figura complementaria representada en azul debajo de cada estructura.

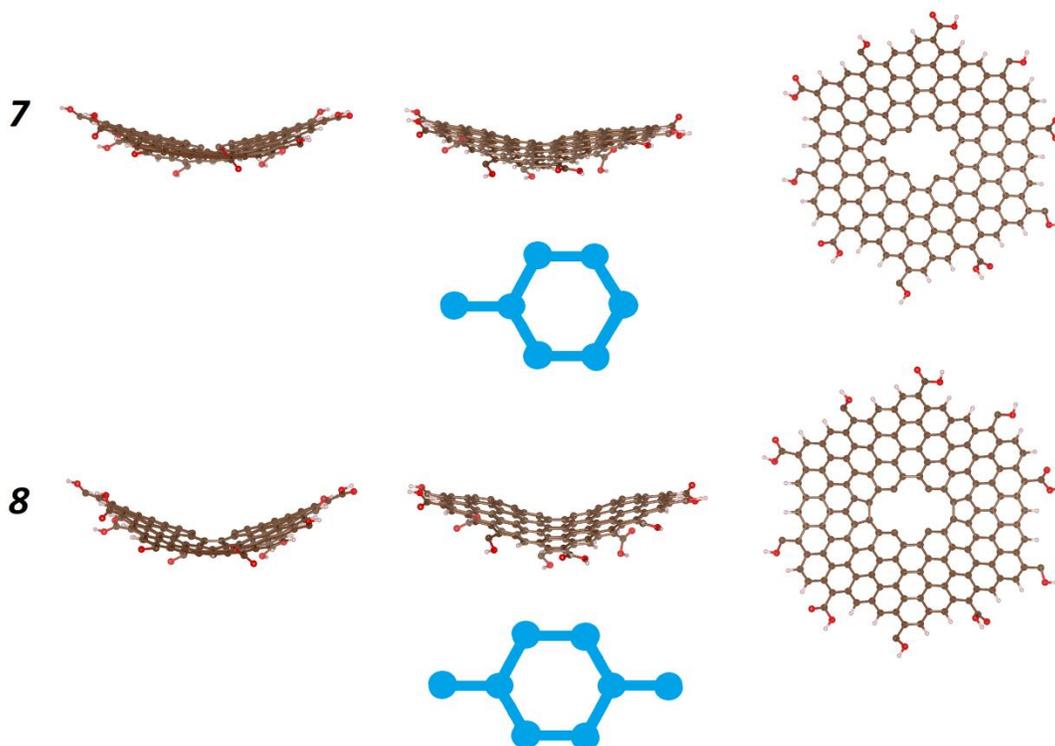


Figura 3.2.8 – Vistas laterales (izquierda y centro) y vista superior (derecha) para las estructuras 7 y 8 con la correspondiente figura complementaria representada en azul debajo de cada estructura.

A pesar de que se observó la aparición de ondulaciones en algunos casos en grafeno defectuoso, y se han discutido las causas de tales anomalías topológicas, la curvatura de GQD sigue siendo un tema abierto para estudiar. Como se puede ver en las figuras previamente mencionadas, especialmente en las orientaciones x e y , este efecto se puede ver claramente en la mayoría de las estructuras optimizadas de GQD con vacancias. Sin embargo, y para ser más precisos con la terminología, en los casos de GQD, la distorsión en 3D es más una curvatura que una ondulación.

En este punto es importante cuantificar la magnitud de la curvatura, y por ello, una forma adecuada podría ser utilizar como punto de partida el parámetro de ondulación previamente definido para el grafeno, que consiste en la mayor diferencia de coordenada en z para la lámina de grafeno [23].

Esta definición de parámetro de ondulación (o parámetro de curvatura en este caso), es muy útil para el grafeno, sin embargo, no era adecuada para los GQD, ya que estos sistemas tienen límites y la diferencia en la coordenada z depende de qué tan centrada esté la vacancia. Por esta razón, en este estudio, definimos un parámetro de curvatura media como la diferencia entre la coordenada z promedio y a coordenada z más baja del GQD.

Con el fin de mostrar el parámetro de curvatura media para vacancias estrechamente relacionadas, la Figura 3.2.9 exhibe su dependencia con el orden de carbono extraído para las figuras complementarias en zigzag. La curva roja corresponde a un ajuste de polinomio de tercer orden donde $R^2=0.995$. La vacancia creada cuando se extrajo cada figura complementaria del GQD original, da lugar a la formación de figuras pentagonales después de su optimización, así como también a ciclos de orden superior.

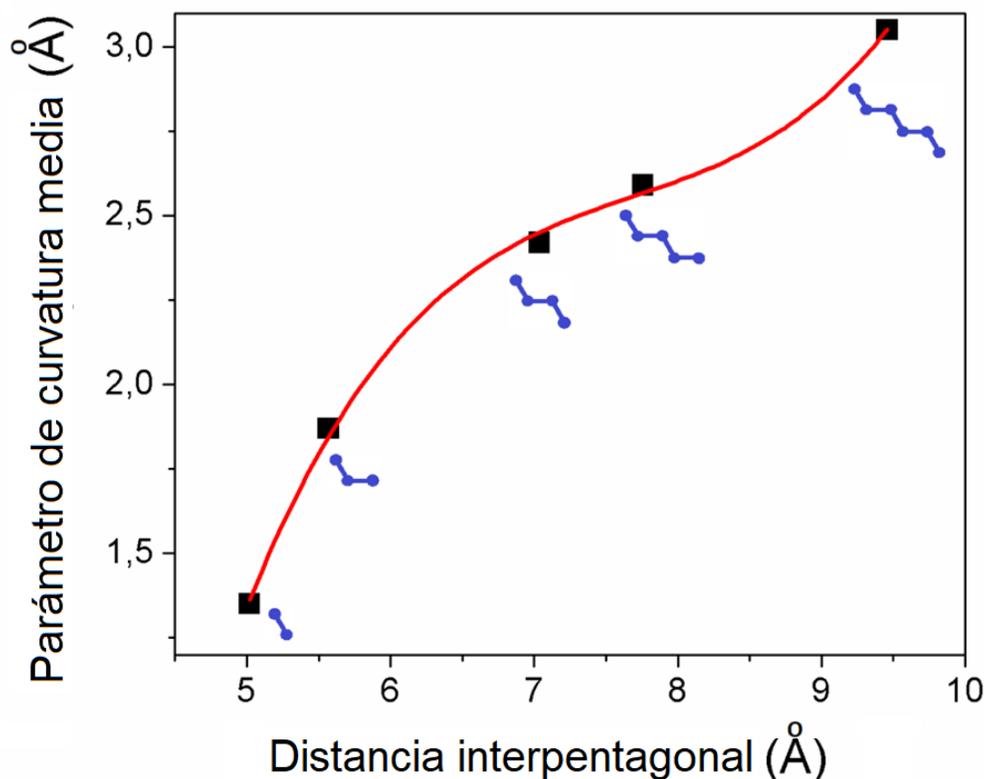


Figura 3.2.9 – Parámetro de curvatura media versus distancia interpentagonal para las figuras complementarias en zigzag.

Tabla 3.2.1 – Parámetro de curvatura media, número de figuras pentagonales después de la optimización y distancias interpentagonales para todas las estructuras. La fuente en negrita representa las distancias que involucran figuras cuadradas y el * es para figuras complementarias en zigzag.

N	Parámetro de curvatura media (Å)	Número de figuras pentagonales luego de la optimización (X)	Distancias interpentagonales (Å)	Distancias interpentagonales ponderadas (Å) **
1	0,58	1	-	-
2	1,35	2	5,02 *	3,35
3	1,87	2	5,36 *	3,58
4a	2,41	3	4,01	4,48
			4,70	
			4,73	
4b	3,08	3	5,01	5,06
			5,03	
			5,13	
4c	2,42	2	7,04 *	4,69
5a	2,59	2	7,76 *	5,17
5b	0,69	1	-	-
6a	0,17	1	-	-
6b	2,73	4	1,96	6,06
			4,45	
			4,78	
			4,86	
			5,16	
			6,06	
6c	3,05	2	9,32*	6,22
6d	3,19	4	3,93	6,74
			3,96	
			4,93	
			4,94	
			6,27	
			6,28	
7	1,69	1	-	-
8	2,06	2	9,22	6,15

**calculado a partir del valor medio de las distancias interpentagonales y siguiendo la ecuación descrita en el texto

La optimización siguió las reglas establecidas para sistemas multivacantes en grafeno que fueron previamente reportadas [21], con las particularidades que aparecen cuando se presenta una

competencia de deformación para casos especiales y complejos [22]. En particular, se ha identificado que la presencia de figuras pentagonales y la curvatura que provocan, juegan un papel clave en las ondulaciones encontradas en algunos casos de grafeno multivacante [23] y por esta razón debería ser relevante estudiar la curvatura en GQD multivacantes en relación con las figuras pentagonales formadas después de la optimización.

La Tabla 3.2.1 muestra datos sobre los diferentes sistemas, con especial énfasis en la relación entre el parámetro de curvatura media y las figuras pentagonales (número y distancia entre ellas). El número de figuras pentagonales debe ser relevante en la magnitud de la curvatura del GQD multivacante, teniendo en cuenta que estos sistemas tienen fronteras y que no son periódicos, es decir, diferentes a sistemas similares de grafeno, y se ha demostrado la correlación de las ondulaciones en grafeno multivacante y las distancias entre dichas figuras, por lo que es razonable que sea otro parámetro a estudiar para los GQD defectuosos.

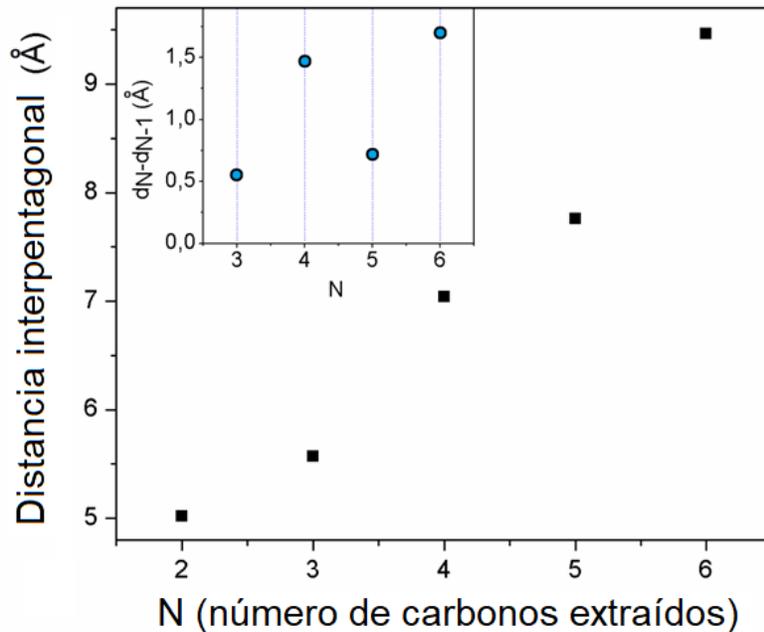


Figura 3.2.10 – Distancia interpentagonal versus número de átomos de carbono extraídos (N). En el recuadro se muestran las diferencias en las distancias interpentagonales entre orden sucesivo (número de átomos de carbono extraídos), donde la forma de escalera es evidente.

Mientras que la Figura 3.2.10 muestra la evolución de las distancias interpentagonales con el orden de la vacancia para las figuras complementarias en zigzag, se aprecia una “curva” de escalera distorsionada. En el recuadro se hace evidente este hecho. En reportes previos se ha observado un comportamiento similar para nanotubos [24] y grafeno [22], pero para energía de formación de átomo de carbono, no para distancias relacionadas con defectos, lo que hace que este hecho no esté particularmente relacionado.

La Figura 3.2.11 muestra el parámetro de curvatura media con una distancia interpentagonal ponderada, definida teniendo en cuenta estos parámetros (número y distancia interpentagonal):

$$D = \frac{X\bar{D}}{3}$$

Donde D es la distancia interpentagonal ponderada, X es el número de figuras pentagonales en el sistema de GQD multivacante y \bar{D} es la distancia interpentagonal promedio para el sistema específico. Para esta ecuación de D, la normalización se realizó para sistemas con X=3, es decir, una configuración pentagonal parecida a un triángulo. Para determinar X y las distancias interpentagonales, se asumieron configuraciones cuadradas como pentagonales (identificadas en negrita en la Tabla 3.2.1). A pesar de que la línea punteada en rojo en la Figura 3.2.11 es solo una guía para el ojo, es evidente que hay una tendencia y que las mejoras adicionales a un modelo deberían ser muy complejas y dependientes de cada caso en particular, ya que los ciclos de orden superior también influyen a la curvatura a estos sistemas de GQD multivacantes. Como ejemplo, el ángulo diedro en el borde compartido por dos heptágonos en el caso del sistema 4c es 24.8°. Por lo tanto, no es posible lograr un modelo general, porque la ocurrencia y la configuración relativa de los ciclos de orden superior que podrían contribuir a la curvatura de los GQD multivacantes son específicas para cada caso. Es posible concluir la importancia de las figuras pentagonales, cuantas son y las configuraciones relativas entre ellas, aunque sabemos que se deben considerar algunos otros factores importantes.

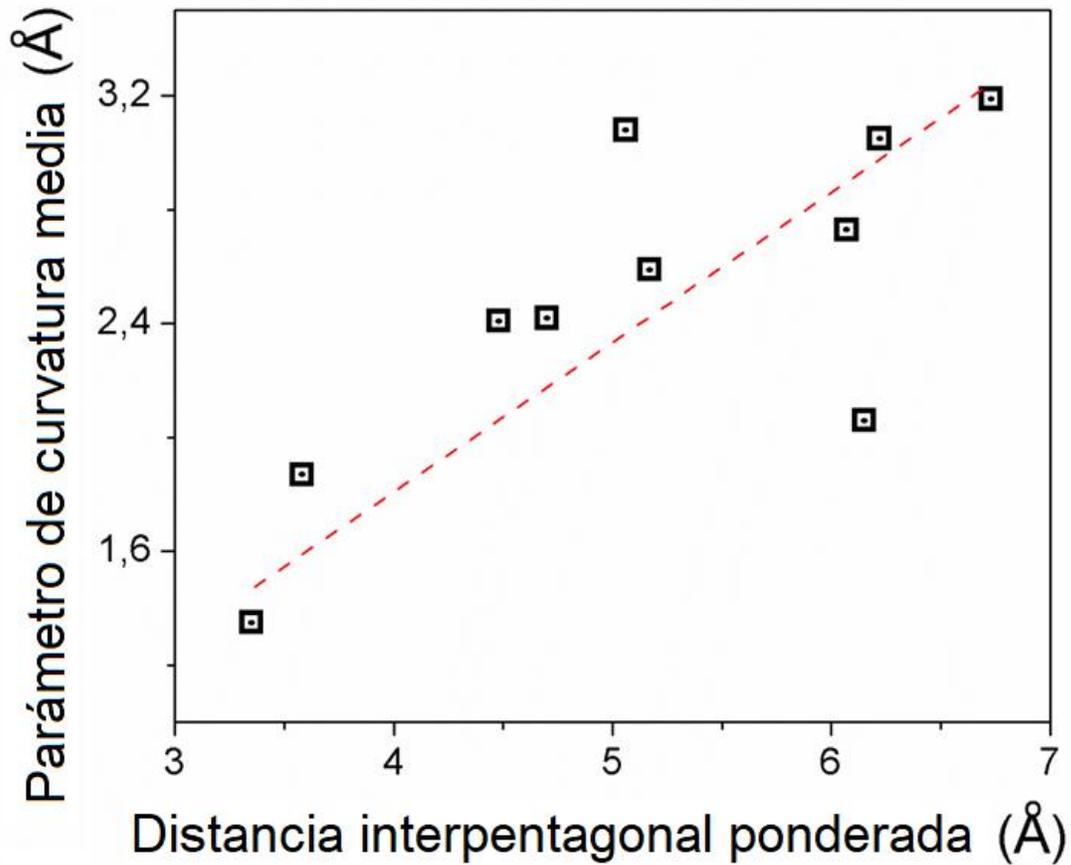


Figura 3.2.11 – Parámetro de curvatura media versus distancia interpentagonal ponderada. La línea roja punteada es solo una guía visual para mostrar una tendencia.

La Figura 3.2.12 es un análisis de la energía de formación que se muestra en la Tabla 3.2.2. En el caso de las figuras complementarias en zigzag, que se muestran como triángulos negros invertidos, se observa un aumento constante de la energía con el orden de la vacancia. Como se mencionó anteriormente y de manera similar al grafeno, se observa una forma de escalera, donde los escalones superiores se pueden ver desde los órdenes de vacancias pares a impares. Este efecto se puede caracterizar en la figura del recuadro, donde la diferencia $E(k)-E(k-2)$ sigue una tendencia similar a la observada previamente para el grafeno, donde esa diferencia es prácticamente constante [22].

Los casos con figuras complementarias pro-cíclicas muestran una mayor energía de formación en comparación con los casos con figuras complementarias en zigzag de acuerdo con el estudio equivalente en grafeno [22].

Tabla 3.2.2 – Band gap y energía de formación para todas las estructuras.				
estructura	orbital (eV)		Band gap (eV)	Energía de formación (eV)
sin vacancia	LUMO	-3.30	1.39	-
	HOMO	-4.69		
1	LUMO	-3.91	0.65	17.21
	HOMO	-4.56		
2	LUMO	-3.61	1.12	25.10
	HOMO	-4.73		
3	LUMO	-4.07	0.42	38.30
	HOMO	-4.49		
4a	LUMO	-3.31	1.51	50.71
	HOMO	-4.82		
4b	LUMO	-4.01	0.40	46.85
	HOMO	-4.41		
4c	LUMO	-3.58	1.04	46.47
	HOMO	-4.62		
5a	LUMO	-3.80	0.83	61.14
	HOMO	-4.63		
5b	LUMO	-3.98	0.79	65.42
	HOMO	-4.77		
6a	LUMO	-4.15	0.70	72.96
	HOMO	-4.85		
6b	LUMO	-3.88	0.76	73.29
	HOMO	-4.64		
6c	LUMO	-3.73	0.55	64.37
	HOMO	-4.28		
6d	LUMO	-3.74	0.95	68.05
	HOMO	-4.69		
7	LUMO	-4.07	0.72	85.55
	HOMO	-4.79		
8	LUMO	-4.09	0.52	92.58
	HOMO	-4.61		

Las Energías de Formación se calcularon de la siguiente manera: $E_{\text{FORM}} = (E_{\text{vac}} + nE_{\text{C}}) - E_{\text{novac}}$, siendo E_{vac} la energía total para la estructura con vacancia, E_{novac} la energía total para la estructura sin vacancia, n el número de vacancias y E_{C} la energía total para el C.

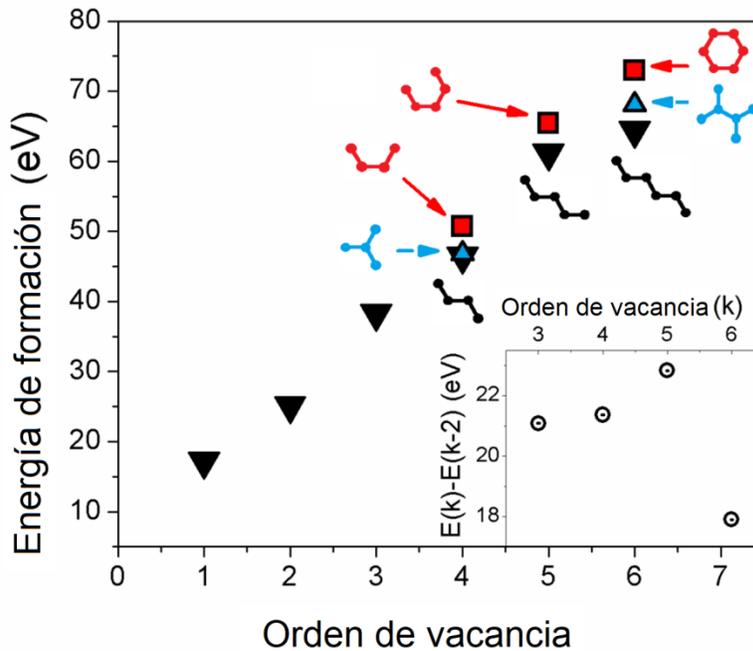


Figura 3.2.12 – Energía de formación versus orden de vacancia. Las figuras complementarias en zigzag, dendríticas y pro-cíclicas se representan con triángulos en negro, triángulos azules y en cuadrados rojos, respectivamente. En el recuadro se muestra la diferencia de la energía de formación entre órdenes alternos para las figuras complementarias en zigzag.

Sin embargo, los casos 4b y 6d tienen energías de formación más altas en comparación con las figuras complementarias en zigzag. Estos casos, con crecimiento de tipo dendrítico, se han considerado como las configuraciones más estables cuando se crean en una matriz de grafeno [22]. En ese anterior trabajo, se encontró que la ausencia de enlaces sueltos (“dangling bonds” en inglés) en los sistemas de grafeno multivacante cuando se extraen estas figuras dendríticas complementarias, es la causa más relevante de esta estabilidad especial. Además, la inestabilidad que presencian los “enlaces colgantes” en la vacancia, se enfatiza en los casos de las figuras complementarias pro-cíclicas, es decir en 4a, 5b y 6a. Encontramos que la razón de la excepción de los casos dendríticos y su inesperada inestabilidad podría deberse a la ausencia de una estructura periódica, es decir, grafeno, que puede provocar una relajación en la tensión por ser una estructura extendida. A su vez, se observa una alta concentración de ciclos no hexagonales,

que podría dar lugar a configuraciones desfavorables en comparación con los casos equivalentes en el grafeno.

La Tabla 3.2.2 muestra los band gaps para todas las estructuras previamente mencionadas. Mientras el band gap de los sistemas no vacantes es en la zona infrarroja (1.39 eV), los sistemas con una, dos y varias vacancias desplazan los band gaps a energías aún más bajas, a la región infrarroja de onda corta.

Tabla 3.2.3 – Longitud de onda, fuerza de oscilación, y mayores contribuciones a las transiciones electrónicas para 1, 2, 3, 4a, 4b y 4c.

	Longitud de onda (nm)	Fuerza de oscilación	Mayores contribuciones
1	877.3	0.4652	HOMO-1→LUMO+2 (39%) HOMO-2→LUMO+1 (33%)
	910.4	0.2787	HOMO→LUMO+3 (46%)
2	838.0	0.4241	HOMO→LUMO+2 (66%)
	808.6	0.4071	HOMO-1→LUMO+2 (45%)
3	893.9	0.2807	HOMO-1→LUMO+2 (45%)
	1102.9	0.1092	HOMO-1→LUMO+1 (34%)
4a	804.8	0.1608	HOMO-1→LUMO+2 (41%)
	739.7	0.112	HOMO-1→LUMO+4 (42%)
4b	1175.3	0.1319	HOMO-1→LUMO+1 (39%)
	1210.5	0.1121	HOMO→LUMO+2 (55%)
4c	832.2	0.1834	HOMO-1→LUMO+2 (32%)
	890.2	0.1593	HOMO-4→LUMO (51%)

Tabla 3.2.4 - Longitud de onda, fuerza de oscilación, y mayores contribuciones a las transiciones electrónicas para 5a, 5b, 6a, 6b, 6c, 6d, 7 y 8.

	Longitud de onda (nm)	Fuerza de oscilación	Mayores contribuciones
5a	957.2	0.3211	HOMO→LUMO+2 (59%)
	1215.5	0.1376	HOMO-1→LUMO+1 (36%)
5b	1194.5	0.033	HOMO-4→LUMO (37%)
	907.9	0.0269	HOMO-1→LUMO+3 (33%) HOMO→LUMO+3 (27%)
6a	1066.9	0.0148	HOMO-6→LUMO (90%)
6b	821.7	0.2457	HOMO-2→LUMO+2 (16%) HOMO-2→LUMO+1 (15%)
	851.8	0.1634	HOMO-1→LUMO+1 (40%)
6c	785.3	0.1997	HOMO-2→LUMO+3 (30%)
	948.2	0.1683	HOMO-4→LUMO (37%)
6d	766.47	0.2524	HOMO-1→LUMO+3 (23%)
	806.2	0.1836	HOMO-2→LUMO+1 (18%)
7	2365.2	0.0435	HOMO-1→LUMO (61%)
	1467.8	0.0321	HOMO-4→LUMO (91%)
8	2824.9	0.0449	HOMO→LUMO+1 (39%) HOMO-1→LUMO+1 (25%)
	1699.6	0.0441	HOMO-4→LUMO (74%)

Las Tablas 3.2.3 y 3.2.4 muestran la longitud de onda, la fuerza de oscilación y la mayor contribución de las transiciones a los espectros de absorbancia calculados, lo que se puede observar en las Figuras 3.2.13 y 3.2.14. La absorbancia de todas las estructuras está principalmente en la región infrarroja, y en el caso de los sistemas con vacancias de orden 7 y 8

muestran un cambio en la absorbancia a longitudes de onda más altas. Es claro que el grado de vacancia de carbono y el tipo de figura complementaria cambia la estructura electrónica.

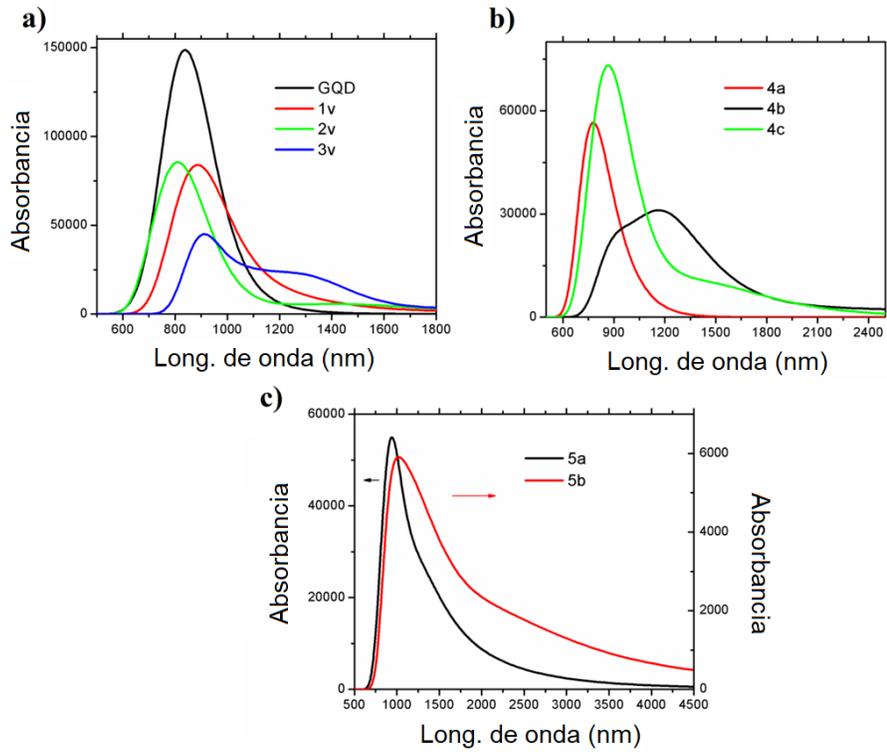


Figura 3.2.13 – Espectros de absorbancia para los sistemas a) GQD sin vacancias, 1-3, b) 4a, 4b, 4c y c) 5a, 5b.

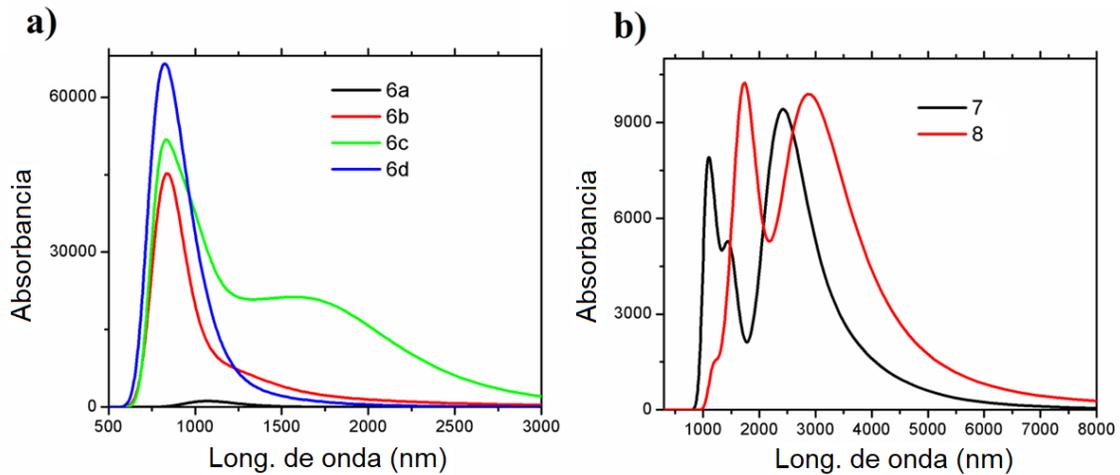


Figura 3.2.14 – Espectros de absorbancia para los sistemas a) 6a, 6b, 6c, 6d y b) 7, 8.

Como se puede observar en la Figura 3.2.15, existe una contribución importante para la estructura electrónica en la región de las vacancias y los ciclos formados después de la optimización de la estructura. En dicha figura se presentan los mapas de diferencias de densidad electrónica (EDDM, por sus siglas en inglés Electronic density differences maps) para los sistemas de N=1, 2, 3 y 5a, siendo este último sistema el que tiene figura complementaria en zigzag.

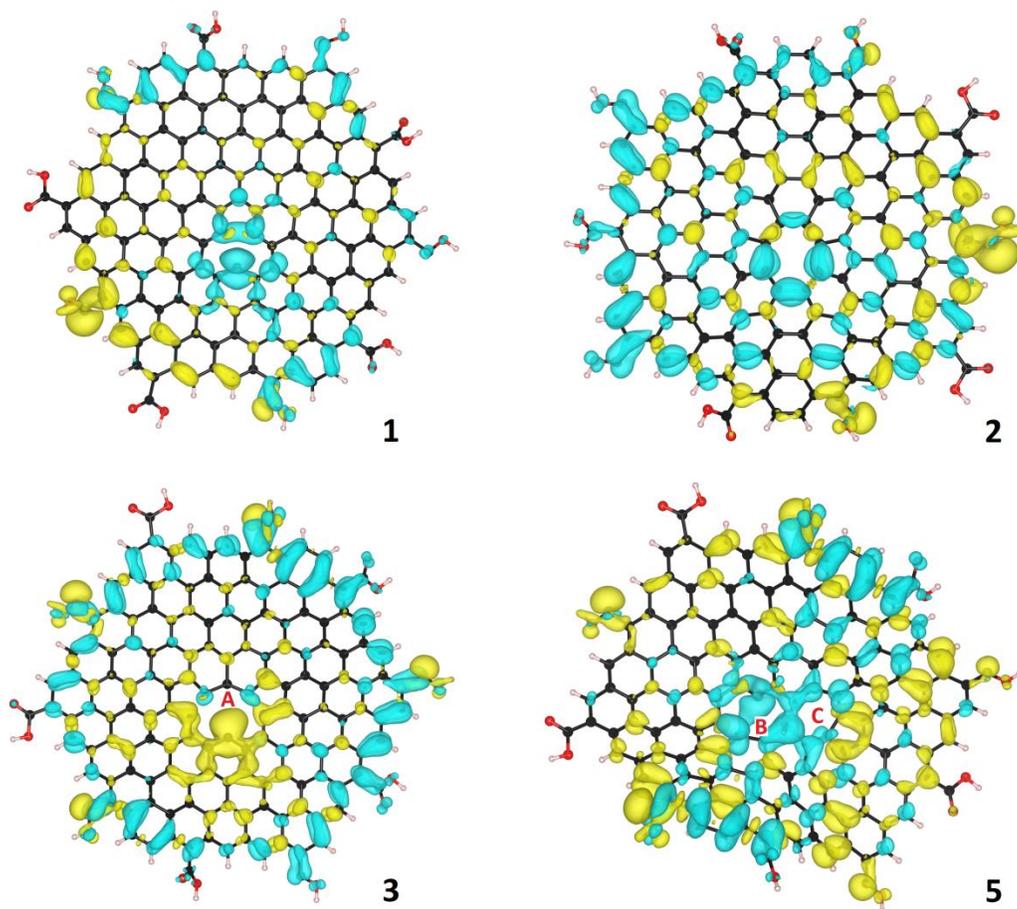


Figura 3.2.15 – Mapas de diferencias de densidad electrónica (EDDM, por sus siglas en inglés Electronic density differences maps) para las estructuras de 1, 2, 3 y 5a, donde las regiones en azul indican la ganancia de densidad electrónica en una transición al estado excitado y las regiones amarillas indican una pérdida de densidad electrónica en la transición al estado excitado. La explicación de las etiquetas A, B y C para los ciclos está en el texto.

En los sistemas de $N=3$ y $5a$, se observa la presencia de un alto orden de ciclo, en el caso de $N=3$, muestra un anillo de diez miembros, y el $N=5$, un anillo de nueve miembros, y en este caso con un anillo adyacente de siete miembros (en la Figura 3.2.15 se muestran como A, B y C, respectivamente). Estos dos anillos, el de diez y el de nueve, son muy similares en su forma (forma de corazón) y, como se puede observar en la Figura 3.2.15, tienen un papel clave en las principales transiciones responsables del espectro de absorbancia.

La presencia de múltiples vacancias modula claramente, no solo las propiedades electrónicas, sino también la forma de los GQD funcionalizados, lo que lleva a nuevos conocimientos que deben considerarse para sus aplicaciones en celdas solares.

3.2.4.2 (b) Estudio de dopados de nitrógeno y azufre

En las Figuras 3.2.16 y 3.2.17 se presentan las vistas superior y lateral, respectivamente, para los puntos cuánticos de grafeno (GQD) funcionalizados en el borde con $-OH$ y $-COOH$ [25, 26], dopados con azufre o nitrógeno en el centro y borde para cada caso.

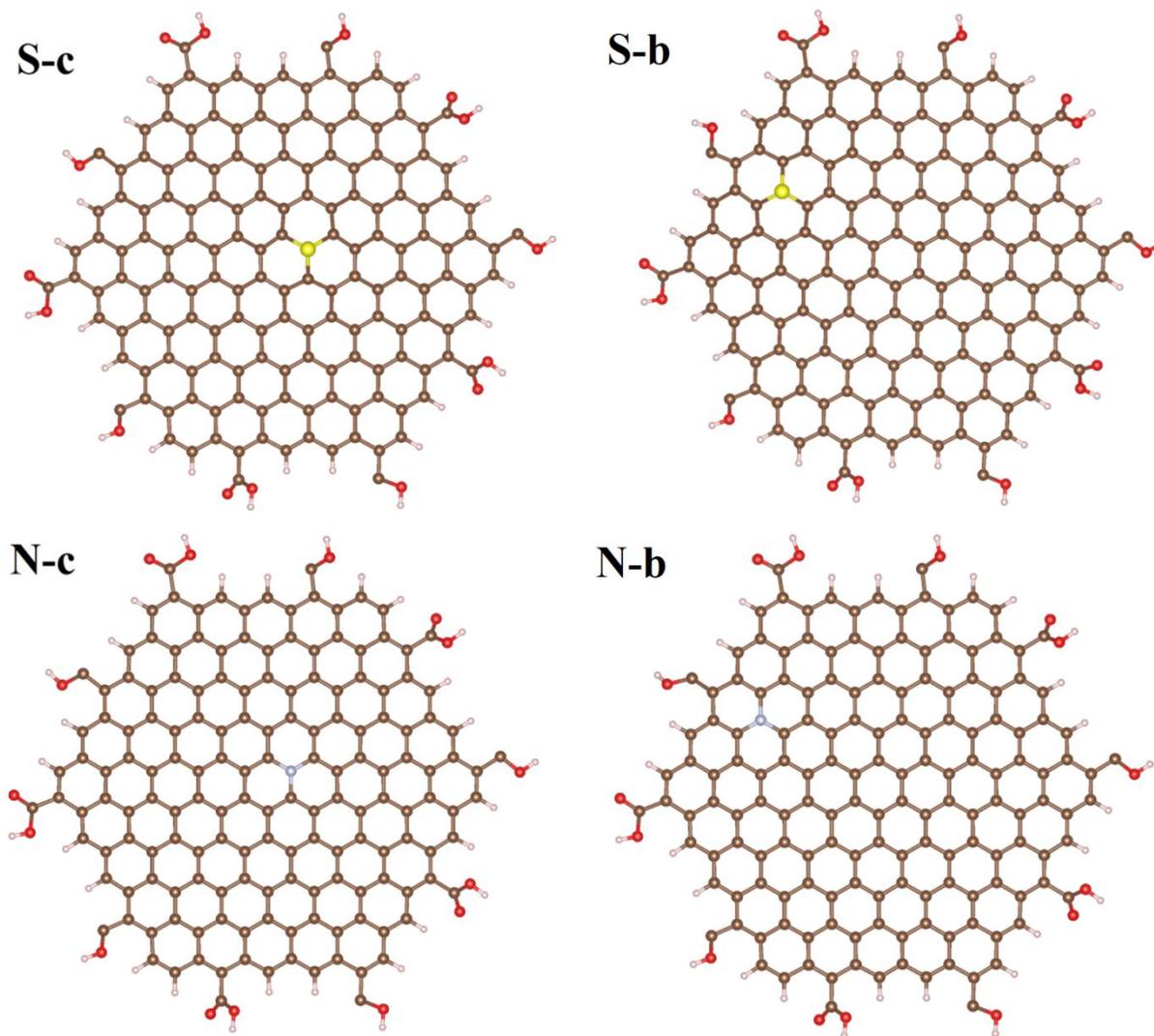


Figura 3.2.16 – Vista superior para las estructuras de S-c, S-b, N-c y N-b.

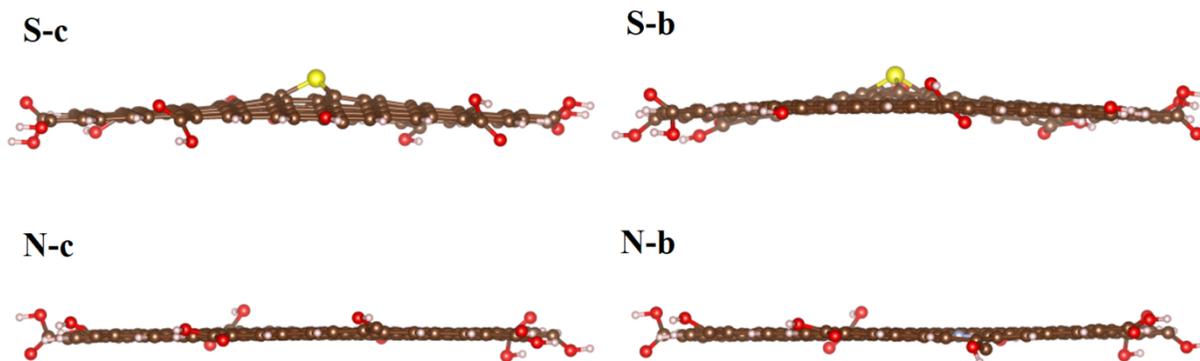


Figura 3.2.17 – Vista lateral para las estructuras de S-c, S-b, N-c y N-b.

Las energías de formación (E_{form}) para todas las estructuras fueron calculadas con la siguiente ecuación:

$$E_{form} = E_x - (E_{GQD} - \mu_C + \mu_a),$$

donde el μ_a es el potencial químico del azufre o nitrógeno (definido como la energía total por átomo), μ_C es el potencial químico del carbono, E_{GQD} es la energía del punto cuántico del grafeno sin dopar y E_x es la energía de las estructuras de S-c, S-b, N-c y N-b. Las energías de formación se resumen en la Tabla 3.2.5.

Tabla 3.2.5 – Energía de formación para todas las estructuras.	
Estructura	E_{form} (eV)
S-c	10.95
S-b	10.40
N-c	4.27
N-b	3.89

Seguindo la definición de energía de formación, un valor más positivo indica un proceso menos favorable, mientras que un valor más negativo indica un proceso más favorable. Según esto, el dopaje del borde parece ser más estable que el dopaje del centro tanto para el azufre como para el nitrógeno. El sistema dopado con nitrógeno es más estable que el sistema dopado con azufre. En

el caso del dopaje con azufre, dichos átomos se ubican fuera del plano tanto para la estructura S-c como para S-b, y esto está de acuerdo con un trabajo previo con nanotubos de carbono [27]. Sin embargo, para el caso del dopaje con nitrógeno, los átomos de nitrógeno están ubicados en el plano para las estructuras N-c y N-b, como se puede observar en la Figura 3.2.17.

Los histogramas de longitud de enlace carbono-carbono para los sistemas dopados con azufre y nitrógeno se muestran en la Figura 3.2.18. Todos los histogramas son similares, lo que indica que la longitud de enlace carbono-carbono de la “columna vertebral” no se ve afectada por la naturaleza del dopaje (azufre o nitrógeno) y la posición donde se encuentra el átomo dopante (centro o borde).

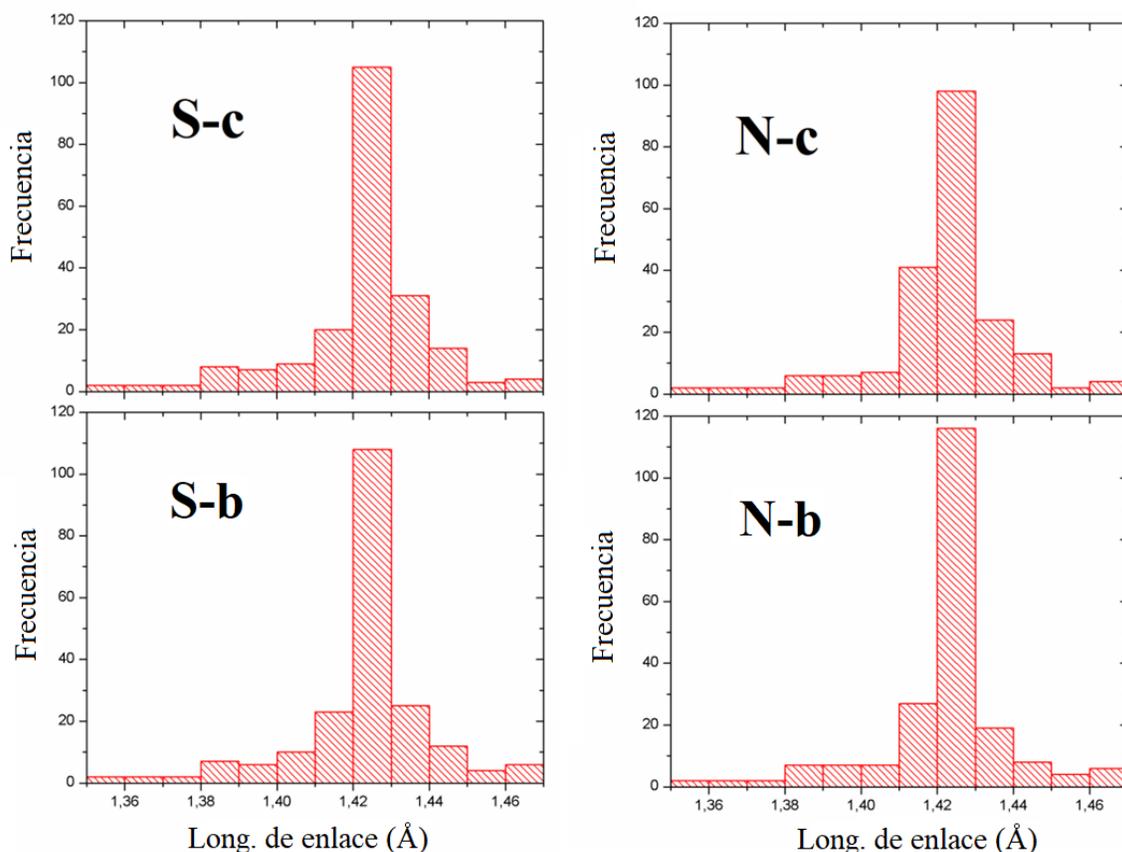


Figura 3.2.18 – Histogramas de longitud de enlaces carbono-carbono para los sistemas dopados con azufre y nitrógeno.

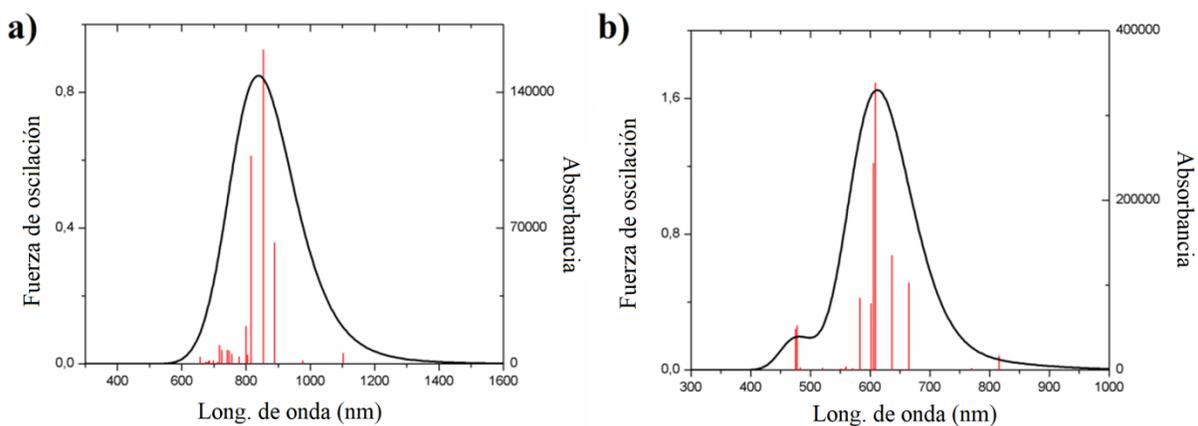


Figura 3.2.19 – Espectros UV-Vis para el sistema de GQD sin dopar, usando los funcionales a) B3LYP y b) CAM-B3LYP.

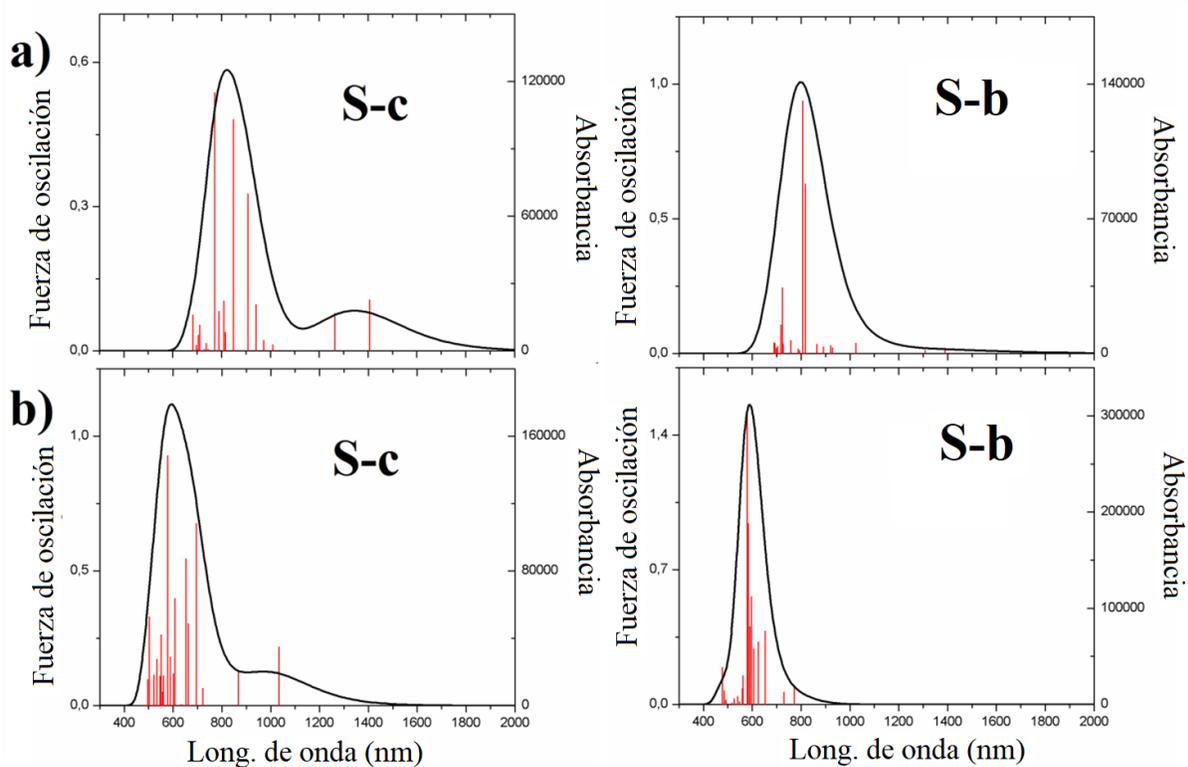


Figura 3.2.20 – Espectros UV-Vis para los sistemas de GQD dopados con azufre, usando los funcionales a) B3LYP y b) CAM-B3LYP.

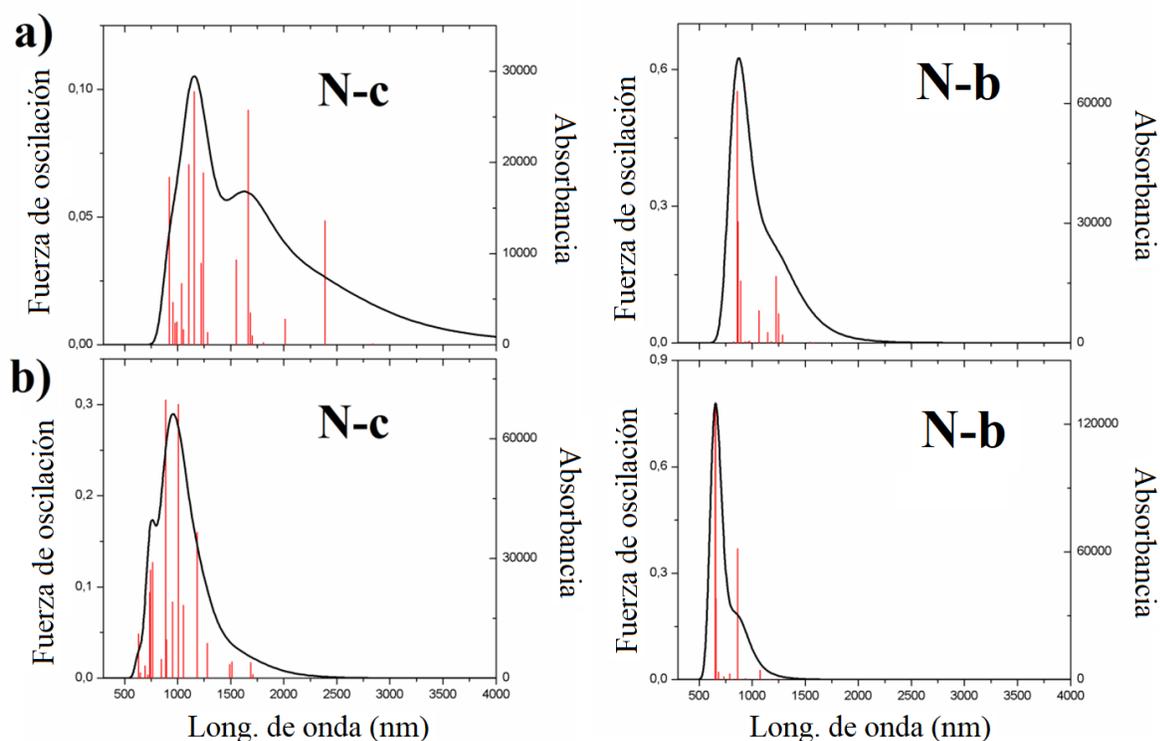


Figura 3.2.21 – Espectros UV-Vis para los sistemas de GQD dopados con nitrógeno, usando los funcionales a) B3LYP y b) CAM-B3LYP.

Los espectros UV-Vis para los sistemas de GQD sin dopar, dopados con azufre y nitrógeno se muestran en las Figuras 3.2.19, 3.2.20 y 3.2.21, respectivamente; usando tanto los funcionales B3LYP como CAM-B3LYP, representando con barras rojas las contribuciones de las transiciones.

Todas las transiciones ópticas podrían describirse como excitaciones de transferencia de carga, que involucran estados π^* ($\pi^* \rightarrow \pi^*$). Se observó un cambio en el máximo del UV-Vis calculado hacia longitudes de onda más bajas para el sistema de GQD no dopado cuando se usaba como funcional al CAM-B3LYP respecto al funcional B3LYP, tal como se observó anteriormente de manera similar [28].

En este caso, evidenciamos un cambio en el espectro UV-Vis con un corrimiento de ~ 854 a 608 nm cuando usamos el funcional CAM-B3LYP, que concuerda con el valor experimental observado para el GQD (C132) en tolueno (~ 560 nm) [29], pero todavía lejos de los valores observados experimentalmente para GQD altamente oxidados (~ 300 – 400 nm) dependiendo de su tamaño, defectos y tipo de grupos oxidados [30].

También se observó un cambio en los espectros UV-Vis entre los funcionales B3LYP y CAM-B3LYP para los sistemas dopados con azufre, como se muestra en la Figura 3.2.20, siendo la intensidad máxima de absorbancia a una longitud de onda más baja para CAM-B3LYP que para los funcionales B3LYP, pero mostrando prácticamente el mismo comportamiento con ambos funcionales. El sistema S-c presenta dos máximos de intensidad de absorbancia, mientras que el sistema S-b presenta solo un máximo de intensidad. También es interesante que las mayores absorbancias de los sistemas S-c y S-b se ubican prácticamente a la misma longitud de onda (~ 580 nm) para el funcional CAM-B3LYP.

Los sistemas dopados con nitrógeno mostraron un comportamiento similar para los funcionales B3LYP y CAM-B3LYP, donde el máximo en la absorbancia se encuentra a menor longitud de onda para CAM-B3LYP con respecto a los funcionales B3LYP. Los espectros UV-Vis para el sistema dopado con nitrógeno en el centro están más dispersos que para los sistemas dopados en los bordes, con una absorbancia máxima en ~ 890 – 1010 nm y 650 nm para los sistemas N-c y N-b, respectivamente.

Como tendencia general, cuando se comparan los GQD dopados con nitrógeno o azufre con el sistema no dopado, la mayor transición observada en el sistema dopado con nitrógeno se sitúa en una longitud de onda más alta, mientras que en el caso del sistema dopado con azufre, la transición se encuentra en una longitud de onda más baja. Esta observación está de acuerdo con la tendencia experimental observada para los compuestos dopados con nitrógeno y azufre, para los cuales se observa típicamente un corrimiento al rojo y un corrimiento al azul en el espectro UV-Vis con respecto al caso no dopado, respectivamente [31-34].

Los mapas de diferencias de densidad electrónica (EDDM) para S-c usando los funcionales B3LYP y CAM-B3LYP se muestran en la Figura 3.2.22. Los EDDM para S-c que se muestran en la figura, se corresponden con las transiciones 771.8 nm y 1406.8 nm para el funcional

B3LYP y 577.1 nm y 1032.9 nm para el funcional CAM-B3LYP. La primera transición corresponde al pico principal atribuido al espectro UV-Vis en la Figura 3.2.20 a y b. El segundo es la mayor contribución de la segunda distribución del espectro UV-Vis. En todos los EDDM para la estructura S-c se observó una región amarilla alrededor del azufre, lo que indica una pérdida de densidad electrónica en la transición al estado excitado. El mismo comportamiento se presenta en la estructura de S-b como se puede ver en la Figura 3.2.23.

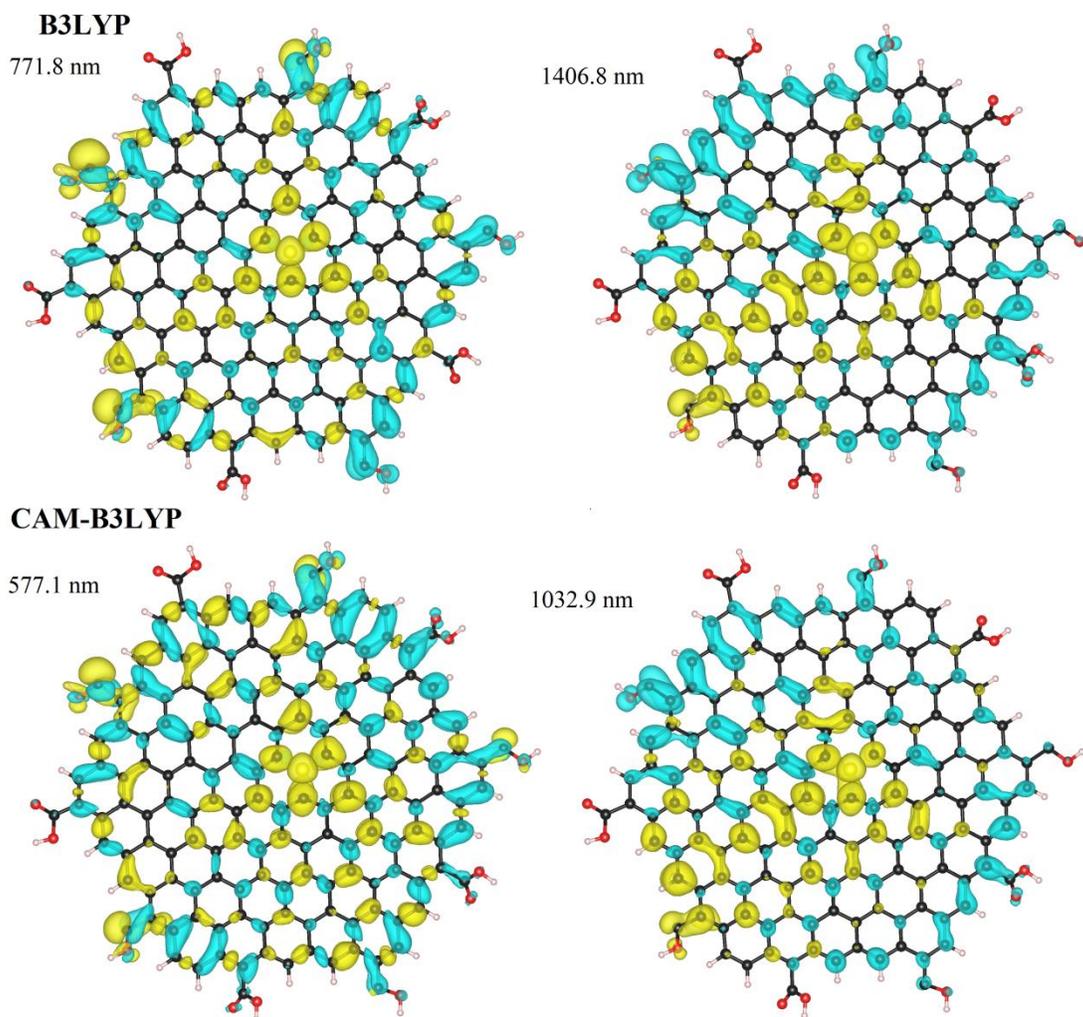


Figura 3.2.22 – Mapas de diferencias de densidad electrónica (EDDM) que representan las transiciones ópticas más relevantes para S-c utilizando los funcionales B3LYP y CAM-B3LYP. Las regiones amarillas indican una pérdida de densidad electrónica en la transición al estado excitado y las regiones azules indican una ganancia de densidad electrónica en la transición al estado excitado.

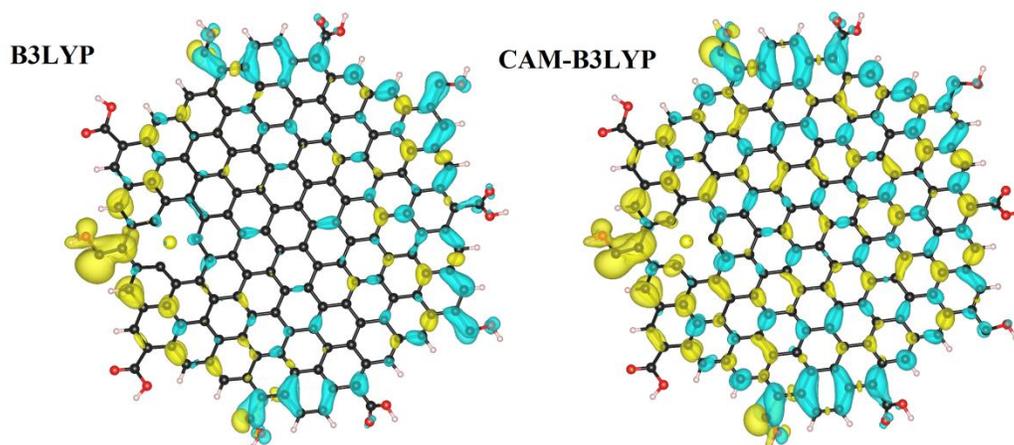


Figura 3.2.23 – Mapas de diferencias de densidad electrónica (EDDM) que representan las transiciones ópticas más relevantes para S-b utilizando los funcionales B3LYP y CAM-B3LYP. Las regiones amarillas indican una pérdida de densidad electrónica en la transición al estado excitado y las regiones azules indican una ganancia de densidad electrónica en la transición al estado excitado.

Los EDDM para N-c se muestran en la Figura 3.2.24. Cerca de la región de dopaje del átomo de nitrógeno, se observa una ganancia en la densidad electrónica en una transición al estado excitado para el funcional B3LYP y se muestra en color azul, mientras que para el funcional CAM-B3LYP no hay evidencia de una región mayoritaria de ganancia o pérdida de densidad electrónica.

Los EDDM para N-b se presentan en la Figura 3.2.25. En este caso se observa una zona amarilla en la región del dopaje de nitrógeno para ambos funcionales.

Las principales contribuciones para las transiciones más relevantes para los funcionales B3LYP y CAM-B3LYP se muestran en las Tablas 3.2.6 y 3.2.7, respectivamente.

Para sistemas dopados con azufre, la transición HOMO-2→LUMO+1 es la más relevante para el funcional B3LYP, mientras que para el funcional CAM-B3LYP, la transición HOMO-2→LUMO es la más relevante para el sistema Sc, y la transición HOMO-1→LUMO+1 para el sistema S-b. El sistema N-c presentó la transición más alta, siendo HOMO→LUMO+1 y HOMO-1→LUMO para el sistema N-b para el funcional B3LYP, mientras que para el otro funcional las transiciones HOMO→LUMO+4 y HOMO→LUMO+3, son las más relevantes para sistemas centrados y dopados en los bordes, respectivamente.

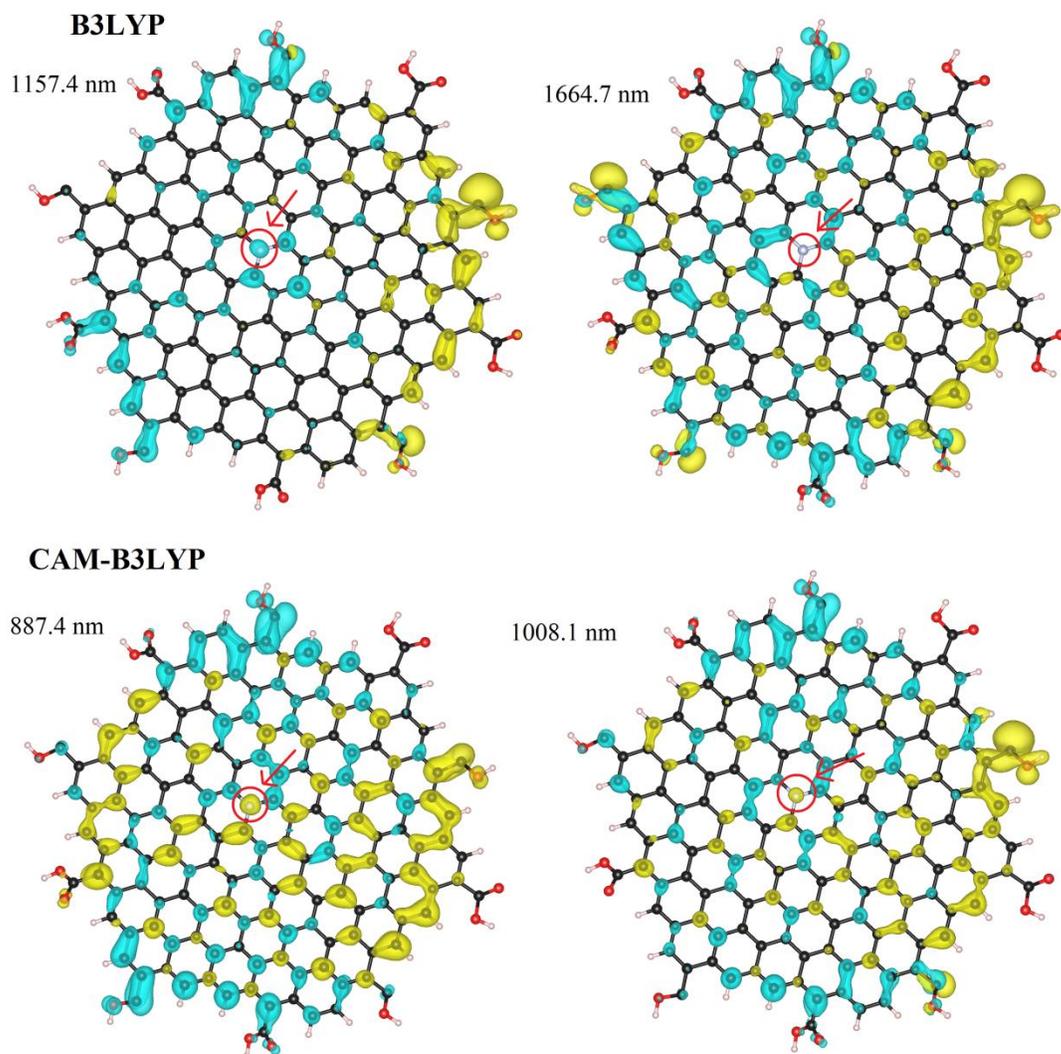


Figura 3.2.24 – Mapas de diferencias de densidad electrónica (EDDM) que representan las transiciones ópticas más relevantes para N-c utilizando los funcionales B3LYP y CAM-B3LYP. Las regiones amarillas indican una pérdida de densidad electrónica en la transición al estado excitado y las regiones azules indican una ganancia de densidad electrónica en la transición al estado excitado.

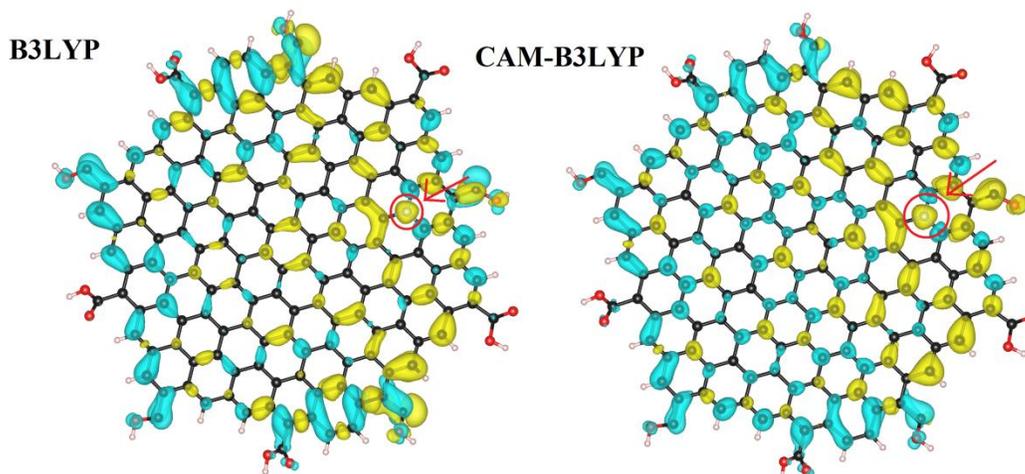


Figura 3.2.25 – Mapas de diferencias de densidad electrónica (EDDM) que representan las transiciones ópticas más relevantes para N-b utilizando los funcionales B3LYP y CAM-B3LYP. Las regiones amarillas indican una pérdida de densidad electrónica en la transición al estado excitado y las regiones azules indican una ganancia de densidad electrónica en la transición al estado excitado.

Tabla 3.2.6 – Longitud de onda, fuerza de oscilación y mayores contribuciones a las transiciones electrónicas para todas las estructuras utilizando el funcional B3LYP.			
Estructura	Longitud de onda (nm)	Fuerza de oscilación	Mayores contribuciones
S-c	771.8	0.5374	HOMO-2→LUMO+1 (24%), HOMO-3→LUMO (19%)
	1406.8	0.1062	HOMO→LUMO (89%)
S-b	806.2	0.9381	HOMO-2→LUMO+1 (32%), HOMO-2→LUMO (25%)
N-c	1157.4	0.0992	HOMO→LUMO+1 (34%), HOMO→LUMO (18%)
	1664.7	0.0919	HOMO→LUMO+3 (25%)
N-b	861.3	0.5523	HOMO-1→LUMO (30%), HOMO-1→LUMO (29%)

Tabla 3.2.7 – Longitud de onda, fuerza de oscilación y mayores contribuciones a las transiciones electrónicas para todas las estructuras utilizando el funcional CAM-B3LYP.

Estructura	Longitud de onda (nm)	Fuerza de oscilación	Mayores contribuciones
S-c	577.1	0.9273	HOMO-2→LUMO (26%), HOMO-1→LUMO+1 (20%)
	1032.9	0.2175	HOMO→LUMO (85%)
S-b	578.8	1.519	HOMO-1→LUMO+1 (41%)
N-c	887.4	0.3051	HOMO→LUMO+4 (24%), HOMO→LUMO+3 (15%)
	1008.1	0.3005	HOMO→LUMO (20%), HOMO→LUMO+3 (12%)
N-b	654.3	0.7822	HOMO→LUMO+3 (13%), HOMO→LUMO+2 (11%)

3.2.5 CONCLUSIONES

En esta sección se pudieron sintetizar exitosamente puntos cuánticos de grafeno dopados con nitrógeno y dopados simultáneamente con nitrógeno y azufre. Las caracterizaciones realizadas en esta parte nos confirman la síntesis exitosa de los GQDs y también se puede descartar la presencia de impurezas.

Teóricamente, se realizó un estudio sistemático de la presencia de vacancias con diferentes configuraciones para un GQD de fórmula $C_{160}H_{30}O_{15}$. Estos sistemas multivacantes se caracterizan por la ocurrencia de una curvatura, determinada principalmente (aunque no exclusivamente) por la presencia de figuras pentagonales, o incluso cuadradas. Así, el número de figuras pentagonales y su distancia relativa, junto con su configuración, pueden usarse para lograr una aproximación de un parámetro de curvatura. La presencia de ciclos de orden superior, da características geométricas específicas que impiden encontrar un modelo predictivo general para la curvatura, debido a una contribución totalmente dependiente del caso particular. Aunque la tendencia de la energía de formación en estos sistemas sigue los casos equivalentes en el grafeno, se ha visto una excepción para los sistemas de GQD multivacantes creados a través de la extracción de figuras dendríticas complementarias. Estos casos son más inestables que los casos en zigzag para el mismo orden de vacancia, mientras que en el grafeno fueron más estables. El band gap para estos sistemas está en la región infrarroja y se encontraron dos

anomalías en $N = 3$ y 5 en la serie en zigzag, que podrían atribuirse a la presencia de anillos de 10 y 9 miembros. En este estudio, se ha visto que la configuración de las vacancias también influye en sus propiedades ópticas, y por lo tanto es importante para su diseño como aplicación en celdas solares.

En cuanto al otro estudio teórico, se doparon puntos cuánticos de grafeno con azufre y nitrógeno en el centro y borde de la “columna vertebral” de carbono. De acuerdo con la energía de formación, es más fácil dopar con nitrógeno en comparación con los átomos de azufre, y el dopaje del borde es más favorable que en el centro. Desde un punto de vista estructural, el átomo de nitrógeno es más similar en tamaño que el átomo de azufre en comparación con los átomos de carbono. Además, el dopaje centrado es más difícil debido a la alta tensión del sistema, mientras que el dopaje de borde permite el reordenamiento y reconstrucción alrededor de los átomos vecinos, siendo más eficaz para la liberación de tensión del sistema. En el caso de las propiedades ópticas, el espectro UV-Vis presenta un claro cambio a una longitud de onda más baja en todas las estructuras, para el funcional CAM-B3LYP en comparación con el funcional B3LYP, estando más de acuerdo con los datos experimentales de literatura. Como tendencia general, las transiciones electrónicas con mayor contribución a la fuerza de oscilación, observadas en el sistema dopado con nitrógeno, se sitúan a mayor longitud de onda, mientras que en el caso del sistema dopado con azufre la transición se ubica a menor longitud de onda, al comparar con los GQD no dopados. De acuerdo con todos estos resultados, existe una mejor descripción de las propiedades ópticas al utilizar el funcional CAM-B3LYP para este sistema de carbono.

3.2.6 REFERENCIAS

- [1] Trabajo final de Licenciatura en Química, Dominique Mombrú, “Preparación, caracterización y simulación de nanocompuestos polianilina-grafeno”, 2016.
- [2] Liu, Q. *et al.* Nano Lett. 2013, 13, 2436-2441.
- [3] Jlassi, K. *et al.* Sens. Actuators B Chem. 2021, 328, 129058.
- [4] Qu, D. *et al.* Light Sci. Appl. 2015, 4, e364.

- [5] Qu, D. *et al.* *Nanoscale* 2013, 5, 12272-12277.
- [6] Hohenberg, P. *et al.* *Phys. Rev.* 1964, 136, B864–B871.
- [7] Kohn, W. *et al.* *Phys. Rev.* 1965, 140, A1133–A1138.
- [8] Frisch, M. J. *et al.* *Gaussian 09, Revision B.01*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009
- [9] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5648–5652.
- [10] Lee, C. *et al.* *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1988, 37, 785–789.
- [11] Stephens, P.J. *et al.* *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 11623–11627.
- [12] Vosko, S.H. *et al.* *Can. J. Phys.* 1980, 58, 1200–1211.
- [13] Bauernschmitt, R. *et al.* *Chem. Phys. Lett.* 1996, 256, 454–464.
- [14] Runge, E. *et al.* *Phys. Rev. Lett.* 1984, 52, 997–1000.
- [15] Yanai, T. *et al.* *Chem. Phys. Lett.* 2004, 393, 51–57.
- [16] Mombrú, D. *et al.* *J. Phys. Chem. C* 2016, 120, 43, 25117–25123.
- [17] Kim, S. *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 2013, 102, 053108.
- [18] Lu, L. *et al.* *Carbon* 2016, 109, 373–383.
- [19] Sun, X. *et al.* *Molecules* 2019, 24, 344.
- [20] Li, H. *et al.* *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017, 6, 1708–1716.
- [21] Faccio, R. *et al.* *J. Phys. Condens. Matter* 2012, 24, 375304.
- [22] Faccio, R. *et al.* *Comput. Mater. Sci.* 2015, 97, 193-200.
- [23] Mombrú, D. *et al.* *Int. J. Quantum Chem.* 2018, 118, e25529.
- [24] Padilha, J. E. *et al.* *Solid State Commun.* 2011, 151, 482-486.
- [25] Mombrú, D. *et al.* *Appl. Surf. Sci.* 2018, 462, 540–548.
- [26] Mombrú, D. *et al.* *J. Phys. Chem. C* 2017, 121, 16576–16583.
- [27] Denis, P.A. *et al.* *ChemPhysChem* 2009, 10, 715–722.
- [28] Zhao, M. *et al.* *ChemPhysChem* 2014, 15, 950–957.
- [29] Mueller, M.L. *et al.* *Nano Lett.* 2010, 10, 2679–2682.
- [30] Li, Y. *et al.* *Adv. Mater.* 2011, 23, 776–780.
- [31] Yeh, T.-F., *et al.* *Adv. Mater.* 2014, 26, 3297–3303.
- [32] Dong, Y. *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 7800–7804.
- [33] Li, S. *et al.* *Anal. Chem.* 2014, 86, 10201–10207.
- [34] Li, X. *et al.* *Nanoscale* 2014, 6, 5323–5328.

CAPÍTULO 4

NANOCOMPÓSITOS como CAPA ACTIVA

4.1 Nanocompósitos de PVK:TiO₂

4.1.1 INTRODUCCIÓN

Recientemente, ha habido un creciente interés en la preparación de compósitos poliméricos como sistemas donor:aceptor para su uso como capa activa de celdas solares poliméricas [1-3]. Uno de los compósitos poliméricos donor:aceptor más populares con este propósito es el poli(vinil carbazol) (PVK), utilizado como donador, y el [6,6]-fenil-(C71 o C61)-ácido butírico metil ester fullereno como aceptor [4,5]. Estos materiales aceptores derivados de fullerenos son de los más populares debido a su alta afinidad y movilidad de electrones, aunque presenten desventajas respecto a la baja absorción en el espectro visible y alto costo de fabricación. Por este motivo, en los últimos años se han estudiado los aceptores no fullerénicos con el fin de obtener una mayor absorción de luz y menores costos de fabricación [6-10]. Se ha reportado sobre la preparación de nanocompósitos poliméricos con nanopartículas inorgánicas, como las de TiO₂, de bajo costo y amigables con el medio ambiente [11-14]. Se han preparado nanocompósitos de PVK:TiO₂ a partir de la polimerización *in situ* en presencia de nanotubos de TiO₂ para aplicaciones en celdas solares [15]. Sin embargo, la preparación de nanocompósitos mediante el crecimiento *in situ* de nanopartículas no se ha informado aún, teniendo este aspecto potencial para la mejora de las propiedades eléctricas. En particular, las propiedades fotovoltaicas de los nanocompósitos de PVK:TiO₂ están limitadas principalmente por la homogeneidad y el área interfacial entre los materiales donador y aceptor que formarán la capa activa de las celdas [16]. En esta sección, se muestra la preparación de nanocompósitos de PVK:TiO₂ como potencial material de capa activa mediante un método que involucra la formación *in situ* de TiO₂ por difusión de vapor, su caracterización química, física y estudios preliminares para comprender el mecanismo de transporte eléctrico [13, 17-19].

4.1.2 PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis de nanocompósitos de PVK-TiO₂

Los nanocompósitos de PVK-TiO₂ se prepararon mediante la difusión de vapor de agua mediante un método de síntesis desarrollado en forma original utilizando polianilina (PANI) como polímero huésped [20, 21]. En el presente caso, una cantidad de aproximadamente 0.3 g de poli(9-vinilcarbazol) (PVK) (Sigma-Aldrich, M_w ~ 1.100.000) se suspendió en 50 mL de tetrahidrofurano (THF) y se mantuvo en agitación a 70 °C. Una vez obtenida una suspensión homogénea se agregó gota a gota 1 mL de agua desionizada y se mantuvo bajo agitación durante 30 minutos. La correspondiente cantidad de tetrapropóxido de titanio (TTP) (Sigma-Aldrich) se agregó a la suspensión de PVK y se mantuvo en agitación a 70 °C hasta sequedad. El polvo amarillo resultante fue levemente molido y expuesto a vapor de agua desionizada con un flujo de vapor de 1mL/min durante un determinado tiempo t (0 - 16 horas). Todas las composiciones se secaron a 80 °C durante 7 horas a vacío para eliminar agua residual y propanol generado por el proceso de hidrólisis. Se sintetizaron muestras con 10%, 30%, 50% y 70% de la fracción en peso de nanopartículas de TiO₂, denominadas PVK-TiO₂-X con X = 10, 30, 50 y 70, todas con un tiempo de reacción de 16 horas.

4.1.3 CARACTERIZACIÓN Y MÉTODOS COMPUTACIONALES

Difracción de rayos X de polvo (XRD): Se realizó utilizando un sistema de difracción Rigaku Ultima IV trabajando en configuración de Bragg-Brentano utilizando radiación CuK α $\lambda=1.5418$ Å en el rango de $2\theta = 5.00-60.00^\circ$ con pasos de 0.02° y 8 segundos/paso, utilizando monocromador de grafito y detector de centelleo.

Dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS): Se realizó en SAXS-1 Beamline Station en el Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS-CNPEN) trabajando con una radiación de 8 keV en el rango de $q = 0.1-4.0 \text{ nm}^{-1}$. [Proyecto presentado y aprobado: LNLS-CNPEN-20160543].

Microscopía electrónica de transmisión (TEM): Se utilizó un instrumento JEOL 2100, trabajando con un voltaje de 200 kV.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC): Se realizó utilizando un calorímetro diferencial de barrido Shimadzu DSC-60, trabajando un rango de temperatura de $T = 25-250$ °C con una rampa de 5 °/min.

Métodos computacionales: Con el fin de obtener los espectros Raman simulados, se realizaron cálculos computacionales, empleando la teoría del funcional de la densidad (DFT) [22, 23]. Se hizo uso del potencial híbrido de correlación e intercambio B3LYP [24-27] y de un conjunto de funciones de bases 6-31++ G(d,p), utilizando el Gaussian 09 [28].

Espectroscopía UV-Vis: Se realizó utilizando un espectrofotómetro Ultrospec 3100 Pro. Trabajando en el rango de $350-650$ nm.

Espectroscopía Raman Confocal: Se utilizó un equipo WITec Alpha modelo 300-RA con un láser de excitación de 532 nm. Para cada caso, un set de 20 espectros promediados con tiempo de integración de 0.2 s. Las imágenes Raman Confocal fueron obtenidas con un área total de (25×25) μm^2 utilizando una grilla de (90×90) puntos. Los espectros Raman fueron colectados con y sin voltaje DC aplicado (8V) para $X = 10, 30$ y 50 .

Espectroscopía de impedancia AC: Se prepararon comprimidos de las muestras con 1 cm de diámetro y 1 mm de espesor mediante prensado mecánico a 50 kN/cm^2 , y se utilizaron electrodos de acero inoxidable como electrodos simétricos. Las medidas se realizaron con un analizador de impedancia Gamry Reference 3000 trabajando a temperatura ambiente. El voltaje AC aplicado fue de 10 mV en el rango de frecuencias 1 Hz – 1 MHz con distintos voltajes DC aplicados en el rango comprendido entre 0 V y 8 V.

4.1.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Difracción de rayos X de polvo (XRD)

Todas las muestras exhiben dos picos anchos en $2\theta \sim 8^\circ$ y 20° , asignados a la longitud de coherencia media entre-cadenas del PVK ($d \sim 1.2$ nm) y a la longitud de coherencia media intra-cadenas ($d \sim 0.4$ nm), respectivamente [29], tal como se observa en la Figura 4.1.1(a) y (b). Las bajas cantidades de nanopartículas de TiO_2 ($X = 10$) conducen a la disminución de la intensidad relativa del pico situado en $2\theta \sim 8^\circ$ sugiriendo una pérdida parcial de la coherencia entre cadenas.

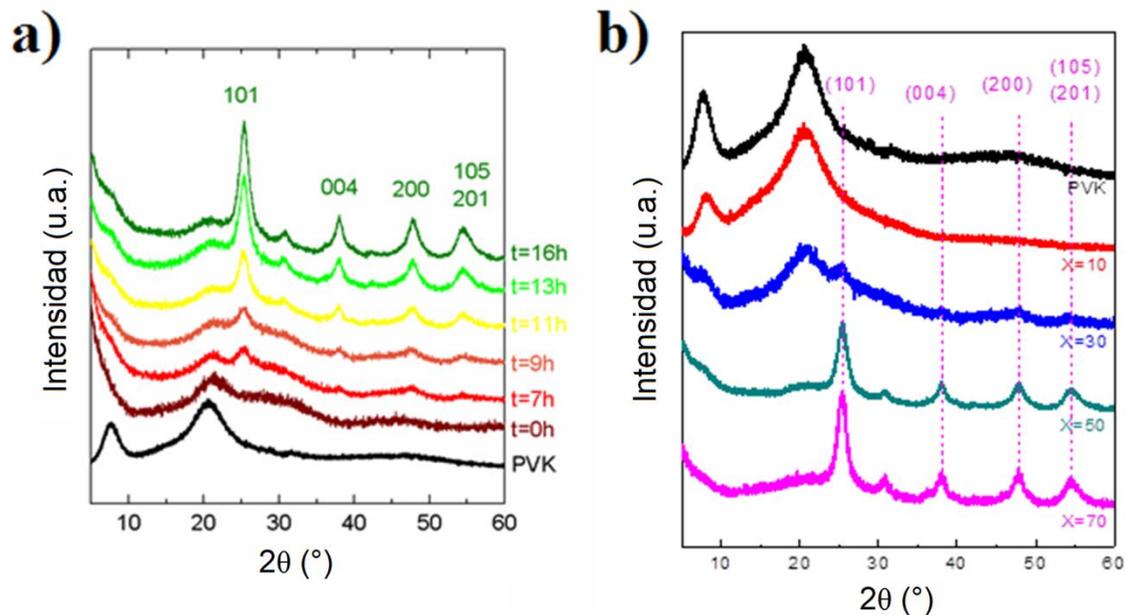


Figura 4.1.1 – Diagramas de difracción de rayos X para a) el PVK y la muestra de X=50 con diferentes tiempos de exposición de vapor de agua (0, 7, 9, 11, 13 y 16 hs) y b) los nanocompuestos PVK-TiO₂-X con X=0, 10, 30, 50 y 70. En todos los casos se muestran los planos de Bragg de la anatasa (TiO₂).

Para valores mayores de X es esperable la disminución de ambos picos debido a la disminución de PVK en los nanocompuestos, como se muestra en Figura 4.1.1(b). Las muestras de X = 30, 50 y 70 muestran patrones de difracción correspondientes al polimorfo anatasa del TiO₂, con los picos situados en las posiciones de $2\theta \sim 25.40^\circ$, 38.00° , 47.90° y 54.60° , acompañado de un incremento en la intensidad relativa de los mismos, causada por el aumento del peso relativo de la fracción correspondiente a las nanopartículas de TiO₂. El diámetro medio de cristalita (D_c) de

TiO₂ se calculó utilizando la siguiente ecuación de Scherrer: $D_c = \left(\frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \right)$, donde β es el

ancho a media altura, θ es el ángulo de Bragg y λ es la longitud de onda CuK α [30]. Las muestras de X = 30, 50 y 70 presentan un diámetro medio de cristalita (D_c) de $D_c = 4.0$, 5.4 , y 6.0 nm, respectivamente. Existe un aumento en el tamaño de cristalita con la concentración de TiO₂, posiblemente debido al aumento de la probabilidad de encuentro de partículas, lo que favorece la coalescencia entre las mismas. En el caso de la muestra de X = 10 no fue posible calcular el

tamaño de cristalita debido a la ausencia de picos correspondientes a la anatasa, probablemente causados por el tamaño muy pequeño de cristalita y la alta dilución en la matriz polimérica. A $t = 0$, antes de comenzar la síntesis, se observa que el pico situado en $2\theta \sim 8^\circ$ desaparece, probablemente por la pérdida parcial de coherencia entre cadenas de PVK debido a la formación de nanopartículas amorfas primarias formadas a través de la hidrólisis y condensación inicial del alcóxido precursor. La formación de las partículas cristalinas de TiO_2 se observan a un tiempo particularmente largo ($t = 7$ hs.), lo que podría deberse a las dificultades que sufre el vapor de agua para permear y penetrar a través del polímero huésped. A partir de $t = 7$ hs. aparecen picos en $2\theta \sim 25.40^\circ$, 38.00° , 47.90° y 54.60° asociados nuevamente a la anatasa, correspondiente a las reflexiones (101), (004), (200) y (105)/(201), respectivamente [31]. La señal asociada a la longitud de coherencia media entre cadenas de PVK prácticamente desaparece en todas las etapas del proceso de crecimiento, sugiriendo de esta forma que la formación de TiO_2 amorfo se produjo entre las cadenas de PVK. Los tamaños de cristalita medio (D_c) calculados se presentan en la Tabla 4.1.1 y en la Figura 4.1.2(a), donde se observa el crecimiento controlado de las partículas de TiO_2 . El mecanismo de crecimiento típico para nanopartículas de óxido de titanio a partir de precursores de alcóxido también puede explicarse por el modelo de coalescencia clásico debido al mecanismo de Ostwald. Se puede utilizar la siguiente expresión: $D_c - D_0 = k_c (t - t_0)^{1/n}$, donde D_0 es el tamaño de las nanocristalitas primarias, t_0 es el tiempo inicial para la etapa de coalescencia y k_c es la constante de la tasa de coalescencia [32]. El parámetro de crecimiento limitado (n) es un número entero que puede ser igual a 2 para el crecimiento con reacción limitada, $n=3$ para el crecimiento limitado en volumen y $n=4$ para el crecimiento limitado a la difusión en el límite de grano [33]. El mejor ajuste fue realizado con $n=2$, sugiriendo que el mecanismo de crecimiento de las cristalitas es principalmente gobernado por el crecimiento con reacción limitada.

Tabla 4.1.1 - D_C , D_P y P para PVK, PVK- TiO_2 -50(t) con $t = 0, 7, 9, 11, 13$ y 16 horas.

X=50(t)	PVK	t=0 hs	t=7 hs	t=9 hs	t=11 hs	t=13 hs	t=16 hs
D_C (nm)	-	-	3.65	4.08	4.43	5.14	5.45
D_P (nm)	-	-	4.36	6.73	8.60	10.97	10.99
P	3.73	3.07	2.42	2.97	3.20	3.40	3.48

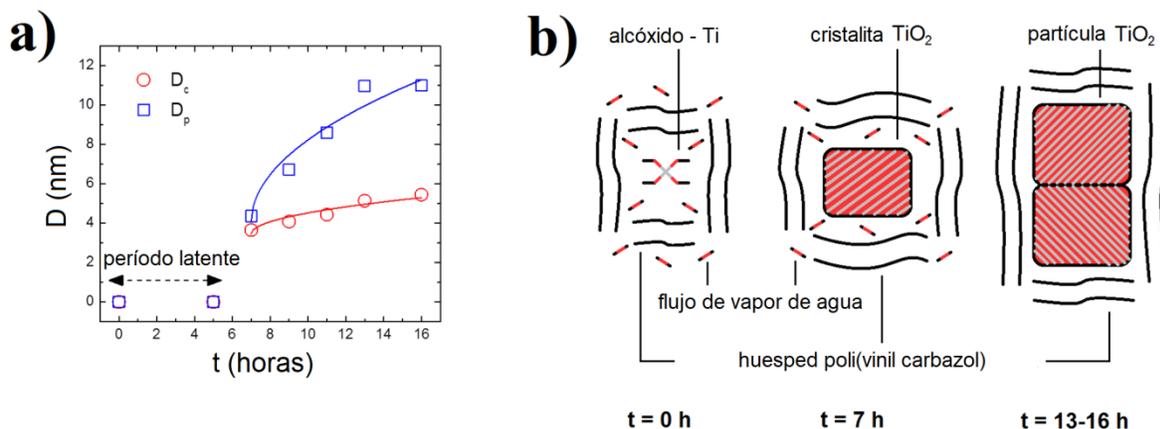


Figura 4.1.2 – a) Gráfico de tamaños D_C y D_P a distintos tiempos de reacción y b) esquema para el crecimiento de las partículas de TiO_2 .

Dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS)

La dispersión de Rayos X a bajos ángulos (SAXS) permite obtener información de tamaño, forma y dispersión de nanopartículas en un medio [34]. La intensidad de dispersión $I(q)$ puede expresarse en función del factor de forma $P(q)$, el factor de estructura $S(q)$, la densidad numérica de las nanopartículas (N) y el contraste en la densidad electrónica entre esas nanopartículas y el medio ($\Delta\rho$) como se muestra en la siguiente ecuación: $I(q) = N \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot P(q) \cdot S(q)$, siendo $q = \frac{4\pi \text{sen}\theta}{\lambda}$. En nuestro caso el modelo asumido corresponde a partículas de morfología esférica para describir el factor de forma $P(q)$ y también el factor de estructura $S(q) \sim 1$. Las curvas SAXS para todas las muestras fueron ajustadas utilizando la ecuación unificada de Beaucage para partículas esféricas [34]. Esta ecuación de Beaucage combina y unifica las expresiones correspondientes a las leyes de Guinier y Porod, las que corresponden a las regiones de bajos y altos valores de q , respectivamente. En la región de bajo q , la ley de Guinier se puede expresar

usando la siguiente ecuación: $I(q) \sim \exp\left(\frac{-R_g^2 q^2}{3}\right)$, donde R_g representa el radio de giro de los

dispersores diluidos en el polímero huésped. En la región de alto q , la ley de Porod se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$I(q) \sim q^{-P}$, donde P es el exponente de Porod que está relacionado con la dimensión fractal de los nanocompuestos. El valor del exponente de Porod $P=4$ está relacionado a la ley de Porod y es usualmente asignado a superficies fractales suaves sin rugosidad [34]. El PVK mostró un exponente de Porod de ~ 3.7 y un pico característico a $q_{\text{máx}} \sim 4.8 \text{ nm}^{-1}$, correspondiente a una distancia $d \sim 2\pi/q_{\text{máx}}=1.3 \text{ nm}$ que puede ser asociada a la distancia de correlación entre las cadenas del polímero, como se observa en la Figura 4.1.3(a). A $t = 0$ este pico no está presente y el exponente de Porod disminuyó a ~ 3 , sugiriendo que la hidrólisis y condensación temprana del precursor alcóxido probablemente conduce a la pérdida de la longitud de correlación media entre cadenas de PVK, a lo cual se suma la aparición de la rugosidad fractal. A $t = 7 \text{ hs.}$, el exponente de Porod se reduce a $P \sim 2.4$ sugiriendo que aumenta la rugosidad fractal de las muestras, probablemente asociado a la formación de pequeñas nanopartículas embebidas en el polímero huésped con una estructura cristalina de anatasa TiO_2 bien definida. En la región de altos valores de q , para tiempos mayores a 7hs, se mostró un aumento marcado del exponente de Porod de $P \sim 2.4$ a 3.5 a medida que aumentó el tiempo. Esto está asociado a una transición de un comportamiento fractal rugoso a uno más suave, probablemente relacionado con el aumento de la cristalinidad general que acompaña el crecimiento de las nanopartículas de TiO_2 . En la región de bajo q , la presencia de dos señales características se asocian a dos poblaciones en $q < 0.4 \text{ nm}^{-1}$ y $q \sim 0.8 \text{ nm}^{-1}$, donde la primera de ellas puede referirse a la presencia de aglomerados de nanopartículas y la segunda con las nanopartículas de TiO_2 . El diámetro medio de partícula (D_p) se calcula asumiendo una morfología esférica utilizando la siguiente expresión: $D_p = 2R_g \sqrt{\frac{5}{3}}$, donde R_g es el radio de Guinier extraído del ajuste de la ecuación unificada de Beaucage [34]. Se observa que cuando aumenta el tiempo de exposición al vapor de agua el tamaño de partícula aumenta de $D_p \sim 4.4$ a $\sim 11.0 \text{ nm}$. En la Tabla 4.1.1, al comparar los valores de tamaños de nanopartículas (D_p) y de cristalitas (D_c) se observa que son similares entre sí a $t = 7 \text{ hs.}$, mientras que para $t \sim 13 - 16 \text{ hs.}$, D_p es aproximadamente el doble que D_c , como se representa en el gráfico de la Figura 4.1.2(a). Esto podría asociarse con un crecimiento en dos etapas: a tiempos mayores a 9 hs. el proceso de coalescencia conduce a la formación de nanopartículas, conformadas por dos dominios monocristalinos, representado en la Figura 4.1.2(b). El crecimiento de las nanopartículas también mostró un mejor ajuste con el mecanismo de coalescencia clásico usando el parámetro de crecimiento con reacción limitada $n = 2$.

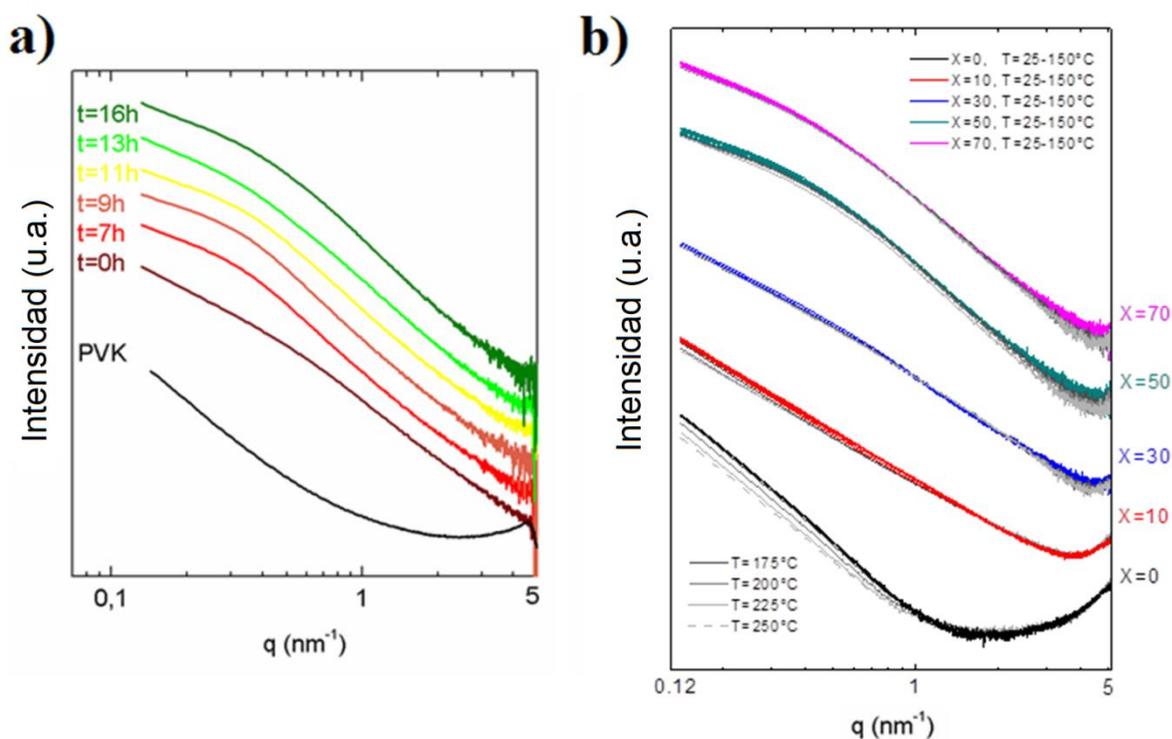


Figura 4.1.3 – Curvas SAXS para PVK y PVK-TiO₂-50(t) con $t = 0$ hs., 7 hs., 9 hs., 11 hs., 13 hs. y 16 hs.; b) PVK-TiO₂-X con X=0, 10, 30, 50 y 70 medidas en el rango de temperatura de $T = 25^\circ\text{C} - 250^\circ\text{C}$.

Por otra parte, se estudió la influencia de la temperatura en el rango de $T = 25^\circ\text{C} - 250^\circ\text{C}$, como se observa en la Figura 4.1.3(b). A temperatura ambiente, el tamaño medio de las nanopartículas (D_p) mostró un ligero aumento con la concentración de TiO₂ con $D_p \sim 8 - 12$ nm, sin mayores cambios en todo el rango de temperatura. Una vez que se completa el crecimiento de las nanopartículas de TiO₂, no se observa más coalescencia con el aumento de la temperatura, probablemente debido al bloqueo que causa la presencia del polímero. A temperatura ambiente, el exponente de Porod, mostró una disminución drástica de $P \sim 3.6$ a $P \sim 2.5$ para $X = 10$ respecto al PVK, mientras que para mayores adiciones de TiO₂ ($X > 30$), se observó un aumento de $P \sim 3.5$. La disminución drástica del exponente de Porod para $X=10$ sugiere que esta baja concentración de TiO₂ conduce a un aumento de la rugosidad fractal, debido a una disminución en el grado de orden de las cadenas de PVK. Por otro lado, la presencia de mayor concentración de TiO₂ ($X > 30$) provoca un aumento en el exponente de Porod y esto es causado por el aumento en el grado de orden entre las cadenas de PVK. Se observa para $X < 30$ una ligera disminución del exponente de Porod para $T > 175^\circ\text{C}$, sugiriendo de esta forma un aumento en el desorden de las

cadenas de PVK debido a la transición a una microestructura menos ordenada de acuerdo al proceso de transición vítrea, típicamente observado a temperaturas de $\sim 190^{\circ}\text{C}$ - 220°C para PVK [35] y confirmado por estudios de calorimetría diferencial de barrido que se verán más adelante en esta sección.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

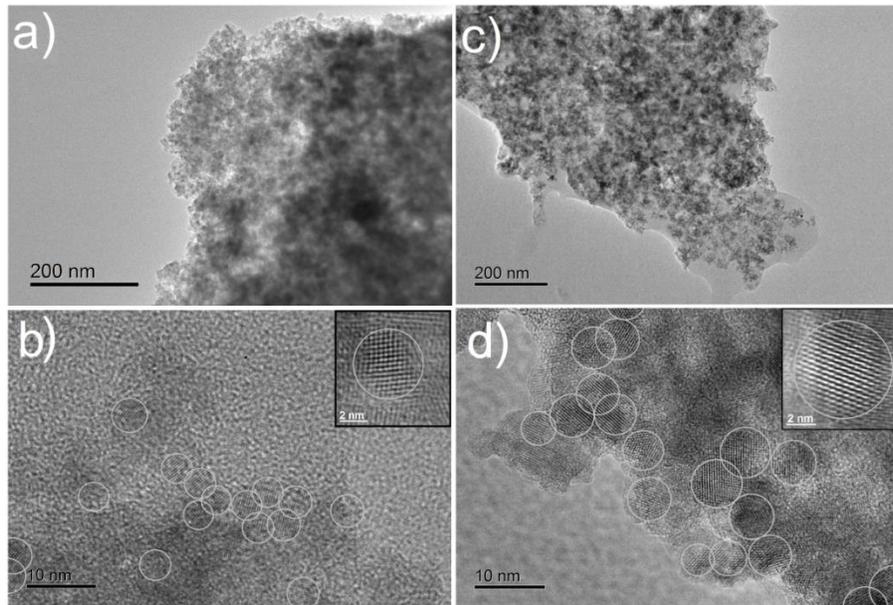


Figura 4.1.4 – Imágenes TEM para PVK-TiO₂-50(t) con (a,b) 7 horas y (c,d) 16 horas. Las circunferencias en gris representan de forma simplificada los bordes de grano de algunas cristalitas. En (b,d) se muestra una magnificación para una sola cristalita de una única nanopartícula de TiO₂ embebido en PVK.

En la Figura 4.1.4 se muestran distintas imágenes TEM para el nanocompósito de $X = 50$ a diferentes tiempos de exposición de vapor (7 y 16 horas). Se observan las nanopartículas de TiO₂ embebidas en el polímero huésped de PVK, presentando una dispersión bastante homogénea. En el caso de la muestra a $t = 7$ hs. de exposición se puede observar que el tamaño de cristalita de TiO₂ es $\sim 4-5$ nm mientras que para $t = 16$ hs. este tamaño aumenta levemente a $\sim 5-8$ nm.

Espectroscopía Raman Confocal

La microscopía Raman confocal, permite estudiar la topografía química de un material, identificando la presencia de un determinado modo vibracional y sus coordenadas en la muestra. Las imágenes que se presentan en la Figura 4.1.5 se obtuvieron seleccionando picos característicos de TiO_2 y PVK (modo E_g de anatasa TiO_2 a 145 cm^{-1} [38] y $\nu(\text{C}=\text{C})$ PVK), generando la aparición de zonas representativas ricas en TiO_2 (rojo) y zonas ricas en PVK (azul), respectivamente. En el caso de la muestra de $X = 50$ se observa una mayor homogeneidad en el nanocompósito, mientras que para $X = 10$ y $X = 30$ se observan aglomeraciones de nanopartículas de TiO_2 . En la zona rica en TiO_2 , se verifica la presencia de la señal característica de anatasa en $\sim 145 \text{ cm}^{-1}$. Los espectros Raman de la zona rica en PVK, especialmente para el nanocompósito de $X = 10$, están asociados con los picos típicos del PVK en la configuración singulete que predicen las simulaciones mediante DFT (ver “Simulación Computacional de espectros Raman” más adelante en esta sección). Los picos Raman situados en $\sim 719, 1016, 1124, 1229, 1316, 1447, 1484, 1571$ y 1620 cm^{-1} se asignan a los picos de flexión δ (C-C), balanceo CH_2 , torsión CH_2 , aleteo CH_2 , deformación del anillo aromático δ (C-H), deformación del anillo de la amina terciaria δ (C-H), estiramiento $\nu(\text{C}-\text{N})$, estiramiento $\nu(\text{C}=\text{C})$ del anillo de benceno y del anillo de la amina terciaria del PVK, respectivamente [39]. Para $X = 70$, la aparición de varios picos marcados con asteriscos en la Figura 4.1.5(b), podrían asociarse a la configuración de triplete del PVK de acuerdo con los resultados computacionales. Este hecho pone en evidencia la interacción electrónica entre PVK y TiO_2 , tal como fue observado mediante la aparición de un pico de absorción ancho a mayores longitudes de onda en análisis mediante espectroscopía UV-Vis (como se muestra más adelante en esta sección). A su vez se realizaron espectros Raman, en presencia y ausencia de voltaje directo (DC) aplicado, para los nanocompuestos de $X = 10, 30$ y 50 con el fin de estudiar su efecto en la configuración estructural y electrónica del PVK. Las imágenes de microscopía Raman confocal para $X = 50$ en ausencia ($V_{\text{DC}} = 0 \text{ V}$) y presencia ($V_{\text{DC}} = 8 \text{ V}$) de voltaje aplicado se muestran en la figura 4.1.6. Estas dos imágenes se obtuvieron a partir de exactamente la misma zona de la muestra para evaluar sólo el efecto de la ausencia y la presencia de un voltaje aplicado en los nanocompuestos (ver Figura 4.1.6(a)). Los filtros implementados para formar las imágenes Raman confocal fueron los mismos que se utilizaron para los nanocompuestos previamente mencionados.

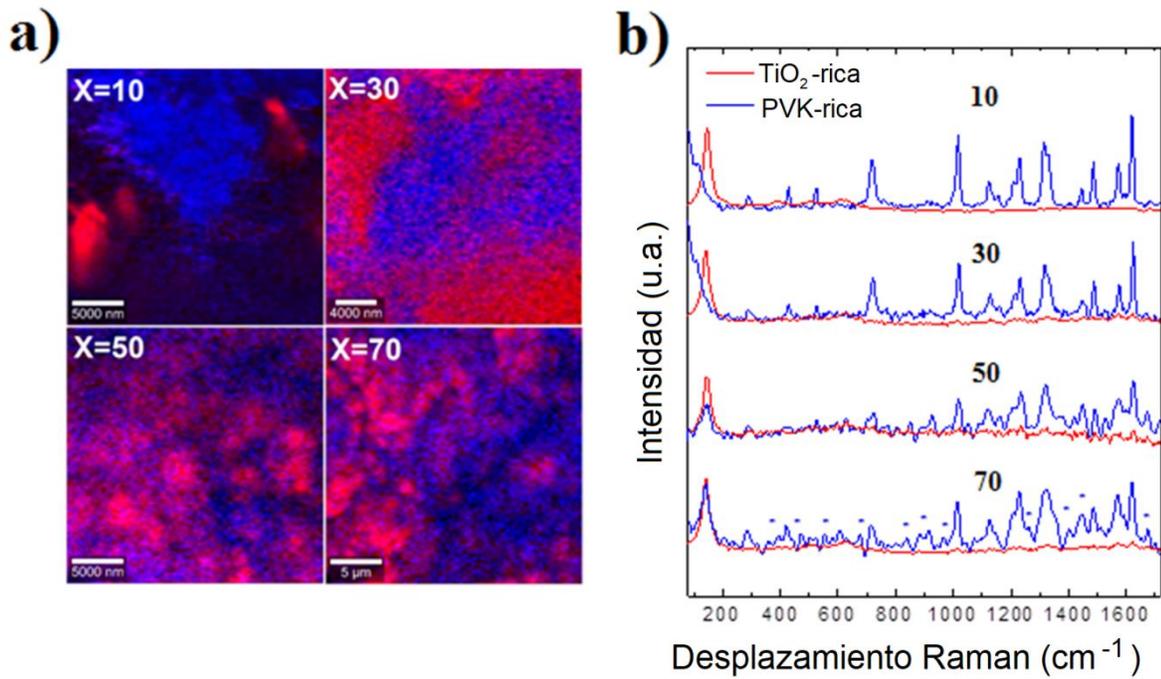


Figura 4.1.5 –a) Imágenes Raman confocal para los nanocompuestos X=10, X=30, X=50 y X=70 obtenidos filtrando el modo E_g de TiO_2 (rojo) y el modo PVK $\nu(C=C)$ (azul). b) Los espectros Raman confocal para el área seleccionada de cada nanocompuesto correspondientes a las zonas ricas en TiO_2 (rojo) y ricas en PVK (azul).

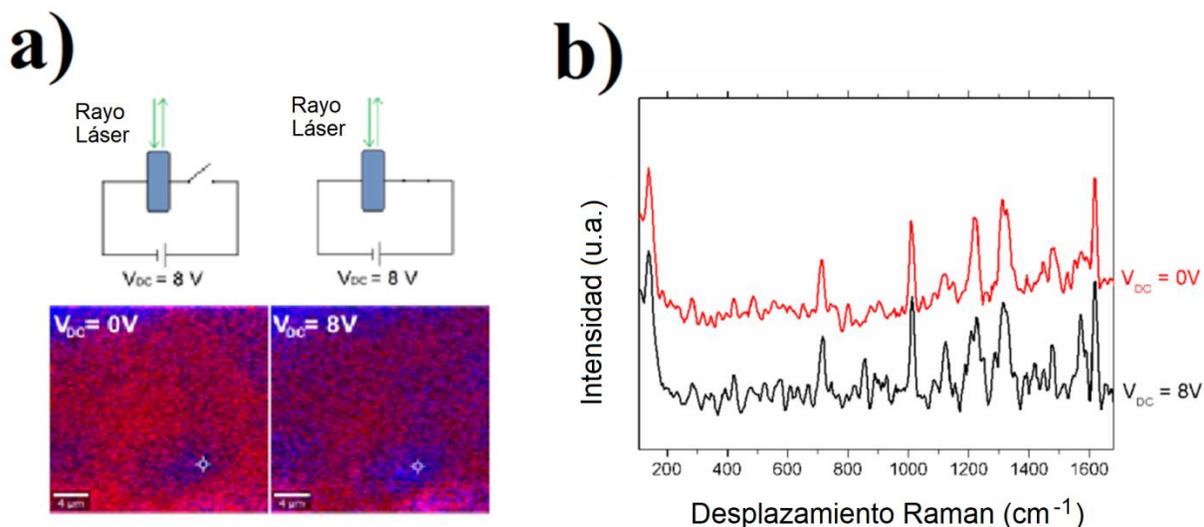


Figura 4.1.6 – a) Imágenes Raman confocal para el nanocompósito de X=50 en ausencia ($V_{DC} = 0V$) y presencia de voltaje aplicado ($V_{DC} = 8V$). b) Espectros Raman confocal en el área seleccionada para la zona rica en PVK del nanocompósito de X=50 colectados.

En el caso de X=50 se observa la aparición de picos y cambios en las intensidades relativas de los espectros Raman. Para X=50, la aparición de picos en $\sim 930, 960, 1420$ y 1660 cm^{-1} pueden asociarse a la configuración de triplete del PVK de acuerdo con nuestros cálculos teóricos de Raman. Es importante aclarar que simulaciones de espectros Raman adicionales para sistemas de PVK cargados con electrón y hueco no predicen cambios tan significativos en las señales Raman del polímero. Una posible explicación podría basarse en la inyección de portadores de carga, que conducen a una modificación de la configuración electrónica y estructural del polímero, ante la aplicación del voltaje DC, tal como se ha observado en bibliografía [40].

Espectroscopía de impedancia AC

La espectroscopía de impedancia permite realizar la caracterización eléctrica del sistema, determinando la componente real (Z') e imaginaria (Z'') de la misma en función de la frecuencia de trabajo. La representación gráfica se realiza en el denominado diagrama de Nyquist, que se presenta en la Figura 4.1.7. Se realiza un estudio mediante espectroscopía de impedancia AC en

ausencia de luz, con el fin de estudiar el mecanismo de transporte eléctrico de los nanocompuestos.

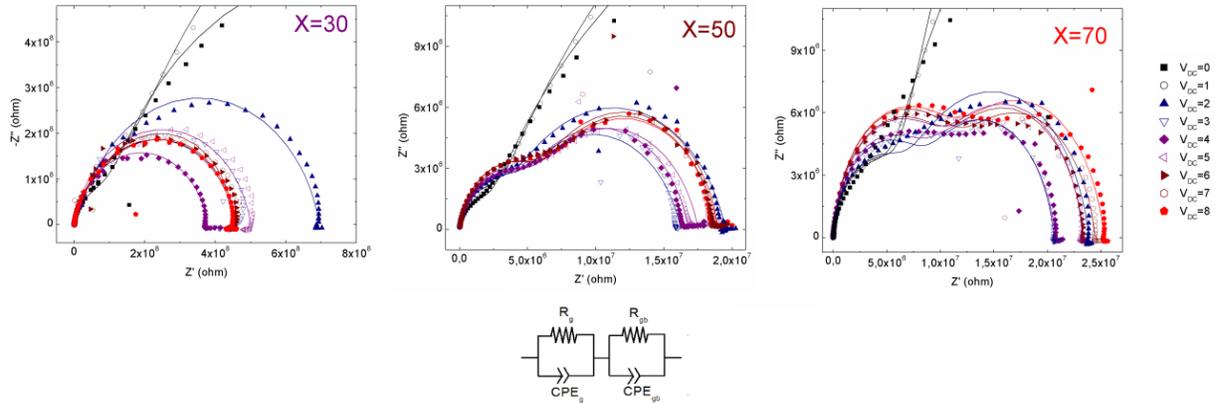


Figura 4.1.7 – Diagramas de Nyquist para los nanocompuestos de X=30, 50 y 70 en función de distintos voltajes DC aplicados en el rango de $V_{DC} = 0 - 8$ V.

En todos los diagramas de Nyquist mostrados en la Figura 4.1.7 se ajustaron con un modelo de circuito que consiste en la suma de dos contribuciones de resistencias en paralelo con un elemento de fase constante (CPE) como se muestra en la Figura 4.1.7. Las dos contribuciones del transporte eléctrico pueden atribuirse a diferentes zonas de los nanocompuestos, una probablemente asociada a la zona bulk (R_1 - CPE_1) y otra a zonas de mayor desorden ($R_2 - CPE_2$) [41, 42]. Se observa que la presencia de nanopartículas de TiO_2 conducen al incremento en la movilidad de los portadores de carga con una performance óptima para la composición de X=50. Para todos los casos, la contribución R_1 - CPE_1 es al menos un orden de magnitud más baja que la contribución R_2 - CPE_2 . Esto sugiere que la contribución de R_2 - CPE_2 gobierna el transporte eléctrico general y la concentración creciente de nanopartículas de TiO_2 conduce a una mejora en el proceso de inyección de portadores que muestra una mayor movilidad para la composición de X=50. Cuando se aplicó un voltaje DC a los nanocompuestos, se observó un notorio descenso en el módulo de la impedancia por encima de $V_{DC} = 2$ V, mostrando un valor mínimo en $V_{DC} = 4$ V, probablemente asociado al gap electrónico de los nanocompuestos. A voltajes más altos $V_{DC} > 5$ V, la impedancia permanece en valores bajos, pero con una ligera pendiente positiva al aumentar el voltaje en el rango $V_{DC} = 5 - 8$ V. Para X=30 se observó un alto valor de impedancia atribuida a la zona amorfa. Sin embargo, para X= 50 y 70 ambas contribuciones tienden a igualarse como se observa en ambos arcos de semicírculos presentados en la Figura 4.1.7. Por

otro lado, las muestras de $X=30$, 50 y 70 muestran un notorio decaimiento en el valor de la resistencia R_2 a un voltaje aplicado de $2V$ como se puede observar en la Figura 4.1.8. La importante disminución de esta resistencia es una evidencia clara del proceso de inyección de portadores con este voltaje DC [41 - 43]. En la base de la teoría SCLC (space-charge-limited current) una tendencia lineal es esperada para los gráficos $\log(R)$ vs $\log(V_{DC})$, con una pendiente ($-m$) que da información respecto a la distribución de los portadores de carga [44]. Si bien se cuenta con pocos datos, las pendientes obtenidas de los ajustes lineales de $\log(R_2)$ vs $\log(V_{DC})$ fueron $m = 1.7$, 1.9 y 2.7 para $X=30$, 50 y 70 , respectivamente. Esto sugiere que los portadores de carga siguen la teoría de SCLC ($m \sim 2$), como se reportó recientemente para otros sistemas donador:aceptor, lo cual demuestra que las características eléctricas del sistema propuesto lo hace en principio viable para su uso en celdas solares. [45] (Figura 4.1.8).

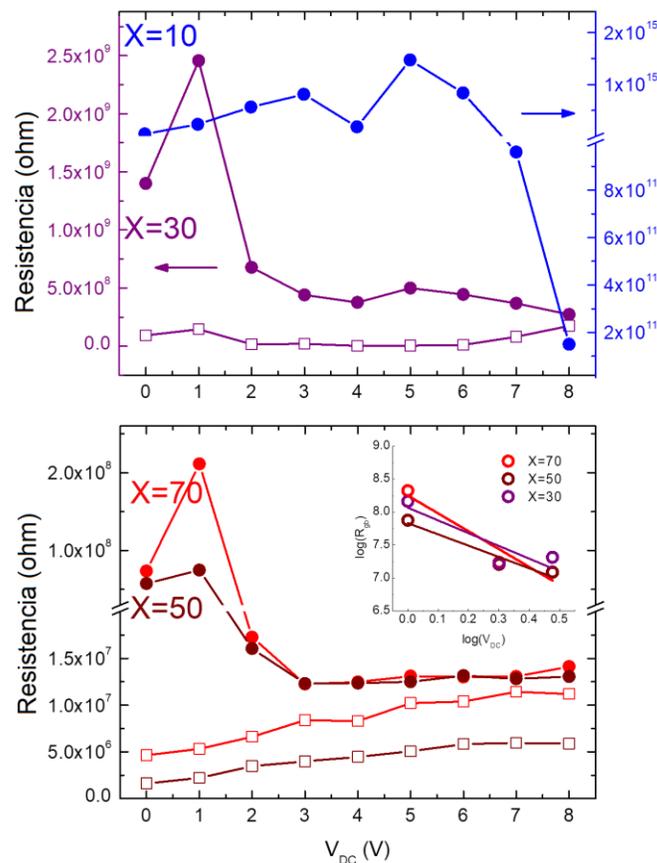


Figura 4.1.8 –Resistencia en función del voltaje DC aplicado, marcados como cuadrados vacíos, las R_1 y círculos llenos, las R_2 . En el recuadro se presentan los gráficos de $\log(R_2)$ vs $\log(V_{DC})$ para $X = 30, 50$ y 70 .

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido se realizó para estudiar los procesos térmicos involucrados en los nanocompuestos de PVK con nanopartículas de TiO_2 . El PVK mostró una transición vítrea típica con una temperatura de comienzo en $T_g \sim 177^\circ\text{C}$ y finalización en $\sim 215^\circ\text{C}$ [35] tal como puede observarse en la Figura 4.1.9. Esta temperatura de la transición vítrea está en concordancia con la temperatura para la cual el exponente de Porod mostró una ligera disminución en el análisis SAXS discutido previamente. Para $X = 10$, se observó un aumento en el rango de temperatura donde la transición vítrea tiene lugar, con temperaturas de inicio y finalización en 195°C y 232°C , respectivamente.

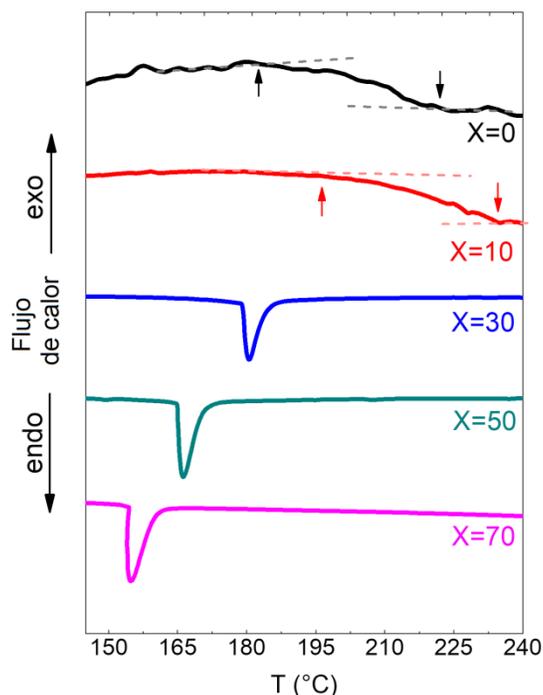


Figura 4.1.9 – Perfiles térmicos DSC para los nanocompuestos con $X=0, 10, 30, 50$ y 70 .

Se ha informado con anterioridad que la adición de pequeñas cantidades de nanopartículas podría llevar a un aumento de la temperatura de transición vítrea para nanocompuestos poliméricos similares [36]. El aumento de la T_g para cantidades bajas de TiO_2 ($X = 10$) podría estar asociado con la relajación más lenta de los segmentos ubicados más alejados de la interfaz que compensan la mayor movilidad de los segmentos [36]. Las muestras de $X = 30, 50$ y 70 , no presentaron una

transición vítrea detectable, pero si se observó un pico endotérmico bien definido en $T \sim 181$ °C, 166 °C y 154 °C, respectivamente, que podría atribuirse a un proceso de fusión. Esto sugiere que la presencia de cantidades mayores de TiO_2 (>30%) podría favorecer un mayor grado de orden de las cadenas de PVK, como se informó previamente en nanocompuestos similares [37].

Simulación Computacional de espectros Raman

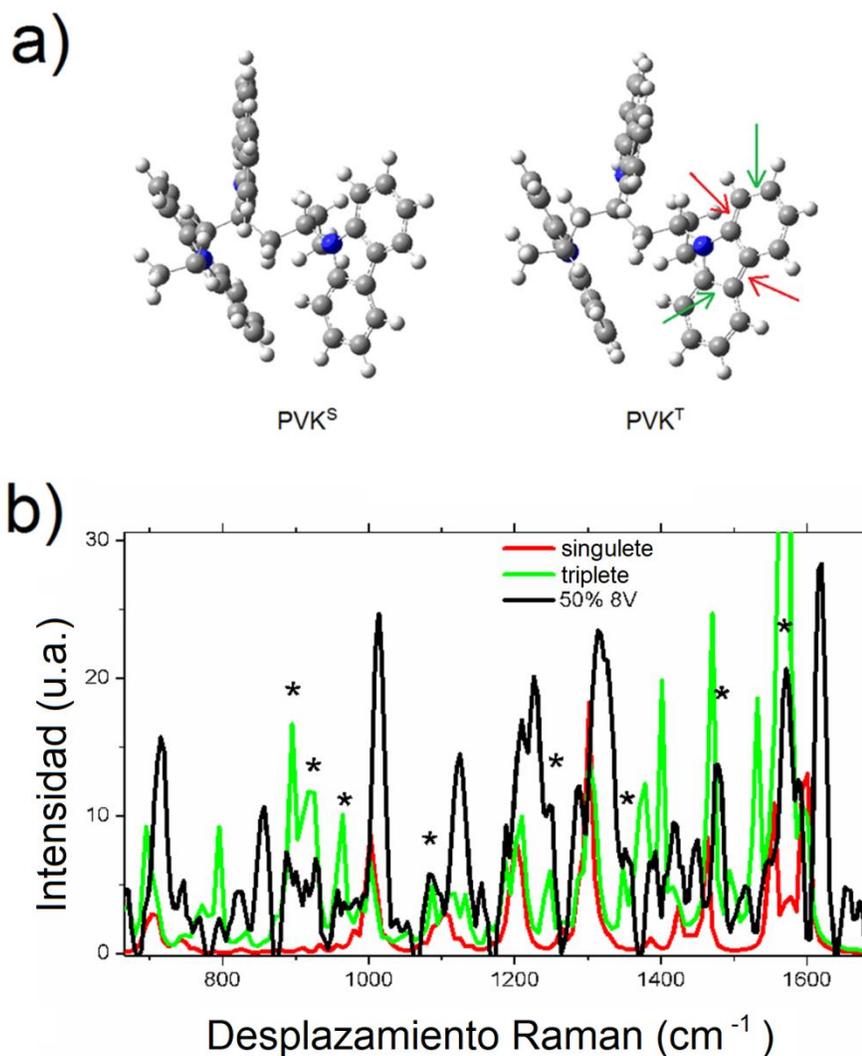


Figura 4.1.10 – Estructuras optimizadas para las configuraciones singlete (PVK^S) y triplete (PVK^T) del PVK. b) Simulación teórica de los espectros Raman para las configuraciones singlete, triplete y su comparación con el espectro Raman experimental de $X = 50$ con un voltaje de 8 V.

En primer lugar, se realizó la optimización geométrica de una cadena polimérica 3 monómeros de PVK con carga 0, y luego de la misma se procedió a realizar un análisis vibracional, seguido por la simulación de los espectros Raman. Se realizaron configuraciones con estados de espín singulete-singulete-singulete y triplete-triplete-triplete. Todas las frecuencias vibracionales obtenidas en ambas configuraciones fueron reales, demostrando la estabilidad local de las geometrías obtenidas. La diferencia entre los espectros Raman de ambas configuraciones difieren en la separación y la aparición de nuevos picos de baja intensidad en la configuración PVK^T en comparación con la configuración PVK^S. Esto está relacionado con la pérdida parcial de aromaticidad de la configuración triplete respecto a la configuración singulete del PVK, como se observa en las geometrías optimizadas (Figura 4.1.10). Los picos marcados en asterisco son explicados por la configuración triplete del PVK. Sin embargo, también se observa que la muestra experimental, tiene poblaciones singulete y triplete. Las diferencias entre los espectros teóricos y experimentales puede deberse a la simplificación del modelo empleado, en el cual se trabajan solamente 3 monómeros, mientras que el polímero experimental posee una cadena más larga ($M_w \sim 1.100.000$).

En este modelo de 3 monómeros no se procedió a realizar cálculos cambiando la carga del sistema, puesto que no se logró estabilizar la estructura. Aunque utilizando otro código, se realizó una estructura periódica del polímero, variando su carga y no se observaron modificaciones relevantes en sus espectros Raman.

Estos cálculos modificando los estados de espín, se realizaron con el fin de poder explicar la modificación estructural, con posterior cambio en los espectros Raman que ocurren en el polímero cuando se le aplica un voltaje DC.

Espectroscopía UV-Vis

Los espectros de absorción para el polímero muestran un pico en $\lambda \sim 350-360$ nm atribuido a las transiciones ópticas $\pi-\pi^*$ del PVK tal como se muestra en la Figura 4.1.11. Se observa que estos picos disminuyen su intensidad relativa al disminuir la concentración de PVK [15]. En las muestras de X=10, 30 y 50 se observan a su vez picos adicionales ubicados en $\lambda \sim 390-430$ nm, que podrían atribuirse a las transiciones de transferencia de carga, como se ha observado en

muestras de carbazol dopado con yodo [46]. A su vez para $X = 70$, se observó un ligero aumento en la intensidad de un pico ancho en $\lambda \sim 480$ nm; aunque en bibliografía se observa que es de esperarse una absorción por debajo de 300 nm solo para las nanopartículas [47]. Este desplazamiento para este nanocompósito puede deberse a la formación de bipolarón de los fragmentos del carbazol como se ha observado anteriormente en literatura [15], demostrando de esta forma la presencia de interacciones electrónicas donador:aceptor. A su vez, se aprecia que al no haber absorción en 532 nm, no se observa el efecto de resonancia en los espectros Raman de las medidas realizadas anteriormente.

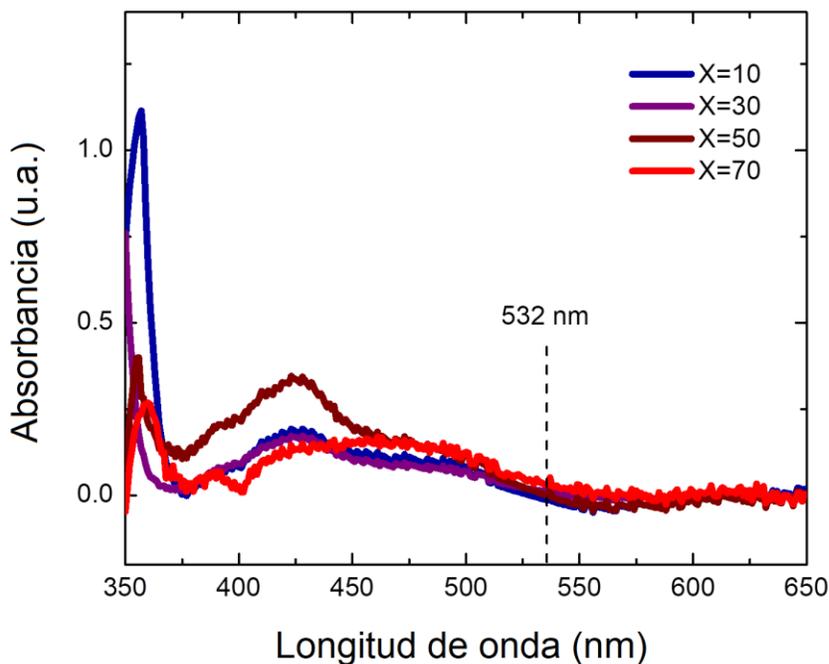


Figura 4.1.11 –Espectros de absorción UV/Vis para los nanocompuestos de X=10, 30, 50 y 70.

ENSAMBLAJE DE LA CELDA

Se intentaron depositar los diferentes nanocompuestos de PVK y TiO_2 sobre PEDOT:PSS (ya depositado sobre vidrio ITO). Lamentablemente no se logró depositar de manera correcta la capa activa debido a que la adhesión de la misma con el PEDOT:PSS era muy mala y la capa activa se desprendía de la celda. Otro problema que ocurrió fue la falta de homogeneidad en la solución cuando se intentó re-suspender el nanocompuesto en THF para hacer el depósito sobre PEDOT:PSS. Debido a este último problema se probó de suspender el nanocompuesto en otros solventes como cloroformo, tolueno y clorobenceno, sin éxito con ninguno de estos solventes.

4.1.5 CONCLUSIONES

Se ha puesto a punto una técnica original para la obtención de nanocompuestos híbridos inorgánico-orgánico en la que el proceso de crecimiento *in situ* de nanopartículas de TiO_2 se desencadena a través de la difusión del flujo de vapor en el huésped PVK. Un aspecto favorable de esta nueva síntesis es la posibilidad de interrupción de la reacción mediante la simple suspensión del flujo de vapor de agua a través del polímero huésped, provocando de esta forma un buen control en el tamaño de las nanopartículas en la matriz. Los análisis de espectroscopía de impedancia y microscopía Raman confocal evidencian cambios estructurales en el poli(vinil carbazol) y su correlación con el transporte eléctrico. Estas modificaciones se atribuyeron a la interacción electrónica y a la inyección de carga del sistema donador:aceptor PVK: TiO_2 . Estos estudios son importantes ya que evidencian el mecanismo de transporte eléctrico en los nanocompuestos híbridos donador:aceptor como materiales no fullerénicos para la capa activa de celdas solares poliméricas.

4.1.6 REFERENCIAS

- [1] Liu, W.; et al. *Adv. Mater.* 2016, 28, 9729–9734.
- [2] Guo, W.; et al. *Dyes Pigm.* 2017, 144, 48–57.
- [3] Chakravarthi, N.; et al. *Synth. Met.* 2016, 222, 356–363.
- [4] He, Y.; et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, 13, 1970–1983.
- [5] Liu, T.; et al. *Adv. Mater.* 2013, 25, 1038–1041.
- [6] Anthony, J. E. *Chem. Mater.* 2011, 23, 583–590.
- [7] Lin, Y.; et al. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 4245–4272.
- [8] Lin, Y.; et al. *Mater. Horiz.* 2014, 1, 470–488.
- [9] Nielsen, C. B.; et al. *Acc. Chem. Res.* 2015, 48, 2803–2812.
- [10] Lin, Y.; et al. *Acc. Chem. Res.* 2016, 49, 175–183.
- [11] Boucle, J.; et al. *Adv. Funct. Mater.* 2008, 18, 622–633.
- [12] Lin, Y.-Y.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 3644–3649.
- [13] Dridi, C.; et al. *Nanotechnology* 2008, 19, 375201.
- [14] Kaune, G.; et al. *Eur. Phys. J. E: Soft Matter Biol. Phys.* 2008, 26, 73–79.
- [15] Aashish, A.; et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2016, 151, 169–178.
- [16] Dridi, C.; et al. *Nanotechnology* 2008, 19, 375201.
- [17] Drolet, N.; et al. *Adv. Funct. Mater.* 2005, 15, 1671–1682.
- [18] Liu, G.; et al. *Philos. Trans. R. Soc., A* 2009, 367, 4203–4214.
- [19] Choi, J.-S.; et al. *Appl. Phys. Lett.* 2006, 89, 152111.
- [20] Mombrú, D.; et al. *Journal of Solid State Chemistry*, 2017, 250, 60–67.
- [21] Mombrú, D.; et al. *Journal of Applied Physics*, 2017, 121, 245106.
- [22] Kohn, W.; et al. *Phys. Rev.* 1965, 140, A1133–A1138.
- [23] Hohenberg, P.; et al. *Phys. Rev.* 1964, 136, B864–B871.
- [24] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5648–5652.
- [25] Lee, C.; et al. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1988, 37, 785–789.
- [26] Stephens, P. J.; et al. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 11623–11627.
- [27] Vosko, S. H.; et al. *Can. J. Phys.* 1980, 58, 1200–1211.
- [28] Frisch, M. J.; et al. *Gaussian 09, Revision B.01; Gaussian: Wallingford CT*, 2009.
- [29] Chen, Y.; et al. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 1996, 34, 631–640.

- [30] A.L. Patterson, *Phys. Rev.* 1939, 56, 978–982.
- [31] Mo, R.; et al. *Adv. Mater.* 2014, 26, 2084–2088.
- [32] Lifshitz, I.M.; et al. *J. Phys. Chem. Solids*, 1961, 19, 35–50.
- [33] Isley, S. L.; et al. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 4469–4474.
- [34] Beaucage, G.; *J. Appl. Crystallogr.* 1995, 28, 717–728.
- [35] Terrell, D. R.; et al. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 1982, 20, 1933–1945.
- [36] Gökçeören, A.T.; et al. *Polym. Compos.* 2013, 34, 1986–1998.
- [37] Narayanan, R.A.; et al. *Phys. Rev. Lett.* 2006, 97, 075505.
- [38] Tian, F.; et al. *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 7515–7519.
- [39] Romero, M.; et al. *J. Mater. Chem. C* 2017, 5, 3779–3787.
- [40] Reufer, M.; et al. *Nat. Mater.* 2005, 4, 340–346.
- [41] Chen, C.-C.; et al. *Org. Electron.* 2010, 11, 1901–1908.
- [42] Cai, S. D.; et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2012, 4, 312–316.
- [43] Nowy, S.; et al. *J. Appl. Phys.* 2010, 107, 054501.
- [44] Lampert, M. A.; et al. Academic Press: New York, 1970.
- [45] Huh, Y. H.; et al. *Opt. Express* 2016, 24, A846–A855.
- [46] Subramaniam, P.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1987, 25, 1463–1474.
- [47] Cano, L.; *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 5301151–1156.

4.2 Estudio teórico del sistema PVK:TiO₂

4.2.1 MÉTODOS COMPUTACIONALES

En esta sección, tenemos el objetivo de simular la adsorción de poli(9-vinilcarbazol) (PVK) sobre una superficie de TiO₂ (101). Para esto, realizamos cada optimización por separado, para el modelo de molécula, es decir, el monómero (llamado de aquí en más como VK) y la superficie. En el caso del VK, realizamos una optimización geométrica completa.

En el caso de la superficie, debido a que la nanopartícula más estable consiste en anatasa, y la (101) es la superficie más favorable, en términos de energía superficial, decidimos construir un modelo de anatasa TiO₂ (101) [1]. Este modelo consiste es una celda unidad con dimensiones de $a=10.5 \text{ \AA}$, $b=14.9 \text{ \AA}$ y $c=27.1 \text{ \AA}$, con un espacio de vacío de 15 \AA alineado a lo largo del eje c , como se puede observar en la Figura 4.2.1.

La estructura se optimizó por completo para las posiciones atómicas, hasta alcanzar una fuerza 0.01 eV/\AA . En particular, para la superficie de anatasa TiO₂ (101) consideramos tres situaciones diferentes, sin y con vacancias, una vacancia de titanio y otra de oxígeno en la superficie, denominadas como TiO₂-Ti y TiO₂-O, respectivamente. La estructura sin defectos presenta una estequiometría de Ti₃₂O₆₄, la estructura de TiO₂-Ti es Ti₃₁O₆₄ y la de TiO₂-O presenta una estequiometría de Ti₃₂O₆₃.

Después de lograr la optimización del modelo de VK y las tres diferentes superficies, se procedió con la adsorción de VK en las superficies de anatasa TiO₂ (101), permitiendo que todas las posiciones atómicas se relajen nuevamente.

Se realizaron los cálculos de primeros principios usando el código VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [2-6], basado en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) [7,8], utilizando el método del proyector de ondas aumentadas (PAW) [9] y la aproximación de gradiente generalizado (GGA) como la función de intercambio-correlación (XC) según Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [10].

Se empleó una energía de corte de onda plana de 400 eV y se utilizó una grilla de puntos K de $2 \times 2 \times 1$. En todos los casos se realizó una optimización estructural completa. Los parámetros de

celda unidad y las posiciones de los átomos se ajustaron hasta alcanzar la tolerancia correspondiente en los elementos del tensor tensión y las fuerzas totales por debajo de 1 kBar y 0.01 eV/Å, respectivamente. Se aplicaron correcciones dipolares a lo largo de la dirección perpendicular a la superficie.

4.2.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.2.2.1 Geometría

Las estructuras optimizadas, sin vacancias (TiO_2/VK), con vacancia de oxígeno ($\text{TiO}_2\text{-O}/\text{VK}$) y vacancia de titanio ($\text{TiO}_2\text{-Ti}/\text{VK}$) se muestran en diferentes perspectivas en la Figura 4.2.1.

En los tres sistemas relajados, los anillos aromáticos y los anillos de pirrol de VK se encuentran casi paralelos a la superficie de TiO_2 . Para todos los casos, hay una ligera desviación del paralelismo de VK con respecto a la superficie de TiO_2 , especialmente debido a los efectos estéricos del vinil de la molécula de VK.

Para tener una comparación aproximada entre todos los casos, mostramos las distancias promedio de carbono-oxígeno, como una aproximación a la distancia más baja de VK a TiO_2 para todos los sistemas adsorbidos, en la Tabla 4.2.1. Para ello, definimos esta distancia considerando los átomos de carbono del anillo aromático y pirrol de la molécula VK y los átomos de oxígeno de la superficie del TiO_2 . En el sistema sin vacancias, la distancia promedio de carbono y oxígeno es de 3.71 Å, mientras que para los sistemas con vacancias de oxígeno y titanio, las mismas distancias son de 3.54 y 3.62 Å, respectivamente. Esto sugiere que los defectos de oxígeno y titanio en los sistemas de TiO_2 mejoran ligeramente la adsorción de la molécula VK. A pesar de los valores ligeramente diferentes observados en cada caso, es evidente que las distancias, en todas las estructuras, son lo suficientemente pequeñas como para permitirnos considerar esta interacción como adsorciones de la molécula.

También es interesante señalar que la posición de la vacancia en los sistemas $\text{TiO}_2\text{-Ti}/\text{VK}$ y $\text{TiO}_2\text{-O}/\text{VK}$ produce una ligera reconstrucción de la superficie original de TiO_2 (101). En el caso

de $\text{TiO}_2\text{-O/VK}$, la vacancia de oxígeno se mueve ligeramente desde la superficie hacia la estructura de TiO_2 a lo largo de la dirección c , mientras que en el caso de $\text{TiO}_2\text{-Ti/VK}$, la vacancia de titanio se mueve ligeramente a lo largo de las direcciones b y c .

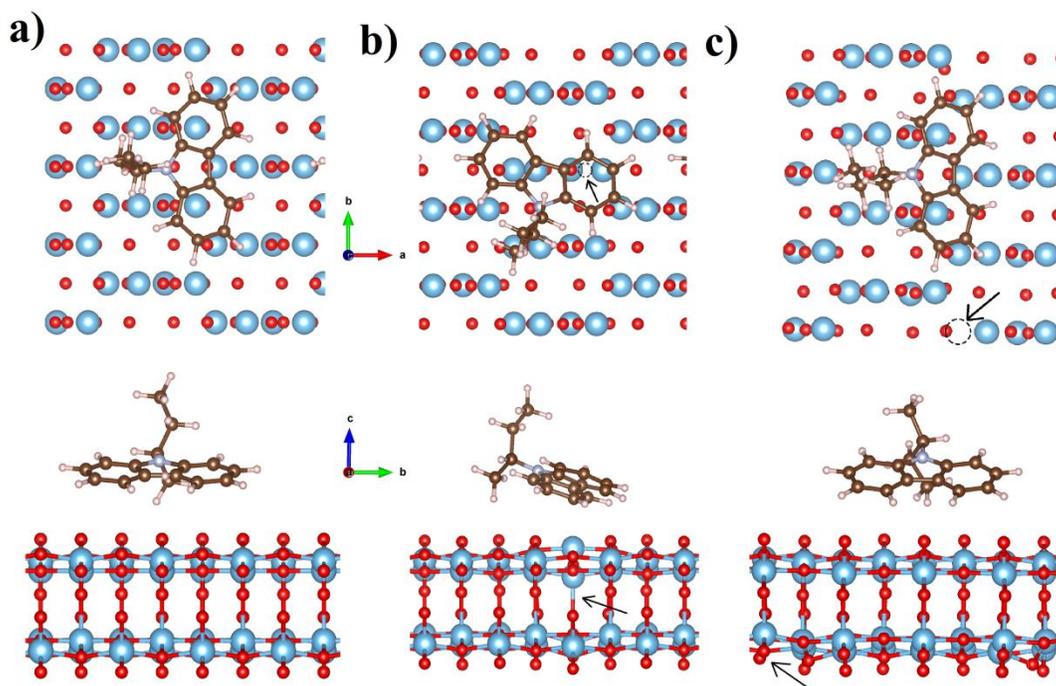


Figura 4.2.1 – Estructuras optimizadas para los sistemas de a) TiO_2/VK , b) $\text{TiO}_2\text{-O}/\text{VK}$ y c) $\text{TiO}_2\text{-Ti}/\text{VK}$ con diferentes perspectivas. Las flechas muestran los sitios donde se encuentran las vacancias.

Tabla 4.2.1 – Distancias medias y energía de adsorción para los sistemas TiO_2/VK , $\text{TiO}_2\text{-O}/\text{VK}$ y $\text{TiO}_2\text{-Ti}/\text{VK}$.		
	Distancias (Å)	Energía de adsorción (eV)
TiO_2/VK	$d = 3.71$	-0.17
$\text{TiO}_2\text{-O}/\text{VK}$	$d = 3.54$	-0.88
$\text{TiO}_2\text{-Ti}/\text{VK}$	$d = 3.62$	-1.09

4.2.2.2 Análisis de la energía

Para analizar el proceso de adsorción, las energías de adsorción correspondientes para todas las estructuras se calcularon de acuerdo con la siguiente expresión, y se presentan en la Tabla 4.2.1:

$$E_{ads} = E_{TiO_2-X/VK} - (E_{TiO_2-X} + E_{VK})$$

donde E_{TiO_2-X} es la energía total de la superficie de TiO_2 (101) sin vacancias, $X=O$ y $X=Ti$ para las vacancias de oxígeno y titanio, respectivamente, E_{VK} es la energía total del monómero VK y $E_{TiO_2-X/VK}$ es la energía total para los sistemas con el VK adsorbido en las superficies sin vacancias, con vacancia de oxígeno y con vacancia de titanio.

Las energías de adsorción calculadas para los sistemas con vacancias de titanio, oxígeno y sin vacancia fueron $E_{ads} = -0.17, -0.88$ y -1.09 eV, respectivamente; siendo todas ellas negativas, sugiriendo un proceso favorable en todos los casos. Al comparar los valores de E_{ads} entre ellos, los procesos de adsorción más favorables se observan para el sistema TiO_2-Ti/VK , seguido del sistema TiO_2-O/VK , siendo el sistema menos favorable el que no tiene vacancias.

Esta tendencia es algo esperable, ya que la presencia de vacancias desestabiliza la superficie, favoreciendo el proceso de adsorción de VK. Además, nuestros valores concuerdan con los valores de E_{ads} informados para las superficies de anatasa (101) con otras moléculas de cromóforo ancladas químicamente, con valores que oscilaron entre $-0,6$ y $-1,3$ eV [11–15] y también con hidrocarburos aromáticos policíclicos químicamente no enlazados (moléculas de PAH), que obtuvieron valores de energía de adsorción de valores de $-2,1$ eV [16]. Se ha observado en literatura que la presencia de vacancias de oxígeno también conduce a un incremento de la adsorción en la superficie de TiO_2 anatasa (101) [12] pero, hasta donde sabemos, no hay informes sobre sistemas similares con vacancias de titanio.

4.2.2.3 Estructura electrónica

Para discutir la estructura electrónica del sistema, comenzamos presentando los diagramas de densidad de estados electrónicos (DOS) para las estructuras de TiO_2 , VK y TiO_2/VK sin vacancias y con vacancias de O y Ti, que se muestran en la Figura 4.2.2. La DOS para el sistema TiO_2 aislado sin vacancias presentó un comportamiento semiconductor típico con una

contribución principal de oxígeno (estados O-p) y titanio (estados Ti-d) para la banda de valencia y conducción, respectivamente. La superficie aislada de TiO_2 sin vacancias mostró un band gap de ~ 2.7 eV, estando de acuerdo con los valores típicos de band gap de ~ 3.0 eV calculados para anatasa TiO_2 , tal como se puede encontrar en bibliografía [1,17].

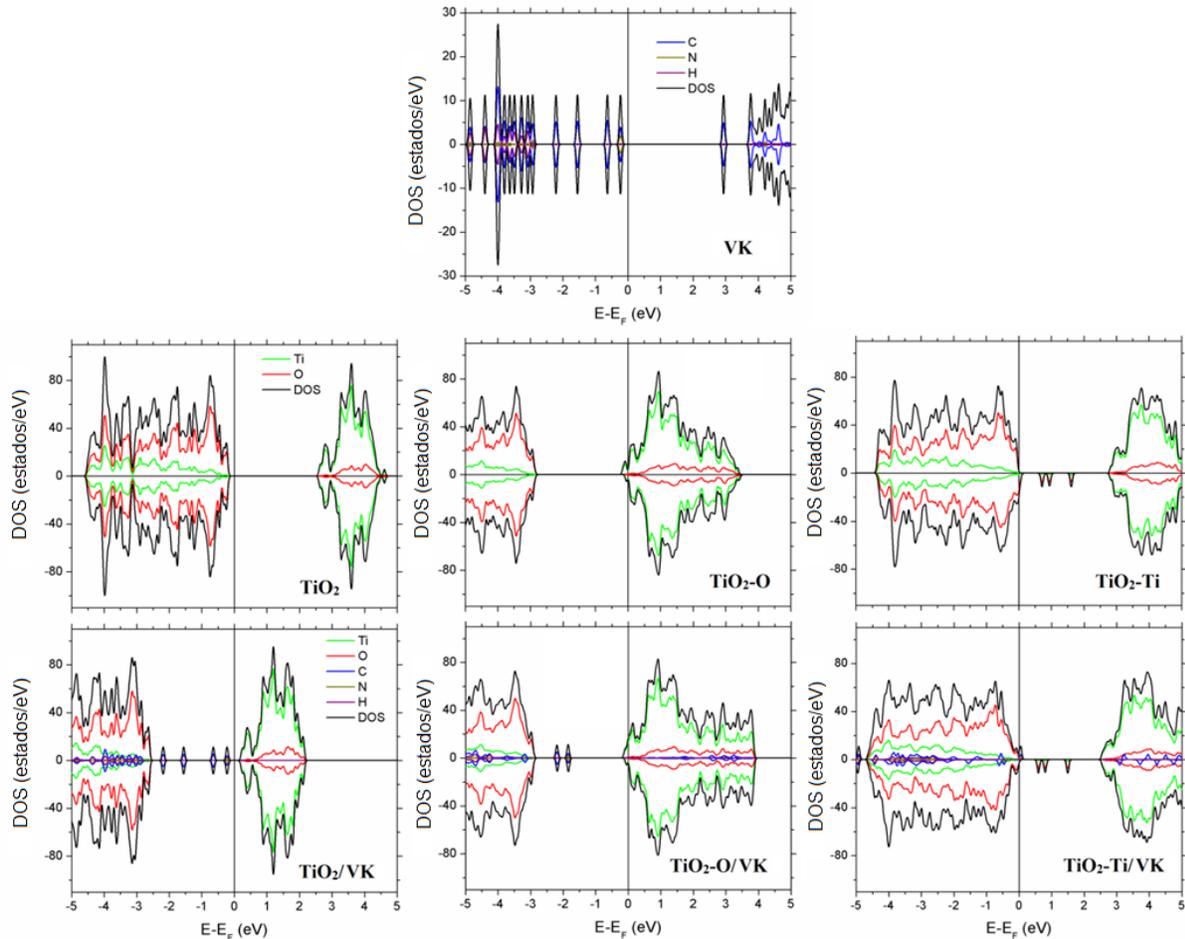


Figura 4.2.2 – Densidad de estados (DOS) para todas las estructuras. La contribución de cada átomo se representa con los colores asignados en cada etiqueta.

Tras la adsorción del monómero VK, el nivel de Fermi se desplaza cerca del borde de la banda de conducción de la superficie de TiO_2 , dando lugar a un comportamiento semiconductor de tipo n. Esto podría estar sugiriendo que el monómero VK está actuando como donante de electrones promoviendo el dopaje electrónico de la superficie de TiO_2 . En el caso del sistema de vacancia de oxígeno, la diferencia entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de

conducción es de ~ 2.6 eV para la superficie aislada de $\text{TiO}_2\text{-O}$, y el sistema $\text{TiO}_2\text{-O/VK}$ mostró un ligero desplazamiento del mínimo de la banda de conducción por debajo del nivel de Fermi como se puede observar en la Figura 4.2.3.

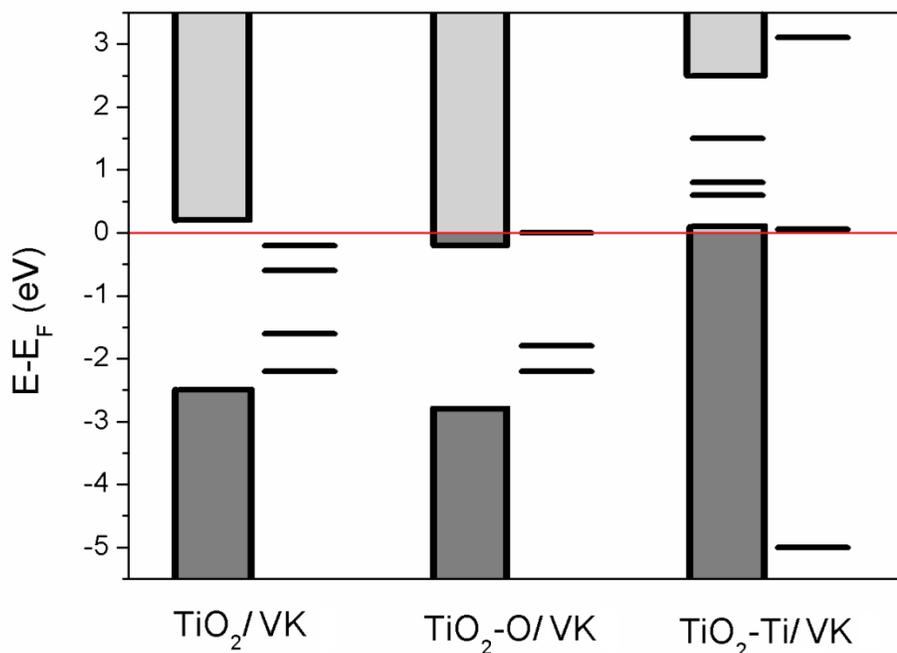


Figura 4.2.3 – Diagrama esquemático del nivel de energía para los sistemas $\text{TiO}_2\text{/VK}$, $\text{TiO}_2\text{-O/VK}$, $\text{TiO}_2\text{-Ti/VK}$.

Además, el nivel de energía LUMO del monómero VK cambió a valores de energía más bajos al interactuar con la superficie de $\text{TiO}_2\text{-O}$, como se muestra en la Fig. 4.2.3. La diferencia entre el nivel LUMO de VK y la banda de conducción de $\text{TiO}_2\text{-O}$ es solo ~ 0.2 eV, lo que permite inferir una disminución de la barrera de energía asociada a la inyección de electrones desde VK hacia la superficie de $\text{TiO}_2\text{-O}$.

En el caso del sistema de vacancia de titanio, la diferencia entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción para la superficie de TiO_2 es de ~ 2.6 eV y ~ 2.3 eV, para la superficie aislada de $\text{TiO}_2\text{-Ti}$ y el sistema $\text{TiO}_2\text{-Ti/VK}$, respectivamente. Sin embargo, el máximo de la banda de valencia de la superficie de TiO_2 se desplazó cerca del nivel de Fermi y el nivel de energía LUMO del monómero VK está ligeramente por encima del nivel de Fermi, como se muestra en la Figura 4.2.3.

Los resultados anteriores indican que la inyección de carga en la interfaz PVK:TiO₂ podría mejorar drásticamente, especialmente en presencia de vacancias de oxígeno.

Aunque también se observó experimentalmente una mejora en la inyección de carga en la interfaz PVK:TiO₂ para los nanocompuestos PVK:TiO₂ mediante estudios de transporte eléctrico DC y AC, la presencia de vacancias en la superficie de TiO₂ no se ha discutido en profundidad experimentalmente [18-20]. Además, los sistemas de vacancias de titanio y oxígeno presentaron un diagrama de densidad de estados (DOS) desequilibrado en sus contribuciones de spin-up y spin-down. En el sistema TiO₂-O/VK, la diferencia en la contribución de spin-up y spin-down en la densidad de estados se atribuye principalmente a la superficie de TiO₂-O con una pequeña contribución del monómero VK, mientras que la diferencia en el sistema TiO₂-Ti/VK está relacionado tanto con la superficie TiO₂-Ti como con la molécula VK.

4.2.2.4 Estudio magnético

Las densidades de spin, obtenidas como $\rho^{up}(\vec{r}) - \rho^{down}(\vec{r})$, para los sistemas TiO₂-O/VK y TiO₂-Ti/VK se muestran en la Figura 4.2.4. En el caso de TiO₂-O/VK, que se muestra en la Figura 4.2.4 (a), la densidad de spin se encuentra principalmente en la superficie de TiO₂-O con una contribución menor en el monómero VK, que está de acuerdo con la DOS correspondiente, donde la diferencia de la densidad de estados de spin-up y spin-down podría atribuirse principalmente a las contribuciones de Ti y O. Por otro lado, en el caso del sistema TiO₂-Ti/VK, la densidad de spin se localiza principalmente en la superficie del TiO₂-Ti y también en la molécula, lo que podría sugerir que la interacción entre ellos produce un desequilibrio en el spin de todo el sistema

Los momentos magnéticos para la superficie de TiO₂-O y para el sistema TiO₂-O/VK tienen el mismo valor, 1.03 μ_B . En el caso de la superficie TiO₂-Ti el momento magnético es de 4.11 μ_B mientras que el sistema TiO₂-Ti/VK muestra un momento magnético de 2.00 μ_B . El sistema sin vacancias no presentó momento magnético debido a que no existe un defecto que provoque una magnetización en la superficie del TiO₂, ya que no existe un desbalance de spin electrónico que pueda contribuir a un estado magnético ordenado. Por un lado, en el sistema TiO₂-O/VK, el momento magnético se produce por el aporte de Ti con 0.12 μ_B y 0.23 μ_B provocado por dos átomos de titanio en el entorno de la vacancia de O de la superficie de TiO₂. Por otro lado, en el

sistema $\text{TiO}_2\text{-Ti/VK}$, el momento magnético total es producido principalmente por los átomos de oxígeno en el entorno de la vacancia de Ti de la superficie de TiO_2 , con 1.12, 0.44 y 0.43 μ_B . Todos estos valores están de acuerdo con la DOS presentada en la Figura 4.2.2, donde el desbalance de spin-up y spin-down se atribuye a los átomos de titanio para el sistema $\text{TiO}_2\text{-O/VK}$ y a los átomos de oxígeno en el sistema $\text{TiO}_2\text{-Ti/VK}$. Recientemente también se ha observado experimentalmente la presencia de un momento magnético distinto de cero debido a la presencia de vacancias para el TiO_2 en su polimorfo anatasa tanto para el bulk como para nanopartículas [21,22].

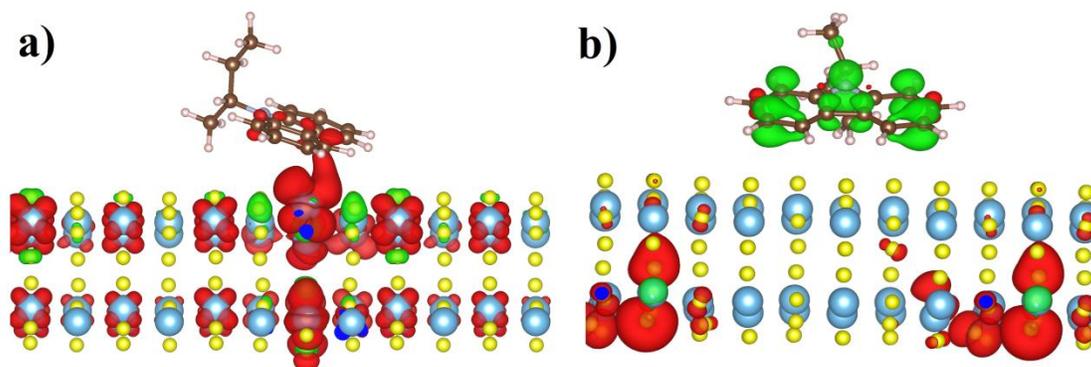


Figura 4.2.4 – Mapas de densidad de spin representados con isosuperficies al 50% del valor máximo, donde el rojo y el verde representan la contribución de spin-up y spin-down, respectivamente. Para los sistemas a) $\text{TiO}_2\text{-O/VK}$ y b) $\text{TiO}_2\text{-Ti/VK}$.

4.2.2.5 Densidad de carga

La densidad de carga asociada a las funciones de onda de un solo electrón, correspondientes a los rangos de energía de -0.05 a 0.00 eV y de 0.00 a 0.05 eV de los sistemas $\text{TiO}_2\text{-O/VK}$ y $\text{TiO}_2\text{-Ti/VK}$ se representan en las Figuras 4.2.5 y 4.2.6, respectivamente. En el sistema $\text{TiO}_2\text{-O/VK}$, la

densidad de carga principal se observa en los átomos de titanio de la superficie del TiO_2 en todo el rango.

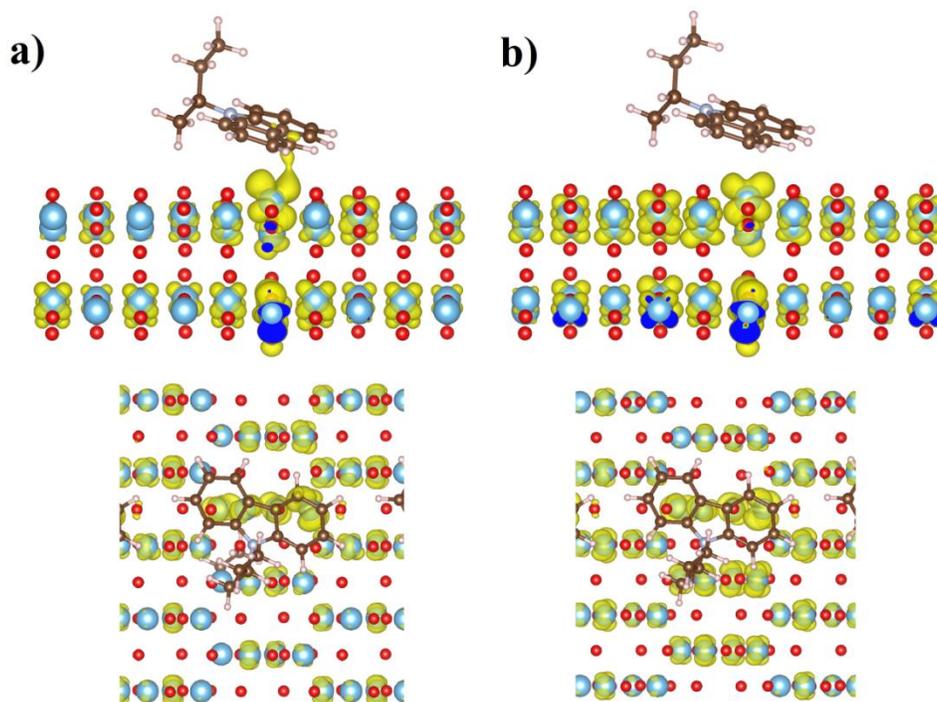


Figura 4.2.5 – La densidad de carga asociada a las funciones de onda de un solo electrón, correspondientes a los rangos de energía a) -0.05 a 0.00 eV y b) 0.00 a 0.05 eV para el sistema $\text{TiO}_2\text{-O/VK}$ en vista lateral (arriba) y vista superior (abajo).

En el sistema $\text{TiO}_2\text{-Ti/VK}$, la densidad de carga principal se observa en los átomos de oxígeno de la superficie del TiO_2 en el rango de energía de -0.05 a 0.00 eV, mientras que en el rango de 0.00 a 0.05 eV se observa la densidad de carga principal en la molécula, especialmente en los anillos aromático y pirrol. Esto está de acuerdo con la DOS en el rango de energía seleccionado, donde la principal contribución se genera por los átomos de oxígeno de la superficie de TiO_2 por debajo del nivel de Fermi y por los átomos de nitrógeno y carbono del monómero VK en el otro rango de energía.

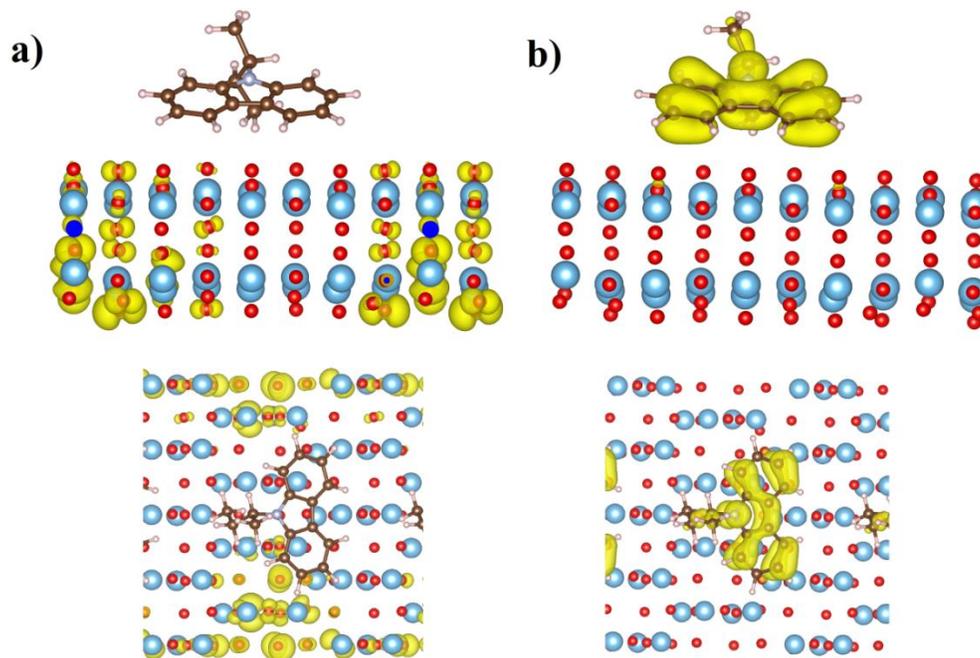


Figura 4.2.6 – La densidad de carga asociada a las funciones de onda de un solo electrón, correspondientes a los rangos de energía a) -0.05 a 0.00 eV y b) 0.00 a 0.05 eV para el sistema $\text{TiO}_2\text{-Ti/VK}$ en vista lateral (arriba) y vista superior (abajo).

La diferencia en la densidad de carga para todas las interacciones superficie-monómero se representan en la Figura 4.2.7, donde la ganancia y la pérdida de densidad electrónica se presentan en amarillo y azul, respectivamente. La diferencia de densidad de carga se calculó con la siguiente expresión:

$$\Delta\rho(\vec{r})_{ads} = \rho(\vec{r})_{\text{TiO}_2\text{-X/VK}} - (\rho(\vec{r})_{\text{TiO}_2\text{-X}} + \rho(\vec{r})_{\text{VK}})$$

En todos los casos, hay una evidente ganancia de densidad electrónica en la superficie de TiO_2 , mientras que el monómero VK mostró una pérdida de densidad electrónica.

Este hecho sugiere que la unión TiO_2/VK actúa como un buen sistema aceptor:donor y este comportamiento no parece modificarse drásticamente con la presencia de vacancias de titanio u oxígeno en la superficie del TiO_2 . Este comportamiento proporciona una fuerte evidencia de que el sistema $\text{PVK}:\text{TiO}_2$ podría considerarse como un sistema donador:aceptor prometedor para aplicaciones potenciales en celdas solares libres de fullerenos.

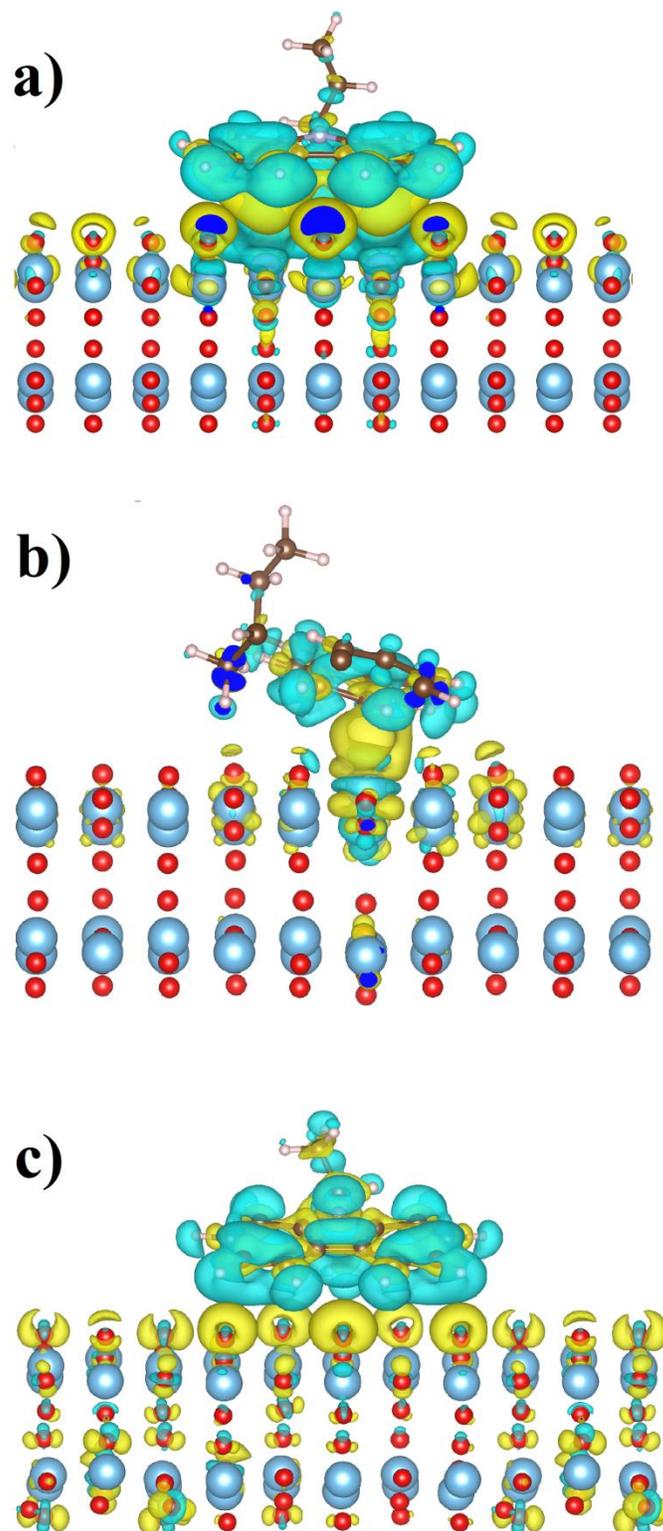


Figura 4.2.7 – Diferencias de densidad de carga para a) sistema sin vacancias (TiO_2/VK), b) sistema con vacancia de oxígeno ($\text{TiO}_2\text{-O}/\text{VK}$) y c) sistema con vacancia de titanio ($\text{TiO}_2\text{-Ti}/\text{VK}$), donde la pérdida y ganancia de densidad electrónica son representadas en azul y amarillo, respectivamente.

4.2.3 CONCLUSIONES

En esta sección estudiamos la interacción entre un monómero de poli (9-vinilcarbazol) y una superficie de TiO_2 sin vacancias, con vacancias de titanio y oxígeno.

De acuerdo con las energías de adsorción calculadas, todas las superficies presentaron adsorciones favorables. En ambos sistemas que presentan vacancias, la adsorción de moléculas es más favorable que la superficie sin vacancias.

Tras la adsorción del monómero VK, el nivel de Fermi se desplaza cerca del borde de la banda de conducción de la superficie de TiO_2 , dando lugar a un comportamiento semiconductor de tipo n. Esto podría estar sugiriendo que el monómero VK está actuando como donante de electrones promoviendo el dopaje electrónico de la superficie de TiO_2 . Sin embargo, la presencia de vacancias en la superficie de TiO_2 produjo modificaciones interesantes de las propiedades electrónicas. Por ejemplo, la diferencia entre el nivel LUMO de VK y la banda de conducción de la superficie de $\text{TiO}_2\text{-O}$ es de solo ~ 0.2 eV, lo que permite inferir una disminución en la barrera de energía asociada a la inyección de electrones desde VK hacia la superficie de $\text{TiO}_2\text{-O}$.

Las diferencias de densidad de carga en todos los sistemas también revelaron que el modelo donor:aceptor es plausible y coincide con los resultados anteriores, lo que sugiere características prometedoras para aplicaciones potenciales como sistemas donor:aceptor en celdas solares libres de fullerenos.

4.2.4 REFERENCIAS

- [1] Fernández-Werner, L. *et al.* Appl. Surf. Sci. 2014, 290, 180–187.
- [2] Kresse, G.; *et al.* Comput. Mater. Sci 1996, 6, 15-50.
- [3] Kresse, G.; *et al.* Phys. Rev. B 1993, 47.
- [4] Kresse, G.; *et al.* Phys. Rev. B 1994, 49, 14251-14269.
- [5] Kresse, G.; *et al.* Phys. Rev. B 1999, 59, 1758-1775.

- [6] Hohenberg, P.; *et al.* Phys. Rev. 1964, 136, B864.
- [7] Kohn, W.; *et al.* Phys. Rev. 1965, 140, A1133-A1138.
- [8] Blöchl, P. E., Phys. Rev. B 1994, 50, 17953-17979.
- [9] Perdew, J. P.; *et al.* Phys. Rev. Lett. 1996, 77, 3865-3868.
- [10] Perdew, J. P.; *et al.* Phys. Rev. Lett. 1997, 78, 1396-1396.
- [11] Martsinovich, N. *et al.* J. Phys. Chem. C 2010, 114, 22659–22670.
- [12] Thomas, A.G. *et al.* Langmuir 2014, 30, 12306–12314.
- [13] Chen, K.J. *et al.* J. Phys. Chem. C 2015, 119, 3684–3696.
- [14] Xu, Y. *et al.* Chem. Phys. 2007, 331, 275–282.
- [15] Sodeyama, K. *et al.* J. Phys. Chem. Lett. 2012, 3, 472–477.
- [16] Long, R. *et al.* J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 2619–2629.
- [17] German, E. *et al.* Appl. Surf. Sci. 2018, 428, 118–123.
- [18] Dridi, C. *et al.* Nanotechnology 2008, 19, 375201.
- [19] Aashish, A. *et al.* Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2016, 151, 169–178.
- [20] Mombrú, D. *et al.* J. Phys. Chem. C 2017, 121, 23383–23391.
- [21] Mombrú, D. *et al.* Sci. Rep. 2019, 9, 5322.
- [22] Wang, S. *et al.* J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 2975–2983.

4.3 Nanocompósitos de P3HT:GQD

4.3.1 INTRODUCCIÓN

El polímero poli(3-hexiltiofeno-2,5-diilo) (P3HT) es el material donador más comúnmente utilizado en la capa activa de las celdas solares poliméricas [1-3]. Por otro lado, el [6,6]-fenil-(C71 o C61)-ácido butírico metil ester fullereno (PCBM) o derivados de fullerenos, son utilizados como aceptor de las mismas [4,5]. Debido al elevado costo y la baja absorción en el espectro visible de los materiales aceptores derivados de fullerenos se ha intentado buscar alternativas con el fin de obtener una mayor absorción de luz y reducir los costos de fabricación [6,7]. Recientemente, se han estudiado sistemas que contienen pequeñas cantidades de GQD para incluirse en la capa activa [8-11]. Es por esta razón que esta sección se centrará en el estudio de sistemas de P3HT y GQD (dopados con nitrógeno y dopados con nitrógeno y azufre simultáneamente).

4.3.2 PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis de nanocompósitos de P3HT:GQD

Para la síntesis de nanocompósitos de P3HT:GQD, compramos en Sigma Aldrich, poli(3-hexiltiofeno-2,5-diilo) (P3HT) regioregular con un Mw medio = 50 000 – 100 000.

Los compósitos se prepararon suspendiendo P3HT en tetrahidrofurano seco (THF) y otra muestra se suspendió en tolueno (Tol), ambos con una concentración de 10 mg/mL.

Luego, agregamos gota a gota una fracción en peso del 5 % w/w de GQD-N y GQD-N,S a cada una de las suspensiones de P3HT para obtener P3HT:GQD-N y P3HT:GQD-N,S, respectivamente.

Las suspensiones se agitaron a 60-100 °C hasta sequedad y como resultado se obtuvieron las muestras de P3HT-THF, P3HT:GQD-N-THF, P3HT:GQD-N,S-THF, P3HT-Tol, P3HT:GQD-N-Tol y P3HT:GQD-N,S-Tol.

Se analizó la presencia de eventuales remanentes de solventes calentando las muestras a 120 °C durante 5 horas. Se observaron pérdidas de peso por debajo del 5% w/w sugiriendo la presencia de bajas cantidades de solventes remanentes y probablemente también humedad en el caso de las muestras obtenidas utilizando THF.

4.3.3 CARACTERIZACIÓN y MÉTODOS COMPUTACIONALES

Difracción de rayos X de polvo (XRD): Se realizó utilizando un sistema de difracción Rigaku Ultima IV trabajando en configuración de Bragg–Brentano utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1.5418$ Å en el rango de $2\theta = 4.00\text{--}32.00^\circ$ con pasos de 0.02° y 10 segundos/paso, utilizando monocromador de grafito y detector de centelleo.

Espectroscopía Raman Confocal: Se utilizó un equipo WITec Alpha modelo 300-RA trabajando con dos láseres de excitación de 532 y 785 nm y una potencia de láser inferior a ~ 20 mW.

Medidas UV-Vis: Las mediciones de reflectancia de estado sólido se realizaron con un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-2600 con una esfera integradora en el rango de 1400 a 220 nm.

Espectroscopía de impedancia AC: Las medidas se realizaron con un analizador de impedancia Gamry Reference 3000 trabajando a temperatura ambiente. El voltaje AC aplicado fue de 100 mV en el rango de frecuencias 1 Hz – 1 MHz con distintos voltajes DC aplicados en el rango comprendido entre 0 V y 4 V, con un paso de 0.5 V.

Métodos computacionales: para los cálculos de dinámica molecular (DM), construimos modelos cristalinos para P3HT, P3HT-THF, P3HT:GQD-N-THF, P3HT:GQD-NS-THF, P3HT-Tol, P3HT:GQD-N-Tol y P3HT:GQD-NS-Tol, y modelos amorfos para P3HT, P3HT:GQD-N y P3HT:GQD-NS. Nuestro modelo de sistema cristalino se basa en el grupo espacial monoclinico $P21/c$ informado para P3HT regioregular [12] expandido para una supercelda con simetría de grupo espacial $P1$ con un volumen total de ~ 260 nm³ que incluye 32 moléculas de THF (o Tol) y 8 moléculas de GQD-N (o GQD-NS) siendo esta última previamente optimizada mediante DFT. Nuestros modelos amorfos se basan en nuestro trabajo anterior para P3HT [13] expandido a una celda amorfa con un volumen total de ~ 220 nm³ que incluye 5 moléculas GQD-N/GQD-

NS, siendo esta última optimizada previamente mediante DFT. Para los modelos cristalinos y amorfos, los cálculos de DM se realizaron utilizando el campo de fuerza universal implementado en LAMMPS [14] comenzando con NPT a 700 K durante un tiempo de simulación total de 500 ps utilizando un paso de tiempo de 0.3 fs para optimizar la incorporación de THF, Tol, GQD-N y GQD-NS en la supercelda P3HT y borrar la “historia” estructural inicial. Luego, se realizaron cálculos de DM NPT (ensamble isotérmico-isobárico donde la cantidad de sustancia, presión y temperatura se conservan) y NVT (ensamble canónico donde el volumen no se altera, no se intercambia masa y la temperatura se conserva) a 300 K para un tiempo de simulación total de 500 ps usando un paso de tiempo de 0.3 fs para obtener las estructuras optimizadas que se muestran en la Fig. 4.3.2-4.3.9.

4.3.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 4.3.1 (a) se observan los patrones de difracción de rayos X experimentales para P3HT, P3HT:GQD-N y P3HT:GQD-NS preparados en tetrahidrofurano (THF) y tolueno (Tol). Los picos de difracción para el polímero P3HT se observan en $2\theta \sim 5.6, 10.8$ y 16.5° , que se asocian con los planos de Bragg (100), (200) y (300), respectivamente, correspondientes a la estructura monoclinica con el grupo espacial $P21/c$ [15,16]. A su vez se puede observar un amplio pico difuso en $2\theta \sim 22-25^\circ$, típicamente asociado con los planos de Bragg desordenados (0k0) [16-19]. Además en el caso de las muestras de P3HT:Tol y P3HT:GQD-N-Tol se puede observar la presencia de un pequeño pico en $2\theta \sim 18.4^\circ$ que podría estar sugiriendo la presencia de tolueno residual en la estructura. La distancia interplanar del pico situado en $2\theta \sim 5.6^\circ$ se estimó siguiendo la ecuación de Bragg ($d=\lambda/2\text{sen}(\theta)$), y su valor fue de $d \sim 15.8 \text{ \AA}$. En el caso de las muestras preparadas con THF, se puede detectar un leve corrimiento hacia mayores grados del pico asociado al plano de Bragg (100) de P3HT cuando se incorporan GQD-N,S. Sin embargo, en el caso de las muestras preparadas con tolueno, se detecta un leve corrimiento hacia menores grados en el pico previamente mencionado cuando se incorporan GQD-N,S. Por lo tanto, la muestra de P3HT:GQD-NS-THF presenta una distancia interplanar menor que la muestra de P3HT-THF y la muestra de P3HT:GQD-NS-Tol presenta una distancia interplanar

mayor que la muestra de P3HT-Tol. Esto último podría sugerir que en el plano (100) se incorporan los GQD-N,S en la muestra de P3HT:GQD-NS-Tol. Otro aspecto importante a destacar, es el hecho de que la posición del pico situado en $2\theta \sim 5.6^\circ$ no presenta diferencias en su posición para las muestras de P3HT-THF y P3HT-Tol y por lo tanto la distancia interplanar en el plano (100) no se ve afectado por el uso de solventes diferentes (THF y Tol).

Tabla 4.3.1 – Índices de cristalinidad para todas las muestras.		
I.C. (%)	usando THF	usando Tol
P3HT	38.7%	64.7%
P3HT:GQD-N	58.3%	52.8%
P3HT:GQD-NS	61.3%	62.1%

Experimentalmente, se puede observar que hay diferencias respecto al grado de cristalinidad de las muestras. Para poder comparar el mismo de forma más cuantitativa, calculamos un índice de cristalinidad aplicando la siguiente ecuación:

$$\text{I.C. (\%)} = 100 * [A_{\text{cristalino}} / (A_{\text{cristalino}} + A_{\text{amorfo}})] \quad [20]$$

Siendo, $A_{\text{cristalino}}$ el área de los picos asignados al ordenamiento cristalino del polímero, y A_{amorfo} el área de la componente amorfa del P3HT. Estos índices están resumidos en la Tabla 4.4.1, y se puede observar que el P3HT-THF es bastante menos cristalino que el P3HT-Tol. A su vez, cuando las muestras son preparadas en THF, se detecta que la incorporación de GQDs (tanto el GQD-N como el GQD-N,S) produce muestras más cristalinas que aquellas que no tienen GQDs.

Por otro lado, cuando las muestras son preparadas en tolueno, la incorporación de GQD-N,S prácticamente no modifica el grado de cristalinidad de la muestra, mientras que la adición de GQD-N disminuye levemente su cristalinidad.

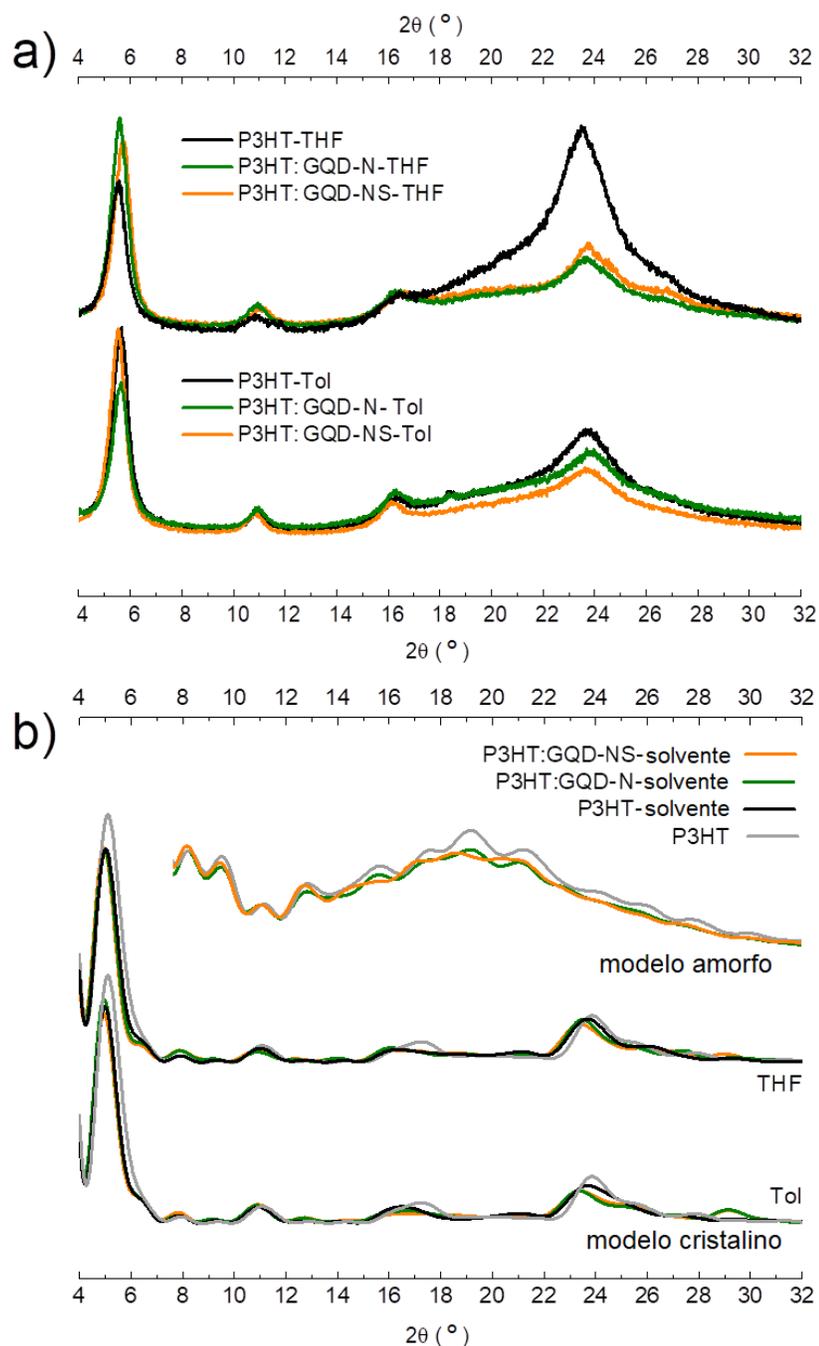


Figura 4.3.1 – (a) Patrones de difracción de rayos X experimentales para P3HT (líneas negras), P3HT:GQD-N (líneas verdes) y P3HT:GQD-NS (líneas naranjas) preparados en tetrahidrofurano (THF) y tolueno (Tol). (b) Patrones teóricos de difracción de rayos X para modelos cristalinos de P3HT (líneas negras), P3HT:GQD-N (líneas verdes) y P3HT:GQD-NS (líneas naranjas) con moléculas de tetrahidrofurano (THF) y tolueno (Tol), y una referencia para P3HT (líneas grises). El recuadro muestra los patrones de difracción de rayos X teóricos para modelos amorfos de P3HT (líneas grises), P3HT:GQD-N (líneas verdes) y P3HT:GQD-NS (líneas naranjas). Las estructuras de cada modelo se observan en las Figuras 4.3.3-4.3.9.

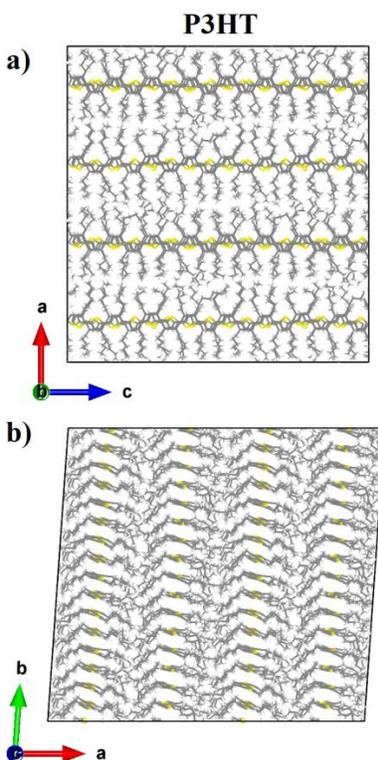


Figura 4.3.2 – Celda unidad para el modelo cristalino de P3HT proyectado en dos planos diferentes: (a) plano a-c y (b) plano a-b.

En la Figura 4.3.1 (b) se representan los patrones de XRD teóricos para los modelos cristalinos y amorfos. En el caso de los patrones de XRD teóricos cristalinos, se realizaron modelos incorporando moléculas de THF o tolueno para simular los diferentes solventes, así como también se incorporaron moléculas de GQD-N o GQD-N,S. De esta manera, los modelos cristalinos realizados, fueron los de P3HT, P3HT-Tol, P3HT-GQD-N-Tol, P3HT-GQD-NS-Tol, P3HT-THF, P3HT-GQD-N-THF y P3HT-GQD-NS-THF, representados en las Figuras 4.3.2-4.3.8.

Se observa que los patrones de XRD calculados, tienen un alto grado de concordancia con los patrones de XRD experimentales, pudiendo de esa manera detectar los picos atribuidos a los planos de Bragg (100), (200) y (300). Un aspecto importante a destacar es el hecho de que agregar moléculas de THF, Tol, GQD-N y GQD-N,S en estas concentraciones relativamente diluidas, no modifica drásticamente la presencia de los diferentes picos y prácticamente no modifica su posición.

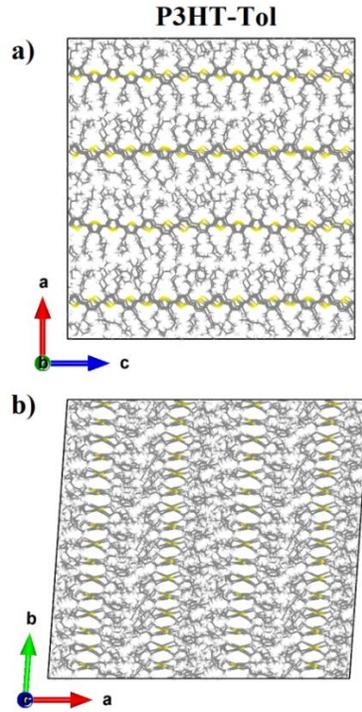


Figura 4.3.3 – Celda unidad para el modelo cristalino de P3HT-Tol proyectado en dos planos diferentes: (a) plano a-c y (b) plano a-b.

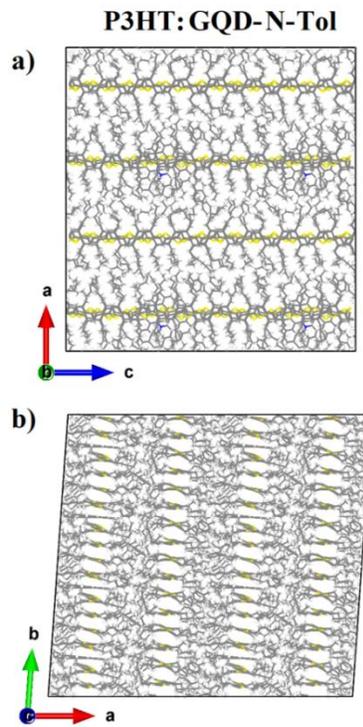


Figura 4.3.4 – Celda unidad para el modelo cristalino de P3HT:GQD-N-Tol proyectado en dos planos diferentes: (a) plano a-c y (b) plano a-b.

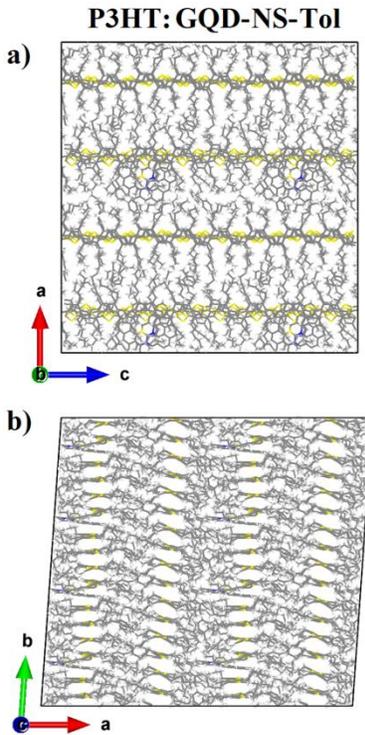


Figura 4.3.5 – Celda unidad para el modelo cristalino de P3HT:GQD-NS-Tol proyectado en dos planos diferentes: (a) plano a-c y (b) plano a-b.

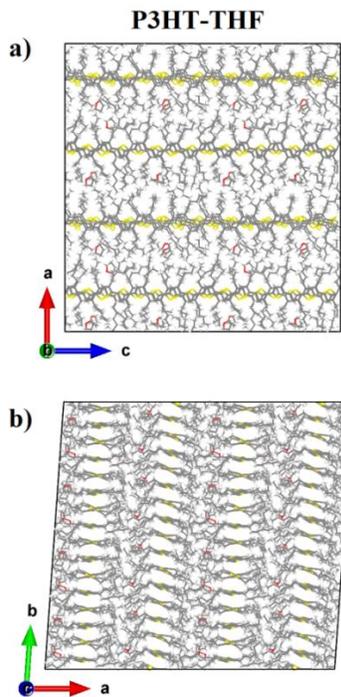


Figura 4.3.6 – Celda unidad para el modelo cristalino de P3HT:THF proyectado en dos planos diferentes: (a) plano a-c y (b) plano a-b.

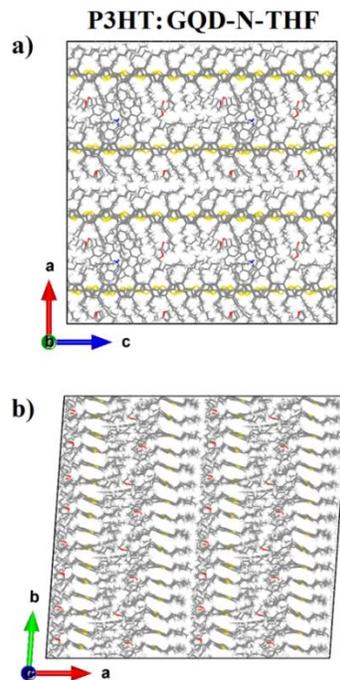


Figura 4.3.7 – Celda unidad para el modelo cristalino de P3HT:GQD-N-THF proyectado en dos planos diferentes: (a) plano a-c y (b) plano a-b.

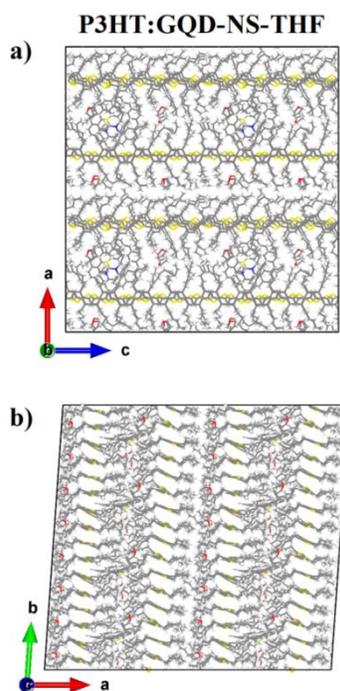


Figura 4.3.8 – Celda unidad para el modelo cristalino de P3HT:GQD-NS-THF proyectado en dos planos diferentes: (a) plano a-c y (b) plano a-b.

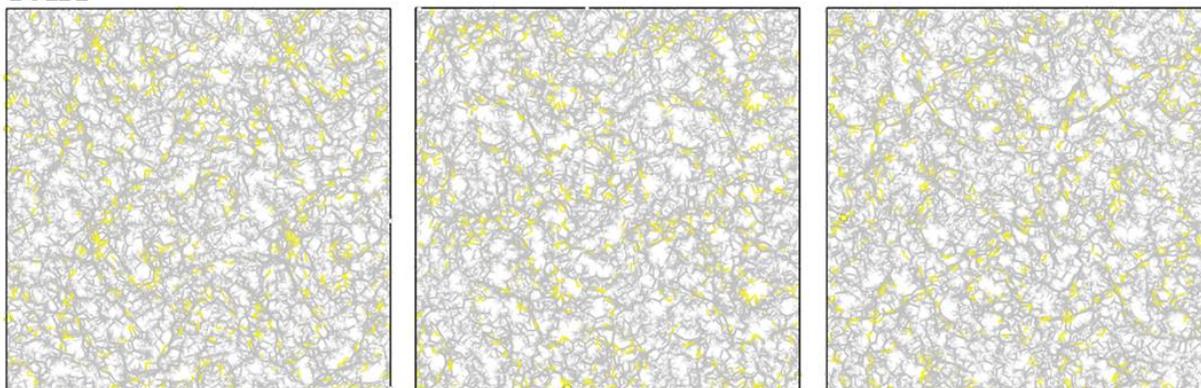
En la Figura 4.3.9 se muestran los modelos amorfos (ya corridos con dinámica) de P3HT, P3HT:GQD-N y P3HT:GQD-NS. Para los modelos que tienen GQD, se marcaron en negro los átomos de carbono correspondientes a los puntos cuánticos de grafeno con el fin de identificarlos de mejor manera en las imágenes. Los patrones de XRD teóricos de los modelos amorfos se muestran en la Figura 4.3.1 (b). En los mismos se puede observar que en $2\theta \sim 12-30^\circ$ se encuentran un conjunto de picos anchos muy difusos que representan de buena manera la componente amorfa observada experimentalmente.

En la Figura 4.3.11 se muestran los espectros Raman de P3HT, P3HT:GQD-N y P3HT:GQD-N,S preparados en THF y tolueno utilizando diferentes longitudes de onda de excitación (532 y 785 nm). Los espectros obtenidos con el láser de 532 nm se encuentran en resonancia y los espectros obtenidos con el de 785 nm están fuera de resonancia o en pre-resonancia.

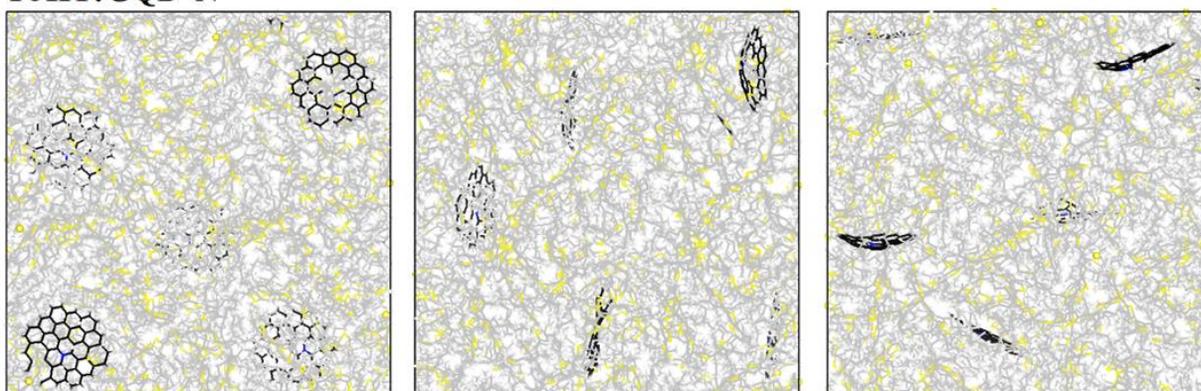
Las principales diferencias en los espectros Raman de resonancia (532 nm) con respecto a los espectros Raman fuera de resonancia o pre-resonancia (785 nm) para P3HT sin la presencia de GQDs, son una ligera mejora de la intensidad relativa de algunos modos de vibración; especialmente se puede detectar este efecto en el modo de estiramiento C=C del tiofeno en $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$.

En el caso de los espectros Raman de resonancia, cuando se utilizó como solvente al tolueno (Tol), se observa que la posición del modo de estiramiento C=C del tiofeno son similares para las muestras de P3HT-Tol y P3HT:GQD-N-Tol, mientras que se detecta un corrimiento del mismo hacia números de onda más bajos cuando la muestra es P3HT:GQD-NS-Tol, esto podría estar relacionado con la formación de portadores de carga en los anillos de tiofeno [21,22]. Por otro lado, cuando el solvente utilizado es el THF, se observa que existe un corrimiento hacia menores números de onda del pico en cuestión si comparamos la muestra de P3HT-THF con las de P3HT:GQD-N-THF y P3HT:GQD-NS-THF, siendo aún mayor el corrimiento en la última muestra mencionada. Los espectros obtenidos en condiciones fuera de resonancia o pre-resonancia no presentan cambios significativos en la posición del pico ubicado en $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ salvo por la presencia de un hombro a números de onda menores ($\sim 1420 \text{ cm}^{-1}$) que se observa únicamente para las muestras preparadas en tolueno.

P3HT



P3HT:GQD-N



P3HT:GQD-NS

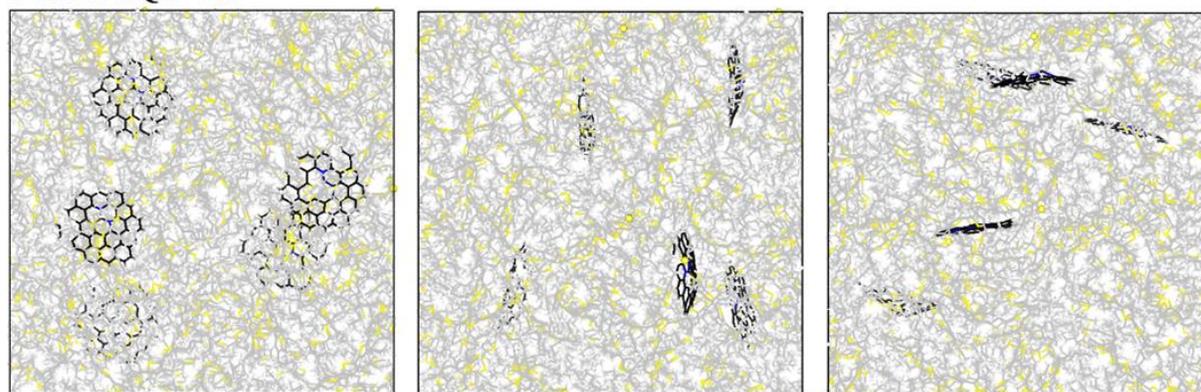
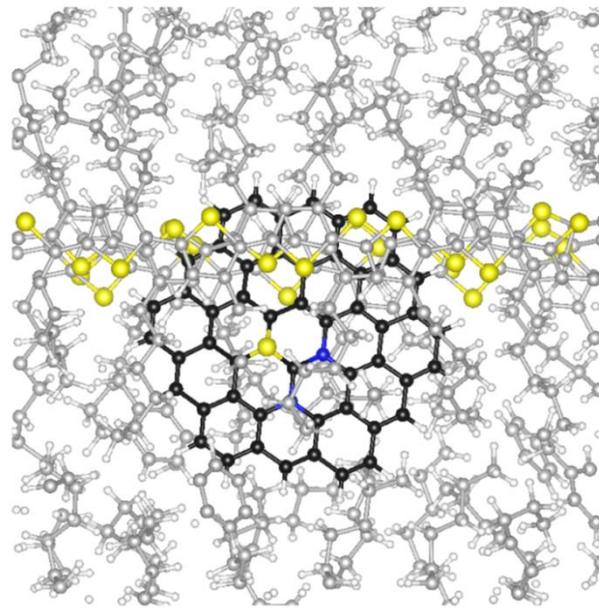
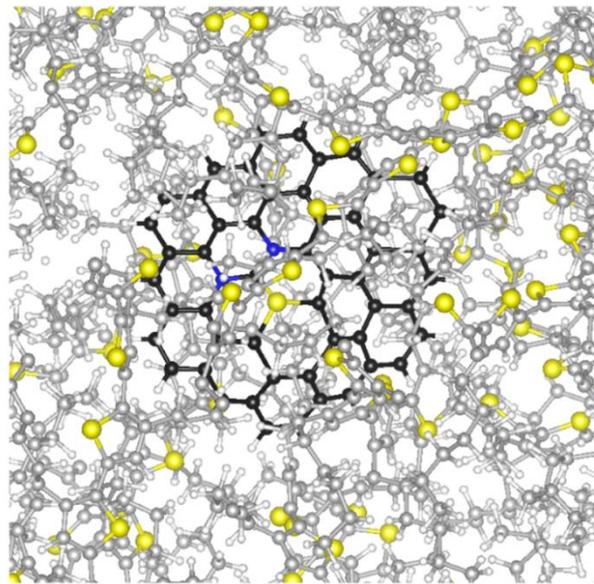


Figura 4.3.9 – Modelos amorfos para P3HT, P3HT:GQD-N y P3HT:GQD-NS.



cristalino



amorfo

Figura 4.3.10 – Una sección de los modelos cristalinos y amorfos para P3HT:GQD-NS (tomando como tiempo el final).

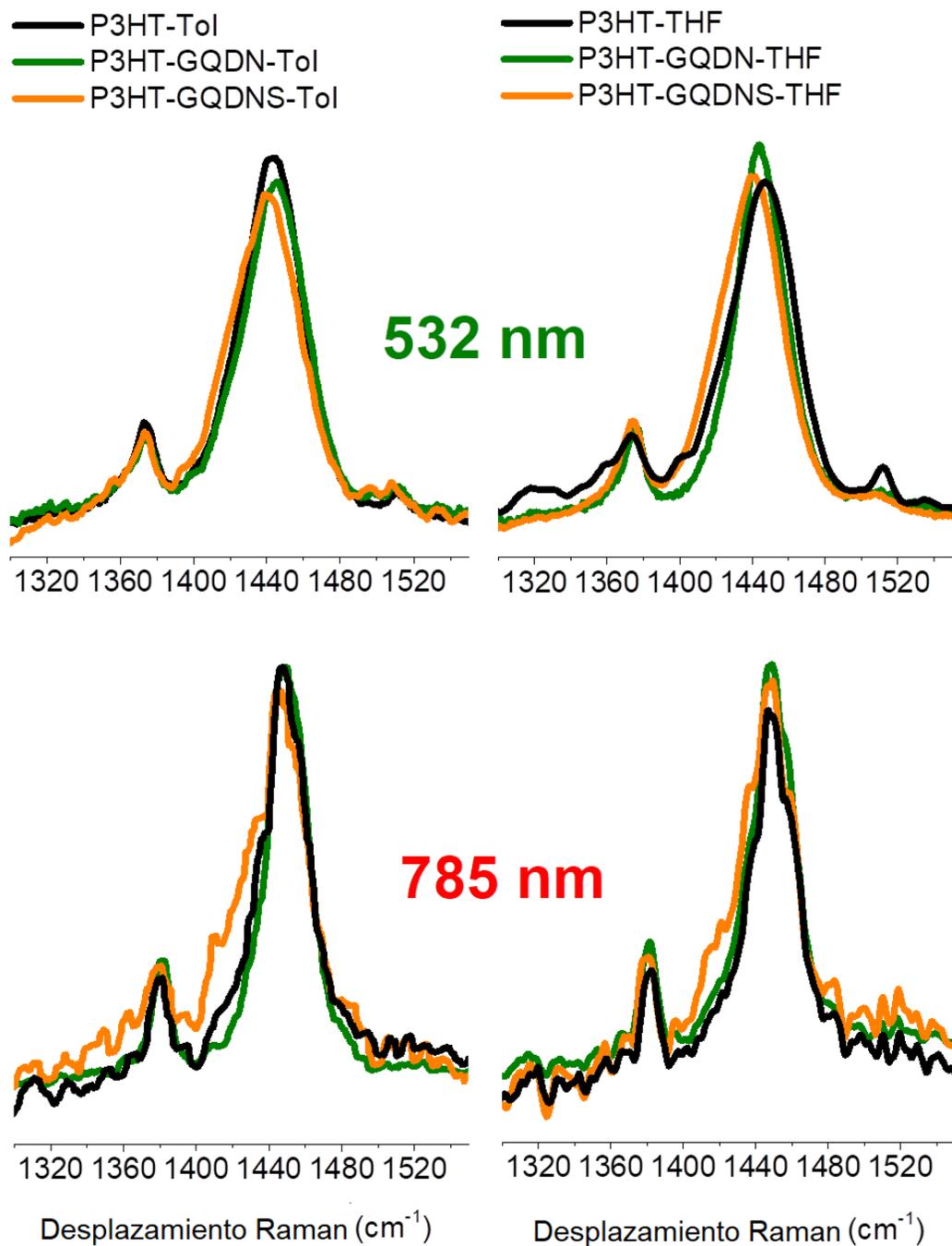


Figura 4.3.11 – Espectros Raman de P3HT, P3HT:GQD-N y P3HT:GQD-N,S preparados en THF y tolueno utilizando longitudes de onda de excitación de 532 nm (parte superior de la figura) y 785 nm (parte inferior de la figura).

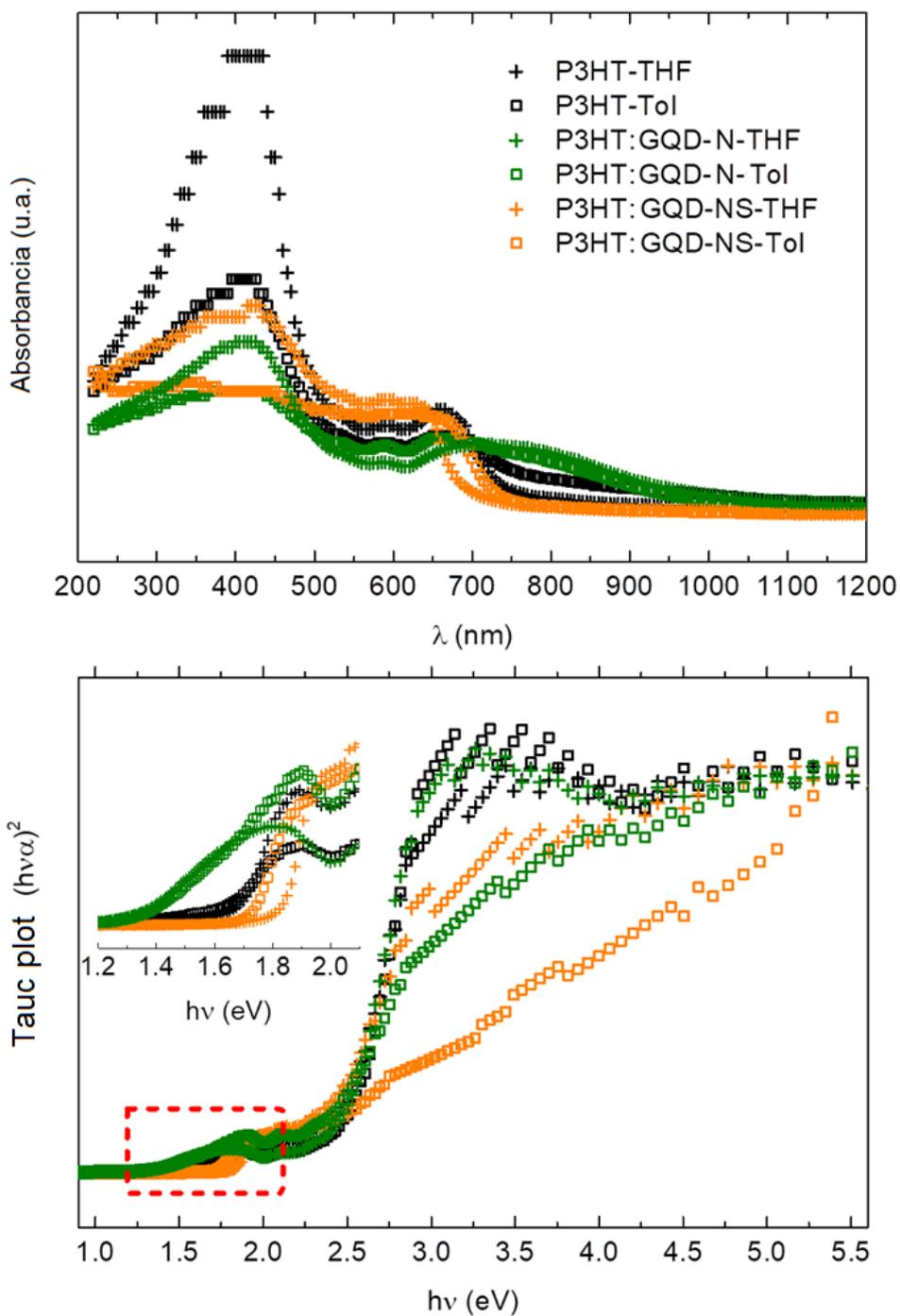


Figura 4.3.12 – (a) Espectros de absorción UV-Vis recolectados en modo de reflectancia y (b) Tauc plot correspondiente para P3HT, P3HT:GQD-N y P3HT:GQD-N,S preparados en THF y tolueno. En el recuadro de la Figura 4.3.12 se muestra un zoom en la zona del band gap menor, asociada a la región cristalina.

En la Figura 4.3.12 se muestran los espectros de absorbancia UV-Vis recolectados en modo de reflectancia. En los mismos se puede observar un pico ancho en $\lambda \sim 400$ nm, siendo muy intenso en las muestras de P3HT-THF y P3HT-Tol. A su vez, en la muestra de P3HT:GQD-NS-Tol se detecta que la presencia del mismo disminuye considerablemente. En las muestras de P3HT:GQD-N-THF y P3HT:GQD-N-Tol se observa un pico ancho menos intenso en el rango de $\sim 600 - 900$ nm. Las muestras de P3HT y las muestras de P3HT que contienen GQD-N,S preparadas en THF o Tol presentan un pico ancho en el rango de $\sim 550 - 750$ nm. La presencia de más de un pico en el espectro de absorbancia UV-Vis puede deberse a las regiones amorfas y cristalinas de P3HT [23,24].

Si estudiamos los espectros de las muestras que no contienen GQDs, el pico situado en el rango de $\lambda \sim 600-700$ nm, se relaciona con las transiciones $\pi-\pi^*$ a lo largo de la cadena de P3HT [25]. La componente amorfa del polímero reduce el orden dentro de la cadena, y por lo tanto la absorción de UV-Vis se desplaza hacia longitudes de onda más bajas, es decir hacia energías más altas [23, 26].

Al observar los espectros, todas las muestras se encuentran en resonancia (Raman) cuando utilizamos el láser de excitación de 532 nm, sin embargo, al separar el sistema en sus componentes amorfas y cristalinas, y de acuerdo a lo anteriormente estudiado, se podría interpretar que la componente amorfa del polímero se encuentra fuera de resonancia mientras que la componente cristalina está en resonancia.

Por otro lado, cuando estudiamos las muestras de P3HT:GQD-N-THF y P3HT:GQD-N-Tol, se detecta que los espectros Raman obtenidos utilizando un láser de 785 nm también están en resonancia. Otro detalle con estas muestras de P3HT que tienen GQD-N, es el hecho de que ese pico observado a longitudes de onda mayores no se correlaciona con el pico observado para el espectro de GQD-N en solución previamente mostrado en la Figura 3.2.4.

Con el fin de obtener una mejor comprensión del band gap óptico, realizamos Tauc plots, representados en la Figura 4.3.12 (b). Si estudiamos las muestras de P3HT-THF y P3HT-Tol, se pueden ver dos procesos diferentes, el proceso de mayor energía tiene un band gap de 2.42 eV y 2.49 eV para las muestras preparadas con THF y tolueno, respectivamente. En cuanto al proceso de menor energía, el band gap es de 1.94 eV y 1.58 eV para las muestras preparadas con THF y tolueno, respectivamente. De esta manera, se podría considerar que entre ambas muestras, el proceso de mayor energía es muy similar, mientras que el proceso de menor energía tiene

diferencias, siendo un band gap menor el correspondiente a la muestra preparada con tolueno. De acuerdo a lo analizado previamente, estos dos procesos se pueden corresponder con las componentes cristalinas y amorfas del polímero, siendo la de menor energía la asociada a la cristalina y la de mayor a la amorfa.

En cuanto a las muestras que contienen GQD-N,S se detectan también dos procesos en la muestra preparada con THF y solamente se pudo detectar con claridad un proceso para la preparada con tolueno. Esto último es coherente con la desaparición del pico situado en $\lambda \sim 400$ nm en el espectro de absorbancia UV-Vis que podría estar relacionado a la disminución de la contribución amorfa. En ambas muestras se observa el proceso de menor energía, siendo 1.87 eV y 1.82 eV para P3HT:GQD-NS-Tol y P3HT:GQD-NS-THF, respectivamente, mientras que la muestra de P3HT:GQD-NS-THF presenta otro gap en 2.29 eV.

Las muestras que contienen GQD-N tienen dos procesos, el de menor energía 1.38 eV y 1.31 eV, y el de mayor energía 2.29 eV y 2.46 eV, para las muestras preparadas con tolueno y THF, respectivamente. En este caso, al igual que en el caso anterior se observa una pequeña disminución de la contribución amorfa en las muestras preparadas en tolueno.

Entre todas las muestras, los mayores cambios se observan a menores energías, es decir para el proceso dominado por la parte cristalina del polímero.

En las Figuras 4.3.13 y 4.3.14 se muestra la espectroscopía de impedancia expresada como diagramas de Nyquist para P3HT:GQD-N y P3HT:GQD-NS preparados en THF y tolueno. Cada proceso de conducción aparece como un arco de semicírculo en los diagramas de Nyquist y se puede modelar usando la combinación paralela de una resistencia (R) y un elemento de fase constante (CPE) como un capacitor no ideal. Se observaron dos procesos de conducción para muestras preparadas con tolueno y hasta tres procesos para muestras preparadas con disolvente THF modelados como se muestra en el recuadro de la Figura 4.3.14.

El primer proceso (a frecuencias más altas) con menor resistencia asociada (R_1) se puede atribuir al transporte electrónico en la región bulk del P3HT, donde también se observó finalmente un segundo proceso (a frecuencias intermedias) con resistencias asociadas más altas pero comparables (R_1') para muestras preparadas con THF y puede atribuirse a regiones altamente amorfas en las muestras. El segundo (o tercer) proceso (a frecuencias más bajas) con resistencias más altas asociadas (R_2) se puede atribuir a regiones desordenadas en la interfaz.

En primer lugar, como tendencia general, la región bulk del P3HT presenta un aumento de la resistencia con la adición de GQD-N y una disminución de la resistencia con la adición de GQD-NS, siendo las variaciones más drásticas en ambos casos para muestras preparadas en tolueno en comparación con los preparados en THF, como se puede evidenciar en la Fig. 4.3.14.

Este efecto se puede entender sobre la base de que: una fracción de GQD-N (o GQD-NS) puede estar probablemente ubicada tanto en regiones cristalinas como amorfas (como se discutió en el análisis de difracción de rayos X) y la presencia de diferentes interacciones donador:aceptor.

P3HT es un polímero transportador de huecos bien conocido como se evidencia en la literatura [1]. Por lo tanto, la disminución de la resistencia para el caso de adiciones de GQD-NS puede entenderse en términos de la presencia de interacciones donador:aceptor de P3HT:GQD-NS que dan lugar a un incremento de portadores de huecos en P3HT. Por el contrario, el aumento de la resistencia para el caso de las adiciones de GQD-N da lugar a la disminución de los portadores de huecos en el P3HT.

Teniendo en cuenta las geometrías y dimensiones de la muestra, los valores de conductividad en bulk se pueden obtener usando $\sigma_{\text{bulk}} = t/(R_1 + R_1')A$ que da como resultado $\sigma_{\text{bulk}} = 3.5 \times 10^{-7}$, 3.9×10^{-7} , 2.9×10^{-7} , 2.8×10^{-7} , 2.7×10^{-6} and 3.4×10^{-8} S.cm⁻¹ para P3HT-THF, P3HT:GQD-NS-THF, P3HT:GQD-N-THF, P3HT-Tol, P3HT:GQD-NS-Tol y P3HT:GQD-N-Tol, respectivamente. El proceso asociado con las regiones desordenadas en la interfaz (R_2 -CPE₂) mostró valores de resistencia más altos y aproximadamente la misma tendencia para las muestras preparadas con tolueno, pero un aumento para las adiciones de GQD-N y -NS para las muestras preparadas con THF. El caso de las muestras que usan THF se ve afectado por un proceso de frecuencias intermedias (R_1 -CPE₁) que puede atribuirse especulativamente a regiones amorfas más desordenadas probablemente inducidas por la mayor cantidad de THF remanente o humedad como se discutió anteriormente.

Con la intención de entender el transporte de portadores de carga de estos materiales nanocompuestos para aplicaciones de dispositivos electrónicos, también realizamos espectroscopía de impedancia recopilada a diferentes voltajes de DC en el rango de $V_{\text{DC}} = 0 - 4$ V, como se muestran en las Figuras 4.3.13 y 4.3.15. Las resistencias asociadas a la región bulk (R_1 y/o R_1') mostraron una ligera disminución a $V_{\text{DC}} < 1$ V y se mantuvieron casi constantes para V_{DC} más altos, mientras que, por otro lado, las resistencias asociadas a la región desordenada en

la interfaz (R_2) mostraron una disminución drástica con el aumento del voltaje de DC en el rango de $V_{DC} = 0 - 4$ V.

La dependencia del proceso de mayor resistencia asociado con la región desordenada en la interfaz (R_2), con el voltaje de DC aplicado, puede seguirse mediante la pendiente (-m) en las gráficas $\log(R_2)$ en función $\log(V_{DC})$. Los valores de m mostraron variaciones de ~ 0.7 a ~ 2.2 , lo que se refiere a un comportamiento intermedio entre el transporte casi óhmico y el SCLC (space-charge-limited current). En estos casos, los portadores se inyectan desde electrodos metálicos en el material, pero este último no es capaz de transportarlos a la misma velocidad y acumularse en el material. Por lo tanto, nuestros valores de m sugieren que las muestras preparadas con THF exhiben un comportamiento casi óhmico, mientras que las muestras preparadas con tolueno exhiben un transporte SCLC. Se obtuvo un comportamiento bastante similar, así como valores de m, para muestras de donador:aceptor P3HT:PCBM usando electrodos de aluminio [27]. Sin embargo, estos valores son sensibles a las funciones de trabajo de los electrodos y el voltaje asociado con los contactos no óhmicos varía significativamente para las muestras preparadas con THF y las preparadas con tolueno [28]. Este último caso mostró voltajes más bajos ($V_{DC} \sim 1.0$ V) sobre los cuales se observa el transporte mientras que, en el caso de las muestras preparadas con THF, se necesitan voltajes más altos ($V_{DC} \sim 1.5$ V).

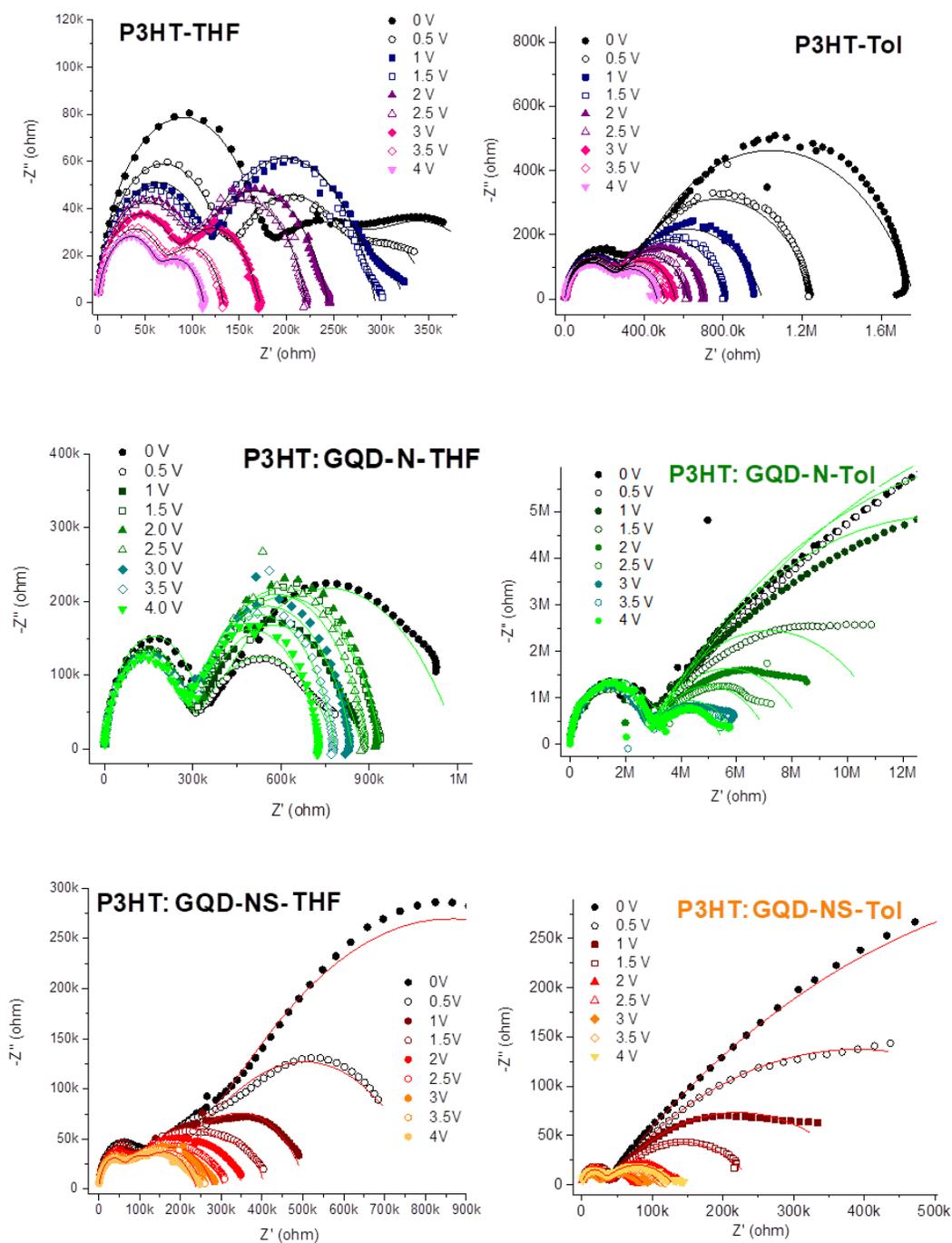


Figura 4.3.13 – Espectroscopía de impedancia expresada como diagramas de Nyquist para P3HT, P3HT:GQD-N y P3HT:GQD-NS preparados en THF y tolueno incluyendo los respectivos ajustes (curva en negro, verde y rojo, respectivamente).

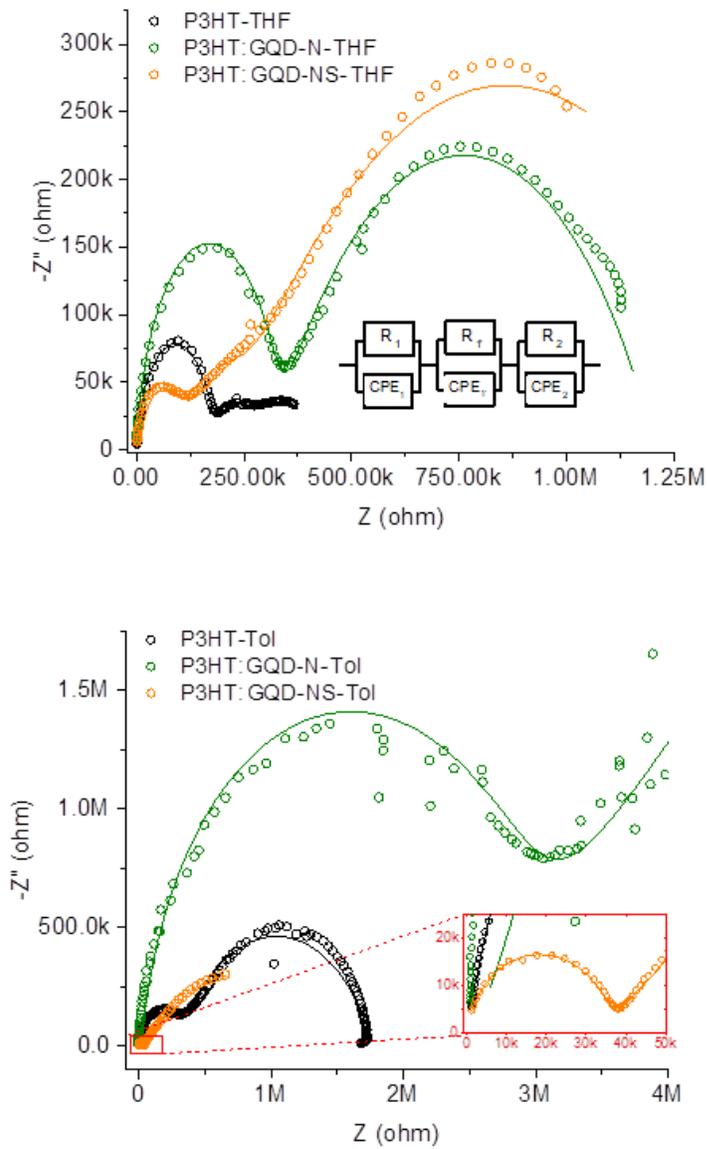


Figura 4.3.14 – Espectroscopia de impedancia expresada como diagramas de Nyquist ($V_{DC} = 0$ V) para P3HT:GQD-N y P3HT:GQD-NS preparados en THF (parte superior de la figura) y tolueno (parte inferior de la figura). El modelo de circuito utilizado para los datos de impedancia se muestra en el la parte superior de la figura, donde la combinación en paralelo R_1 - CPE_1 solo se utilizó para el modelado de muestras preparadas en THF pero no en las preparadas con tolueno.

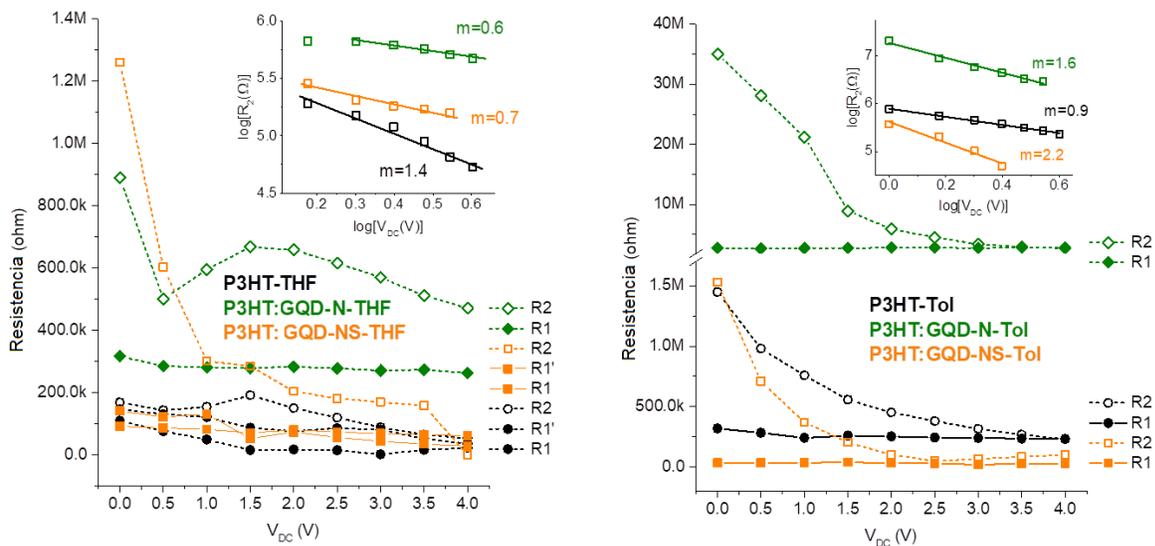


Figura 4.3.15 – Contribuciones de resistencia electrónica en función del voltaje DC aplicado (V_{DC}) para P3HT:GQD-N y P3HT:GQD-NS preparados en THF (parte izquierda de la figura) y tolueno (parte derecha de la figura). El recuadro muestra la linealización de la mayor resistencia electrónica para cada caso y sus correspondientes ajustes lineales.

4.3.5 CONCLUSIONES

En esta sección se prepararon compósitos de P3HT:GQD, con GQDs dopados con nitrógeno y nitrógeno y azufre simultáneamente.

Mediante difracción de rayos X se evidencia la inserción de los puntos cuánticos de grafeno en la parte cristalina y amorfa del polímero.

A su vez, en las medidas de espectroscopía Raman, se detecta un corrimiento del modo de estiramiento C=C del tiofeno del P3HT hacia números de onda más bajos cuando la muestra es P3HT:GQD-NS-Tol y esto podría estar relacionado con la formación de portadores de carga en los anillos de tiofeno. Mientras que para las muestras preparadas en THF se detecta el corrimiento para las muestras con adiciones de GQD-N y GQD-N,S, siendo más notorio el corrimiento en el caso de la muestra de GQD-N,S.

En las medidas de UV-Vis, se observaron cambios en las muestras dependiendo del solvente utilizado y dependiendo del dopaje del GQD. Además, se observan dos procesos que están dominados por la parte cristalina y amorfa del polímero.

En cuanto a la espectroscopía de impedancia se observa que existen al menos dos procesos, que estarían determinados por la componente bulk y la región desordenada de la interfaz. Se detectan diferencias entre muestras análogas preparadas con diferentes solventes (THF y Tol), y existe una notoria mejora en la conductividad cuando las muestras contienen GQD-N,S, con lo cual podríamos interpretar que estaría habiendo una mejor interacción donor:aceptor del sistema y estaría dando lugar a un incremento en los portadores de huecos del polímero.

4.3.6 REFERENCIAS

- [1] Chi, D. *et al.* *J. Mater. Chem. C* 2014, 2, 4383.
- [2] Baek, W-H *et al.* *Sol. Energy Mater Sol. Cells* 2009, 93, 1263-1267.
- [3] Ghosekar, I. *et al.* *Semicond. Sci. Technol.* 2021, 26, 045005.
- [4] He, Y. *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, 13, 1970–1983.
- [5] Liu, T. *et al.* *Adv. Mater.* 2013, 25, 1038–1041.
- [6] Holliday, S. *et al.* *Nature Communications* 2016, 7, 11585.
- [7] Pascual-San-Jose, E. *et al.* *J. Mater. Chem. A*, 2019,7, 20369-20382.
- [8] Wu, W. *et al.* *ACS Omega.* 2019; 4(14), 16159–16165.
- [9] Li, F. *et al.* *NPG Asia Materials* 2013, 5, 60.
- [10] Gupta, V. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 9960–9963.
- [11] Li, Y. *et al.* *Adv. Mater.* 2011, 23, 776–780.
- [12] Kayunkid, N. *et al.* *Macromolecules* 2010, 43, 11, 4961–4967.
- [13] Mombrú, D. *et al.* *J. Phys. Chem. C* 2020, 124, 13, 7061–7070
- [14] Plimpton. S. J. *Comput. Phys.* 1995, 117, 1–19.
- [15] Chu, C.-W. *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 2008, 92, 103306.
- [16] Qu, S. *et al.* *NPG Asia Mater.* 2016, 8, e292–e292.
- [17] Kim, Y. *et al.* *Nat. Mater.* 2006, 5, 197–203. 760.

- [18] Brinkmann, M. J. *Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2011, 49, 1218–1233.
- [19] Singh, R. K. *et al.* *New J. Phys.* 2006, 8, 112– 112.
- [20] Park, S. *et al.* *Biotechnol. Biofuels* 2010, 3:10.
- [21] Tsoi, W. C. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 9834–9843.
- [22] Nightingale, J. *et al.* *J. Phys. Chem. C* 2018, 122, 29129–29140.
- [23] Rahimi, K *et al.* *RSC Adv.* 2014, 4, 11121.
- [24] Scharsich, C. *et al.* *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 2012, 50, 442–453.
- [25] Liang, Z. *et al.* *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2011, 3, 2042–2050.
- [26] Clark, J. *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 98, 206406.
- [27] Chiguvare, Z. *et al.*, *Z. Naturforsch.* 2012, 67a, 589 – 600.
- [28] Omer, B. *et al.*, *AIP Advances* 2021, 11, 025140.

CAPÍTULO 5

INVESTIGACIÓN DERIVADA de la TESIS

5.1 Respuesta eléctrica en películas delgadas de nanocompuestos de PEDOT:PSS y MoS₂ en condiciones de humedad

5.1.1 INTRODUCCIÓN

Siguiendo la misma línea de razonamiento que en el Capítulo 2 con los nanocompuestos de PEDOT:PSS y MWCNTs, estaba estudiando nanocompuestos de PEDOT:PSS y MoS₂ para su posible aplicación como electrodos. Sin embargo, a la hora de realizar las medidas eléctricas, estas se veían notoriamente afectadas por mi respiración, siendo un efecto que no había observado con anterioridad en ningún sistema. Por esta razón, decidí encarar el estudio de estos nanocompuestos con otro enfoque, y estudiar su respuesta eléctrica en función de la humedad.

Muchos de los avances tecnológicos que se están produciendo en estos últimos años se basan en la capacidad de los materiales para tener propiedades transductoras que podrían ser utilizadas en dispositivos de detección. A través de esta operación, tales dispositivos permiten el desarrollo de automatismos para la producción y los servicios además de la capacidad de relevar información del entorno en prótesis médicas o cualquier otra aplicación donde se requiera la recopilación remota de datos ambientales [1,2].

Las propiedades típicas de interés para ser detectadas y evaluadas cuantitativamente son la temperatura, la presión y la humedad ambiental [3,4]. En el caso de la detección de humedad, la adquisición de datos es relevante para prevenir daños en los dispositivos electrónicos o mecánicos para evitar lesiones en los tejidos biológicos, donde la capacidad de detección se dañó previamente. Entre los principales materiales utilizados para este propósito, se podrían mencionar la unión grafeno-polímero [5], nanofibras supramoleculares [6] y CNT/poli(vinil

alcohol) (PVA) [7]. Trabajos anteriores sobre la respuesta eléctrica de PEDOT:PSS y MoS₂ (separadamente) a las condiciones de humedad estudian la potencial capacidad de estos materiales para detectar humedad ambiental [8-12].

Se ha observado previamente que las películas de PEDOT:PSS puro mostraron una respuesta positiva de la resistencia eléctrica hasta condiciones de humedad del 78% [13].

Por otro lado, también se ha observado que el MoS₂ en “bulk” casi no mostró una respuesta significativa de resistencia eléctrica cuando se expone a condiciones de humedad de hasta el 80% [14]. Sin embargo, en el mismo estudio, la exfoliación de MoS₂ condujo a una pequeña pero notable disminución de la resistencia con el aumento de la humedad (respuesta negativa) en un amplio rango de condiciones de humedad del 0% al 80% [14]. También se ha previsto mediante cálculos DFT que las moléculas de agua pueden actuar como aceptores de electrones cuando se adsorben en la superficie de MoS₂, generando así un dopaje de tipo p de MoS₂ [15, 16].

Se ha observado que la adsorción de moléculas de agua en estructuras de PEDOT:PSS y MoS₂ conduce a una modificación de las propiedades electrónicas, como el band gap y los niveles de HOMO y LUMO [17, 18]. Hasta ahora, tanto el PEDOT:PSS como el MoS₂ se usaban por separado en aplicaciones de detección de humedad, ambos con sus propias ventajas y desventajas.

Por todo lo anteriormente dicho, hemos estudiado más a fondo las películas delgadas o films de PEDOT:PSS como matriz huésped con diferentes agregados de nanoláminas de MoS₂ para evaluar su respuesta eléctrica mediante espectroscopía de impedancia en condiciones de humedad ambiental.

5.1.2 PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis de MoS₂

El MoS₂ se preparó mediante síntesis hidrotérmica usando tiourea y MoO₃ como precursores. El MoO₃ se obtuvo del calentamiento durante 2 horas a 450 °C del (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O. La tiourea y el MoO₃ se suspendieron en 80 mL de agua destilada y se transfirieron a un autoclave inoxidable revestido de Teflón de 100 mL con una agitación de 120 rpm y 185 °C durante 24hs. El MoS₂ obtenido, se lavó muchas veces con agua y etanol y finalmente se secó el precipitado a 70 °C durante toda la noche [19].

Preparación de nanocompuestos de PEDOT:PSS-MoS₂

Preparamos películas delgadas de nanocompuestos de PEDOT:PSS y MoS₂, y las denominamos como PEDOT:PSS-MoS₂-X, donde X representa el porcentaje en peso (% w/w) de MoS₂ en cada muestra. Las muestras preparadas corresponden a X=5, 10 y 20, mientras que X=0 es el PEDOT:PSS puro (comprado en Sigma Aldrich). Estas muestras se prepararon mezclando el polímero y el MoS₂ (en solución acuosa) y se lo sometió a ultrasonido durante 30 minutos a 30 W de potencia. Luego, esa mezcla fue depositada sobre un sustrato de vidrio (porta vidrios) mediante spin coating (1500 rpm durante 30 segundos). El esquema de la preparación de estos films se muestra en la Figura 5.1.1.

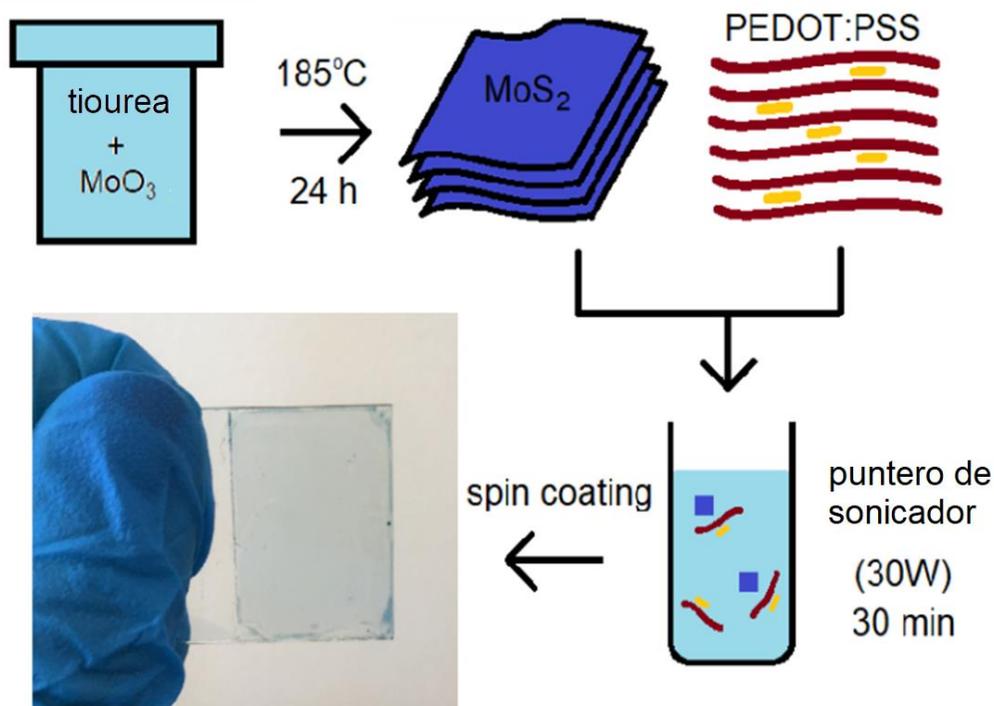


Figura 5.1.1 –Esquema para la preparación de los films de PEDOT:PSS-MoS₂. Abajo a la izquierda se puede observar una foto real de uno de los films preparados.

5.1.3 CARACTERIZACIÓN

Difracción de rayos X de polvo (XRD): Se realizó utilizando un sistema de difracción Rigaku Ultima IV trabajando en configuración de Bragg–Brentano utilizando radiación CuK α $\lambda=1.5418$ Å en el rango de $2\theta = 5.00-80.00^\circ$ con pasos de 0.02° y 8 segundos/paso, utilizando monocromador de grafito y detector de centelleo.

Dispersión de rayos X con ángulo rasante (GI-SAXS): Se utilizó el mismo equipo con la misma radiación anterior, pero trabajando en una configuración de haz paralelo. Los patrones GI-SAXS se colectaron en el rango de $q = 0.007 - 0.1 \text{ \AA}^{-1}$, con un ángulo de incidencia fijo de 0.2° respecto al ángulo crítico.

Espectroscopía Raman Confocal: Se utilizó un equipo WITec Alpha modelo 300-RA con un láser de excitación de 532 nm, con una potencia ajustada a ~ 3 mW para evitar la

descomposición del polímero. Para cada caso, un set de 20 espectros promediados con tiempo de integración de 0.2 s. Se obtuvieron imágenes Raman confocales en profundidad para una sección transversal de $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ con una resolución de $\sim 265 \times 265 \text{ nm}^2$ por píxel, totalizando 900 espectros Raman por imagen. Se obtuvieron imágenes Raman confocales en el plano par un área total de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ con una resolución de $\sim 265 \times 265 \text{ nm}^2$ por píxel, totalizando 5625 espectros Raman por imagen.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM): Se utilizó un instrumento JEOL 2100, trabajando con un voltaje de 200 kV.

Espectroscopía de impedancia AC: Se realizaron las medidas de impedancia de los films de PEDOT:PSS-MoS₂-X utilizando una configuración de 2 puntas en el plano con una separación de 5 mm entre los contactos de pintura de plata. Las medidas se realizaron a $T = 300 \text{ K}$, utilizando una amplitud de voltaje AC de 100 mV en el rango de frecuencia $f = 0.1 \text{ Hz} - 1 \text{ MHz}$. Los datos de espectroscopía de impedancia AC se recopilaron en condiciones de humedad del 75% y también en condiciones de humedad ambiental típicas (50 %), lo que se fijó como referencia y se midió la humedad de la cámara con un sensor de humedad comercial estándar con un 0.1 % de resolución. Elegimos una humedad del 50% como referencia para las condiciones típicas de humedad ambiental y una humedad del 75% como la condición de humedad umbral por encima de la cual las películas se dañan debido a la alta humedad, como se observó de manera similar para otros films de PEDOT:PSS [13, 14].

5.1.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) de las nanoláminas de MoS₂ preparadas se muestran en la Figura 5.1.2. La morfología de las nanoláminas de MoS₂ mostró una microestructura similar a una flor, como se muestra en la Figura 5.1.2 (a). El ordenamiento hexagonal en el plano de las nanoláminas de MoS₂ y la distancia entre capas entre las nanoláminas de MoS₂ se evidencia claramente en la Figura 5.1.2 (b) y (c), respectivamente.

El difractograma de las nanoláminas de MoS₂ se muestra en la Figura 5.1.3. El difractograma mostró picos en 2θ ($^\circ$) = 13.3, 33.0, 35.2 y 57.8°, asignados a los planos (002), (100), (103) y

(110) [19-21]. La longitud de correlación atribuida al espacio entre capas para las nanoláminas de MoS₂ está asociada al plano de Bragg (002) en $2\theta = 13.30^\circ$ y su estimación siguiendo la ecuación de Bragg ($d = \lambda / 2 \sin(\theta)$), fue de $d \sim 6.7 \text{ \AA}$. Esto último es coherente con lo observado en el espaciado de las nanoláminas de MoS₂ en las medidas de HR-TEM. A su vez, en el difractograma se observan picos muy anchos que se asocian a la estructura nano del MoS₂.

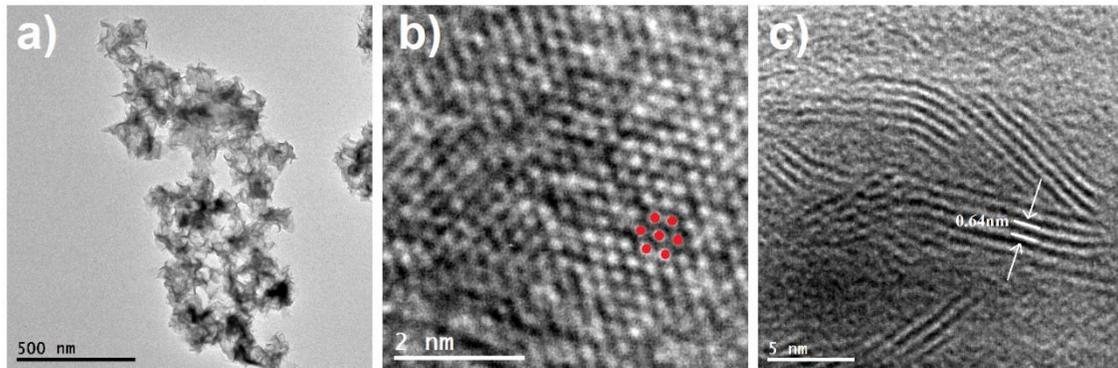


Figura 5.1.2 – a) Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para las nanoláminas de MoS₂ e imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) para b) la matriz cristalina hexagonal de átomos (marcada con puntos rojos) y c) la distancia entre capas (marcada con flechas blancas).

La Figura 5.1.4 muestra la evolución de los patrones GI-SAXS para los films de PEDOT:PSS con diferentes adiciones de MoS₂. La medida de GI-SAXS del PEDOT:PSS puro, muestra un pico bien definido en $q_{\text{máx}} = 0.033 \text{ \AA}^{-1}$ con una longitud de coherencia media $d = 2\pi / q_{\text{máx}} = 20 \text{ nm}$, asociada a la auto-organización entre las fibras de la cadena de polímero [22]. La adición de nanoláminas de MoS₂ conduce a un cambio en el pico máximo a $0.04\text{-}0.05 \text{ \AA}^{-1}$, lo que sugiere una disminución en la longitud de coherencia media entre las fibras del polímero de $d \sim 13\text{-}16 \text{ nm}$, como se observa de manera similar con la adición de nanotubos de carbono [22]. En el presente caso, las nanoláminas de MoS₂ podrían estar interactuando con cadenas de PEDOT:PSS que conducen a un aumento en la aglomeración de las cadenas poliméricas que podrían explicar la disminución en las longitudes medias de coherencia.

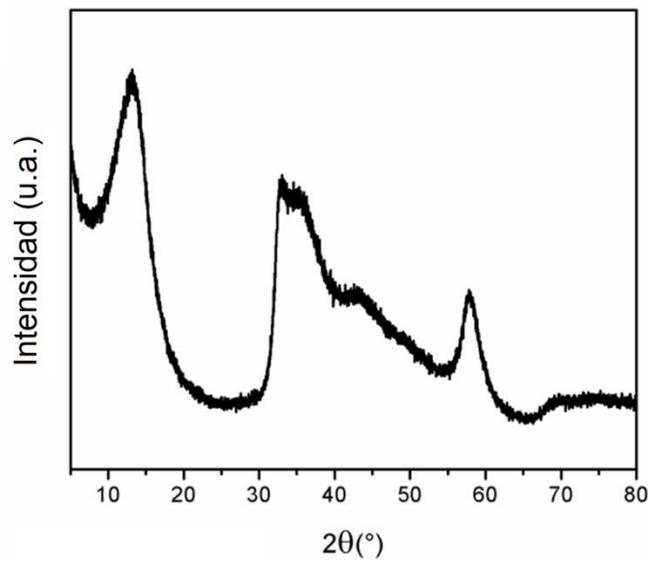


Figura 5.1.3 – Difractograma de las nanoláminas de MoS₂.

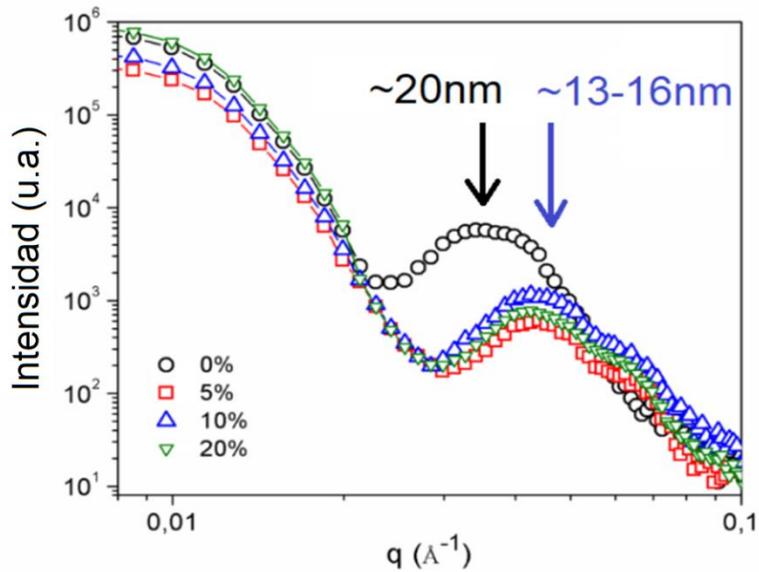


Figura 5.1.4 – Dispersión de rayos X con ángulo rasante (GI-SAXS) para X=0, 5, 10 y 20%.

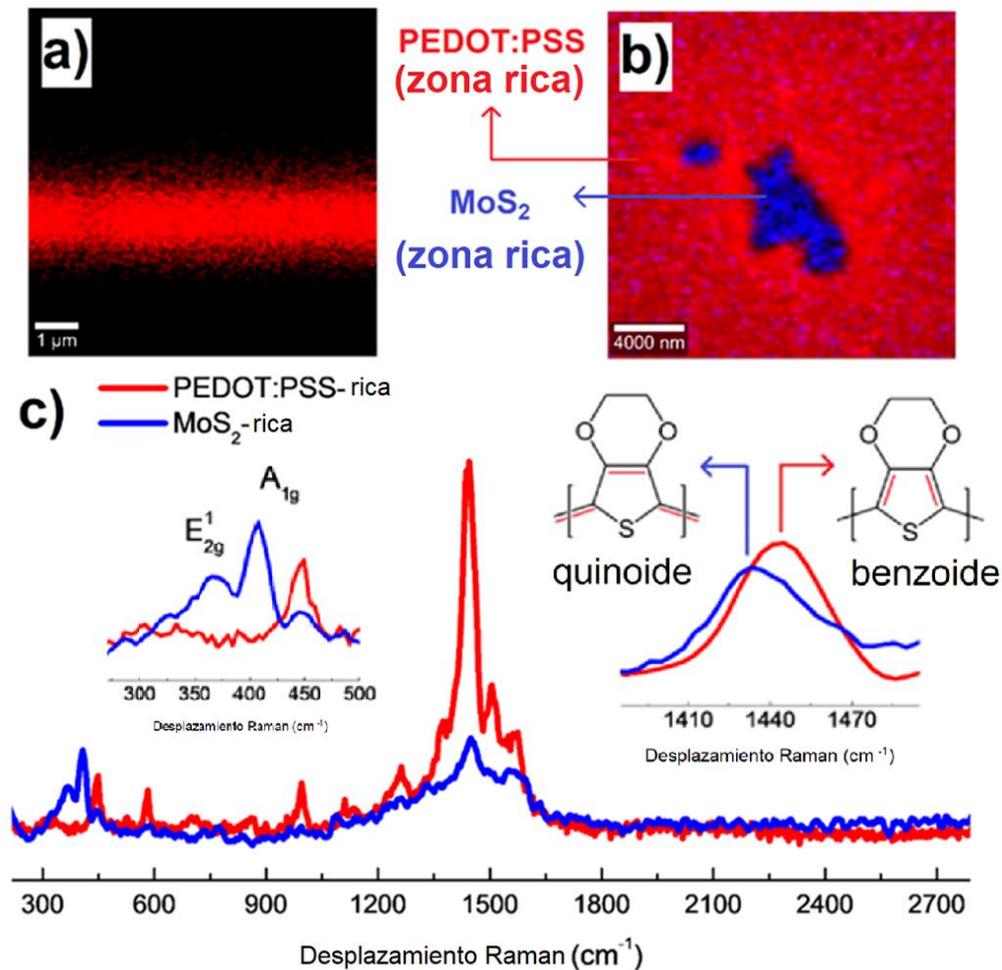


Figura 5.1.5 – (a) Imágenes Raman confocal en profundidad y (b) en el plano para PEDOT:PSS-MoS₂-X con X=20%. (c) Espectros Raman confocal para las zonas ricas en PEDOT:PSS y zonas ricas en MoS₂ para X=20%. En el recuadro se muestran los picos Raman asociados al MoS₂ y en el otro recuadro se muestra el corrimiento del pico Raman para la transición de benzoide a quinoide en la zona rica en MoS₂.

Las imágenes Raman confocal en profundidad y en el plano para un film de PEDOT:PSS-MoS₂-X seleccionado (X=20%), se muestran en la Figura 5.1.5 (a) y (b). Las imágenes se obtuvieron filtrando el pico asociado al modo de estiramiento C=C (en ~1440 cm⁻¹) del PEDOT:PSS y el pico asociado al modo A_{1g} (en ~400 cm⁻¹) del MoS₂ para obtener zonas ricas en PEDOT:PSS y MoS₂, respectivamente. Las imágenes de microscopía Raman confocal en profundidad (Figura 5.1.5 (a)) mostraron espesores homogéneos similares en el rango de 1 a 2 μm para todas las

muestras de película delgada, como también se puede observar en la Figura 5.1.6. Las imágenes de microscopía Raman confocal en el plano (Figura 5.1.5 (b)) mostraron la presencia de grupos de las nanoláminas de MoS₂ embebidas en la estructura huésped de PEDOT:PSS. Una imagen adicional de microscopía Raman confocal en el plano que analiza la distribución de nanohojas de MoS₂ en la matriz de PEDOT:PSS se muestra en la Figura 5.1.7. En la imagen Raman confocal de la Figura 5.1.5 (b), mostramos la presencia de un gran grupo de nanoláminas (con un tamaño de ~ 3000 nm) para evidenciar la presencia de ambas fases con más claridad. Sin embargo en la Figura 5.1.7 mostramos una imagen Raman confocal más representativa con los espectros Raman correspondientes de cada zona, verificando así que las nanoláminas de MoS₂ se distribuyen uniformemente en la matriz de PEDOT:PSS.

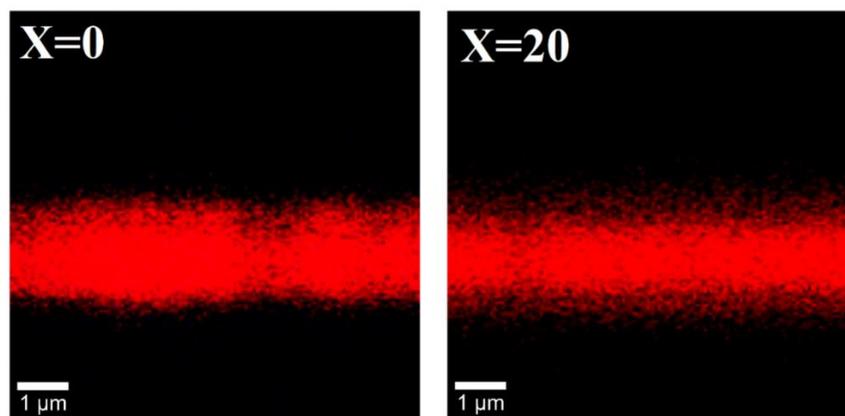


Figura 5.1.6 – Imágenes de microscopía Raman confocal en profundidad para nanocompuestos con X=0 y X=20.

Los espectros Raman confocal para regiones seleccionadas de PEDOT:PSS y MoS₂ de la muestra se presentan en la Figura 5.1.5 (c). La presencia de modos típicos de Raman de PEDOT:PSS se evidenciaron con claridad en los espectros obtenidos en ambas zonas, muy especialmente en la región rica en PEDOT:PSS. Los picos Raman más relevantes atribuidos al PEDOT:PSS son los situados en 700 cm⁻¹, relacionado a la flexión C-S-C, a 990 cm⁻¹ con el estiramiento asimétrico C-C, a 1100-1135 cm⁻¹ asociado al estiramiento C-O-C superpuesto con el estiramiento del sulfonato PSS, en 1258 cm⁻¹ atribuido al estiramiento C-C, en 1366 cm⁻¹ en relación con el estiramiento entre anillos C-C, en 1434-1444 cm⁻¹ asociado al estiramiento simétrico C=C de los modos aromáticos y dos a 1509 y 1567 cm⁻¹ atribuidos a modos de estiramiento asimétrico C=C, respectivamente [23,24]. Por otro lado, los modos Raman más relevantes del MoS₂ se ubican en 370 y 408 cm⁻¹, asignados a los modos E_{2g} y A_{1g},

respectivamente, como se puede ver en el recuadro izquierdo de la Figura 5.1.5 (c) [25]. Una de las características más relevantes de los espectros Raman de la zona rica en MoS₂ es un claro desplazamiento hacia el rojo del pico asociado al estiramiento simétrico C=C del modo aromático de 1444 a 1430 cm⁻¹, que generalmente se atribuye a una transición de un benzoide a una configuración PEDOT quinoide [22], como se muestra en el recuadro derecho de la Figura 5.1.5 (c). Esto revela que la presencia del dicalcogenuro produce un reordenamiento de carga en el anillo de tiofenilo, que podría permitir la conducción a lo largo de las cadenas de estos anillos por medio de la nube π .

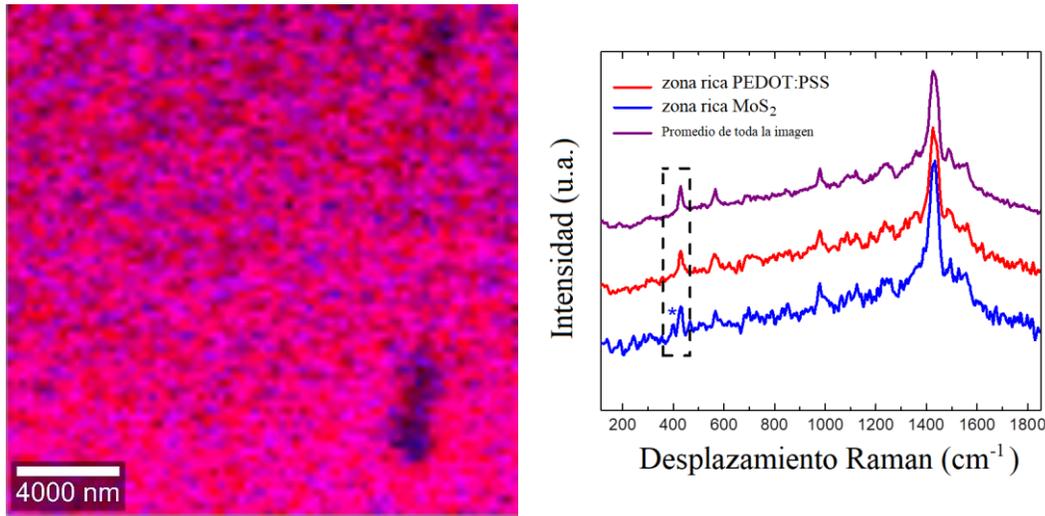


Figura 5.1.7 – Microscopía Raman confocal en plano (izquierda) y espectros Raman correspondientes (derecha) de cada zona PEDOT:PSS (roja) y MoS₂ (azul) para X=20.

En la Figura 5.1.8 se muestra un breve esquema sobre la configuración de nuestras mediciones de espectroscopia de impedancia en condiciones de humedad. La respuesta de impedancia total se describe mediante la siguiente ecuación:

$$Z = Z' - jZ''$$

donde Z' y Z'' son las componentes real e imaginaria de impedancia, respectivamente. Las gráficas de Nyquist ($-Z''$ vs Z') de la respuesta de impedancia para X=0, 5, 10 y 20, en condiciones de humedad (75%) además de las condiciones de humedad de referencia (Ref=50%) se presentan en la Figura 5.1.9 (a). La diferencia en la magnitud de ambos conjuntos de datos de

impedancia es tan notoria que fue necesario mostrar en el recuadro los datos de impedancia en condiciones de humedad del 75%, a fin de que ambos conjuntos de gráficas de Nyquist pudieran verse en detalle.

Los datos de impedancia de nuestras películas se ajustaron con un modelo de circuito basado en la combinación en paralelo de una resistencia (R) y un elemento de fase constante (CPE) conectados en serie con un elemento de difusión Warburg (W), como se esquematiza en la Figura 5.1.8. La impedancia CPE se puede describir mediante la siguiente ecuación.

$$\frac{1}{Z_{CPE}} = Y_0(j\omega)^\alpha$$

Los parámetros de ajuste para todas las muestras en condiciones de humedad estándar y del 75% se muestran en la Tabla 5.1.8. No se observaron variaciones relevantes para los parámetros ajustados de CPE, como valores de α muy cercanos a la unidad ($\alpha \sim 0.96 - 0.99$), lo que sugiere que no hay desviaciones drásticas del modelo de condensador ideal y un ligero aumento en los valores de Y_0 (de $\sim 10 \times 10^{-12}$ a $20 \times 10^{-12} \text{ S.s}^\alpha$) cuando se exponen a condiciones de humedad del 75% respecto a las condiciones de humedad estándar. La estimación de la frecuencia máxima de los gráficos de Nyquist ($f_{\text{máx}}$) como una aproximación a la frecuencia de relajación mostró una clara disminución al aumentar la cantidad de MoS_2 de ~ 100 a 2 kHz para condiciones de humedad estándar. Esto probablemente se deba al aumento de la fracción de peso de las nanoláminas de MoS_2 , que presenta una conductividad más baja, como se observa de manera similar para las películas de PEDOT fuertemente dopadas con PSS [26]. Sin embargo, se observa una ligera disminución para $X=0$ (de 100 a 80 kHz) y un aumento notorio para $X>0$ (de $5-2 \text{ Hz}$ a $40-50 \text{ kHz}$) desde condiciones de humedad estándar a una humedad del 75%, respectivamente. Por un lado, la disminución de la frecuencia de relajación para PEDOT:PSS podría deberse a la interacción decreciente entre las cadenas de PEDOT por la absorción de agua bajo una humedad relativa alta [13]. Por otro lado, el aumento de la frecuencia de relajación para aquellos films de PEDOT:PSS con MoS_2 sugiere que su presencia promueve una transferencia de carga más rápida con el aumento de la humedad. De acuerdo con la observación anterior la resistencia ajustada en condiciones estándar de humedad mostró un incremento drástico de ~ 205 a 14750 kohm al aumentar la cantidad de MoS_2 .

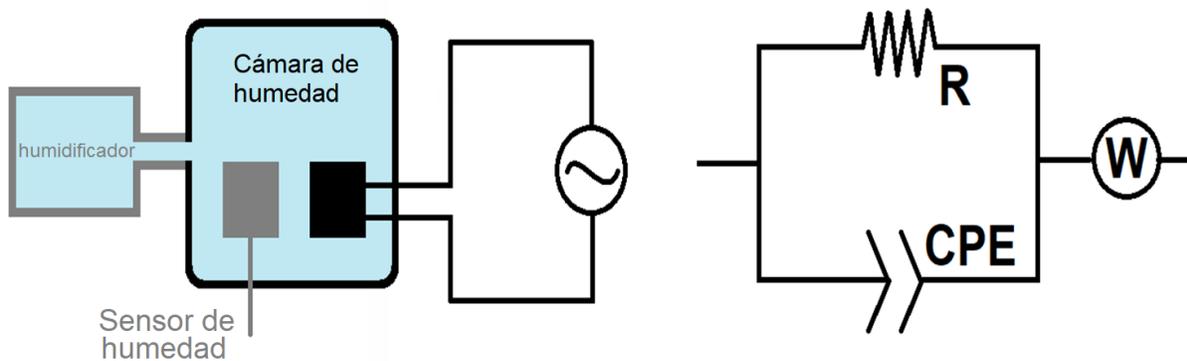


Figura 5.1.8 – Esquema de la configuración de las medidas de impedancia AC (izquierda) y el modelo del circuito equivalente utilizado para ajustar los datos de impedancia para las muestras de PEDOT:PSS-MoS₂-X (derecha).

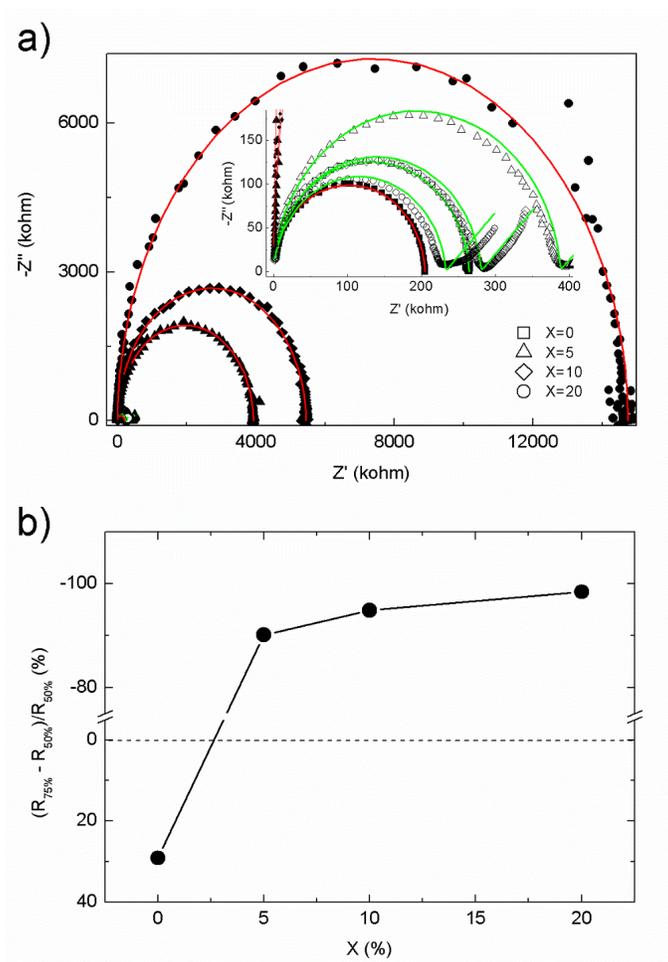


Figura 5.1.9 – Gráficos de Nyquist y ajustes del modelo de circuito para los films de X=0, 5, 10 y 20%, en condiciones de humedad de un 75% (formas vacías) y condiciones de humedad estándar 50% (formas llenas). (b) Respuesta de resistencia expresada como $100 \cdot (R_{75\%} - R_{ref})/R_{ref}$ en función del contenido MoS₂.

Tabla 5.1.1 – Parámetros más relevantes de la impedancia AC para PEDOT:PSS-MoS₂-X con X=0, 5, 10 y 20 en condiciones de humedad del 50% (izquierda) y del 75% (derecha).

	R (kOhm)	Y ₀ (10 ⁻¹² S.s ^α)	α	f _{máx} (kHz)
X=0	204,8(5) → 264,5(6)	10,5(5) → 18,3(7)	0.976(3) → 0.967(3)	~100 → 80
X=5	3929(10) → 387(1)	9,6(2) → 15,3(6)	0.988(2) → 0.966(3)	~5 → 40
X=10	5451(14) → 280(1)	9,6(2) → 22,0(9)	0.988(1) → 0.958(3)	~3 → 45
X=20	14750(40) → 232(1)	6,0(1) → 20,5(9)	0.993(1) → 0.955(3)	~2 → 50

Los parámetros de ajuste con errores entre paréntesis se obtuvieron del modelo de circuito que se muestra en la Figura 5.1.8 y f_{máx} se estimó a partir de la frecuencia en el máximo del arco de semicírculo de las gráficas de Nyquist.

Se ha observado anteriormente que las películas de PEDOT:PSS presentan una disminución en la conductividad con la adición de nanoláminas de MoS₂, al aumentar de 0 a 20% fracciones en peso [27]. Esta disminución de la conductividad eléctrica en condiciones estándar de humedad se debe principalmente a la separación de las cadenas conductoras de PEDOT debido a la intercalación de nanoláminas de MoS₂ [27].

Sin embargo, los cambios más relevantes en los parámetros ajustados es que X=0 mostró un pequeño incremento en la resistencia (R) cuando se expuso a condiciones de 75% de humedad mientras que X=20 mostró una disminución de casi tres órdenes de magnitud en la resistencia (R) desde ~ 14.75 Mohm hasta ~ 232 kohm para condiciones de humedad estándar y humedad del 75%, respectivamente.

La Figura 5.1.9 (b) muestra la respuesta de la resistencia eléctrica en condiciones de 75% de humedad respecto a la humedad estándar (R_{ref} = 50%) expresada como Respuesta(%)=100*(R_{75%}-R_{ref})/R_{ref} en función del contenido de MoS₂ en la composición. Es importante remarcar que las medidas en ambas condiciones para cada muestra fueron obtenidas con la misma configuración de contactos eléctricos para hacer confiable la comparación entre medidas para una misma muestra.

Una de las características más interesantes de nuestras muestras es una clara transición de una respuesta positiva a una negativa con adiciones crecientes de MoS_2 con respecto a la muestra de PEDOT:PSS puro.

Ya se ha observado que los films de PEDOT:PSS puro mostraron una respuesta positiva (respuesta $\sim +100\%$) de la resistencia eléctrica con el aumento de la humedad del 50 al 75% [13] y las nanoláminas de MoS_2 exfoliadas mostraron una pequeña respuesta de resistencia eléctrica negativa a partir del 50% al 75% de humedad [14]. También se ha observado que la adsorción de moléculas de agua en estructuras PEDOT:PSS y MoS_2 conduce a una modificación de las propiedades electrónicas, como el band gap y las energías HOMO-LUMO [17,18].

En particular, la adsorción de moléculas de agua puede actuar como aceptores de electrones cuando se adsorben en la superficie de MoS_2 , generando así un dopaje de tipo p de MoS_2 [15,16]. En nuestro caso, observamos un aumento drástico en la respuesta de resistencia eléctrica negativa de PEDOT:PSS con adiciones crecientes de MoS_2 hasta la respuesta de $\sim -100\%$ para $X=20$ cuando tenemos una humedad de 50 a 75%.

Esta drástica mejora en la respuesta negativa de la resistencia eléctrica podría estar de acuerdo con el dopaje de tipo p de MoS_2 cuando se expone a condiciones de humedad. En este escenario, es plausible inyectar los portadores de huecos generados en las nanoláminas de MoS_2 , debido a la adsorción de moléculas de agua, en las cadenas de PEDOT:PSS, que también es bien conocido como un polímero conductor de huecos [28,29], como se esquematiza en la Figura 5.1.10.

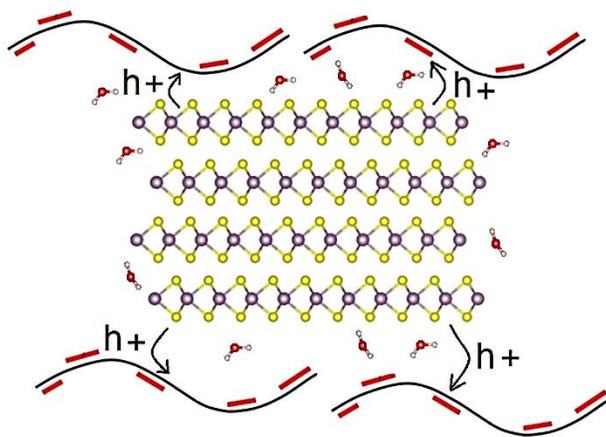


Figura 5.1.10 – Esquema de la interacción del agua en el sistema y su posible inyección de huecos.

5.1.5 CONCLUSIONES

En este trabajo, mostramos la preparación de nanocompósitos de films de PEDOT:PSS-MoS₂-X, estudiando su estructura, microestructura, y respuesta eléctrica a las condiciones de humedad. La dispersión de rayos X de incidencia rasante mostró una ligera disminución de la longitud de correlación media entre las fibras de polímero y las imágenes Raman confocal revelaron interacciones electrónicas entre las nanoláminas de MoS₂ y el polímero PEDOT:PSS que dieron lugar a modificaciones de la estructura benzoide a quinoide.

En condiciones de alta humedad (75%), se observó una transición interesante de respuesta de resistencia eléctrica positiva a negativa con mayor porcentaje de MoS₂. Se concluye que el aumento de la humedad ambiental mejora la conductividad de los nanocompósitos de película delgada de PEDOT:PSS-MoS₂-X y que la adición de dicalcogenuro juega un papel importante al promover un reordenamiento de la carga en el anillo del tiofeno del PEDOT.

5.1.6 REFERENCIAS

- [1] Ha, M. *et al.* J. Mater. Chem. B 2018, 6(24), 4043–4064.
- [2] Seo, B. *et al.* Nano Energy 2018, 50, 733–743.
- [3] Park, J.-K. *et al.* Sci. Rep. 2018, 8(1), 439.
- [4] Zhao, Y. *et al.* Sens. Actuator B-Chem. 2018, 271, 256–263.
- [5] He, J. *et al.* Chem. Mater. 2018, 30(13), 4343–4354.
- [6] Mogera, U. *et al.* Sci. Rep. 2014, 4, 4103.
- [7] Chen, M. *et al.* Sci. Rep. 2017, 7(1), 769.

- [8] Ravindra Kumar, J. *et al.* Nanotechnology 2016, 27(47), 475503.
- [9] Zhao, J. *et al.* Adv. Mater. 2017, 29(34), 1702076.
- [10] Mombrú, D. *et al.* J. Solid State Chem. 2017, 250, 60–67.
- [11] Guo, S. *et al.* 2017 IEEE 17th international conference on nanotechnology (IEEE-NANO), 2017, pp. 164–167.
- [12] Kalantar-zadeh, K. *et al.* ACS Sens. 2016, 1(1), 5–16.
- [13] Kuş, M. *et al.* Sens. Actuator B-Chem. 2009, 143(1), 177–181.
- [14] Siddiqui, G. U. *et al.* Sens. Actuator B-Chem. 2018, 266, 354–363.
- [15] Yue, Q. *et al.* Nanoscale Res. Lett 2013, 8(1), 425.
- [16] Cho, B. *et al.* Sci. Rep 2015, 5, 8052.
- [17] Pan, J. *et al.* Nanoscale 2014, 6(22), 13565–13571.
- [18] Chunhua, W. *et al.* J. Phys. D: Appl. Phys. 2018, 51(2), 025110.
- [19] Muralikrishna, K. *et al.* RSC Adv. 2015, 5(109), 89389–89396.
- [20] Cheng, R. *et al.* Nat. Commun. 2014, 5, 5143.
- [21] Zhang, X. *et al.* Mater. Lett. 2014, 130, 83–86.
- [22] Mombrú, D. *et al.* J. Phys. Chem. B 2018, 122(9), 2694–2701.
- [23] Zhou, C. *et al.* Synth. Met. 2010, 160(15), 1636–1641.
- [24] Sakmeche, N. *et al.* Langmuir 1999, 15(7), 2566–2574.
- [25] Mombrú, D. *et al.* J. Mater. Sci. Mater. Electron 2018, 29(20), 17445–17453.
- [26] Stocker, T. *et al.* J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 2012, 50, 976–983.
- [27] Jiang, F. *et al.* J. Mater. Chem. 2016, A 4(14), 5265–5273.
- [28] Neophytou, M. *et al.* J. Mater. Chem. C 2017, 5(20), 4940–4945.
- [29] Zafar, Q. *et al.* Sens. Actuator B-Chem. 2018, 255, 2652–2656.

5.2 P3HT dopado con LiTFSI

5.2.1 INTRODUCCIÓN

Existe un interés creciente en los polímeros semiconductores debido a sus notables propiedades optoelectrónicas combinadas con su procesabilidad de solución de bajo costo. Estas propiedades han atraído la atención de la comunidad científica de materiales con la promesa de una amplia gama de aplicaciones [1-4].

Uno de los polímeros semiconductores más prometedores es el poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) regioregular debido a su cristalización impulsada por fuertes interacciones intermoleculares. Esta característica define dominios cristalinos bien ordenados y, por lo tanto, favorece vías de transporte de carga eficientes a través de la estructura del polímero [5].

Persiguiendo una mejora del transporte eléctrico de P3HT, el uso de dopantes moleculares como el caso típico de cloruro de hierro(III) (FeCl_3) [6,7], 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano (TCQN) en sus diferentes derivados fluorados [8-10], y sales de bis(trifluorometanosulfonil)imida (TFSI) han sido estudiados [11,12]. El caso particular del dopante bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (LiTFSI) ha sido de interés principalmente debido a sus prometedoras propiedades mixtas de transporte electrónico [13, 14]. No obstante, la presencia de moléculas dopantes en concentraciones relativamente altas puede inducir notorios cambios microestructurales, como la aparición de fases cocrystalizadas [9, 15] inestabilidades microestructurales y, en algunos casos, modificaciones en la cristalinidad de P3HT [16-18]. Sin embargo, solo unos pocos informes en la literatura, particularmente para el dopante TCQN, discuten los efectos sobre el grado de cristalización o la ubicación de los dopantes en la estructura polimérica cristalina o amorfa. Además, hay muchos informes que estudian el mecanismo de dopaje de los oligómeros de tiofeno por medio de la metodología de primeros principios, pero en la mayoría de los casos usando cationes radicales (es decir, sin dopante explícito) o átomos de cloro (Cl) explícitos como dopantes [19-22]. Más recientemente, se han reportado estudios teóricos sobre los efectos dopantes de los oligómeros de tiofeno con dopantes explícitos como TCQN, que revelan características muy interesantes sobre las propiedades electrónicas [23, 24]. Este enfoque teórico

reveló que la configuración de la molécula dopante real proporciona información relevante sobre la estabilidad y la eficacia del proceso de dopaje, lo que nos permite comprender adecuadamente los resultados experimentales [23,24]. Paralelamente, ha habido cálculos de primeros principios que estudian la formación de portadores de carga en politiofeno en su forma periódica con y sin el uso de átomos de cloro explícitos como agentes dopantes [25-27].

En esta sección, presentamos un estudio combinado experimental y teórico sobre el mecanismo de dopaje del poli(3-hexiltiofeno) regioregular mediante LiTFSI. En primer lugar, nos centramos en los efectos del dopaje con LiTFSI en estructuras tanto cristalinas como amorfas de P3HT mediante la realización de un análisis estructural completo respaldado por cálculos de dinámica molecular clásica (DM). Luego, estudiamos los efectos del dopaje con LiTFSI en las propiedades vibratorias y electrónicas, como la transferencia de carga y el transporte de carga, mediante la realización de espectroscopía de impedancia y Raman, respectivamente, en todos los casos respaldados por cálculos de la teoría funcional de la densidad (DFT) utilizando condiciones de contorno periódicas.

5.2.2 PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizó poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil) (P3HT) regioregular con un Mw medio de 50000 – 100000 (CAS: 156074-98-5) y bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (LiTFSI) (CAS: 90076-65-6) fueron comprados en Sigma-Aldrich. El LiTFSI se secó previamente y se almacenó en atmósfera de argón, y se preparó P3HT dopado con LiTFSI (P3HT-LiTFSI) disolviendo P3HT y LiTFSI seco con una relación tiofeno/LiTFSI de 10:1 en THF seco con una concentración final de 10 mg/mL. El P3HT también se suspendió en THF seco con la misma concentración (10 mg/mL) para preparar P3HT no dopado con LiTFSI como referencia.

Se depositaron suspensiones de P3HT y P3HT-LiTFSI sobre sustratos de vidrio por el método de spin-coating después de dos etapas girando a 1000 y 2000 rpm durante 30 s cada uno en ambos casos.

5.2.3 CARACTERIZACIÓN y MÉTODOS COMPUTACIONALES

Difracción de rayos X de polvo (XRD): Se realizó utilizando un sistema de difracción Rigaku Ultima IV trabajando en configuración de Bragg–Brentano utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1.5418$ Å en el rango de $2\theta = 4.00\text{--}37.00^\circ$ con pasos de 0.02° y 10 segundos/paso.

Espectroscopía Raman Confocal: Se utilizó un equipo WITec Alpha modelo 300-RA con un láser de excitación de 532 nm y uno de 785 nm.

Espectroscopía de impedancia AC: Las medidas se realizaron a $T = 300$ K, utilizando una amplitud de voltaje AC de 100 mV en el rango de frecuencia $f = 1$ Hz – 1 MHz.

Métodos computacionales: Los cálculos teóricos de los difractogramas XRD se realizaron por medio de la teoría de dispersión de Debye para los modelos de cúmulos de átomos de P3HT y P3HT-LiTFSI en sus sistemas cristalinos y amorfos [28]. Antes de los cálculos de XRD, los modelos de celdas periódicas cristalinas se sometieron a una optimización de geometría completa, y los modelos de celdas amorfas se sometieron a cálculos de dinámica molecular (DM) en el conjunto NVT a partir de 800 K y terminando en 300 K para borrar cualquier historial de polímero estructural, seguido de cálculos DM bajo el conjunto NPT y optimización de la geometría final a 300 K en todos los casos usando campo de fuerza universal en LAMMPS [29]. Los espectros teóricos de Raman se calcularon mediante la teoría funcional de la densidad (DFT) [30,31] usando Gaussian 09 [32], seleccionando el potencial híbrido de correlación e intercambio B3LYP [33-36] y un conjunto de funciones de bases 6-31++g(d,p), para un trímero de 3-metil tiofeno [tri(3MT)-Cl]. Las propiedades de la estructura electrónica se estudiaron mediante la metodología DFT [30,31] utilizando el código VASP (Vienna ab initio simulator package) [37-40] para una estructura periódica de poli(3-metiltiofeno-2,5-diil) (P3MT) con 6 monómeros por celda unidad, y para estudiar el proceso de dopaje, incluimos la molécula de sal de bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (LiTFSI) en tres posiciones diferentes con respecto al polímero.

También simulamos una estructura análoga de P3MT dopada con cloro (P3MT-Cl) como referencia para la simulación del proceso de dopaje típico. Este modelo consiste en una celda unidad con $a = 23.5$ Å, $b = 24.4$ Å, $c = 16.0$ Å, $\alpha = 95^\circ$, $\beta = 88^\circ$ y $\gamma = 98^\circ$, con un espacio vacío de ~ 15 Å alineado a lo largo de los ejes b y c. Se utilizó el método del proyector de ondas aumentadas (PAW) [41] y la aproximación de gradiente generalizado (GGA) como la función de

intercambio-correlación (XC) según Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [42,43]. Se empleó una energía de corte de onda plana de 400 eV y se utilizó una grilla de puntos K de 8x1x1. En todos los casos se realizó una optimización estructural completa. Los parámetros de celda unidad y las posiciones de los átomos se ajustaron hasta alcanzar la tolerancia correspondiente en los elementos del tensor tensión y las fuerzas totales por debajo de 1 kBar y 0.01 eV/Å, respectivamente. También usando VASP se realizó el análisis de carga de Bader.

5.2.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto del dopado sobre la estructura cristalina y amorfa.

Los patrones de difracción de rayos X (XRD) para los films de P3HT y P3HT dopado con LiTFSI (P3HT-LiTFSI) se muestran en la Figura 5.2.1 (a). Los picos típicos de difracción para los films del polímero P3HT puro se observan en $2\theta \sim 5.3, 10.8$ y 16.2° , asociados con los planos de Bragg (100), (200) y (300), respectivamente, correspondientes a la estructura monoclinica con el grupo espacial P21/c [44,47].

Otra característica típica en difracción de los films del polímero P3HT es un amplio pico difuso en $2\theta \sim 22-25^\circ$, generalmente asociado con los planos de Bragg desordenados (0k0) [6,46-48].

La adición de pequeñas cantidades de dopante LiTFSI en el patrón de difracción del polímero P3HT produjo un ligero desplazamiento de los picos de difracción asociados con los planos de Bragg (h00) hacia valores más bajos de 2θ , lo que sugiere una ligera expansión de la celda unidad.

Se observó un ligero aumento en el pico de difracción asociado al plano de Bragg (300) y la aparición de otros picos de difracción agudos de menor intensidad en $2\theta \sim 8.0, 29.5$ y 32.3° con la adición de LiTFSI, lo que sugiere una ligera modificación aparente de la estructura cristalina.

Es importante remarcar que estos picos de XRD no se correlacionan con los asociados con la estructura cristalina de LiTFSI, lo que descarta una posible segregación de dopantes [49]. El tamaño medio de cristalita usando el pico asociado con el plano de Bragg (100) arrojó un diámetro de ~ 15 nm tanto para los casos sin dopar como para los dopados. Sin embargo, la ubicación del dopante LiTFSI en la región cristalina o amorfa de la estructura del polímero P3HT aún no se ha discutido a fondo en la literatura.

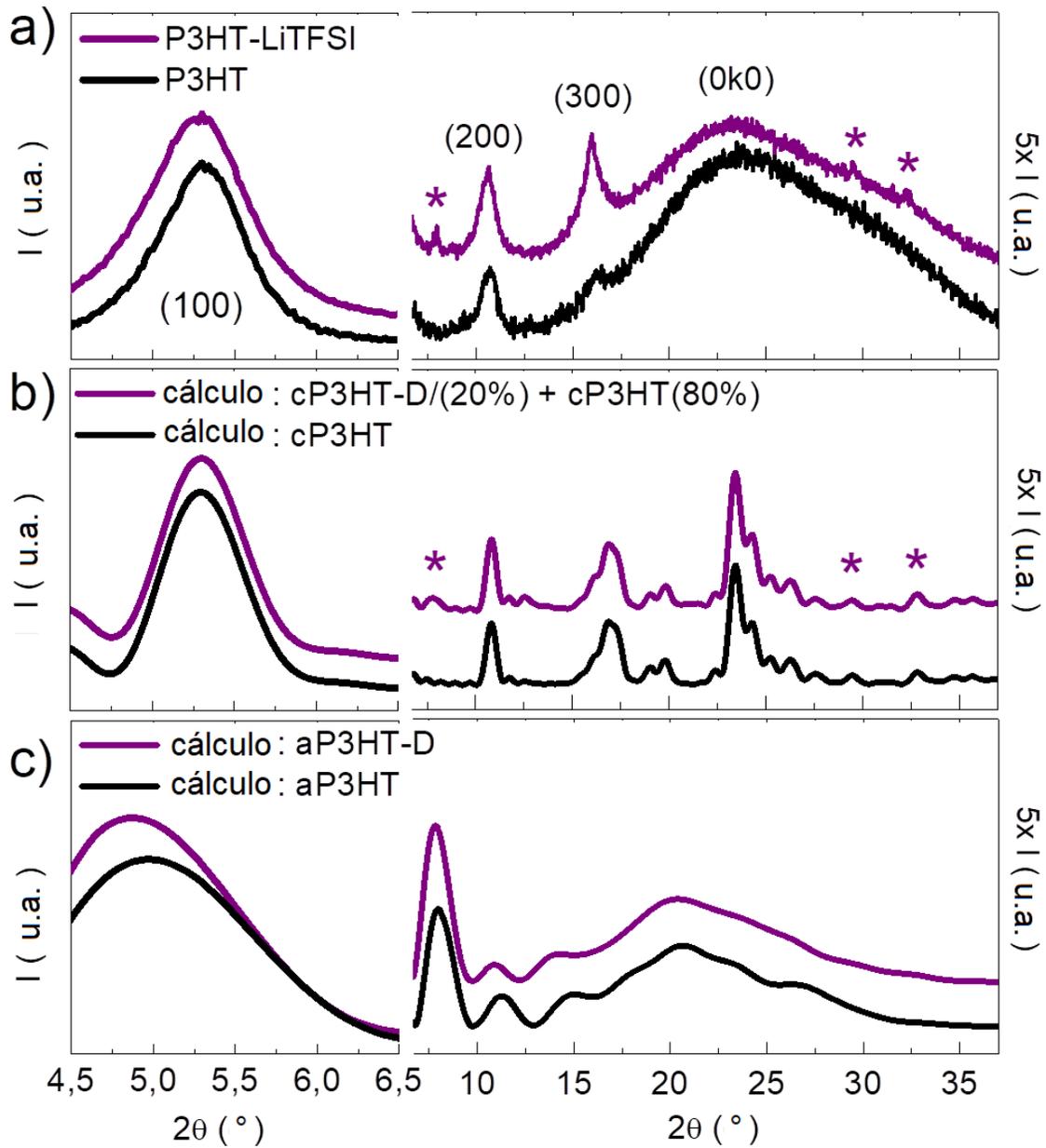


Figura 5.2.1 – (a) Difractogramas experimentales para P3HT y P3HT-LiTFSI. Cálculo teórico de patrones de difracción de rayos X para P3HT y P3HT-LiTFSI en sus modelos (b) cristalinos (cP3HT, cP3HT-D) y (c) amorfos (aP3HT, aP3HT-D).

Por esta razón, realizamos un cálculo teórico del patrón de difracción de rayos X mediante la metodología de Debye para sistemas P3HT (cP3HT) totalmente cristalinos y P3HT-LiTFSI (cP3HT-D) totalmente cristalinos utilizando en ambos casos para simular un cluster de un

tamaño cristalino de ~ 15 nm, lo más cerca posible de las dimensiones de las cristalitas estimadas experimentalmente.

La celda unidad para cP3HT se obtuvo para el polimorfo de fase I con estructura monoclinica (grupo espacial P21/c) [50, 51] y la celda unidad para cP3HT-D se obtuvo de la misma celda unidad P3HT pero expandida a una supercelda de 1x2x1 y se transformó al grupo espacial P1 para eliminar la simetría traslacional.

Luego, se agregó el dopante LiTFSI para obtener una relación tiofeno/LiTFSI de 8:1, que es similar a la relación tiofeno/LiTFSI nominal experimental ~ 10:1 para considerar el dopaje casi completo en la estructura cristalina. Antes del cálculo teórico de los patrones XRD, los modelos cristalinos de cP3HT y cP3HT-D con diferentes posiciones de dopante LiTFSI se sometieron a optimización geométrica y sus estructuras optimizadas se muestran en la Figura 5.2.2.

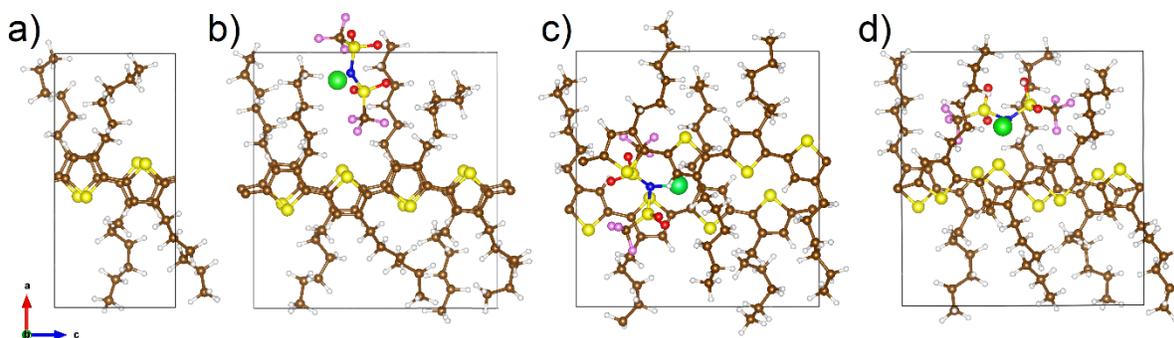


Figura 5.2.2 – Celda unidad para (a) cP3HT cristalino, (b) cP3HT-D/ (dopante LiTFSI paralelo a las cadenas laterales de hexilo del P3HT), (c) cP3HT-D// (dopante LiTFSI perpendicular a la cadena principal de tiofeno de P3HT) y (d) cP3HT-D/// (LiTFSI dopante perpendicular a las cadenas laterales de hexilo y paralelo a la cadena principal de tiofeno de P3HT) después de la optimización geométrica. Los colores de referencia para los átomos son: carbono (marrón), azufre (amarillo), hidrógeno (blanco), oxígeno (rojo), nitrógeno (azul), flúor (rosado) y litio (verde).

Las diferentes posiciones de los dopantes, incluido el no dopado (cP3HT puro), el LiTFSI paralelo a las cadenas laterales hexilo de P3HT (cP3HT-D/), el dopante LiTFSI perpendicular a la cadena principal de tiofeno de P3HT (cP3HT-D//) y el dopante LiTFSI perpendicular a las cadenas laterales de hexilo y paralelas a la columna vertebral de tiofeno de P3HT (cP3HT-D///), se muestran en la Figura 5.2.2 a-d, respectivamente.

Es importante señalar que las energías finales después de la optimización geométrica para cP3HT, cP3HT-D/, cP3HT-D// y cP3HT-D/// fueron 65.1, 274.5, 478.6 y 365.9 kcal/mol, respectivamente, lo que sugiere que la configuración más favorable es cP3HT-D/ entre todas las configuraciones dopadas.

Con respecto al patrón de XRD calculado, el caso no dopado (cP3HT) mostró una muy buena coincidencia con el patrón experimental de P3HT, particularmente para aquellos picos en $2\theta \sim 5.3, 10.8$ y 16.2° atribuidos a los planos de Bragg (100), (200) y (300), como se muestra en la Figura 5.2.1 (b). Sin embargo, como era de esperar, la amplia región del pico difuso en $2\theta > 20^\circ$ no fue posible de reproducir adecuadamente con el modelo cristalino.

Por otro lado, los patrones de XRD calculados para cP3HT con dopante LiTFSI en diferentes posiciones cP3HT-D/, cP3HT-D// y cP3HT-D/// se muestran en la Figura 5.2.3.

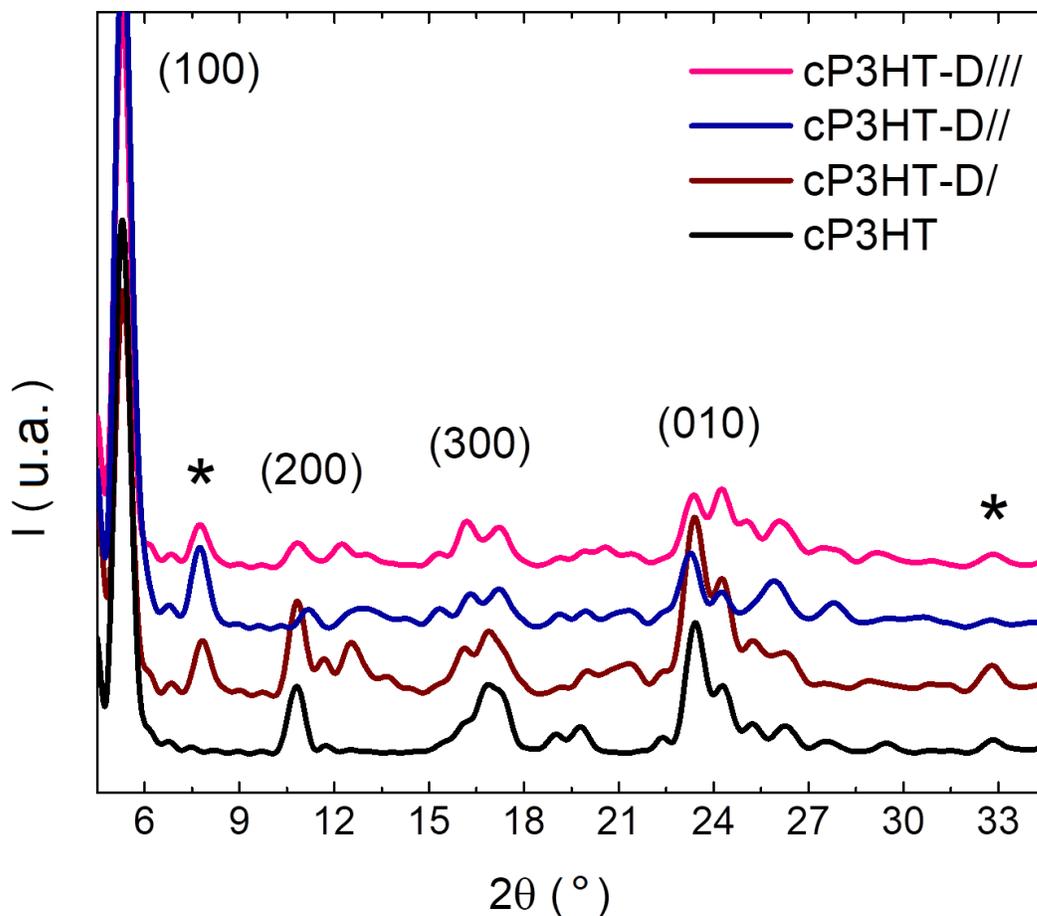


Figura 5.2.3 – Cálculos de patrones de difracción de rayos X para los modelos estructurales cP3HT, cP3HT-D/, cP3HT-D// y cP3HT-D///.

Como tendencia general, todos estos casos mostraron un ligero desplazamiento del pico en $2\theta \sim 5.3^\circ$ y división del pico en $2\theta \sim 10.8^\circ$ (hacia 11.1 y 12.3°) y el pico en $2\theta \sim 16.2^\circ$ (hacia 15.7 y 16.6°) así como también la aparición de un fuerte pico de difracción en $2\theta \sim 7.8^\circ$, en buena correlación con la posición del pico pero con una intensidad menor que la observada experimentalmente.

El pico en $2\theta \sim 7.8^\circ$, asociado con el plano de Bragg (110), podría aumentar su intensidad debido a la presencia del dopante LiTFSI en una posición que es parcialmente atravesada por el plano de Bragg (110) en la celda unidad. Según esto, el aumento en la intensidad del pico de difracción de Bragg (110) podría sugerir la presencia de parte del dopante LiTFSI en la estructura cristalina del polímero P3HT dopado.

No obstante, la intensidad máxima relativamente alta de (110) en comparación con los datos XRD experimentales también podría sugerir que LiTFSI no está dopando completamente la estructura cristalina de P3HT. Para cuantificar aproximadamente el efecto, la suma de los patrones ponderados de 80% de cP3HT y 20% de cP3HT-D/ se representa gráficamente en la Figura 5.2.1 (b), que muestra una similitud aceptable con el patrón experimental.

Sin embargo, el pico amplio difuso en $2\theta > 20^\circ$ observado experimentalmente no pudo explicarse con los modelos cristalinos porque es más probable que se deba a la región amorfa de las muestras. Por esta razón, también estudiamos modelos amorfos de P3HT y P3HT dopado con LiTFSI para tener una mejor comprensión de la microestructura de este polímero semicristalino. Se obtuvieron modelos amorfos de P3HT y P3HT-LiTFSI (aP3HT y aP3HT-D, respectivamente) para dos celdas amorfas idénticas con un volumen de $3 \times 3 \times 3 \text{ nm}^3$ que contenían 2663 átomos, incluyendo en un caso P3HT puro (aP3HT) y en el otro caso P3HT con dopante LiTFSI en una relación tiofeno/LiTFSI de 10:1 considerando el dopaje completo de la estructura amorfa (aP3HT-D).

Ambos sistemas amorfos aP3HT y aP3HT-D, después de la optimización completa anteriormente descrita, terminaron con una densidad estabilizada de $1.1 - 1.2 \text{ g.cm}^{-3}$ a 300 K, lo que dio lugar a las estructuras optimizadas para aP3HT y aP3HT-D que se muestran en la Figura 5.2.4 (a) y (b) respectivamente.

El patrón de XRD calculado para aP3HT mostró picos en $2\theta \sim 5.0, 8.2, 11.2, 15.0^\circ$ y dos picos amplios en $2\theta \sim 21$ y 27° , como se muestra en la Figura 5.2.1 (c), estando de acuerdo con lo

experimental y explicando con una buena precisión el pico amplio observado experimentalmente en $2\theta > 20^\circ$.

En el caso de aP3HT-D, el patrón de XRD calculado mostró un ligero desplazamiento de todos los picos hacia valores de 2θ más bajos con respecto al P3HT puro, también en buena correlación con los datos experimentales.

En la Figura 5.2.4 (c) se muestra una vista de primer plano de las regiones dopantes LiTFSI seleccionadas de aP3HT-D, lo que demuestra una homogeneidad relativamente buena y la proximidad del dopante LiTFSI a los grupos tiofeno de P3HT. Por lo tanto, sugerimos que la adición del dopante LiTFSI podría inducir a la pérdida parcial de coherencia de corto alcance entre las distancias tiofeno a tiofeno de P3HT, con aquellas relacionadas con el pico ancho asociado con los planos de Bragg desordenados (0k0), pero principalmente asociadas con la región amorfa.

Sobre la base de estos resultados, sugerimos que el dopante LiTFSI podría ubicarse en regiones tanto cristalinas como amorfas del polímero P3HT, al menos para la metodología típica de preparación de soluciones en una concentración típica de tiofeno/LiTFSI 10:1.

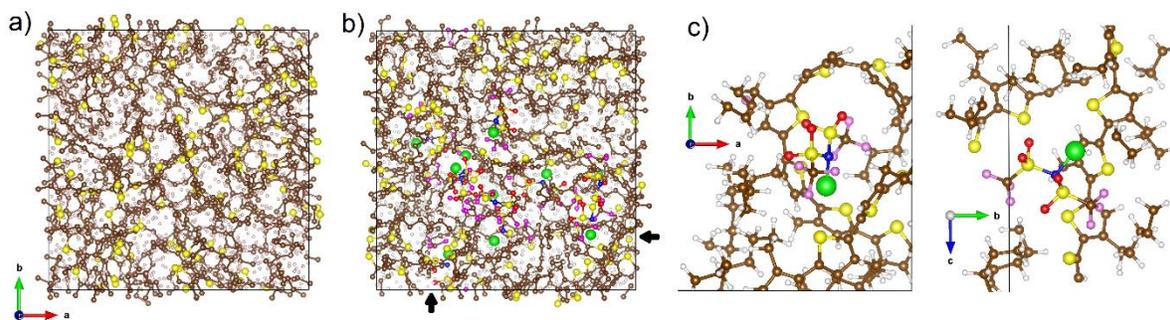


Figura 5.2.4 – Celdas amorfas para (a) aP3HT y (b) aP3HT-D después de la dinámica molecular y optimización geométrica. (c) Ampliación de las regiones seleccionadas de dopantes de LiTFSI para mayor claridad correspondientes a las indicadas con flechas en (b).

Efecto del dopado en las propiedades vibratorias.

Hicimos medidas de espectroscopía Raman para estudiar el dopaje de LiTFSI en el polímero P3HT. Para la obtención de los espectros Raman de las muestras P3HT y P3HT-LiTFSI utilizamos dos longitudes de onda de excitación diferentes, 785 nm para condiciones sin

resonancia y 532 nm para condiciones de resonancia, se muestran en la Figura 5.2.5 (a) y (b), respectivamente.

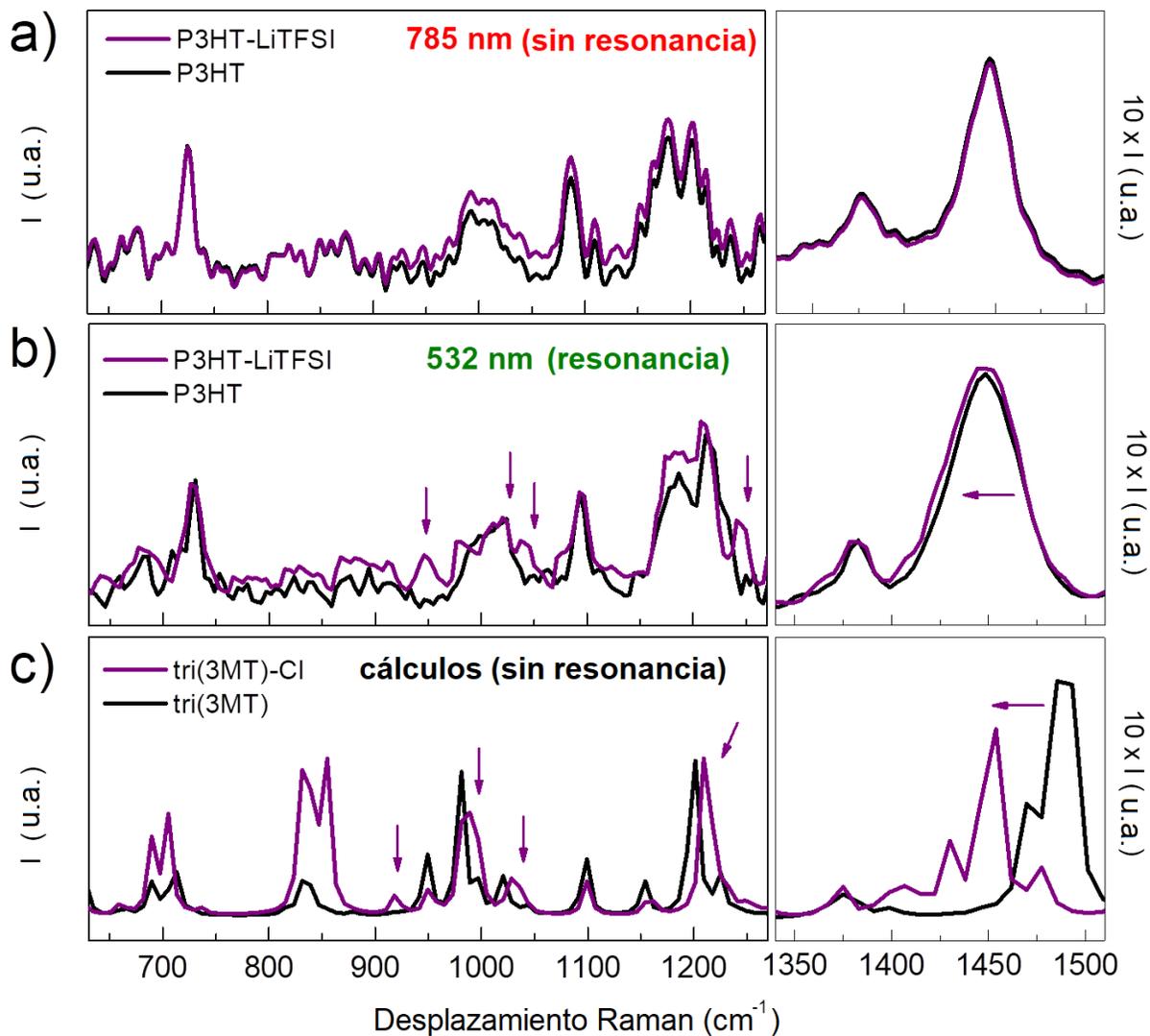


Figura 5.2.5 – Espectros Raman experimentales para P3HT y P3HT-LiTFSI obtenidos en (a) condiciones sin resonancia (usando un láser de 785 nm) y (b) resonancia (usando un láser de 532 nm). (c) Cálculo teórico fuera de resonancia de los espectros Raman para modelos no dopados [tri(3MT)] y dopados [tri(3MT)-Cl] (ver Figura 5.2.6).

Aunque los espectros Raman obtenidos en condiciones sin resonancia no mostraron modificaciones significativas con el proceso de dopaje (Figura 5.2.5 (a)), los espectros Raman obtenidos en condiciones de resonancia mostraron algunas diferencias para las muestras de P3HT y P3HT-LiTFSI (Figura 5.2.5 (b)).

Es conocida la mejora de las intensidades relativas de algunos modos vibracionales para las condiciones de resonancia. La similitud de la energía de excitación con la energía necesaria para promover la molécula a estados vibratorios excitados produce una mejora en la intensidad Raman de estos modos.

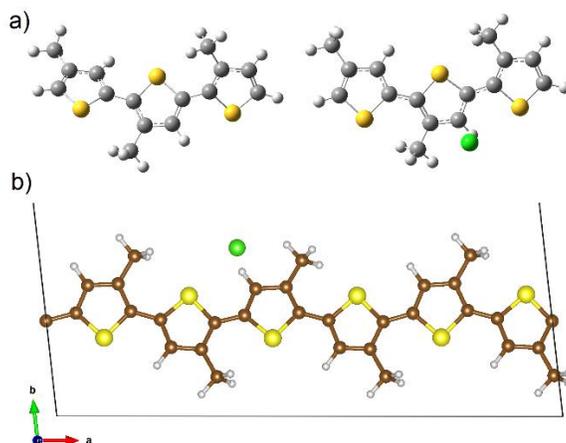


Figura 5.2.6 – (a) modelos de tri(3-metiltiofeno) [tri(3MT)] y tri(3-metiltiofeno) dopado con cloro [tri(3MT)-Cl] después de la optimización utilizados para el cálculo de los espectros Raman teóricos fuera de resonancia de poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) dopado y no dopado. (b) modelo periódico de poli(3-metiltiofeno) (P3MT) dopado con cloro (P3MT-Cl) después de la optimización geométrica utilizada como referencia para el poli(3-hexiltiofeno) dopado.

Sin embargo, es importante señalar que las condiciones de resonancia alteran casi por igual la respuesta Raman de P3HT y P3HT-LiTFSI porque las energías de absorción para ambos casos no se modifican drásticamente desde la región de absorbancia típica de 470 – 620 nm con un máximo de ~ 500 a 560 nm tanto para el P3HT no dopado como para el dopado con LiTFSI [52]. Las principales diferencias en los espectros Raman de resonancia con respecto a los espectros Raman fuera de resonancia para P3HT sin dopar, son una ligera mejora de la intensidad relativa de algunos modos de vibración (por ejemplo el modo de estiramiento C-C del tiofeno en $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ y los modos de flexión C-H en ~ 1210 y 1095 cm^{-1}) y otras modificaciones sutiles por debajo de 1000 cm^{-1} .

Sin embargo, las principales modificaciones en los espectros de resonancia Raman con respecto a las condiciones de fuera de resonancia se observan cuando tiene lugar el proceso de dopaje. La modificación típica de los espectros Raman para P3HT dopado, ha sido ampliamente estudiada en la literatura, se centra principalmente en el cambio del modo de estiramiento C-C del P3HT

en 1450 cm^{-1} hacia números de onda más bajos cuando está dopado, provocado principalmente debido a la formación de portadores de carga en los anillos de tiofeno [53,54].

Sin embargo, también observamos modificaciones sutiles en otras regiones de los espectros Raman (es decir, en el rango de $900\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$), especialmente para condiciones de resonancia, como se muestra en la Figura 5.2.5 (b). Buscando un mejor conocimiento sobre el proceso de dopaje y una explicación de estas otras modificaciones sutiles, calculamos los espectros Raman mediante cálculos DFT (Figura 5.2.5 (c)) utilizando un trímero de 3-metilthiofeno [tri(3MT)], y para simular un proceso de dopaje de un electrón, agregamos un átomo de cloro [tri(3MT)-Cl], como se muestra en la Figura 5.2.6 (a).

Este sistema relativamente pequeño se eligió para estudiar el efecto de corto alcance del proceso de dopaje solo con fines de cálculo Raman para equilibrar el alto costo computacional. También es importante remarcar que el proceso de dopaje en este sistema se basa en una relación tiofeno/Cl de 3:1, que es claramente más pesada que la esperada para el caso experimental con una relación nominal tiofeno/LiTFSI de $\sim 10:1$.

Sin embargo, incluso más allá de las limitaciones de nuestro modelo, observamos no solo el cambio claro del modo de estiramiento C-C en 1450 cm^{-1} hacia números de onda más bajos debido a la formación de portadores de carga, sino también otras características interesantes en la región de $\sim 900\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, estando de acuerdo con los espectros Raman experimentales de las muestras de P3HT-LiTFSI.

Específicamente, nuestros cálculos Raman teóricos que se muestran en la Figura 5.2.5 (c) mostraron que el proceso de dopaje conduce a un corrimiento en el pico de ~ 1480 a 1450 cm^{-1} para el modo de estiramiento C-C de la cadena principal de tiofeno, sin cambios drásticos en $\sim 1375\text{ cm}^{-1}$ para el modo de estiramiento C-C del anillo del tiofeno, un corrimiento de 1200 a 1210 cm^{-1} para el modo flexión C-H del anillo dopado del tiofeno, sin cambios drásticos de 1155 y 1098 cm^{-1} para el modo de flexión C-H de los anillos no dopados del tiofeno, un corrimiento de 1020 a 1032 cm^{-1} para el modo de flexión C-C-H del metilo, un corrimiento de 981 a 989 cm^{-1} para el modo de flexión C-C-C del anillo dopado de tiofeno, ningún cambio drástico en 950 cm^{-1} para el modo flexión C-C-C de anillos no dopados del tiofeno, un incremento de 920 cm^{-1} para el modo de flexión C-C-C del tiofeno e incrementos de 830 a 850 cm^{-1} y 690 a 710 cm^{-1} para los modos de estiramiento C-S del tiofeno. La mayoría de estas características concuerdan bien con

los espectros Raman experimentales de las muestras de P3HT y P3HT-LiTFSI, lo que sugiere que tuvo lugar el proceso de dopaje.

Efecto del dopado en las propiedades electrónicas: transferencia de carga.

Para este propósito, estudiamos el mecanismo de dopado de LiTFSI en P3HT por medio de cálculos de DFT utilizando condiciones de contorno periódicas como un enfoque de corto alcance para dopar una sola cadena de polímero, sin considerar características estructurales de largo alcance como la cristalinidad y la amorfa.

En este modelo, el sistema utilizado para los cálculos se basa en una celda del grupo espacial P1 que contiene una sola cadena de poli(3-metiltiofeno) (P3MT) con diferentes posiciones de dopante LiTFSI, como se muestra en la Figura 5.2.7. En este modelo, asumimos una relación tiofeno/LiTFSI de 6:1, que está cerca de una relación nominal tiofeno/LiTFSI de ~10:1, para equilibrar el costo computacional de usar la molécula dopante LiTFSI completa.

Es importante señalar que también se calculó un modelo idéntico pero utilizando un átomo de cloro (Cl) como dopante en lugar de una molécula de LiTFSI (denominado como P3MT-Cl) como referencia a un proceso típico de dopaje de un electrón con un átomo como el cloro. La estructura de P3MT-Cl después de la optimización se muestra en la Figura 5.2.6 (b), y las longitudes de alternancia del enlace carbono - carbono de la cadena principal y del anillo de tiofeno se muestran en la Figura 5.2.8 (a).

La mayor pérdida de carga electrónica se encuentra en el átomo de carbono del tiofeno C10, cerca del dopante de cloro, pero también mostró cierta localización en los átomos de carbono del tiofeno C3, C7, C11, C15, C19 y C23 (todos los átomos de carbono fueron asignados, como se puede ver en la Figura 5.2.7), y aquellos unidos al sustituyente alquilo, como se muestra en la Figura 5.2.8 (b).

El momento magnético se encuentra principalmente en el átomo de carbono C9 del tiofeno, en el mismo anillo de tiofeno donde se ubica principalmente la carga, en relación con la presencia de un electrón desapareado, como se muestra en la Figura 5.2.8 (b).

Finalmente, los mapas de diferencia de densidad de carga electrónica y densidad de espín evidenciaron la presencia de carga y espín para el P3HT cuando se dopa con cloro, como se muestra en la Figura 5.2.9. Sobre la base de todos estos cálculos, proponemos la posible

estructura que esquematiza el mecanismo de dopaje con cloro (Cl) del polímero P3MT que se muestra en la Figura 5.2.9.

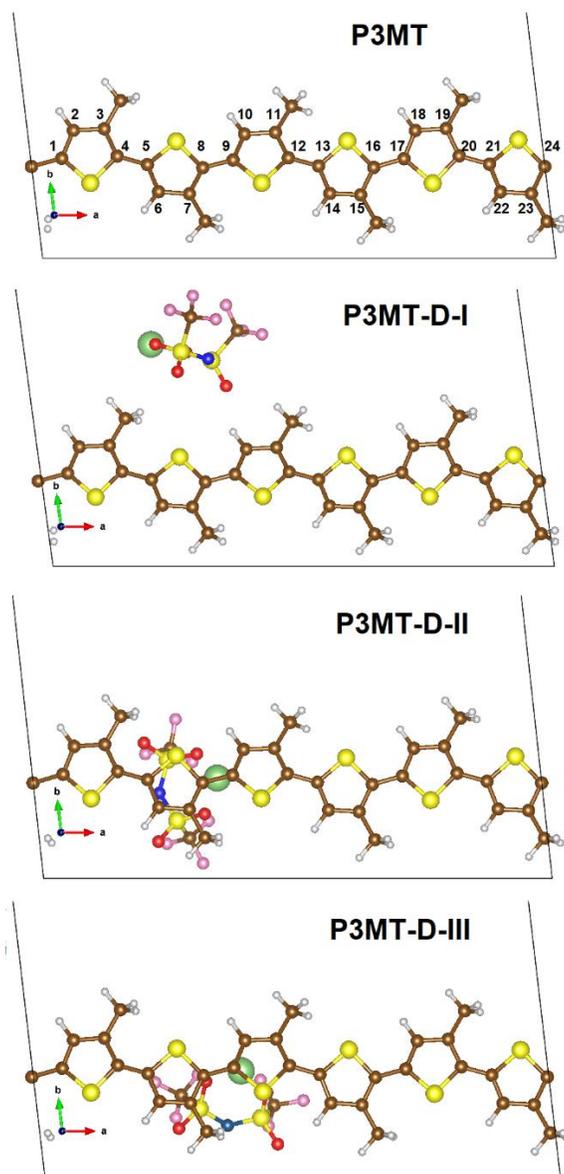


Figura 5.2.7 – Modelos periódicos de poli(3-metiltiofeno) después de la optimización geométrica para el caso no dopado (P3MT), LiTFSI dopado en la cadena lateral (P3MT-D-I), LiTFSI dopado en la parte superior perpendicular a la cadena (P3MT-D-II) y LiTFSI dopado en la posición superior paralela a la cadena (P3MT-D-III).

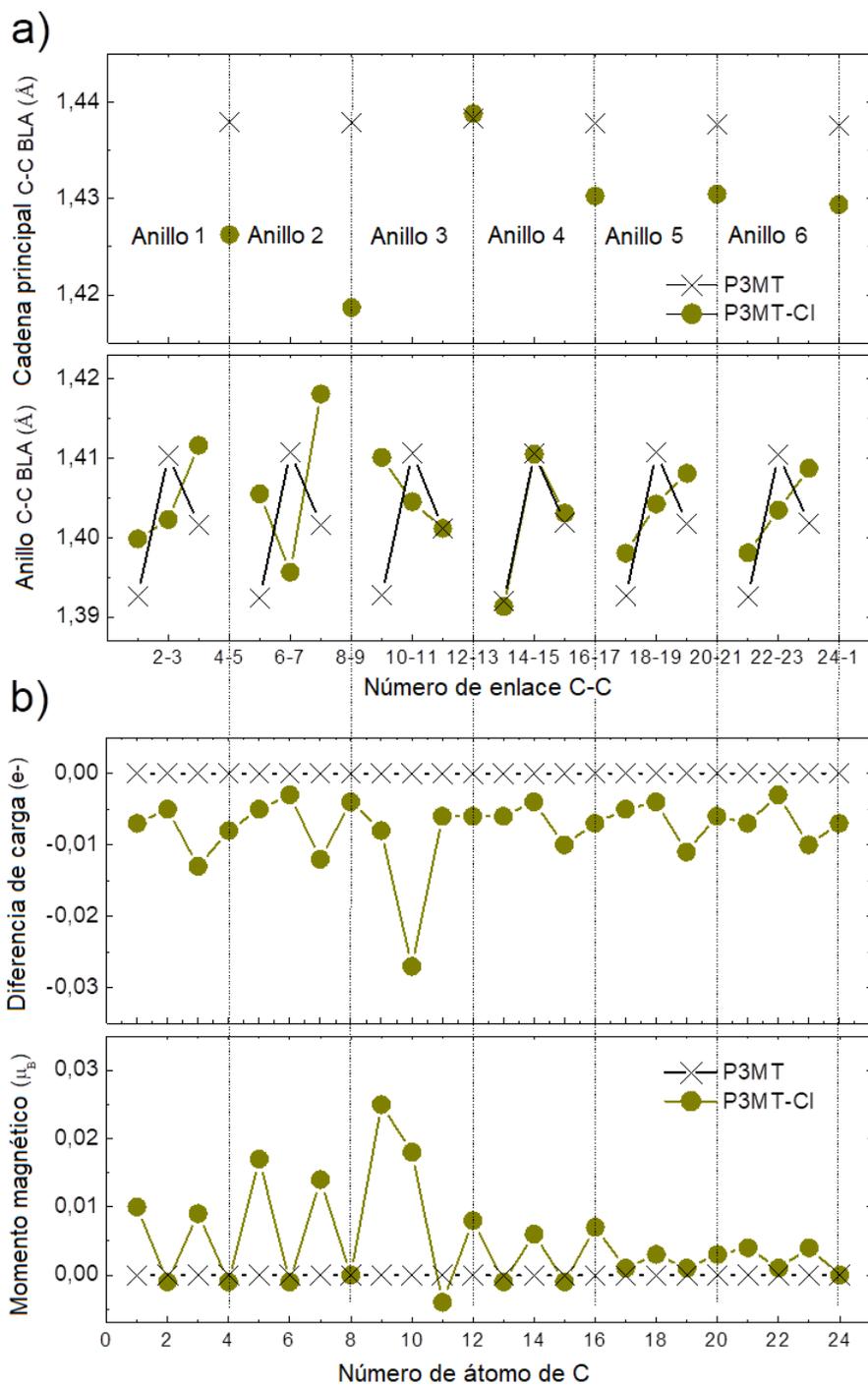
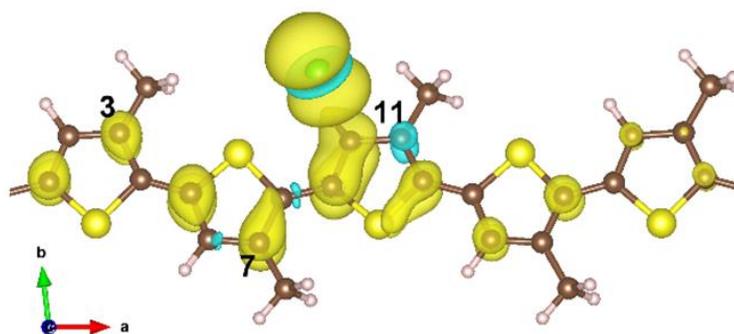
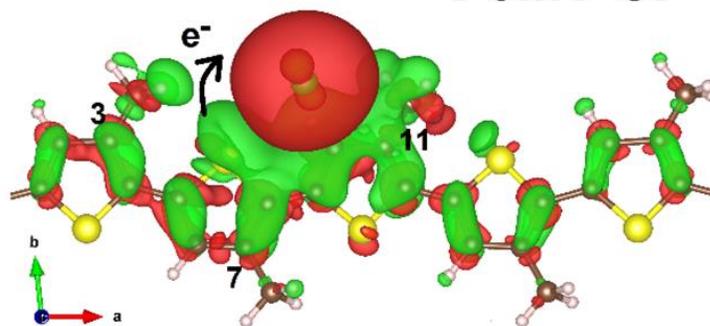


Figura 5.2.8 – Longitud de alternancia de enlace C-C del anillo de tiofeno y la cadena principal y (b) diferencia de carga y momento magnético para P3MT-Cl.

P3MT-Cl



vista superior

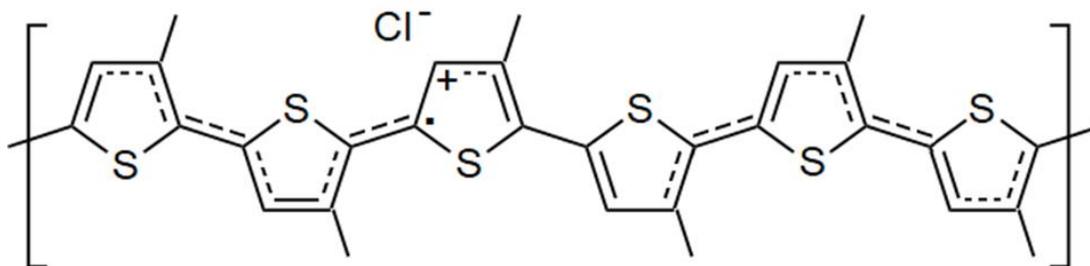


Figura 5.2.9 – Mapas de diferencia de densidad de carga para P3MT-Cl con pérdida y ganancia de densidad electrónica mostradas en verde y rojo, respectivamente (parte superior). Mapas de densidad de espín para P3MT-Cl con densidad de espín hacia arriba (spin-up) y hacia abajo (spin-down) mostradas en amarillo y azul, respectivamente (parte del medio). Posible estructura resonante para P3MT después del dopaje con cloro (Cl) (Parte inferior).

Para el sistema P3MT dopado con LiTFSI, se eligieron tres posiciones dopantes diferentes: en el lado del alquilo (P3MT-D-I), en la parte superior perpendicular (P3MT-D-II) y en la parte superior paralela a la cadena principal del polímero (P3MT-D-III), como se muestra en la Figura 5.2.7.

Utilizamos estas tres configuraciones diferentes en nuestros cálculos de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) para simular (en un sistema simplificado debido al costo computacional) no solo la ubicación más estable del dopante LiTFSI en el región cristalina, sino también otras dos configuraciones que eran menos estables en la región cristalina pero que muy probablemente estarían presentes en la región amorfa. De hecho, en nuestros cálculos de dinámica molecular (DM) del dopante LiTFSI en la forma amorfa de P3HT, evidenciamos la presencia de ubicaciones de LiTFSI similares a las probadas en el siguiente sistema simplificado utilizando el enfoque DFT.

Las energías de interacción entre los dopantes P3MT y LiTFSI se calcularon de la siguiente manera:

$$E_{\text{int}} = E_{\text{P-D}} - (E_{\text{P}} + E_{\text{D}})$$

Siendo $E_{\text{P-D}}$ la energía total del P3MT dopado con LiTFSI, E_{P} la energía total de P3MT y E_{D} la energía total del LiTFSI. Los valores de energía de interacción (E_{int}) calculados fueron -0.05, -0.60 y -0.56 eV para las estructuras P3MT-D-I, P3MT-D-II y P3MT-D-III, respectivamente.

Un resultado importante es que todos los valores calculados de E_{int} fueron negativos, lo que significa una interacción favorable entre el polímero y el dopante. Estos valores también indican que las interacciones más favorables ocurren para las configuraciones P3MT-D-II y P3MT-D-III. Las longitudes de alternancia del enlace C-C del anillo y la columna vertebral se presentan en la Figura 5.2.10 (a).

P3MT-D-I no presentó cambios drásticos en sus enlaces C-C de anillo y cadena principal en comparación con el sistema no dopado. No obstante, las longitudes de enlace C-C de la cadena principal entre los anillos 1 y 2 y entre los anillos 2 y 3 para las estructuras P3MT-D-II y P3MT-D-III son bastante diferentes en comparación con las del P3MT sin dopar.

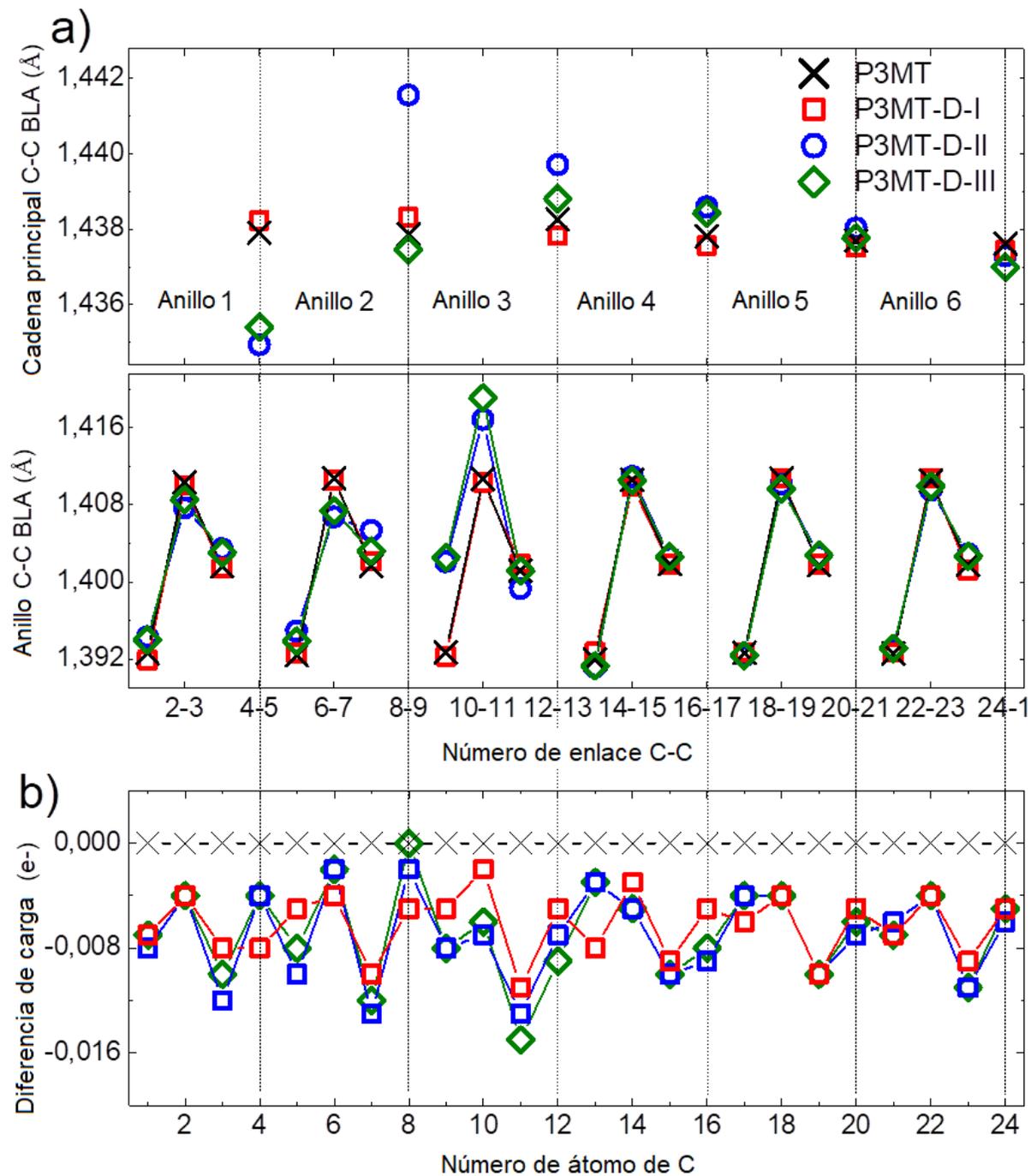


Figura 5.2.10 – (a) Longitud de alternancia del enlace C-C del anillo y la cadena principal y (b) diferencia de carga ΔQ para los sistemas P3MT, P3MT-D-I, P3MT-D-II y P3MT-D-III, expresada como pérdida de densidad electrónica con respecto al P3MT aislado sistema.

En particular, la longitud de enlace C-C de la cadena principal entre los anillos de tiofeno 1 y 2 disminuye drásticamente y la longitud de enlace C-C de la cadena principal entre los anillos de

tiofeno 2 y 3 aumenta drásticamente, lo que sugiere un aumento y una disminución en el orden de enlace C-C, respectivamente. Las longitudes de enlace C-C de los anillos de tiofeno presentaron modificaciones drásticas en comparación con el sistema P3MT no dopado, especialmente para los enlaces C-C que comprenden los anillos 2 y 3 de las estructuras P3MT-D-II y P3MT-D-III, como puede verse claramente en la Figura 5.2.10 (a).

La diferencia de carga electrónica, calculada para cada átomo de carbono es:

$$\Delta Q_i = Q_{i,P3MT-D} - Q_{i,P3MT}$$

Donde $Q_{i,P3MT-D}$ es la carga en el átomo “i” en los sistemas de polímeros dopados P3MT-D-I, P3MT-D-II y P3MT-D-III y $Q_{i,P3MT}$ es la carga del polímero P3MT no dopado, que se muestra en la Figura 5.2.10 (b). De acuerdo con estos resultados, mostramos una pérdida neta de carga electrónica de todos los átomos de carbono de la cadena polimérica P3MT cuando se dopan en cualquiera de las tres posiciones de LiTFSI, con una deslocalización relativamente alta.

Sin embargo, la pérdida de carga electrónica tiende a estar más localizada en los átomos C11, C7 y C3, como se muestra en la Figura 5.2.10 (b), lo que denota una cierta estabilización de las cargas positivas de P3MT en aquellos átomos de carbono unidos al grupo alquilo. Sorprendentemente, no se observó magnetismo en ningún sistema, lo que sugiere que el electrón desapareado probablemente esté deslocalizado o sea parte de un enlace químico.

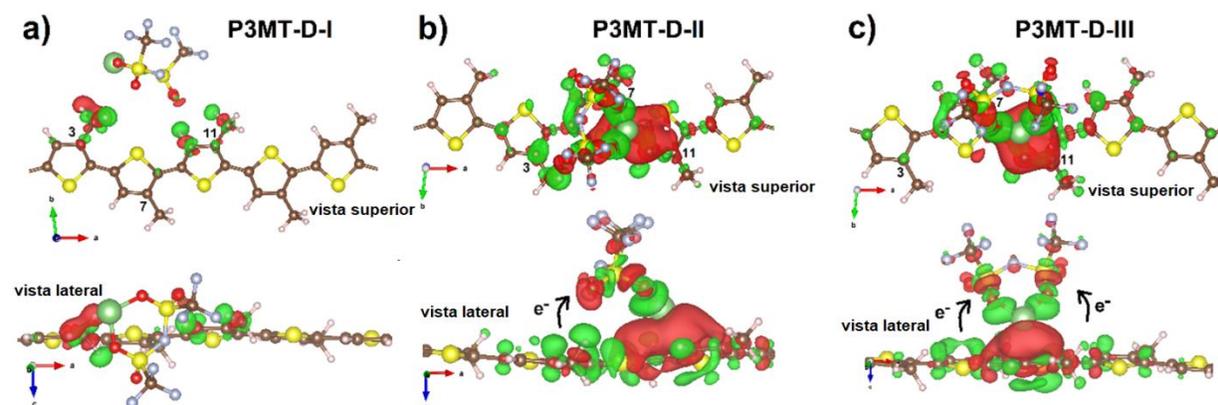


Figura 5.2.11 – Mapas de diferencia de densidad electrónica para P3MT-D-I, P3MT-D-II y P3MT-D-III, con pérdida y ganancia de densidad electrónica mostradas en verde y rojo, respectivamente.

Mapas de diferencia de densidad electrónica para P3MT-D-I, P3MT-D-II y P3MT-D-III se muestran en la Figura 5.2.11, con la pérdida y la ganancia de densidad electrónica mostradas en verde y rojo, respectivamente.

La diferencia de densidad electrónica se calculó con la siguiente expresión:

$$\Delta\rho(\vec{r})_{int} = \rho(\vec{r})_{P3MT-D} - (\rho(\vec{r})_{P3MT} + \rho(\vec{r})_D)$$

Donde $\rho(\vec{r})_{P3MT-D}$ es la densidad electrónica para los sistemas de P3MT-D-I, P3MT-D-II y P3MT-D-III, $\rho(\vec{r})_{P3MT}$ es la densidad electrónica del polímero P3MT sin dopar, y $\rho(\vec{r})_D$ es la densidad electrónica del dopante LiTFSI.

La interacción electrónica entre la cadena polimérica P3MT y el dopante se puede evidenciar claramente, particularmente para los sistemas P3MT-D-II y P3MT-D-III, mientras que es leve en el caso del sistema P3MT-D-I.

Para los sistemas P3MT-D-II y P3MT-D-III, el átomo de litio está fuertemente anclado en el anillo 3 de tiofeno, posiblemente a través de la formación de un enlace $\pi^{\cdots}\text{Li}$ típico perpendicular al anillo de tiofeno [55,56]. Esto podría sugerir que el electrón desapareado formado por el dopaje de un electrón en la estructura del polímero P3MT es parte del enlace $\pi^{\cdots}\text{Li}$, lo que conduce a una solución no magnética, sin polarización de espín, en el sistema. En este escenario, nuestros cálculos también sugieren que la pérdida de densidad electrónica de los anillos de tiofeno se debe principalmente a interacciones electrónicas con los grupos sulfonilo, aceptores electrónicos de LiTFSI. Sobre la base de la discusión anterior, proponemos tres posibles estructuras de resonancia para estructuras de P3MT dopadas con LiTFSI para esquematizar el proceso del mecanismo de dopaje, como se muestra en la Figura 5.2.12.

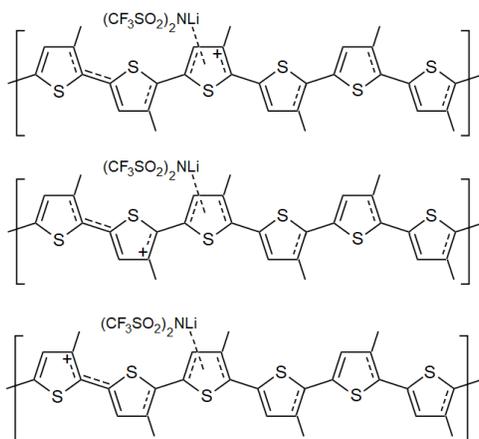


Figura 5.2.12 – Tres posibles estructuras de resonancia que esquematizan el mecanismo de dopaje del polímero P3MT con LiTFSI.

Efecto del dopado sobre las propiedades eléctricas: transporte de carga.

Los cálculos teóricos de la densidad de estados (DOS) para las estructuras P3MT, P3MT-D-I, P3MT-D-II y P3MT-D-III se muestran en la Figura 5.2.13. El comportamiento de semiconductor se evidencia para todas las estructuras, con una ligera reducción del band gap de ~1.2 a 1.0 eV cuando el polímero es dopado con LiTFSI, y no difirió de ~ 1.0 eV para las estructuras P3MT-D-II y P3MT-D-III. En todos los casos, la contribución a las bandas de valencia y conducción cerca del nivel de Fermi está asociada principalmente con elementos de carbono y azufre de los anillos de tiofeno, como se muestra en la densidad parcial de estados para P3MT, P3MT-D-I, P3MT-D-II y estructuras P3MT-D-III (Figura 5.2.14).

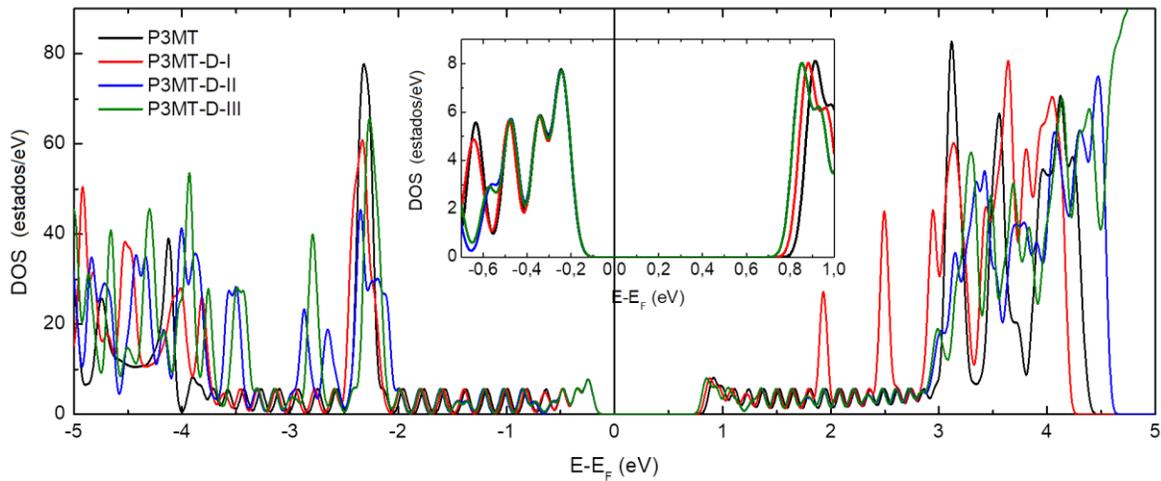


Figura 5.2.13 – Densidad de estados (DOS) para P3MT, P3MT-D-I, P3MT-D-II y P3MT-D-III. Las DOS en la zona de Fermi para todas las estructuras se muestran en el recuadro.

Experimentalmente se estudió el comportamiento semiconductor y el mecanismo de transporte de carga mediante la técnica de espectroscopía de impedancia. La respuesta de impedancia total (Z) está representada por la siguiente ecuación:

$$Z = Z' - jZ''$$

Siendo Z' la parte real y Z'' la parte imaginaria de la impedancia total. El módulo de impedancia ($|Z|$) y la fase (ϕ) frente a la frecuencia para las muestras de P3HT y P3HT dopadas con LiTFSI se muestran en la Figura 5.2.15 (a) y (b), respectivamente. Los diagramas de Nyquist representados como impedancia imaginaria ($-Z''$) versus impedancia real (Z') para todas las muestras se presentan en la Figura 5.2.15 (c).

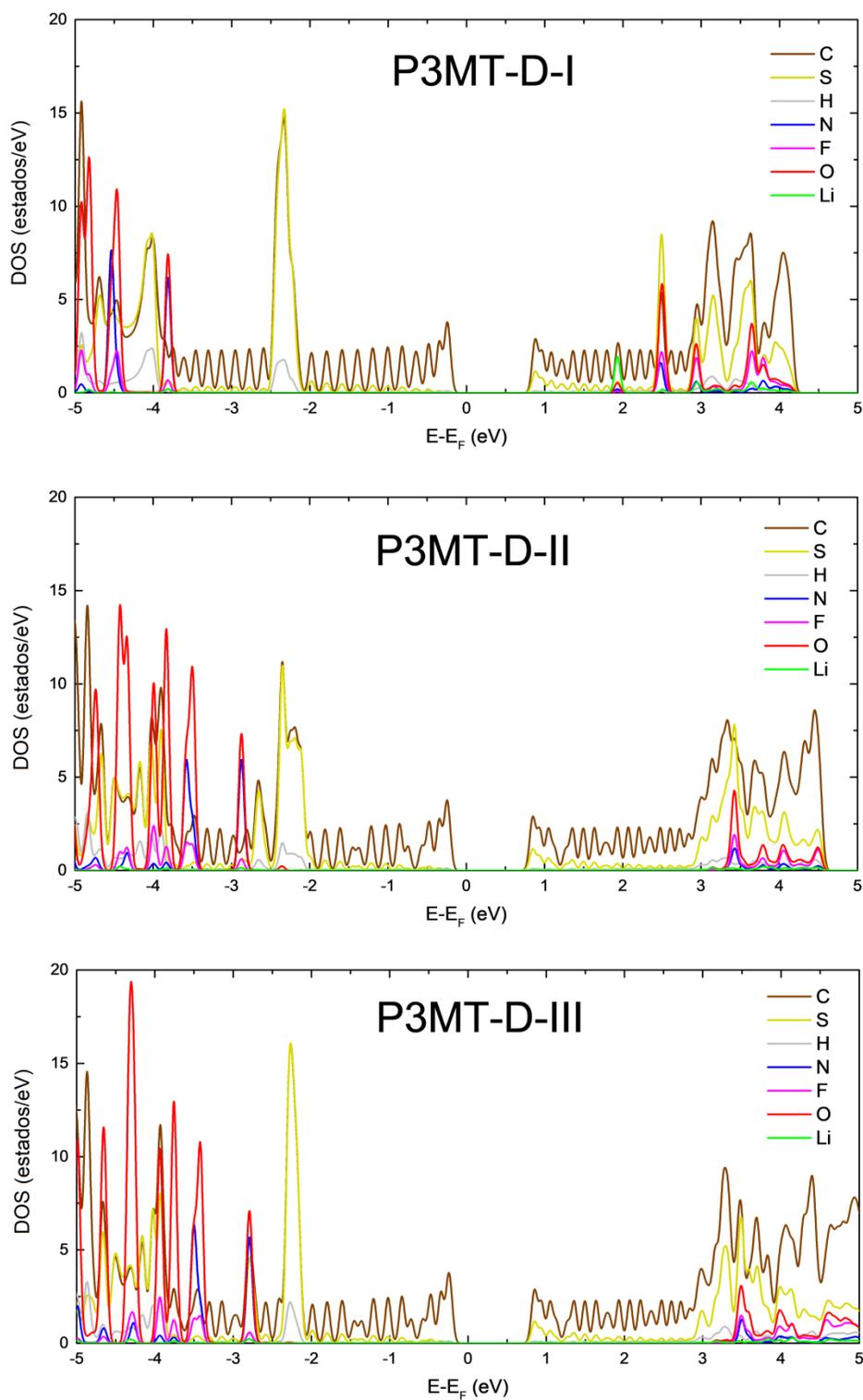


Figura 5.2.14 – Densidad parcial de estados (DOS) para P3MT, P3MT-D-I, P3MT-D-II y P3MT-D-III.

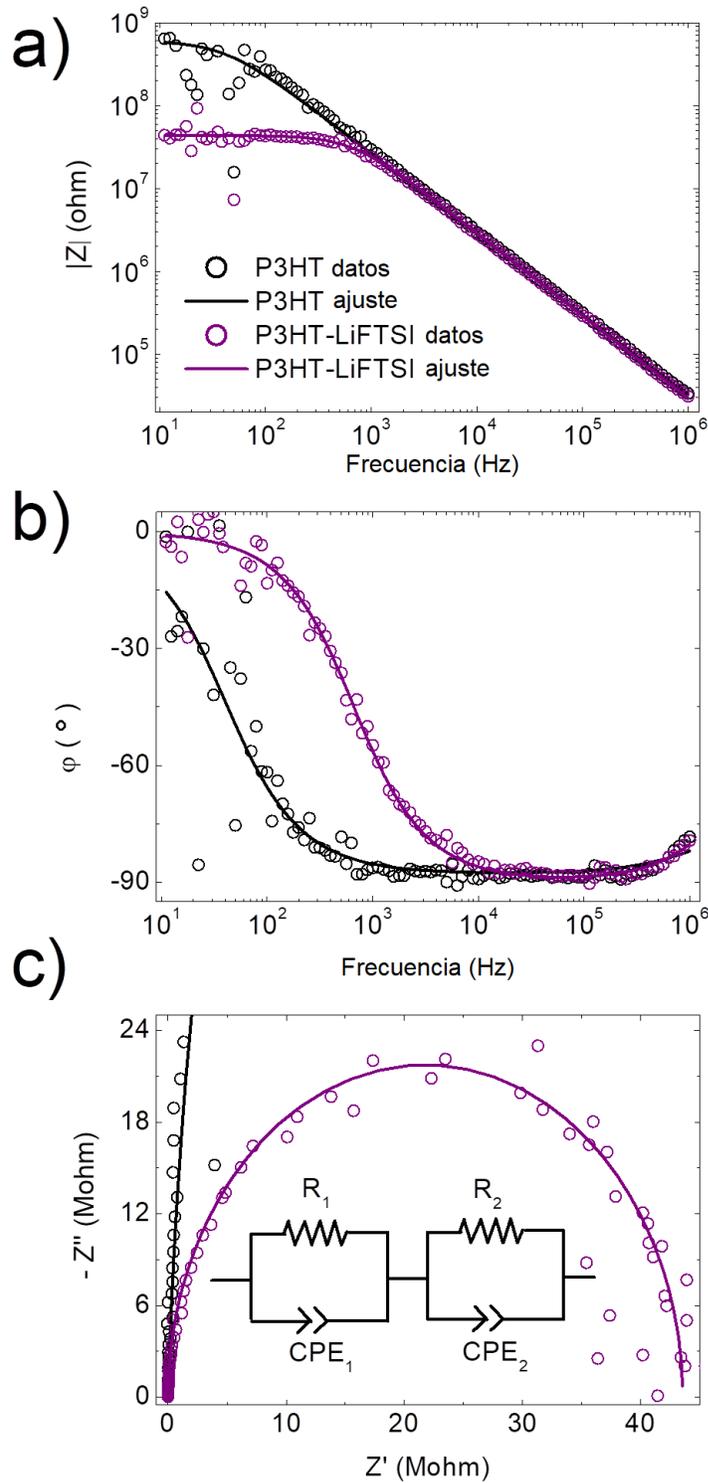


Figura 5.2.15 – (a) Módulo de impedancia ($|Z|$), (b) fase (φ) versus frecuencia y (c) diagramas de Nyquist ($-Z''$ vs Z') para P3HT y P3HT-LiFTSI. En el recuadro se muestra el modelo de circuito utilizado para ajustar los datos de impedancia.

Los datos de impedancia se ajustaron con un modelo de circuito basado en la combinación en serie de dos contribuciones, cada una de las cuales está formada por la combinación en paralelo de una resistencia (R) y un elemento de fase constante (CPE) como un capacitor no ideal, tal como se muestra en el recuadro de la Figura 5.2.15 (c).

Se observa una diferencia tanto en el módulo de impedancia ($|Z|$) como en la fase (φ) para los films de P3HT y P3HT-LiTFSI para frecuencias por debajo de $\sim 10^4$ Hz, lo que sugiere una gran disminución en la respuesta de impedancia por la contribución de frecuencias más bajas asociadas la combinación en paralelo de R_1 -CPE₁.

También se evidencia una disminución drástica en el arco de semicírculo del diagrama de Nyquist para P3HT-LiTFSI con respecto al P3HT y se asocia principalmente a una disminución en la resistencia de la contribución de baja frecuencia (R_2) pasando de $R_2 \sim 10^9$ a $10^8 \Omega$ cuando se dopa el sistema. De acuerdo a la geometría de nuestros films y los contactos eléctricos en las medidas de impedancia, la conductividad (σ) asociada con esta contribución mostró un aumento de $\sigma \sim 10^{-7}$ a $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$; que si lo relacionamos con el transporte eléctrico podemos considerar que la disminución drástica en la resistencia muestra el proceso de dopaje exitoso. En segundo lugar, el proceso R_2 -CPE₂ parece estar gobernando la conductividad eléctrica general para las muestras de P3HT y P3HT-LiTFSI. También es importante señalar que nuestros cálculos de primeros principios sugirieron que el litio probablemente esté anclado al anillo de tiofeno a través de enlaces π -Li y, por lo tanto, se espera una contribución insignificante al transporte de portadores de carga para las especies de iones de litio, también de acuerdo con la literatura [13]. Una posible explicación de la existencia de estas dos contribuciones podría interpretarse proponiendo que la contribución R_1 -CPE₁ está asociada con una región ordenada (posiblemente una región cristalina) y la contribución R_2 -CPE₂ está asociada con una región desordenada (posiblemente una región amorfa) que mostró una disminución importante en la resistencia, como se evidenció de manera similar cuando se usó como dopante al TCQN [15].

En nuestro caso, esta suposición está respaldada por el hecho de que nuestro análisis estructural, discutido anteriormente, sugirió que el dopante LiTFSI se encuentra principalmente en la región amorfa y solo una pequeña fracción se encuentra en la región cristalina. Además, nuestros cálculos DFT también sugieren que el dopante LiTFSI puede actuar efectivamente como un

aceptor electrónico solo cuando se encuentra cerca de los anillos de tiofeno de P3HT y es accesible a ellos.

En este sentido, el escenario más probable es que el LiTFSI se incorpore (dope) más eficientemente en la región amorfa principalmente por su particular geometría y la formación de un enlace químico $\pi^{\cdot\cdot}\text{Li}$ como mecanismo de anclaje, permitiendo la pérdida de carga electrónica de los anillos de tiofeno a través de los grupos sulfonilo.

5.2.5 CONCLUSIONES

En esta sección, podemos concluir que nuestro estudio experimental y teórico combinado sobre el mecanismo de dopaje LiTFSI del poli(3-hexiltiofeno) regioregular sugiere que el dopante LiTFSI no dopa completamente la estructura cristalina de P3HT, sino que se encuentra principalmente en regiones amorfas del polímero P3HT, al menos para la metodología típica de preparación de soluciones en una concentración típica de tiofeno/LiTFSI 10:1. Además, nuestros cálculos de espectroscopía Raman revelaron no solo el cambio claro del modo de estiramiento C-C en 1450 cm^{-1} hacia números de onda más bajos debido a la formación de portadores de carga, sino también otras características interesantes en la región de frecuencias más bajas, de acuerdo con los espectros Raman experimentales de muestras de P3HT-LiTFSI.

Finalmente, nuestros cálculos DFT también sugieren que el dopante LiTFSI puede actuar efectivamente como un aceptor electrónico solo cuando se encuentra cerca de los anillos de tiofeno de P3HT y es accesible a ellos. El mecanismo de dopaje del LiTFSI obedece principalmente a su particular geometría por la formación de un enlace químico $\pi^{\cdot\cdot}\text{Li}$ como mecanismo de anclaje, permitiendo la pérdida de carga electrónica de los anillos de tiofeno a través de los grupos sulfonilo. Además, la baja disociación del par electrónico LiTFSI y la formación del enlace químico $\pi^{\cdot\cdot}\text{Li}$ parecen estar bloqueando el transporte de iones de litio, convirtiendo al sistema en un conductor cuasi puramente electrónico.

5.2.6 REFERENCIAS

- [1] Sirringhaus, H. *et al.* Nature 1999, 401, 685–688.
- [2] Sirringhaus, H. *et al.* Science 2000, 290, 2123–2126.
- [3] Yan, H. *et al.* Nature 2009, 457, 679–686.
- [4] He, Z. *et al.* Nat. Photonics 2012, 6, 591–595.
- [5] Salleo, A. Mater. Today 2007, 10, 38–45.
- [6] Singh, R. K. *et al.* New J. Phys. 2006, 8, 112– 112.
- [7] Jung, I. H. *et al.* Sci. Rep. 2017, 7, 44704.
- [8] Glaudell, A. M. *et al.* Adv. Energy Mater. 2015, 5, 1401072.
- [9] Mendez, H.; *et al.* Nat. Commun. 2015, 6, 8560.
- [10] Lim, E. *et al.* Chem. Mater. 2018, 30, 998–1010.
- [11] Yamamoto, J. *et al.* Org. Electron. 2016, 28, 82–87.
- [12] Zhang, Q. *et al.* Energy Environ. Sci. 2012, 5, 9639–9644.
- [13] Patel, S. N. *et al.* ACS Nano 2012, 6, 1589–1600.
- [14] Liu, Z. *et al.* Adv. Funct. Mater. 2019, 29, 1805220.
- [15] Duong, D. T. *et al.* Org. Electron. 2013, 14, 1330–1336.
- [16] Hynynen, J. *et al.* Macromolecules 2017, 50, 8140–8148.
- [17] Scholes, D. T. *et al.* Adv. Funct. Mater. 2017, 27, 1702654.
- [18] Hynynen, J. *et al.* RSC Adv. 2018, 8, 1593–1599.
- [19] Geskin, V. M. *et al.* Int. J. Quantum Chem. 2003, 91, 350–354.
- [20] Gao, Y. *et al.* J. Phys. Chem. A 2002, 106, 5380– 5384.
- [21] Zade, S. S. *et al.* J. Phys. Chem. B 2006, 110, 15839–15846.
- [22] Zamoshchik, N. *et al.* J. Phys. Chem. C 2008, 112, 8408–8418.
- [23] Zhu, L. *et al.* Chem. Mater. 2011, 23, 5149–5159.
- [24] Gao, J. *et al.* J. Mater. Chem. C 2013, 1, 5638–5646.
- [25] Zamoshchik, N. *et al.* Adv. Funct. Mater. 2008, 18, 3377–3385.
- [26] Kaloni, T. P. *et al.* J. Phys. Chem. C 2015, 119, 3979– 3989.
- [27] Ghosh, R. *et al.* J. Phys. Chem. C 2016, 120, 11394– 11406.
- [28] Debye, P. Zerstreung Von Röntgenstrahlen. Ann. Phys. 1915, 351, 809–823.
- [29] Plimpton, S. J. Comput. Phys. 1995, 117, 1–19.

- [30] Hohenberg, P. *et al.* Phys. Rev. 1964, 136, B864–B871.
- [31] Kohn, W. *et al.* Phys. Rev. 1965, 140, A1133– A1138.
- [32] Frisch, M. J. *et al.* Gaussian 9, revision A.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- [33] Becke, A. D. J. Chem. Phys. 1993, 98, 5648–5652.
- [34] Lee, C. *et al.* Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1988, 37, 785– 789.
- [35] Stephens, P. J. *et al.* J. Phys. Chem. 1994, 98, 11623–11627.
- [36] Vosko, S. H. *et al.* Can. J. Phys. 1980, 58, 1200–1211.
- [37] Kresse, G. *et al.* Comput. Mater. Sci. 1996, 6, 15–50.
- [38] Kresse, G. *et al.* Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1993, 47, 558–561.
- [39] Kresse, G. *et al.* Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1994, 49, 14251–14269.
- [40] Kresse, G. *et al.* Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1999, 59, 1758–1775.
- [41] Blöchl, P. E. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1994, 50, 17953–17979.
- [42] Perdew, J. P. *et al.* Phys. Rev. Lett. 1996, 77, 3865–3868.
- [43] Perdew, J. P. *et al.* Phys. Rev. Lett. 1997, 78, 1396–1396.
- [44] Chu, C.-W. *et al.* Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 103306.
- [45] Kayunkid, N. *et al.* Macromolecules 2010, 43, 4961–4967.
- [46] Brinkmann, M. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 2011, 49, 1218–1233.
- [47] Qu, S. *et al.* NPG Asia Mater. 2016, 8, e292–e292.
- [48] Kim, Y. *et al.* Nat. Mater. 2006, 5, 197–203. 760
- [49] Tao, C. *et al.* Electrochim. Acta 2017, 257, 31–39.
- [50] Harrelson, T. F. *et al.* Macromolecules 2017, 50, 2424–2435. 767.
- [51] Poelking, C. *et al.* Macromolecules 2013, 46, 8941–8956. 770.
- [52] Guo, Y. *et al.* J. Mater. Chem. A 2014, 2, 13827– 13830.
- [53] Tsoi, W. C. *et al.* J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 9834–9843.
- [54] Nightingale, J. *et al.* J. Phys. Chem. C 2018, 122, 29129–29140.
- [55] Wu, J.; *et al.* Comput. Theor. Chem. 2012, 1000, 52–59.
- [56] Zheng, B. *et al.* Comput. Theor. Chem. 2013, 1017, 153–158.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES GENERALES y PERSPECTIVAS

6.1 CONCLUSIONES GENERALES

En esta tesis se estudiaron nanocompuestos de PEDOT:PSS y MWCNTs como electrodos para celdas solares poliméricas. Mediante microscopía Raman confocal en el plano y fuera del plano se observaron modificaciones estructurales del polímero, tanto en la proximidad con los nanotubos como en la interfaz con el ITO, y se pudo correlacionar estas modificaciones con el transporte eléctrico. En el caso de los nanocompuestos con cantidades muy pequeñas de MWCNTs ($X=1\%$ y 0.1%), se observó un aumento en la conductividad fuera del plano, es decir que serían los mejores porcentajes para ser empleados como electrodos.

Se estudiaron experimentalmente y teóricamente puntos cuánticos inorgánicos y orgánicos, más específicamente de TiO_2 y grafeno. Se analizó el efecto de las vacancias en ambos sistemas, y el efecto del dopado de nitrógeno y azufre en el caso de los puntos cuánticos de grafeno. La síntesis de los puntos cuánticos de TiO_2 fue realizada por un método novedoso a través de flujo de vapor de agua.

Se prepararon nanocompuestos donador:aceptor como capa activa, de PVK: TiO_2 y P3HT:GQD. En el primer sistema, también se realizó un estudio teórico de la interacción donador:aceptor, evaluando los defectos de vacancia del TiO_2 , detectados experimentalmente. En ambos nanocompuestos se observa una buena interacción entre el donador y aceptador, y se detectan cambios en sus propiedades eléctricas que conducen a concluir que pueden ser unos buenos sistemas para ser utilizados como capa activa de celdas solares poliméricas.

Por todo lo anteriormente dicho, se logró preparar exitosamente nanocompuestos originales de bajo costo, como electrodos y capa activa de celdas solares poliméricas y se realizaron estudios estructurales que se correlacionaron con los eléctricos. Este trabajo deja un cimiento para poder seguir avanzando fuertemente en la temática permitiendo alcanzar otros desafíos.

6.2 PERSPECTIVAS

En el marco de esta tesis se han dado los primeros pasos hacia el ensamblaje de las celdas solares poliméricas.

En la Figura 6.2.1 se muestra el depósito de PEDOT:PSS/P3HT:GQD (como electrodo y capa activa, respectivamente) en un sustrato de vidrio/ITO. En la figura se observa el depósito homogéneo de la doble capa, PEDOT:PSS y P3HT:GQD. En la Figura 6.2.2 se presenta el mismo sistema mostrado en la Figura 6.2.1 con un agregado de depósito de Au (realizado mediante sputtering).



Figura 6.2.1 – Film de vidrio/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:GQD.

Estas celdas solares necesitan de un estudio detallado respecto al espesor de cada una de sus capas, y dicho estudio demandaría una gran cantidad de trabajo y tiempo. Implicando además un diseño de “experimento” en el cual deben ajustarse parámetros multidimensionales, que obviamente escapan al objetivo principal de esta tesis. Por esta razón, el armado sistemático de estas celdas solares, ya habiendo estudiado cada una de sus componentes por separado, quedará para una próxima etapa por fuera de esta tesis.



Figura 6.2.2 – Film de vidrio/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:GQD/Au.