

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO



**ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LOS GRUPOS HIDROXILO EN
EL DEPÓSITO POR CAPA ATÓMICA PARA EL CRECIMIENTO
DE ZnO SOBRE GRAFENO**

GADDIEL ABRAHAM SANDOVAL IBARRA

*Tesis de Licenciatura para obtener el título de
Ingeniero en Nanotecnología*

Ensenada, México – 2022

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO



**ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LOS GRUPOS HIDROXILO EN EL DEPÓSITO
POR CAPA ATÓMICA PARA EL CRECIMIENTO DE ZnO SOBRE GRAFENO**

TESIS

Que para cubrir los requisitos necesarios para obtener el título de

Ingeniero en Nanotecnología

PRESENTA

Gaddiel Abraham Sandoval Ibarra

Aprobada por:

Dr. Hugo Alejandro Borbón Nuñez
Director

Dra. Eunice Vargas Viveros
Codirectora

Dr. Jonathan Guerrero Sánchez
Sinodal

Dr. José Israel Paez Ornelas
Sinodal

Dr. Franklin Muñoz Muñoz
Sinodal

RESUMEN

La sinergia entre el grafeno y el ZnO para la formación de nanomateriales híbridos con propiedades novedosas y de interés para la industria tecnológica requiere del desarrollo de procesos y técnicas que permitan su crecimiento controlado. Es por ello que resulta imprescindible conocer los mecanismos involucrados a nivel atómico para controlar de forma precisa cada uno de los pasos que conllevan a la formación de estos nanomateriales, permitiendo, además, hacer más eficiente su producción. El presente trabajo aborda el estudio de la interacción precursor-sustrato en el proceso de depósito por capa atómica para el crecimiento de ZnO sobre grafeno funcionalizado con grupos hidroxilo. Para este estudio se implementaron cálculos de primeros principios, utilizando la teoría del funcional de la densidad, considerando un mecanismo de captura mediada por terminaciones OH en superficie y dietilzinc (DEZ) como precursor de la primera reacción parcial. Los resultados sugieren que la existencia de grupos hidroxilo cercanos al complejo de reacción puede facilitar la adsorción de DEZ, así como, minimizar la energía de activación del primer intercambio de ligandos. Esto se debe a que estos grupos pueden propiciar la formación de interacciones no covalentes de tipo Van der Waals, atracción, y puentes de hidrógeno [C–H...O y O–H...O], las cuales estabilizan los sistemas y facilitan la primera reacción parcial. Al comparar las reacciones en sistemas con uno, dos y tres grupos hidroxilo, se encontró que, a medida que incrementa la cantidad de grupos hidroxilo, las reacciones son termodinámica y cinéticamente más favorables. A partir de los resultados obtenidos, se concluye que el pretratamiento para incorporar grupos hidroxilo en grafeno puede mejorar significativamente la tasa de crecimiento inicial de ZnO. Además, se reporta el crecimiento experimental de ZnO sobre óxido de grafeno, empleando una temperatura de depósito de 150 °C. Las heteroestructuras obtenidas fueron caracterizadas por FTIR y XPS.

Palabras clave: *Nanoheteroestructuras, grafeno, ZnO, grupos hidroxilo, interacciones no covalentes, DFT, depósito por capa atómica.*

ABSTRACT

The synergy between graphene and ZnO for the formation of hybrid nanomaterials with novel properties of interest for the technological industry requires the development of processes and techniques that enable its controlled growth. Therefore, for controlling each of the involved steps in their formation it is imperative to understand the atomic mechanisms that lead to their creation, furthermore, allowing the enhancement of their efficiency. This work sheds light on the first atomic layer half-cycle for the growth of ZnO on graphene with a hydroxyl-functionalized monovacancy. First principles calculations were implemented using the density functional theory, considering an OH terminated surface trapping-mediated mechanism and diethylzinc (DEZ) as a precursor in the first partial reaction. The results suggest that neighboring hydroxyl groups can facilitate the adsorption of DEZ and minimize the activation energy of the first ligand exchange. This may be attributed to the role of hydroxyl groups in the formation of non-covalent interactions such as Van der Waals, attraction, and hydrogen bonds [C–H...O and O–H...O], which stabilize the systems and facilitate the first partial reaction. It was found that as functional groups increased in quantity the reactions were both thermodynamically and kinetically more favorable, by comparing reactions in systems with one, two and three hydroxyl groups. Thus, according to the obtained results, it can be concluded that a pretreatment to incorporate hydroxyl groups on graphene may considerably increase the ZnO initial growth rate. The experimental ALD growth of ZnO on oxidized graphene is also reported using a deposition temperature of 150 °C. These heterostructures were characterized through FTIR and XPS.

Keywords: *Nanoheterostructures, graphene, ZnO, hydroxyl groups, non-covalent interactions, DFT, atomic layer deposition.*

A mi familia

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría expresar mi completa gratitud hacia el Dr. Hugo Borbón, quien no solamente ha sido mi asesor de tesis, sino que, también se ha convertido en mi mentor durante los últimos años. Gracias por ser un facilitador, un tutor, por compartirme sus conocimientos, por su invaluable tiempo, y por apoyarme en todo momento.

De igual forma, le agradezco profundamente al Dr. Israel Páez por haberme enseñado, guiado, y apoyado, durante todo el proceso que conllevó la realización de este trabajo. Y le agradezco al Dr. Jonathan Guerrero por haberme recibido en su laboratorio de simulaciones computacionales, por haberme introducido a este mundo, y por facilitarme todas las herramientas necesarias.

También, me gustaría extender mis agradecimientos al Dr. Noé, por haberme auxiliado en múltiples ocasiones; a la Dra. Eunice Vargas, por sus comentarios, sugerencias y apoyo; así como, a los miembros del comité de revisión y todas aquellas personas que omito, pero que se vieron involucradas, de alguna forma, en la preparación y desarrollo de esta tesis.

Agradezco a los proyectos DGAPA-UNAM IN105722, IN110820, IN108821, IA100822, IA111622, IG200320, IN110018, IN103220, a los subsidios CONACyT A1-S-9070 y A1-S-26789, así como, a los proyectos FORDECyT 272894 y SENER-CONACyT-117373, por el apoyo financiero parcial. Los cálculos se realizaron en los proyectos LANCAD-UNAM-DGTIC-390, LANCAD-UNAM-DGTIC-368, LANCAD-UNAM-DGTIC-150 del Centro de Supercómputo DGCTIC-UNAM; en el proyecto 202201042N del LNS-BUAP; y en el proyecto TKII-JGSA001 del Centro de Supercómputo THUBAT KAAL del IPICYT. Asimismo, agradezco a E. Murillo, Aldo Rodríguez-Guerrero, y David Domínguez, por su apoyo técnico.

Por último, agradezco a quienes siempre me han brindado su apoyo incondicional: mi familia y amigos. Gracias por dejar una parte de ustedes en mí.

Contenido

1	Introducción	1
2	Marco Teórico	10
2.1	El problema cuántico de los muchos cuerpos	10
2.2	Hamiltoniano de muchos cuerpos	10
2.3	Aproximación de Born-Oppenheimer	11
2.4	Aproximación de Hartree-Fock	12
2.5	Teoría del funcional de la densidad	13
2.5.1	Densidad de electrones	14
2.5.2	Teoremas de Hohenberg-Kohn	15
2.5.3	Ecuaciones de Kohn-Sham	16
2.5.4	Funcionales de intercambio y correlación	18
2.5.5	Expansión de ondas planas	19
2.5.6	Mallado del espacio recíproco	20
2.6	Pseudopotenciales	21
2.7	Método de la banda elástica	21
2.8	Fundamentos y propiedades del grafeno	24
2.9	Depósito por capa atómica	27
2.10	Crecimiento de ZnO por ALD	32
2.11	Fenómenos de superficies sólidas: adsorción	33
2.12	Energía de formación de la superficie	35
2.13	Interacciones no covalentes	36
2.14	Técnicas de caracterización	37

2.14.1	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X	37
2.14.2	Espectroscopía de infrarrojo	39
3	Hipótesis	42
4	Objetivos	43
4.1	Objetivo general	43
4.2	Objetivos particulares	43
5	Desarrollo experimental	44
5.1	Métodos computacionales	44
5.2	Crecimiento de ZnO sobre grafeno hidroxilado	46
6	Resultados y discusión	48
6.1	Monovacancia en grafeno	48
6.2	Funcionalización de la monovacancia	51
6.3	Crecimiento de ZnO: Pulso con DEZ	59
6.4	Trayectorias de mínima energía	60
6.5	Análisis de interacciones no covalentes	68
6.6	Crecimiento en ZnO sobre grafeno	75
7	Conclusiones	79
	Apéndice	81
	Potenciales químicos	81
	Referencias	82

Índice de Tablas

1. Número de grupos hidroxilo y átomos de hidrógeno, energías de formación superficial y de adsorción de los sistemas relajados.	59
2. Distancias (Å) entre los átomos que participan en las trayectorias para la media reacción del DEZ en los tres sistemas principales	67
3. Potenciales químicos de las especies atómicas involucradas	81

Índice de Figuras

1. Red de Bravais y red recíproca del grafeno.	25
2. Monovacancias simétrica (izquierda) y con distorsión de Jahn-Teller (derecha).	27
3. Representación del ciclo ALD.	29
4. Ventana de temperatura ALD.	30
5. Diagrama general de un sistema XPS.	38
6. Esquema de un equipo convencional empleado en la espectroscopia de infrarrojo.	40
7. Superceldas de grafeno prístino (A) y con una monovacancia (B).	50
8. Interacciones no covalentes en la supercelda de grafeno con monovacancia asimétrica (con distorsión de Jahn-Teller).	51
9. Configuraciones relajadas obtenidas 1OH1 (a), 1OH2 (b), y 1OH3 (c) para el sistema con un grupo hidroxilo. Los átomos de carbono se muestran en gris, los de hidrógeno en blanco, y los de oxígeno en rojo.	54
10. Configuraciones relajadas obtenidas, 2OH1 (a) y 2OH2 (b), para el sistema con dos grupos hidroxilo.	55
11. Configuraciones relajadas obtenidas, 3OH1 (a) y 3OH2 (b), para el sistema con tres grupos hidroxilo.	56

12. Interacciones no covalentes en las configuraciones 3OH1 (a y b) y 3OH2 (c y d).	57
13. Molécula relajada de DEZ empleada a lo largo del estudio.	61
14. Trayectoria de mínima energía para la primera reacción parcial del sistema con un grupo hidroxilo.	63
15. Trayectoria de mínima energía de la primera reacción parcial del sistema con dos grupos hidroxilo.	64
16. Trayectoria de mínima energía de la primera reacción parcial del sistema con tres grupos hidroxilo. Los estados IS1, TS1 y FS1 corresponden al sistema en el que se presenta un puente de hidrógeno, y los estados IS2, TS2 y FS2 al sistema en el que se omitió esta interacción.	66
17. Interacciones no covalentes en la reacción del primer medio ciclo para el depósito de ZnO sobre grafeno con una monovacancia funcionalizada con un solo grupo hidroxilo. Las perspectivas lateral (a) y superior (b) muestran el estado inicial (IS) de la adsorción de DEZ sobre el grupo hidroxilo, el estado de transición (TS), y el estado final (FS) de la reacción, en el que se genera una molécula de etano.	69
18. Interacciones no covalentes en la reacción del primer medio ciclo para el depósito de ZnO sobre grafeno con una monovacancia funcionalizada con dos grupos hidroxilo.	70
19. Interacciones no covalentes en la reacción del primer medio ciclo ALD para el depósito de ZnO sobre grafeno con una monovacancia funcionalizada con tres grupos hidroxilo. Los estados iniciales (IS), de transición (TS) y finales (FS) del sistema en el que se presenta un puente de hidrógeno se denotan con un 1, mientras que los estados del sistema en el que se omite esta interacción se denotan con un 2. Las imágenes nombradas con una 'a' simplemente corresponden a otra perspectiva de visualización.	72
20. Espectro FTIR del óxido de grafeno (en negro) y de la heteroestructura GO/ZnO (en rojo).	77
21. Espectros XPS de barrido amplio (a) y de alta resolución del C1s (b), O1s (c), y Zn2p (d).	78

Lista de Acrónimos y Símbolos

Acrónimo	Descripción
ALD	Depósito por capa atómica
DFT	Teoría del funcional de la densidad
NEB	Método de la banda elástica
DEZ	Dietilzinc
CVD	Depósito por vapor químico
GGA	Aproximación de gradiente generalizado
PBE	Funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof
NCI	Interacción no covalente
XPS	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X
SFE	Energía de formación de superficie

Símbolo	Unidades	Descripción
\mathbf{r}	–	Vector de coordenadas espaciales para electrones
\mathbf{R}	–	Vector de coordenadas espaciales para núcleos
\hat{H}	–	Operador hamiltoniano
H	eV•s	Constante de Plank
\hbar	eV•s	Constante de Plank reducida ($h/2\pi$)
ψ	–	Función de onda
$\rho(\mathbf{r})$	–	Densidad de electrones
∇	–	Operador nabla
k_B	eV/K	Constante de Boltzmann
R	J/K•mol	Constante de los gases
T	K	Temperatura absoluta
G	eV	Energía libre de activación

1 INTRODUCCIÓN

El rápido desarrollo tecnológico, como resultado de los avances científicos del siglo pasado, ha repercutido directamente en el incremento de la demanda de materiales novedosos, con propiedades únicas y específicas para cada campo de aplicación. Muchos de estos materiales comparten una característica en común: por lo menos una de sus dimensiones se encuentra en la escala nanométrica, por lo que pueden denominarse como nanomateriales. Dos ejemplos claros de estos nanomateriales, que han tenido auge en las últimas décadas, son el grafeno y el óxido de zinc [1, 2, 3, 4]. Ambos materiales han cobrado relevancia por el amplio potencial de aplicaciones en las que se les puede emplear, derivado de sus propiedades excepcionales. En el caso del grafeno, son ampliamente conocidas sus excelentes propiedades mecánicas, electrónicas y químicas, tales como: una amplia área superficial, excelente conductividad eléctrica y térmica, alta movilidad de electrones a temperatura ambiente, alta transmitancia de luz, resistencia mecánica única, módulo de Young muy alto, estabilidad química superior, etc. [5]. Las propiedades del grafeno son tan vastas y singulares que incluso llega a ser considerado como un supermaterial [6]. Su potencial de aplicaciones es extenso, y constantemente se pueden encontrar nuevas adaptaciones a su uso. Por ejemplo, se ha reportado el uso de grafeno en el desarrollo de transistores flexibles [7], en la fabricación de membranas de desalinización [8], en sensores de fibra óptica [9], en el desarrollo de cátodos para el mejoramiento de la eficiencia de baterías de Li-S [10], y en el mejoramiento de nanocompuestos poliméricos funcionales [11]. El grafeno tiene un gran potencial en el área de los sensores y es empleado en la detección desde moléculas pequeñas hasta biomacromoléculas [12, 13].

Por otra parte, dentro del campo de los óxidos metálicos, el ZnO es un material que ha ganado especial atención en la industria de los semiconductores por sus propiedades

y características físicas únicas, como son su amplia banda de energía prohibida (*band gap*) de 3.37 eV [14, 15]. Además, el ZnO presenta baja toxicidad, biocompatibilidad, alta estabilidad química, alto punto isoeléctrico y actividad electroquímica, haciendo a este material uno de los óxidos basados en metales de transición más versátiles, causando un gran interés para un amplio rango de aplicaciones [16]. Debido a su *band gap*, el ZnO es utilizado en aplicaciones optoelectrónicas, como diodos emisores de luz, fotodiodos, transistores de películas delgadas, y en celdas fotovoltaicas [17]. En el campo de los emisores ópticos, su alta energía de unión de excitones (60 meV) le da una ventaja sobre otros semiconductores como el GaN [18]. Es un material atractivo en aplicaciones de electrónica, fotónica, acústica, y en sensores. Otra ventaja del ZnO es la relativa facilidad con la que se pueden producir nanoestructuras con buenas propiedades de transporte de portadores de cargas y alta calidad cristalina [19]. En los últimos años, debido a su alta actividad electroquímica y a sus características de transporte de electrones, se han implementado diversas nanoestructuras de ZnO como base en el desarrollo de sensores químicos, y de gases, generando sistemas de mayor sensibilidad y selectividad, convirtiéndolo en uno de los materiales más significativos en la producción de sensores de bajo costo [20]. Debido a lo mencionado anteriormente, tanto el ZnO como el grafeno tienen un potencial económico grande, y se busca que estos dos materiales puedan ser explotados comercialmente, para implementarlos en la cotidianeidad. Sin embargo, para cumplir con la demanda global es necesaria su producción sostenible en masa.

A pesar de la miríada de aplicaciones del grafeno, existen limitaciones en su integración en dispositivos multifuncionales que se deben, precisamente, a sus propiedades intrínsecas como la nula banda prohibida, la cual dificulta su empleo en aplicaciones de micro y nanoelectrónica. Las aplicaciones del grafeno en dispositivos electrónicos tales como: transistores, compuertas lógicas, diodos, sensores, diodos emisores de luz, y celdas fotovoltaicas, por lo tanto, necesitan del afinamiento de sus propiedades eléctricas, como el nivel de Fermi, la concentración de portadores de carga, así como, el tipo de los mismos, mientras se mantienen sus propiedades excepcionales [21].

Las heteroestructuras de grafeno y de algunos materiales que contienen zinc han abierto nuevas posibilidades de aplicaciones debido a que han demostrado tener un *gap* energético y una alta movilidad de transportadores de carga, mediante interacciones electrónicas [22]. En el caso específico de los materiales híbridos basados en grafeno y ZnO se ha observado la generación de un efecto sinérgico, lo cual permite emplearlos en el diseño y fabricación de una amplia gama de dispositivos con excelentes propiedades [15]. Además, se ha reportado que el ZnO funciona como una barrera eficiente contra el agua y el oxígeno, resultando en una estabilidad extraordinaria en el aire para dispositivos con grafeno [23]. De igual forma, el acoplamiento de grafeno con ZnO representa una alternativa al uso de dopantes de Galio, Indio o Estaño, en películas delgadas de ZnO, los cuales usualmente presentan limitaciones en cuanto a sus aplicaciones, permitiendo, además, evitar el uso de tierras raras y la generación de metales tóxicos [22].

Los efectos sinérgicos observados en los híbridos de grafeno-ZnO manifiestan un funcionamiento mejorado, en comparación con las componentes individuales de las heteroestructuras, que se deben a la interacción interfacial [4, 15]. La incorporación de grafeno en películas delgadas de ZnO ha demostrado incrementar la movilidad de portadores sin afectar su transmitancia óptica [24]. Saranya *et al.* han reportado la obtención de nanocompuestos de grafeno-ZnO usando un enfoque solvotermal. Estas heteroestructuras han confirmado la presencia de nuevas propiedades como la mejora de la actividad catalítica, censado y conductividad [25]. En el caso de los fotodiodos basados en grafeno-ZnO se ha visto un incremento de la velocidad de respuesta, una mayor respuesta y detección, así como, un menor consumo energético [15]. Los materiales híbridos de grafeno y óxido de zinc presentan diversas propiedades entre las que se destacan su baja toxicidad, el mejoramiento en la conductividad eléctrica, y que pueden emplearse en aplicaciones variadas, por lo que son de gran interés. Por ejemplo, se han utilizado como fotocatalizadores [26], sensores [27], capacitores [25], y en películas delgadas conductoras transparentes [24].

Existen diversos métodos empleados en la fabricación de nanoheteroestructuras de grafeno-ZnO, como lo son: pulverización catódica de magnetrón y radiofrecuencia [28, 29], sol-gel [24], solvotermal [25], y síntesis basadas en el depósito por vapor

químico [4, 15]. Sin embargo, la mayoría de estos métodos generan materiales con dos fases distintas, en lugar de una sola fase cohesiva con una estructura de bandas uniforme [30]. Además, el empleo de estas técnicas de depósito puede propiciar la generación de desórdenes en la configuración atómica del grafeno, los cuales pueden generar efectos dramáticos en sus propiedades electrónicas, térmicas, magnéticas, etc. [22], por lo que es necesario el desarrollo de métodos que permitan la síntesis de materiales híbridos robustos y conductivos, con una amplia área superficial, que permitan la creación de interacciones electrónicas fuertes entre el grafeno y el ZnO.

La técnica de depósito por capa atómica (ALD, por sus siglas en inglés), es una de las técnicas emergentes para el crecimiento de películas delgadas, incluyendo materiales semiconductores, debido al control específico que se puede obtener de los espesores y la composición química, así como, la excepcional conformalidad del material depositado [22]. ALD es una técnica con la que se pueden controlar los espesores de las películas delgadas a nivel atómico (ángstroms), sin sacrificar la uniformidad en los sustratos, o el recubrimiento conformal de las características tridimensionales. Además, ALD es una técnica simple, no destructiva y precisa. La técnica de depósito químico de vapor de ALD está basada en un proceso cíclico, el cual puede ser dividido en dos reacciones superficiales parciales autolimitantes, en las que el sustrato es sometido a la exposición de precursores y agentes reactivos mediante pulsos alternados. La diferencia principal de ALD con respecto a los métodos de depósito químico de vapor es que cada precursor en fase gaseosa es introducido individualmente a la zona de reacción con el propósito de restringir las reacciones únicamente a la superficie. Una vez que el precursor es transportado a la superficie del sustrato debe adsorberse y reaccionar con otros restos que ya se encuentran en la superficie, produciendo subproductos volátiles [31]. La característica que define a ALD es que, sin importar la exposición del precursor, por lo menos uno de estos pasos de crecimiento es autolimitante, bajo las condiciones seleccionadas de temperatura y presión, durante la escala de tiempo del depósito. Después de purgar el gas que no ha reaccionado, el segundo precursor, o correactante, es expuesto y sigue un mecanismo químico autolimitante similar [32]. En ALD las superficies juegan el papel central; la reactividad e inercia química de las superficies de los sustratos son el corazón de su

funcionamiento, por lo que es necesario comprender los mecanismos involucrados a nivel atómico.

El crecimiento de ZnO por medio de ALD tiene la capacidad de producir películas conformacionales con un buen control sobre el espesor y una buena adhesión a los sustratos con configuraciones complejas, en comparación con los depósitos clásicos húmedos [33], depósitos químicos [15], o la pulverización catódica por magnetrón [28]. Las películas delgadas depositadas por ALD sobre grafeno son uniformes y pueden ser finamente ajustadas en grosor a una resolución de ángstroms [22]. El depósito de ZnO sobre grafeno por ALD resulta en un crecimiento no destructivo que permite el control preciso de las propiedades electrónicas del grafeno mediante un control fino sobre el espesor de la película de ZnO, y asegura una alta estabilidad al aire en dispositivos de grafeno, a través de la cobertura superficial completa y uniforme [34]. La funcionalidad de ALD en la generación de nanoheteroestructuras de grafeno-ZnO se ha demostrado en distintos trabajos. En el 2016 Baitimirova *et al.* reportaron la fabricación de nanoláminas de grafeno-óxido de zinc (G-ZnO) a través de las técnicas de CVD y ALD a baja temperatura. Wang *et al.* reportaron la aplicación de materiales híbridos generados por ALD para fabricar transistores de grafeno con un control preciso del punto de Dirac y la densidad de cargas, incrementando la movilidad de electrones por un efecto de dopaje como función del espesor de ZnO [35].

El depósito de óxidos metálicos sobre grafeno por ALD es complicado debido a la carencia de enlaces sueltos, con electrones no apareados en su superficie [36]. Asimismo, el depósito por capa atómica de ZnO sobre grafeno prístino ha sido reportado como inefectivo [37]. En el 2008 Wang *et al.* demostraron que ALD de óxidos metálicos no genera un crecimiento directo en grafeno prístino (grafeno en su forma pura, sin oxidar). Esto se debe a la naturaleza inerte de la superficie, que surge del sistema de enlaces π deslocalizados, lo cual propicia un sistema estable que limita la adición covalente [36, 38] y, por lo tanto, presenta una baja densidad de sitios activos que permiten la adsorción de precursores. Como resultado, el empleo del depósito por capa atómica sobre grafeno prístino usualmente conduce a la generación de películas poco homogéneas, con poca uniformidad, o incluso, la inhibición de su crecimiento [39]. En la práctica es necesario modificar las superficies de grafeno,

introduciendo defectos en su estructura, generando un desorden que propicie la interacción deseada con otras moléculas o átomos, de manera que se puedan potenciar sus aplicaciones. Incluso, los métodos actuales para la síntesis de grafeno no garantizan la formación de superficies perfectas y el grafeno producido contiene vacancias, bordes, curvaturas e impurezas químicas [38]. Una opción que permite favorecer el depósito sobre este tipo de materiales es la introducción de grupos funcionales en el grafeno, de forma que, puedan anclarse los precursores químicos que den paso al crecimiento uniforme del ZnO.

El vasto potencial de aplicaciones del grafeno se debe en gran medida a la incorporación de modificaciones tanto covalentes como no covalentes. Las modificaciones covalentes implican la formación de enlaces químicos entre el grafeno y los agentes modificantes, generando cambios significativos en su estructura y en la hibridación de sus átomos de carbono, que tiene como efecto un cambio profundo en sus propiedades fisicoquímicas. En cambio, las modificaciones no covalentes implican la interacción del grafeno con una especie modificante en su superficie, a través de fuerzas no covalentes, en donde la interacción se da meramente por adsorción. El efecto de la adsorción también provoca cambios en la estructura y en las propiedades del grafeno, pero en una menor medida que en las modificaciones covalentes, y la magnitud de estos cambios es proporcional a la energía de unión del modificante. Sin embargo, las transiciones entre las modificaciones covalentes y las no covalentes son, hasta cierto punto, suaves, por lo que es necesario entender profundamente la naturaleza y la fuerza de estas interacciones [40].

El modelado de las interacciones entre el grafeno con otras moléculas puede proveer información vital sobre las fuerzas químicas presentes en estructuras gráficas modificadas. El estudio de este tipo de sistemas debe ser abordado a través de métodos computacionales de modelado de materiales basados en mecánica cuántica, los cuales realizan cálculos sobre la estructura electrónica de los sistemas periódicos estudiados [41]. La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) ha sido el método de simulación mecánico-cuántico dominante de los últimos treinta años [42]. La simplificación que DFT ofrece al encontrar solución a las ecuaciones que rigen el comportamiento de sistemas compuestos por muchos cuerpos ha revolucionado su

implementación en la ciencia de materiales. Con DFT es posible predecir una gran variedad de propiedades estructurales y electrónicas: estructuras moleculares, frecuencias vibracionales, energías de atomización, energías de ionización, propiedades eléctricas y magnéticas, trayectorias de reacciones, etc. [43]. La DFT puede ser aplicada al estudio de superficies para estudiar en la escala atómica los fenómenos involucrados en las diferentes etapas del crecimiento controlado de ZnO sobre grafeno por ALD.

Las características y propiedades particulares del ZnO y el grafeno han sido ampliamente estudiadas de forma individual y se conocen bastante bien para distintos campos de aplicaciones, sin embargo, aún no se comprenden por completo los procesos relacionados con las etapas iniciales de crecimiento o las interacciones que pueden dar lugar entre precursores y sitios de reacción asociados a la geometría o funcionalización de la superficie. Este tipo de interacciones son finalmente responsables del crecimiento controlado que da lugar a la formación de materiales híbridos de ZnO-grafeno. Por lo tanto, las investigaciones teóricas sobre las heteroestructuras basadas en grafeno tienen una gran importancia para el entendimiento de sus propiedades y capacidades nuevas para el desarrollo de dispositivos micro y nanoelectrónicos. Es necesario comprender los mecanismos de reacción que dan lugar al crecimiento de estas estructuras para, de este modo, conocer las mejoras que se pueden emplear en las etapas de su producción, con el objetivo de incrementar su control y hacer más eficientes los procesos involucrados, incrementando su sostenibilidad económica en aplicaciones a escala industrial, así como, su sostenibilidad ambiental, reduciendo los subproductos.

Algunos trabajos teóricos han brindado información relevante en cuanto a las restricciones energéticas presentes en el crecimiento de ZnO. Weckman y Laasonen han realizado trabajos sobre el mecanismo de adsorción del dietilzinc (DEZ) en una superficie ideal de ZnO y, mediante cálculos de primeros principios, han modelado las interacciones de la superficie de ZnO con una molécula de DEZ, a partir de la funcionalización con grupos hidroxilo de superficie [34]. De igual forma, Guerrero-Sánchez *et al.* (2020) han modelado la interacción de una superficie hidroxilada de

nanotubos de carbono con una molécula de DEZ, estableciendo los procesos que conducen a su adsorción [44]. Asimismo, Paez-Ornelas *et al.* (2021) han estudiado el depósito por ALD de ZnO sobre nanotubos de carbono funcionalizados con grupos carboxilo, describiendo el efecto de la adsorción del DEZ sobre el OH y CO, y encontrando, además, una barrera energética reducida de 0.06 eV en el intercambio de ligando de la primera reacción parcial [135]. A pesar de que los resultados reportados proporcionan información muy importante para comprender el crecimiento de ZnO sobre grafeno, aún no se ha descrito si la disminución en las barreras de energía para el intercambio del primer ligando es resultado de la disminución de efectos estéricos entre precursor-grupos de anclaje (COOH/OH) en superficie en la fase inicial de la nucleación. Este efecto presente en forma natural en COOH podría generarse también como consecuencia de un aumento en la disponibilidad de grupos hidroxilos —empleados como sitios de anclaje— que dan inicio al proceso de depósito por capa atómica. Por lo tanto, es necesario comprender el efecto que producen sobre el primer intercambio de ligandos sobre grafeno para propiciar la adsorción de DEZ y, consecuentemente, el crecimiento de ZnO.

La modificación de las superficies de grafeno con grupos hidroxilo es el proceso de funcionalización más común, cuya aplicación genera una superficie activa sin afectar su dimensionalidad [40, 45]. Es por ello que, el estudio de la interacción de grupos hidroxilo anclados a una superficie de grafeno, puede propiciar un mejor entendimiento del mecanismo de nucleación involucrado en el ciclo ALD para la formación de ZnO, utilizando DEZ como precursor de Zn. La interacción de estas especies químicas con el grafeno puede modelarse generando una superficie de grafeno que contenga diferentes concentraciones de terminales OH, para encontrar las configuraciones de las estructuras con la menor energía de formación, las cuales, posteriormente, son empleadas para modelar la interacción con el precursor DEZ. Un estudio de esta clase permitiría obtener un conocimiento más profundo de los mecanismos implicados en la formación de películas delgadas y otros materiales de ZnO sobre grafeno, así como, en otros alótropos de carbono.

A lo largo de este trabajo de tesis, se presentarán los resultados obtenidos sobre el uso de métodos computacionales basados en DFT para modelar y simular la presencia de uno a tres grupos hidroxilo asociados a una monovacancia de grafeno y su influencia en la estabilidad superficial, así como, en la reducción de la barrera energética que propicia la etapa de nucleación en el depósito por capa atómica para el crecimiento de ZnO.

2 MARCO TEÓRICO

2.1 El problema cuántico de los muchos cuerpos

El enfoque con el que se estudian los fenómenos y las propiedades de un sistema en particular depende directamente de sus componentes. Es allí que un sistema puede abordarse desde el reduccionismo o desde el holismo. En el caso de los sistemas físicos, las componentes recurrentes dependen de la rama de estudio, pudiendo tratarse de partículas, átomos, moléculas, planetas, estrellas, etc., los cuales pueden denominarse simplemente como cuerpos. Por lo tanto, se pueden tener N cuerpos que caractericen un sistema.

En mecánica cuántica, un problema de muchos cuerpos es el que se da en sistemas de muchas partículas (P núcleos y N electrones). Para este tipo de problema, encontrar una solución exacta a la ecuación de Schrödinger parece ser imposible debido a la complejidad de las múltiples interacciones presentes (repulsiones electrón-electrón y núcleo-electrón).

2.2 Hamiltoniano de muchos cuerpos

Teóricamente, toda la información sobre un sistema cuántico estacionario puede extraerse de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, omitiendo los efectos relativistas, y su solución puede obtenerse al evaluar los eigenvalores y las eigenfunciones del operador Hamiltoniano:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.1)$$

El Hamiltoniano no relativista de muchos cuerpos, para un sistema de N electrones con su correspondiente conjunto de coordenadas $\mathbf{r} \equiv \{\mathbf{r}_i, i = 1, \dots, N\}$ y P núcleos con coordenadas $\mathbf{R} \equiv \{\mathbf{R}_I, I = 1, \dots, P\}$ se encuentra descrito como:

$$\begin{aligned}
\hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_I^P \frac{\nabla_I^2}{M_I} + \frac{1}{2} \sum_I^P \sum_{j \neq I}^P \frac{Z_I Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_j|} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2 + \\
& + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i^N \sum_I^P \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \quad (2.2)
\end{aligned}$$

Donde Z_I es la carga nuclear y el primer término representa la energía cinética de todos los núcleos, cada uno con masa M_I . El segundo término representa las interacciones núcleo-núcleo a través de fuerzas de Coulomb repulsivas; el tercer término la energía cinética de los electrones, cada uno con masa m_e ; el cuarto término la interacción coulombica entre pares de electrones, y el quinto término representa las interacciones coulombicas electrón-núcleo. El $\frac{1}{2}$ en las interacciones electrón-electrón y núcleo-núcleo se emplea para corregir el conteo doble [46].

2.3 Aproximación de Born-Oppenheimer

Dado que la solución exacta de la ecuación de Schrödinger aplicada a muchos cuerpos es intratable, y analíticamente imposible, incluso para sistemas de tamaño moderado, se ha desarrollado una diversa colección de métodos de aproximaciones que pueden ser aplicados [47]. En 1927 Born y Oppenheimer demostraron en una buena aproximación que los núcleos en un sistema dado son estacionarios con respecto a los electrones [48]. A través de esta aproximación la ecuación de Schrödinger para muchos cuerpos puede simplificarse al separar el movimiento de los electrones y el de los núcleos. Esto conduce a dos ecuaciones de onda: una que describe el movimiento de los electrones, la cual puede resolverse separadamente empleando aproximaciones para evaluar la función de onda de electrones y la energía del estado basal, y otra ecuación que provee una descripción del movimiento de los núcleos.

De acuerdo a esta aproximación, los núcleos ven a los electrones como una nube difusa de carga negativa que se liga a ellos en posiciones que dependen paramétricamente de las posiciones nucleares. Debido al rápido movimiento de los electrones con respecto a los núcleos, las coordenadas nucleares se consideran como los parámetros

permanentes. Básicamente, los estados electrónicos instantáneos no son afectados por el movimiento de los núcleos, que son considerablemente más pesados. La energía y todas las otras propiedades de un sistema son función de las coordenadas electrónicas, pero dependen paramétricamente de las coordenadas nucleares [46]. El resultado final de esta aproximación es el Hamiltoniano de Born-Oppenheimer:

$$\hat{H}^{\text{BO}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i^N \sum_I^P \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_I^P \sum_{J \neq I}^P \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (2.3)$$

En unidades atómicas $\hbar = m_e = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$ el hamiltoniano de Born-Oppenheimer se puede expresar de la siguiente manera:

$$\hat{H}^{\text{BO}} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i^N \sum_I^P \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_I^P \sum_{J \neq I}^P \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (2.4)$$

2.4 Aproximación de Hartree-Fock

A pesar de que la aproximación de Born-Oppenheimer permite reducir el número de dimensiones involucradas en la resolución del problema original en el hamiltoniano de muchos cuerpos, al desacoplar las contribuciones electrónicas de las nucleares en la función de onda, la componente electrónica sigue siendo demasiado difícil de resolver debido a que es una función de todas las coordenadas de los electrones del sistema. Por ello, uno de los métodos más ampliamente utilizados consiste en reemplazar el hamiltoniano de muchos cuerpos por un hamiltoniano efectivo de una sola partícula. Esta es la aproximación de Hartree-Fock, basada en la idea de que cada electrón se mueve en un campo medio, producido tanto por el potencial externo como

por las interacciones de todos los otros electrones [48]. El potencial efectivo se determina de tal forma que el valor esperado del hamiltoniano completo de muchos cuerpos con respecto al estado basal del hamiltoniano efectivo de una sola partícula (un sólo determinante de Slater representado en coordenadas) sea el mínimo. El producto de Hartree permite expresar esta función de onda como un producto de N electrones individuales:

$$\psi(\mathbf{r}) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2), \dots, \phi_N(\mathbf{r}_N) \quad (2.5)$$

Donde $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ es la función de onda del electrón i . Para satisfacer el Principio de Exclusión de Pauli, en la aproximación de Hartree-Fock la función de onda se describe como una combinación lineal de productos de Hartree y se emplea un determinante de Slater:

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N) & \phi_2(\mathbf{r}_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.6)$$

2.5 Teoría del Funcional de la Densidad

Modelar las interacciones sin un conocimiento previo de los enlaces químicos presentes en un sistema de átomos requiere el uso de metodologías *ab initio* sofisticadas, en las que se pretende resolver la ecuación de Schrödinger que gobierna la dinámica electrónica. La metodología de elección, basada en mecánica cuántica, más ampliamente usada para tales cálculos es la Teoría del Funcional de la Densidad [49]. El enfoque *ab initio*, a pesar de ser computacionalmente demandante, posee la ventaja de ser completamente transferible, requiriendo solamente que los constituyentes atómicos del sistema bajo consideración sean especificados. Es por ello que este enfoque es más atractivo, asegurando que pueda usarse para calcular las propiedades de sistemas sobre los que no existe un conocimiento previo. Al resolver la estructura electrónica del sistema, se puede obtener una comprensión más profunda del comportamiento del sistema y, además, el conocimiento de la estructura

electrónica permite obtener una variedad de propiedades, desde geometrías de equilibrio hasta propiedades termodinámicas y ecuaciones de estado, sin recurrir a datos experimentales [42].

La dinámica de cualquier sistema de estudio puede describirse mediante la mecánica cuántica, específicamente, mediante la ecuación de Schrödinger. El mayor desafío presentado hasta ahora consiste en formular una función de onda de un sistema interactuante emulado por n funciones de onda para los n electrones de un sistema ficticio no interactuante. Para lograr esto, los cálculos implementados en DFT para sistemas de muchos átomos logran aproximar dicha función de onda basados en los teoremas de Hohenberg y Kohn, los cuales están provistos para describir el formalismo en DFT [49] y en la posterior deducción de la ecuación de Kohn-Sham. El empleo de las ecuaciones de Kohn-Sham requiere del uso de distintas aproximaciones, sin embargo, lo más crítico es que toda la información de un sistema debe estar contenida en su densidad electrónica. Por lo que, al conocer la densidad electrónica de cualquier sistema, se pueden conocer sus propiedades.

El uso de DFT es muy amplio, e incluye, por ejemplo, simulaciones de macromoléculas en mecánica cuántica o cálculos de la estructura electrónica en física del estado sólido. Por lo tanto, existen distintos enfoques que permiten realizar cálculos basados en DFT, los cuales están optimizados según la naturaleza del cálculo o función en la que se le pretenda dar utilidad [51].

2.5.1 Densidad de electrones

Dado que es muy complicado resolver numéricamente para las funciones de onda electrónicas, en DFT este problema se simplifica usando la densidad de electrones como la propiedad fundamental o variable básica, lo cual permite reducir significativamente el tiempo de cálculo. Mientras que la función de onda electrónica de muchos cuerpos es una función de $3N$ variables, involucrando las coordenadas de todos los N electrones que conforman el sistema, la densidad electrónica es un funcional que únicamente depende de una función del espacio [51, 52].

La densidad de electrones, $\rho(\mathbf{r})$, es una cantidad real espacial que se define como una función de las funciones de onda individuales, la cual es exactamente igual a la probabilidad de encontrar todos los electrones en un diferencial de volumen; es una función de probabilidad de la forma:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \dots \int |\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (2.7)$$

2.5.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Los Teoremas de Hohenberg-Kohn son considerados como los fundamentos de DFT, y proveen una simplificación mayor a través del reemplazamiento de todas las interacciones complicadas por un potencial externo, formulando, además, la energía del estado basal como un funcional de la densidad de electrones que puede construirse a partir de funciones de onda individuales. Estos dos teoremas prueban que el problema de los muchos cuerpos puede reducirse a un problema más simple, de únicamente tres coordenadas espaciales, resolviendo para la densidad de electrones en lugar de las funciones de onda en las que se necesitan $3N$ dimensiones para N electrones [48, 25].

El primer teorema de Hohenberg-Kohn establece que la densidad del estado basal (no degenerado) de un sistema, $\rho_0(\mathbf{r})$, como el que se encuentra determinado por la ecuación de Schrödinger, es un funcional único que determina el potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$. Por lo tanto, usando la función de densidad electrónica del estado basal, $\rho_0(x, y, z)$, se puede calcular cualquier propiedad del estado basal relacionado al sistema de interés, por ejemplo, la energía, E_0 . Lo anterior se puede representar como:

$$E_0[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (2.8)$$

Esta relación implica que E_0 es un funcional de $\rho_0(\mathbf{r})$, por lo que el primer teorema de Hohenberg-Kohn ahora dice que cualquier propiedad del estado basal de un sistema es un funcional de la función de su densidad de electrones [42].

El segundo teorema de Hohenberg-Kohn establece que cualquier función de la densidad electrónica de prueba producirá una energía mayor o igual a la energía verdadera del estado basal. Esto implica que la densidad de electrones que minimiza el funcional de la energía en el estado basal es la densidad de electrones real que resulta de la solución exacta de la ecuación de Schrödinger. Por lo tanto, encontrar el funcional energético mínimo garantiza la solución para la densidad electrónica exacta de un sistema. En cálculos DFT la energía electrónica de una densidad de electrones de prueba se define como la energía de los electrones moviéndose bajo el potencial de los núcleos atómicos. Este potencial nuclear puede considerarse como un potencial externo y puede designarse como $V_{ext}(\mathbf{r})$. El segundo teorema de Hohenberg-Kohn, entonces, puede expresarse como:

$$E_v[\rho_t] \geq E_0[\rho_0] \quad (2.9)$$

Donde ρ_t es una densidad electrónica de prueba y $E_0[\rho_0]$ es la energía real del estado basal. La densidad de prueba debe satisfacer la condición:

$$\int \rho_t(\mathbf{r})d\mathbf{r} = n \quad (2.10)$$

Donde n es el número de electrones presentes en el sistema.

Por lo tanto, aplicando los teoremas de Hohenberg-Kohn se puede construir una función universal para la energía, la cual contenga un funcional que no dependa del potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ y sólo dependa de la densidad.

2.5.3 Ecuaciones de Kohn-Sham

Para hacer uso de los teoremas de Hohenberg-Kohn en cálculos reales, Kohn y Sham propusieron una forma en la que la densidad de electrones se escribe en términos de orbitales individuales de partículas no interactuantes. Para obtener las ecuaciones de Kohn-Sham (KS) se utilizan el principio variacional y los teoremas de Hohenberg-Kohn. Se contempla que la densidad de electrones del sistema de referencia es la

misma que la del sistema real [53, 54]. Por lo tanto, la densidad de electrones está dada por:

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \rho_t(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.11)$$

Al aplicar el método de los multiplicadores de Lagrange para la optimización de las funciones de onda se obtienen las ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

Donde el potencial externo, $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, define la interacción entre un electrón y una colección de núcleos atómicos, el potencial electrón-electrón (potencial de Hartree) describe la repulsión colombina entre un electrón con todos los electrones del sistema, y el potencial de intercambio y correlación, $v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$, contiene todas las interacciones no clásicas, incluyendo todos los efectos mecánico-cuánticos que no se consideran en los otros potenciales, y está dado por:

$$v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.14)$$

Como puede observarse, la ecuación (2.12) es de la misma forma que la ecuación de Schrödinger para una sola partícula, con un potencial local efectivo $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$, por lo que puede resolverse relativamente fácil. Al encontrar la forma correcta del potencial efectivo, la densidad electrónica en la ecuación (2.11) será igual a la de la ecuación (2.7). Si se conoce la función de densidad y el funcional de energía de intercambio y correlación, es posible obtener la energía exacta de Kohn-Sham.

Para expresar las funciones de onda usadas en las ecuaciones de Kohn-Sham se pueden emplear distintos enfoques; los más comunes son el formalismo de ondas planas y el formalismo de amarre fuerte. Para incluir efectos relativistas importantes

en el sistema, se reemplaza la ecuación no relativista de un electrón de Schrödinger por la ecuación relativista de Dirac [55].

2.5.4 Funcionales de intercambio y correlación

Debido a que todas las interacciones entre electrones que van más allá del término clásico de Hartree se encuentran en el potencial de intercambio y correlación, es importante tener una buena aproximación para este potencial, ya que, desafortunadamente, no se conoce la forma exacta cuya existencia está garantizada por los teoremas de Hohenberg-Kohn. Es por ello que se han propuesto diferentes aproximaciones para este término, las cuales afectan la precisión con la que se realizan los cálculos. Las aproximaciones más usuales son: densidad local (LDA, por sus siglas en inglés) y gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés) [54].

El funcional de densidad más simple es la aproximación de densidad local, la cual asume que la energía de intercambio y correlación en cualquier punto del espacio es una constante. Por lo que un gas homogéneo de electrones con la misma densidad puede usarse para representar los métodos del funcional LDA. Sin embargo, a pesar de que la formulación simple del funcional LDA funciona relativamente bien, existen ciertas complicaciones con las energías de cohesión y las constantes de red, así como, en sistemas con interacciones interatómicas débiles como puentes de hidrógeno e interacciones de Van der Waals (VdW) [56].

La segunda clase de funcionales de densidad son los métodos de aproximación de gradiente generalizado, los cuales dependen tanto de la densidad electrónica local como de su gradiente. Esta clase de funcionales representan una mejora a los métodos LDA, dado que la mayoría de los sistemas moleculares son espacialmente inhomogéneos y difieren considerablemente cuando se les compara con un gas homogéneo de electrones. En general, los funcionales GGA dan mejores resultados que los LDA en sistemas con enlaces débiles, así como, para otras propiedades como las relacionadas con las geometrías y energías del estado basal. Cabe mencionar que existen otros funcionales que se han desarrollado e incorporan términos adicionales, como un mayor gradiente de densidad [42, 54].

2.5.5 Expansión de ondas planas

Para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham es necesario escoger una base para expandir las funciones de onda y, entonces, hacer un truncamiento de la base, de forma que el tiempo de cálculo sea finito. Para esto, resulta conveniente emplear una representación alternativa del espacio real, mediante una transformación al espacio recíproco. Cualquier punto en el espacio recíproco puede ser representado por un vector \mathbf{k} , mientras que, para representar una celda unitaria única definida en el espacio recíproco se emplea la zona de Brillouin, a la cual se asocian todos los estados u ondas de Bloch de un sistema de n electrones. La elección más natural de base, que puede usarse para expandir las funciones de onda, son las ondas planas debido a que los estados de Bloch $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, empleados para encontrar las soluciones de la ecuación de Schrödinger en un sistema periódico, pueden expandirse en series de Fourier y tienen la siguiente forma [48]:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} e_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \frac{e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{\Omega}} \quad (2.15)$$

Donde $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ es función de la periodicidad del sistema, \mathbf{k} es el vector de onda, y Ω es el volumen de la celda unitaria. Al insertar la ecuación (2.15) en la ecuación de Kohn-Sham para encontrar que $c_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ cumpla que:

$$\frac{|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2}{2} c_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) + \sum_{\mathbf{G}'} V_{KS}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') c_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}') = \epsilon_{n\mathbf{k}} c_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \quad (2.16)$$

Donde V_{KS} es la transformada de Fourier de V_{KS} . Se necesita fijar un corte de energía para obtener un número finito de la base $\{\mathbf{G}\}$:

$$\frac{|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2}{2} \leq E_{cut} \quad (2.17)$$

Dado que en los sólidos o en las moléculas los electrones internos se encuentran fuertemente ligados a los núcleos, sus funciones de onda cambian rápidamente en las regiones internas y, de igual forma, decaen rápidamente. Por lo que, para describir

precisamente esas funciones de onda, son necesarias muchas ondas planas, es decir, una base mayor para expandir las funciones. Para recrear exactamente las funciones de onda reales se necesita un número infinito de funciones base. Como esto es intratable, dado que resulta computacionalmente costoso, se necesita controlar el número de funciones de onda, asignando un corte en la energía cinética (*energy cutoff*). Este corte energético se elige definiendo una metodología de convergencia de energía, para la cual, el aumento de ondas planas en la base resulta insignificante [57, 58].

2.5.6 Mallado del espacio recíproco

De igual forma, cabe mencionar que otro de los parámetros a elegir es la selección de un espacio para la integración de las ecuaciones de KS en la representación de la primera zona de Brillouin. Esta representación se da por un número de puntos en la zona de Brillouin, conocido como malla de puntos k . En principio, debería existir un conjunto de números infinitos para todos los valores posibles de k , pero en realidad el problema se reduce a seleccionar un número finito de puntos k que se distribuyen uniformemente a lo largo de la zona de Brillouin, de acuerdo al esquema de Monkhorst-Pack. Este esquema consiste en elegir un conjunto de puntos k ($M_x \times M_y \times M_z$), donde el subíndice indica la dirección del vector de onda para mapear la zona de Brillouin. Así como con el corte de energía, entre más grande sea el número de puntos k , más preciso, fino y costoso será el cálculo. Es importante mencionar que el conjunto de puntos k requerido depende del sistema de estudio que se pretende describir. Por lo tanto, es necesario realizar pruebas donde el número de puntos k se va incrementando hasta alcanzar la convergencia deseada [57].

2.6 Pseudopotenciales

La contribución a la reactividad de los electrones en las capas internas de un átomo es nula en comparación con los electrones de valencia, ya que estos no participan en la formación o rompimiento de nuevos enlaces en un material. Sin embargo, cuando se modelan las interacciones físicas entre electrones internos, estos requieren energías de corte muy grandes, así como, las oscilaciones de las funciones de onda de valencia. Para resolver esta ineficiencia, los electrones internos de un átomo en un sistema y su fuerte potencial de interacción se pueden sustituir con un pseudopotencial, el cual consiste en la asignación de un potencial efectivo que emula el potencial generado por la densidad efectiva a los electrones bajo cierto corte de energía radial, por lo que el potencial que experimentan los electrones de valencia puede aproximarse mediante una simple función radial [59]. Esta metodología permite seleccionar un corte de energía significativamente menor, y que se reduzca de forma significativa el tamaño del sistema, al reducir el número de electrones que se necesitan para resolver el problema de los muchos cuerpos, ya que únicamente se toman en cuenta los orbitales correspondientes a los electrones de valencia.

Existe una variedad de pseudopotenciales disponibles para las implementaciones con DFT, pero los tres tipos más comunes son los pseudopotenciales ultrasuaves (USPP, por sus siglas en inglés), la onda proyectada aumentada, PAW (por sus siglas en inglés), y los pseudopotenciales conservadores de la norma, NCPP (*norm-conserving pseudopotential*) [48].

2.7 Método de la banda elástica

Los métodos computacionales basados en cadenas de estados para encontrar las Trayectorias de Mínima Energía (MEPs, por sus siglas en inglés) son ampliamente empleados en los campos de química teórica, física, y ciencia de materiales. El MEP describe la trayectoria que da lugar a un mecanismo de reacción y la barrera energética asociada a la misma. Además, tiene la propiedad de que, con excepción del punto o estado de transición, cualquier otro punto en la trayectoria se encuentra en un mínimo energético en la dirección perpendicular a la trayectoria. Esta trayectoria pasa por al

menos un punto de ensilladura (*saddle point*) de primer orden que corresponde al estado de transición. El MEP también puede describirse como la unión de las trayectorias descendientes más empinadas de los puntos de ensilladura a los mínimos. En estos métodos, un conjunto de imágenes a lo largo de una trayectoria inicial entre dos mínimos locales es relajado para encontrar una trayectoria de mínima energía [60].

El Método de la Banda Elástica, (NEB, del inglés *Nudged Elastic Band*), permite encontrar la trayectoria de mínima energía, conectando un par de estados estables. En el contexto de velocidades de reacción, este par tiene un estado inicial y uno final, siendo ambos mínimos locales en la energía potencial superficial. El NEB es un método de cadena de estados en el que una cadena de imágenes, o configuraciones geométricas del sistema, es usada para describir una trayectoria de reacción [48]. Estas configuraciones están conectadas por fuerzas de resorte para asegurar un espaciamiento similar a lo largo de la trayectoria de reacción. Las imágenes a lo largo del NEB se relajan hasta converger al MEP, mediante un esquema de proyección de fuerzas en las que las fuerzas potenciales actúan perpendicularmente a la banda y las fuerzas de resorte actúan a lo largo de la banda. Las barreras de activación y los estados de transición asociados con la reacción pueden, entonces, obtenerse de la trayectoria de mínima energía. Para realizar estas proyecciones, la tangente a lo largo de la trayectoria de define como el vector unitario a la imagen vecina de energía mayor.

El método NEB primeramente realiza una interpolación lineal sobre un conjunto de imágenes entre los estados inicial y terminal del sistema, y minimizando la energía de las imágenes interpoladas mientras los somete a un conjunto de restricciones de fuerza [60]. La energía total de las imágenes a lo largo de las coordenadas de reacción se puede escribir como:

$$M(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N-1}) = \sum_{i=1}^{P-1} E(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^P \frac{K}{2} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1})^2 \quad (2.18)$$

Donde $E(\mathbf{r}_i)$ y $\frac{K}{2} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1})^2$ son las energías intrínseca y de resorte, respectivamente, para la i -ésima imagen dentro del conjunto de imágenes $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N-1})$. Minimizar

la función $M(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N-1})$ promueve que las imágenes se acerquen más a la trayectoria de energía libre mínima. La fuerza que minimiza la energía de cada imagen se toma como $\mathbf{F}_i = -\nabla E(\mathbf{r}_i)$ donde $E(\mathbf{r}_i)$ se obtiene del cálculo de la energía basal con DFT. La fuerza en la imagen i del NEB contiene dos componentes independientes:

$$\mathbf{F}_i^{\text{NEB}} = \mathbf{F}_i^\perp + \mathbf{F}_i^\parallel \quad (2.19)$$

Donde \mathbf{F}_i^\perp es la componente de la fuerza debida al potencial perpendicular a la banda:

$$\mathbf{F}_i^\perp = \mathbf{F}_i - (\mathbf{F}_i \cdot \boldsymbol{\tau}_i) \quad (2.20)$$

Donde $\boldsymbol{\tau}_i$ es la dirección de la trayectoria definida por las imágenes de la línea de conexión $i + 1$ y $i - 1$, y \mathbf{F}_i^\parallel es la fuerza de resorte paralela a la banda:

$$\mathbf{F}_i^\parallel = \{[k(\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i) - (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1})] \cdot \boldsymbol{\tau}_i\} \boldsymbol{\tau}_i \quad (2.21)$$

En esta expresión, k es la constante de resorte y \mathbf{r}_i es la posición de la imagen i . Las imágenes convergen a la trayectoria de mínima energía una vez que la fuerza neta que actúa sobre cada imagen es cero.

La implementación de una imagen de tipo escalón (*climbing image*) al método NEB permite localizar el punto de ensilladura a lo largo de la trayectoria de mínima energía, dado que el método NEB clásico no garantiza la convergencia de una imagen a este punto. En el método CI-NEB (*climbing image NEB*) la imagen de mayor energía se conduce hasta el punto de ensilladura al reemplazar las fuerzas de resorte que actúan sobre la imagen con una versión invertida de la fuerza verdadera que es tangente a la trayectoria en este punto. Por lo tanto, la imagen intenta maximizar su energía, conduciéndola hacia el punto máximo a lo largo de la trayectoria de mínima energía y minimizando su energía potencial en todas las direcciones perpendiculares a la trayectoria [48].

2.8 Fundamentos y propiedades del grafeno

El grafeno es un nanomaterial que consiste en una capa bidimensional de átomos de carbono en hibridación sp^2 , los cuales se encuentran en una red hexagonal y forman tres enlaces σ (σ) con los átomos aledaños, mediante la superposición de sus orbitales sp^2 , que resultan de la combinación de los orbitales s , p_x , p_y . Los orbitales p_z restantes se superponen, formando una banda llena de orbitales π , denominada banda de valencia, y una banda vacía de orbitales π^* , denominada banda de conducción, a las cuales se les atribuye la alta conductividad en el plano [61]. Los orbitales p_z del grafeno tienen un papel crucial en el comportamiento físico y químico de este material; los dos electrones π que se encuentran presentes en cada hexágono de las capas de grafeno son responsables de su conductividad excepcional.

El grafeno es considerado como un semimetal o un semiconductor con un *band gap* de valor cero. Las propiedades del grafeno únicamente dependen del número de capas y defectos presentes en su estructura. Debido al fuerte empaquetamiento de los átomos en la red cristalina, el grafeno es altamente estable cuando su tamaño es menor a 20 nm. El área superficial teórica del grafeno prístino, sin defectos, es de ~ 2630 m²/g. Teóricamente, a temperatura ambiente las monocapas de grafeno tienen una conductividad térmica de 3000-5000 Wm⁻¹K⁻¹. Una sola capa de grafeno puede resistir más de 42 Nm⁻¹ de estrés, con un módulo de Young de 1 TPa [62].

La celda unitaria de la red bidimensional del grafeno es un hexágono que contiene dos átomos en la base. En una celda unitaria primitiva, los vectores de red primitivos \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 , y los vectores recíprocos correspondientes \mathbf{b}_1 y \mathbf{b}_2 que la definen son:

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_1 &= \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) & \mathbf{a}_2 &= \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \\ \mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) & \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3})\end{aligned}\tag{2.22}$$

Donde a es la constante de red, de 2.46 Å. Las representaciones del grafeno en el espacio real, así como, en el espacio se muestran en la Figura 1 [63, 64].

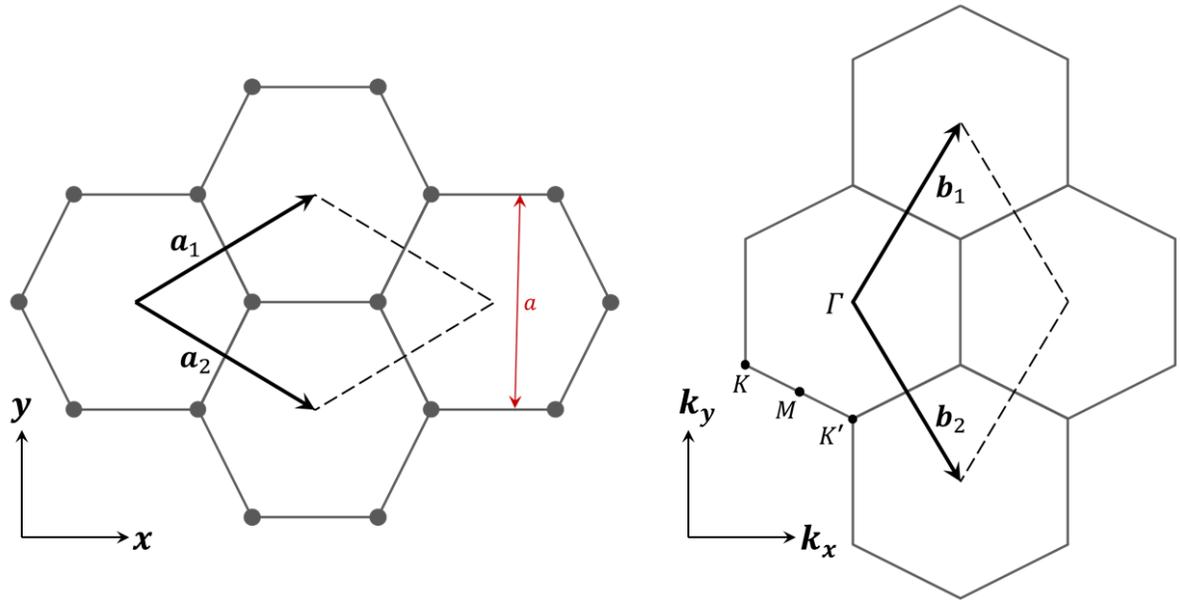


Figura 1. Red de Bravais y red recíproca del grafeno.

Los electrones en el grafeno se comportan como partículas relativistas sin masa, y tienen un camino libre medio muy grande, con una movilidad muy alta de $1 \times 10^4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ a temperatura ambiente, la cual puede incrementarse a más de $2 \times 10^5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ a bajas temperaturas y bajo ciertas condiciones. Dado que los portadores de carga en el grafeno se comportan como en los semimetales, comúnmente llamados fermiones de Dirac sin masa, el grafeno muestra un efecto Hall cuántico semi-entero [24, 64]. El grafeno tiene una estructura robusta y flexible con modos de fonones inusuales que no existen en otros sólidos ordinarios.

En la actualidad existen tres mecanismos principales por los cuales se puede obtener grafeno, dos de ellos implican el uso directo de grafito, como lo son la exfoliación química o con plasma de grafito natural, y el rompimiento mecánico de grafito. El otro procedimiento se basa en el uso de la técnica de depósito de vapor químico (CVD, por sus siglas en inglés), en el cual se utiliza un proceso de reacciones químicas térmicamente inducidas con reactivos suministrados en forma gaseosa [62].

El grafeno tiene una buena habilidad para ser funcionalizado con diferentes moléculas en forma de interacciones covalentes y no covalentes, lo cual genera su solubilidad en distintos solventes. La amplia área superficial del grafeno provee de una amplia área

para la carga de grupos funcionales. Debido a la especificidad de los enlaces sigma, es muy difícil que otros tipos de átomos puedan reemplazar a los carbonos que conforman su red hexagonal. Esta es una de las razones por las que el camino libre medio de los electrones en el grafeno puede ser muy largo, alcanzando hasta $1\ \mu\text{m}$ [35]. Sin embargo, el grafeno no está exento de presentar desórdenes en su estructura, y sus propiedades electrónicas dependen tanto de los efectos intrínsecos como extrínsecos que son únicos de este sistema. Entre las fuentes intrínsecas de desórdenes se destacan la ondulación de la superficie, así como, los defectos topológicos. Por el contrario, los desórdenes extrínsecos se pueden presentar de muchas formas distintas e involucran: *adatoms* (átomos adsorbidos sobre superficies cristalinas, en este caso, grafeno), vacancias, la presencia de cargas sobre el grafeno o en el sustrato, y defectos extendidos como rupturas, grietas y bordes. En el caso de las vacancias, estas pueden presentarse como vacancias simples o dobles, y pueden servir como centros de funcionalización. Para introducir estos defectos se pueden usar distintos procesos controlados como la irradiación de partículas y algunos tratamientos químicos en el grafeno [35, 65, 66, 67].

Las monovacancias son el tipo más fundamental y simple de vacancias que se pueden presentar en el grafeno. Estos defectos se pueden difundir y juntar para formar vacancias con estructuras más complejas. Las monovacancias pueden formar estructuras tanto simétricas como asimétricas (Figura 2) [69, 70]. Las monovacancias simétricas resultan de la simple remoción de un átomo de carbono en el grafeno, creando tres enlaces sueltos, mientras que las monovacancias asimétricas se forman a partir de las monovacancias simétricas. La formación de monovacancias asimétricas se debe a que este tipo de defecto tiene una menor energía que los otros defectos considerados vacancias simétricas, por lo que, para minimizar la energía total en las monovacancias simétricas, estas sufren una reconstrucción. Durante la reconstrucción se forma un enlace débil entre dos de los átomos de carbono, saturando dos enlaces sueltos y creando una configuración con orbitales frontales degenerados que sufren una distorsión de Jahn-Teller, la cual permite reducir la energía total en sistemas altamente simétricos al romper su simetría. Esta estructura resultante también es conocida como vacancia $5/9$ debido a que el enlace débil reconstruido

puede formar dos anillos: uno con 5 átomos de carbono, y otro con 9. La longitud del enlace débil reconstruido en el sitio de la vacancia se ha reportado con distintos valores, que van desde 1.67 Å hasta 2.2 Å [71, 70, 72, 73]. Cabe mencionar que el átomo de carbono insaturado puede sufrir un desplazamiento fuera del plano, lo cual puede incrementar la interacción de la vacancia con otros defectos.

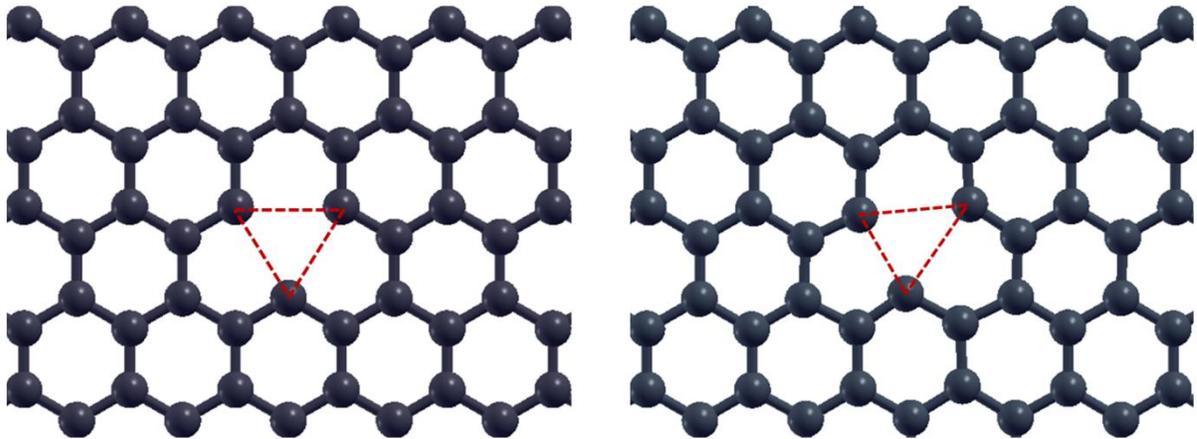


Figura 2. Monovacancias simétrica (izquierda) y con distorsión de Jahn-Teller (derecha).

2.9 Depósito por capa atómica

El depósito por capa atómica (ALD, por sus siglas en inglés) es una técnica de depósito en fase gaseosa, que permite el crecimiento de películas delgadas con un control preciso. ALD se caracteriza por la alta conformidad y la cobertura por paso de los depósitos, pudiendo cumplir con requerimientos estrictos sobre el crecimiento de películas delgadas, en cuanto a control del espesor y uniformidad [32, 75]. ALD es una de las técnicas más empleadas para la fabricación de nanomateriales debido a distintos factores como el empleo de bajas temperaturas de sustrato, de entre 25 °C a 400 °C, la posibilidad de fabricar estructuras multicapa y nanolaminados, además de la facilidad de alternar entre procesos. Una gran cantidad de materiales y procesos se pueden fabricar y aplicar en ALD [31].

ALD fue popularmente introducida en 1977 como epitaxia de capas atómicas (ALE por sus siglas en inglés) por Suntola y Antson. Dado que se requirió del desarrollo de nuevos procesos ALE para incorporar metales y óxidos metálicos, muchos materiales se depositaron no epitaxialmente, y el nombre de epitaxia por capas atómicas fue reemplazado por uno más general que reflejara este procedimiento: ALD. A pesar de que muchos procesos en ALD fueron desarrollados a partir de una variedad de procesos de depósito por vapor químico (CVD, por sus siglas en inglés), los procesos ALD se diferencian de los CVD en que llevan a cabo una alternación en la exposición de los precursores químicos para reaccionar y formar el material deseado, usualmente a temperaturas considerablemente menores [31].

En general, el proceso ALD consiste en una secuencia de pulsos alternantes, y en dosis separadas, de los precursores químicos en fase gaseosa que reaccionan con el sustrato (Figura 3). Estas reacciones individuales entre el gas y la superficie se llaman medias-reacciones o medios ciclos y únicamente llevan a cabo una parte de la síntesis del material. Durante cada medio ciclo los precursores, o reactantes, son introducidos a una cámara a bajo vacío (< 1 Torr) por un tiempo dado que permite al precursor saturar completamente a la superficie del sustrato a través de un proceso autolimitante, permitiendo la formación exclusiva de una sub-monocapa. La cámara del reactor, dentro de un sistema ALD, es purgada con un gas inerte, típicamente N_2 o Ar, para remover las moléculas precursoras que no reaccionaron y los subproductos de reacción. Este proceso es seguido por otro pulso y otra purga del precursor, creando una capa del material deseado. En resumen, un ciclo típico ALD consiste de cuatro etapas: (i) un paso de dosis del precursor, (ii) un proceso de purga, (iii) un pulso del correactante, involucrando típicamente a una molécula pequeña, y (iv) un proceso final de purga. Los ciclos se repiten hasta que se obtiene el grosor deseado de la película depositada [32].

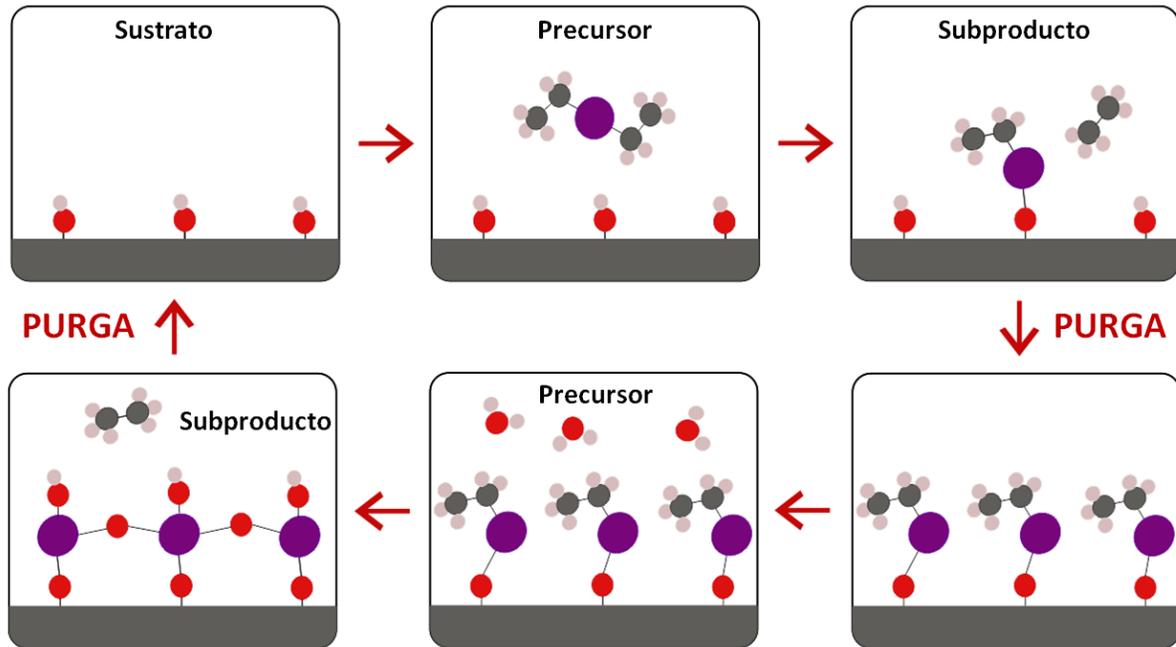


Figura 3. Representación del ciclo ALD.

El intervalo de temperatura en el que se satura el crecimiento depende del proceso específico ALD y es conocido como “ventana de temperatura ALD” (Figura 4). Las temperaturas que se encuentran fuera de la ventana ALD resultan en un crecimiento pobre y deficiente, sin depósito tipo ALD debido a efectos como la lenta cinética de reacción o la condensación de los precursores (a baja temperatura) y la descomposición térmica o rápida desorción (a alta temperatura). Para aprovechar esta técnica es necesario operar dentro de la ventana ALD diseñada para cada proceso de depósito [32].

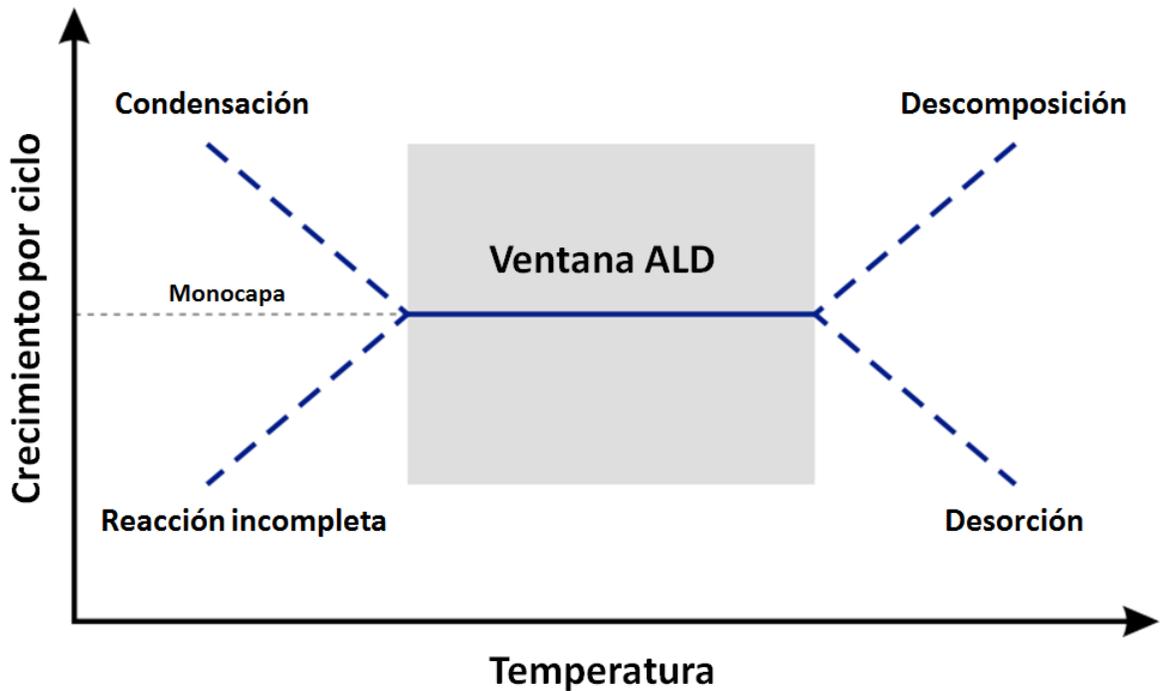


Figura 4. Ventana de temperatura ALD.

Las ventajas principales de ALD se derivan del proceso de depósito secuencial, autosaturador. La conformalidad de las películas delgadas depositadas por ALD es usualmente el factor crítico en la elección de ALD sobre otras técnicas de depósito como CVD o *sputtering*. La alta conformidad y depósito sobre materiales tridimensionales es posible debido a su característica autolimitante, la cual restringe la reacción en la superficie a no más de una capa del precursor. Con un tiempo suficiente del pulso del precursor, este puede dispersarse, permitiendo una reacción completa sobre la superficie entera [32, 75].

Otra ventaja de ALD es el control del espesor de las películas depositadas. Al utilizar un depósito capa a capa, el espesor de la película puede adaptarse mediante el número de ciclos ALD. El crecimiento típico de un material por ALD es de un ángstrom por ciclo, dependiendo del proceso individual. La velocidad de crecimiento por ALD es del orden de 100–300 nm/h. También, es posible establecer un control específico sobre la composición de las películas a depositar. ALD ofrece una gran selección de elementos a elegir para crear el material deseado. Una amplia variedad de materiales

han sido crecidos por ALD, por ejemplo: metales [76], aislantes [77] y semiconductores tanto en fases cristalinas como amorfas [78].

Una etapa crucial en el diseño de un experimento ALD es conocer con premeditación la superficie a utilizar, así como los precursores adecuados. Es necesario seleccionar los reactantes que se ajusten al proceso de depósito que se requiere. Es preferible que los reactantes sean de tamaños pequeños para evitar una cobertura de superficie reducida debido a un impedimento estérico, y deben ser suficientemente volátiles para encontrarse en fase gaseosa, ya sea a temperatura ambiente o mediante un calentamiento moderado. En fase gaseosa no deben descomponerse, sino hasta que han alcanzado y reaccionado en la superficie del sustrato. Ni los reactantes ni sus subproductos deben disolverse, grabarse o dañar al sustrato, a la película que se está creciendo o al reactor, al reaccionar con su superficie [79]. Típicamente, el precursor inicial es un compuesto de coordinación inorgánico, con un átomo metálico central rodeado por grupos funcionales químicos llamados ligandos. A pesar de ser menos reactiva, el agua es mayormente usada como agente oxidante en el segundo medio ciclo para el crecimiento de óxidos debido a que es suave en la superficie del sustrato y puede soportar altas temperaturas de depósito sin descomponerse. Es necesario que los precursores y reactantes sean bien evacuados del reactor antes de pulsar el siguiente precursor de la reacción. La elección de los precursores tiene implicaciones económicas, dado que algunos son costosos y las síntesis pueden ser consumidoras. No existen reactantes perfectos, así que la elección de los reactivos involucra una elección sobre el costo, disponibilidad, seguridad, volatilidad y reactividad [31].

En ALD la química superficial lidera el proceso de crecimiento, por lo que se deben dar condiciones tales que los precursores reaccionen a través de reacciones que saturen la superficie, las cuales deben ser preferentemente rápidas e irreversibles para generar una saturación de crecimiento. La razón de crecimiento de los depósitos depende directamente del diseño del reactor, así como, de la proporción de aspecto del sustrato. A medida que incrementan el área superficial y el volumen de un reactor ALD, también incrementa el tiempo necesario del pulso y purga. Los sustratos con alta proporción de aspecto también requieren tiempos de pulso y purga más largos que les permitan a los gases precursores dispersarse en los huecos y otros aspectos

tridimensionales del sustrato. Para combatir estos inconvenientes han surgido adaptaciones a la técnica ALD que prometen incrementar significativamente el rendimiento, ejemplos de estas adaptaciones son *ALD espacial* y *ALD de área selectiva* [80, 79].

2.10 Crecimiento de ZnO por ALD

El óxido de zinc (ZnO) puede existir en tres estructuras cristalinas: hexagonal wurzita, zinc blenda o tipo NaCl (*rocksalt*). La estructura de hexagonal wurzita es la fase termodinámicamente más estable del ZnO que se conoce en condiciones ambientales. De igual forma, esta estructura ha sido la más estudiada por sus multifuncionalidades, con planos de red (002) y (100) en la fase natural [81].

Debido a su química rica en defectos, una gran variedad de propiedades ópticas y electrónicas se pueden obtener de distintas nanoestructuras de ZnO. Estas nanoestructuras de ZnO pueden crecerse a través de una variedad de métodos diferentes, implementando desde técnicas que requieren de vacío hasta técnicas simples, de bajo costo y baja temperatura [81, 82]. El depósito de ZnO por ALD típicamente involucra los precursores DEZ y agua (H₂O), debido a sus altas presiones de vapor, su fuerte reactividad, y el amplio intervalo de temperatura de depósito, que va desde 23 °C hasta 350 °C [82].

De acuerdo con Pung *et al.* (2018), las orientaciones preferentes de las películas delgadas de ZnO, crecidas sobre Si (100) mediante ALD, dependen fuertemente de la temperatura de depósito. La ventana ALD para este depósito abarca un intervalo de temperatura de 125 °C a 145 °C, y las películas de ZnO en las que el plano dominante es el (100) tienen una temperatura de depósito de 155 °C a 220 °C, mientras que las películas con plano dominante (002) crecen en el intervalo de temperatura 220 °C - 300 °C. La formación del plano (100) dominante se puede atribuir a la adhesión de fragmentos de grupos etilo en la superficie polar (002) [40].

2.11 Fenómenos de superficies sólidas: adsorción

Las propiedades de las superficies sólidas dependen tanto del material del que se componen como de la estructura en la que se encuentran. Dado que una superficie se expone al vacío, los átomos que la componen son menos estables que los que se encuentran en el bulto, y los átomos en la superficie se mueven para minimizar la energía libre [83].

Además de sufrir procesos de relajamiento y reconstrucción, la estructura de una superficie también contiene defectos, los cuales son energéticamente poco favorables, e incrementan la entropía. Estos defectos tienen un papel esencial en la adsorción y específicamente en la actividad catalítica de una superficie debido a que usualmente estos defectos son los sitios activos de la disociación molecular [84].

Cuando las moléculas de un gas colisionan constantemente con una superficie, algunas de estas moléculas se ligan a la superficie. Este es el caso de la adsorción molecular, en la que la molécula se adsorbe en la superficie. Después de un tiempo, la molécula adsorbida gana suficiente energía como para desligarse de la superficie, en un proceso conocido como desorción. La sustancia en fase gaseosa es el adsorbato y la superficie se llama adsorbando o sustrato. Existen dos tipos de adsorción superficial: la fisisorción y la quimisorción [85, 86]. En la fisisorción la interacción entre las moléculas y la superficie es dominada por interacciones de VdW (no covalentes). Durante este fenómeno la movilidad de la molécula adsorbida es impedida, pero la estructura electrónica y los enlaces químicos del sustrato y el adsorbato no se distorsionan significativamente. Así mismo, la fuerza de interacción entre los dos es usualmente débil, entre 1 a 10 kcal/mol. La fisisorción no es específica y cualquier superficie puede efectuar fisisorción con cualquier molécula a una temperatura suficientemente baja que prevenga al adsorbato regresar a su fase gaseosa. Una característica de la fisisorción es que se pueden apilar múltiples capas del adsorbato. La segunda y subsecuentes capas moleculares se fisisorben sobre las otras capas moleculares adsorbidas en un proceso termodinámicamente idéntico a la condensación de un vapor en un líquido. Por el contrario, La quimisorción involucra la formación de enlaces covalentes entre el adsorbato y la superficie. La fuerza de

interacción entre los dos es mucho más alta que en la fisisorción, típicamente en el orden de las decenas a centenas de kcal/mol. Como consecuencia de la formación de nuevos enlaces, la estructura y las propiedades electrónicas del sustrato y la superficie se distorsionan significativamente. De hecho, en muchos casos la molécula quimisorbida se disocia sobre el sustrato y los fragmentos moleculares resultantes se quimisorben en la superficie formando nuevos enlaces químicos, posiblemente después de moverse a un lugar diferente en la superficie. La quimisorción es usualmente específica y solamente ocurre en sitios específicos en la superficie (llamados sitios activos o centros activos). Estos sitios usualmente coinciden con defectos superficiales. La quimisorción con disociación molecular en la superficie se conoce como quimisorción disociativa. Esto típicamente pasa con especies sin pares de electrones libres con los cuales se pueden unir a la superficie. Las moléculas que no se disocian en la superficie efectúan quimisorción no disociativa, las cuales se unen a la superficie a través de pares de electrones no compartidos. En general, que la molécula se fisisorba o quimisorba depende tanto de la naturaleza de la molécula como de la superficie. En el estado precursor el adsorbato aún no se encuentra unido covalentemente a la superficie, sino que existe un segundo mínimo, más cercano a la superficie que corresponde al verdadero estado quimisorbido, en el que se da el enlace químico entre el adsorbato y la superficie. Este mínimo de la quimisorción se encuentra separado del estado precursor por una barrera energética. Si esta barrera es mayor que la energía de la molécula en fase gaseosa, o sea, la energía a una distancia infinita entre el sustrato y la molécula, entonces se trata de un proceso de quimisorción activado. De forma contraria, se trata de un proceso de quimisorción no activado. La tasa de adsorción en los procesos de fisisorción y quimisorción no activada son usualmente rápidos, sin embargo, la quimisorción activada es lenta debido a que existe una energía de activación significativa que la molécula necesita superar para unirse a la superficie [86].

Los procesos de adsorción usualmente son exotérmicos debido a que existe una disminución en la entropía, la cual está relacionada a la remoción de una molécula de la fase gaseosa y a su ligación a una superficie. Para que la adsorción sea espontánea ($\Delta G < 0$), es necesario que $\Delta H < 0$ para compensar la disminución de la entropía. Sin

embargo, existen excepciones en las que se puede dar un incremento en la entropía. En general, la entalpía y entropía de adsorción dependen del número de moléculas que ya se encuentran adsorbidas en la superficie [87]. Las moléculas en la superficie pueden formar estructuras ordenadas, agregados, o pueden estar desordenadas, dependiendo de la cobertura y la temperatura. Tanto en la fisisorción como quimisorción, la energía que se libera del proceso de adsorción es disipada por la superficie, típicamente a través de vibraciones del sólido, un proceso que se conoce como acomodación. Si no se disipa suficiente energía de la molécula, entonces, la molécula puede migrar en la superficie hasta que encuentra un defecto, como un pliegue o una vacancia, o puede liberarse de la superficie y regresar a su fase gaseosa [88].

2.12 Energía de formación de la superficie

La energía de formación de las especies o configuraciones moleculares en superficie es la energía requerida para formar la configuración estudiada a partir de la energía de sus constituyentes [89]. La energía de formación superficial (SFE, por sus siglas en inglés) se define como:

$$E = \frac{E_{sistema} - E_{ref} - \sum_i n_i \mu_i}{N} \quad (2.23)$$

Donde $E_{sistema}$ y E_{ref} representan las energías totales calculadas del sistema de estudio y el conjunto de referencia sobre el que se construye, respectivamente. N es el número total de átomos en el sistema. La cantidad n_i es el número de átomos de la i -ésima especie en el sistema que no se encuentra en la supercelda de referencia, y μ_i es el potencial químico de la i -ésima especie [90]. En el límite, mientras la temperatura se reduce al cero absoluto, los sistemas se fijan en sus estados basales, y la entropía se reduce a cero. Los potenciales químicos pueden calcularse a partir de la ecuación:

$$\mu = \frac{\partial E}{\partial N} \quad (2.24)$$

Donde ∂E corresponde a la energía total del sistema y ∂N es el número de partículas que participan en él [91].

2.13 Interacciones no covalentes

Las interacciones químicas en una vasta cantidad de moléculas y complejos como proteínas, catalizadores y sus sustratos, así como, en la mayoría de los procesos bioquímicos y en el autoensamblaje de nanomateriales están dominadas por interacciones no covalentes (NCI, por sus siglas en inglés). Esta clase de interacciones aborda un amplio intervalo de energía de unión e incluye puentes de hidrógeno, interacciones dipolo-dipolo, repulsiones estéricas, dispersiones de London, e interacciones de VdW [92, 93]. Para analizar estas interacciones atómicas y moleculares en sólidos periódicos se ha desarrollado el índice de interacciones no covalentes, el cual permite visualizar y representar gráficamente NCIs en el espacio tridimensional, mediante el cómputo de estas interacciones, basándose en el análisis de las densidades electrónicas y sus gradientes reducidos. El índice de interacciones no covalentes identifica las interacciones en un sistema químico y se basa en la observación empírica de que las interacciones no covalentes pueden asociarse con las regiones que tienen un pequeño gradiente de densidad reducido a bajas densidades electrónicas [93].

El índice de visualización NCI se basa en la gráfica (imagen) 2D del gradiente de densidad reducido, s , y la densidad de electrones ρ . El gradiente de densidad reducido s es un campo escalar de la densidad de electrones que se define como:

$$s = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \quad (2.25)$$

Cuando se presenta una interacción inter o intramolecular hay un cambio crucial en el gradiente reducido entre los átomos interactuantes, produciendo puntos de densidad críticos. El gradiente de densidad reducido es una función sin dimensiones usada para describir la desviación de una distribución de electrones. En regiones alejadas de la molécula, en las que la densidad decae de forma exponencial a cero, el

gradiente reducido tendrá valores positivos muy altos. Por el contrario, en regiones de enlace covalente y de interacciones no covalentes, el gradiente reducido tiene valores muy pequeños, cercanos a cero [93, 94].

Por lo tanto, para identificar regiones en las que se dan interacciones no covalentes se deben satisfacer dos condiciones simultáneamente: (i) se debe presentar un pequeño gradiente de densidad reducido (las regiones deben estar cercanas a un punto crítico de la densidad), (ii) debe haber una baja densidad electrónica (no deben existir enlaces covalentes en la región de interés). Al representar las isosuperficies de bajo s en regiones con un valor pequeño de ρ es posible obtener un mapa de la superposición de la densidad, el cual se sabe que corresponde a la repulsión intermolecular de Pauli. La representación gráfica que resulta de estas isosuperficies del gradiente de densidad reducido utiliza una escala de colores asociada a la fuerza de la interacción. La fuerza usualmente se estima a través del producto de la densidad electrónica y el segundo eigenvalor λ_H del Hessiano de la densidad electrónica en cada punto de la isosuperficie, en la que el carácter atractivo o repulsivo está determinado por el signo de λ_H . Esto permite una representación y caracterización directa de las interacciones no covalentes en el espacio tridimensional, incluyendo puentes de hidrógeno y repulsiones estéricas. Dado que el índice NCI se basa en la densidad electrónica y sus derivados campos escalares, es invariante con respecto a la transformación de los orbitales moleculares [93, 94].

2.14 Técnicas de caracterización

2.14.1 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés), también conocida como espectroscopía electrónica para análisis químico, es una técnica de caracterización superficial, la cual también puede emplearse para medir los estados químicos y electrónicos de los átomos que conforman un material. Debido a que cada elemento tiene un conjunto único de energías de enlace, XPS puede usarse para identificar y determinar la concentración de elementos en la superficie.

Las variaciones en las energías de enlace de los elementos químicos surgen de las diferencias en los potenciales químicos y la polarizabilidad de los compuestos. Estas variaciones pueden usarse para identificar el estado químico del material analizado [95].

Los espectros XPS se obtienen al irradiar en ultra alto vacío las superficies sólidas de los materiales a analizar con un haz de rayos X, midiendo las energías cinéticas de los electrones emitidos en las superficies del material (con una profundidad de 1 – 10 nm). Los principales componentes de un sistema XPS se muestran en la Figura 5. El espectro se obtiene como una gráfica del número de electrones detectados por intervalo de energía contra sus energías cinéticas. Debido a que el camino libre medio en los sólidos es muy pequeño, los electrones detectados se originan en las capas atómicas exteriores, haciendo a XPS una técnica única y sensible para el análisis químico superficial. Cada elemento químico tiene un espectro XPS específico, mientras que, el espectro de una mezcla de elementos es aproximadamente la suma de los picos de los constituyentes individuales [96].

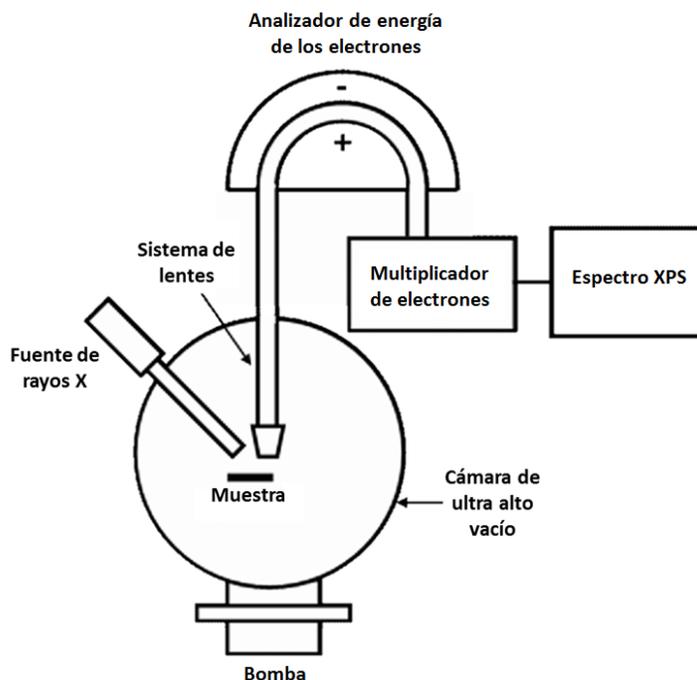


Figura 5. Diagrama general de un sistema XPS. (Figura adaptada de [97]).

En XPS la muestra se irradia con rayos X monoenergéticos, usualmente rayos X de Mg K α (1253.6 eV) o Al K α (1486.6 eV). Estos fotones tienen una potencia de penetración limitada a 1-10 micrómetros, e interactúan con los átomos de la región superficial, causando que los electrones sean emitidos por el efecto fotoeléctrico. Estos electrones emitidos tienen energías cinéticas medidas y dadas por:

$$KE = h\nu - BE - \phi_s \quad (2.26)$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón, BE la energía de unión del orbital atómico del cual se origina el electrón, y ϕ_s es la función de trabajo del espectrómetro.

Además de los fotoelectrones emitidos en el proceso fotoeléctrico, también se pueden emitir electrones de Auger debido a la relajación de los iones excitados que quedan después de la fotoemisión. En el proceso Auger, un electrón de una capa exterior cae a un orbital interno vacante, y un segundo electrón se emite simultáneamente, llevándose el exceso energético. La emisión de los electrones Auger ocurre aproximadamente 10^{-14} segundos después del evento fotoeléctrico. Estos electrones poseen energía cinética igual a la diferencia entre la energía del ion inicial y la del ion final doblemente cargado, y es independiente del modo de ionización inicial, por lo que la fotoionización normalmente causa la emisión de dos electrones: un fotoelectrón y un electrón de Auger. Solamente aquellos electrones que se originan dentro de las decenas de ángstroms debajo de la superficie sólida pueden dejar la superficie sin perder energía, y son estos electrones los que producen los picos en el espectro y son los más útiles [98].

2.14.2 Espectroscopía de infrarrojo

La espectroscopía de infrarrojo (IR) es una herramienta cualitativa que puede usarse para la identificación de compuestos o el análisis de una gran mayoría de grupos funcionales. De igual forma, es una técnica cuantitativa, ya que la intensidad de las bandas obtenidas en los espectros se relaciona a la cantidad de compuesto presente. En este tipo de espectroscopía se mide la cantidad relativa de energía como función de la longitud de onda o frecuencia de la radiación infrarroja cuando pasa a través de una

muestra. Los espectrómetros de IR tienen una configuración convencional en la que se emplea un arreglo de espejos, un monocromador, una fuente y detector de infrarrojo, así como, una cámara de muestras y referencias (Figura 6). El patrón del espectro obtenido es distintivo y único para una molécula específica, excepto para los isómeros ópticos. Este espectro puede presentarse a conveniencia usando absorbancia o porcentaje de transmitancia contra número de onda en lugar de longitud de onda. Cada pico representa un tipo específico de vibración y es una representación de los estados excitados al hacer un barrido [99].

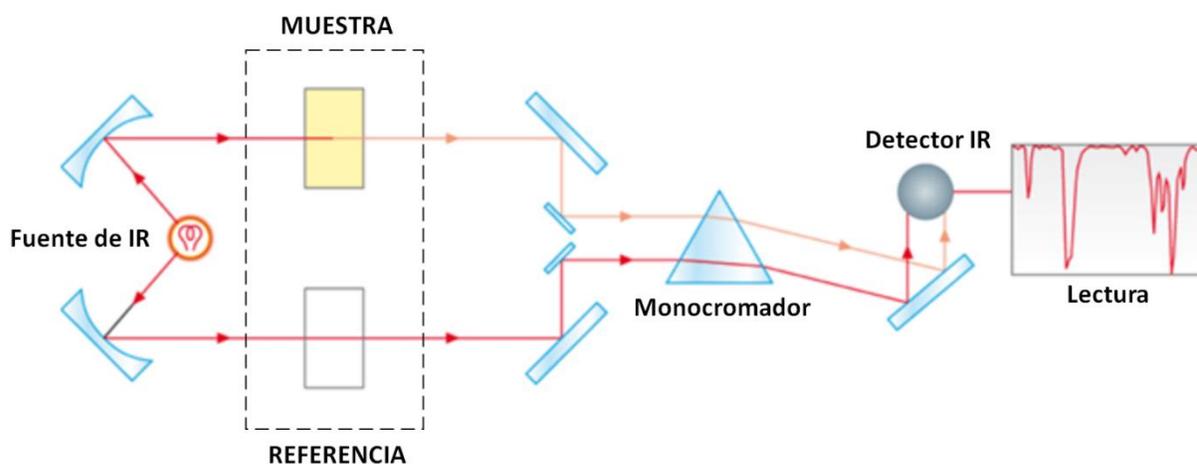


Figura 6. Esquema de un equipo convencional empleado en la espectroscopía de infrarrojo. Figura adaptada de [100].

Las energías asociadas a la región del infrarrojo comprenden las longitudes de onda entre 0.78 y 1000 μm , las cuales no son suficientemente altas como para excitar a los electrones. Sin embargo, la absorción de radiación en esta región del espectro electromagnético resulta en la excitación de los modos vibracionales y rotacionales de los átomos y grupos unidos covalentemente, mientras la molécula permanece en su estado electrónico basal. Las transiciones rotacionales tienen diferencias energéticas pequeñas, a longitudes de onda mayores a 100 μm , mientras que las transiciones vibracionales ocurren a energías más altas. Tanto las transiciones vibracionales como rotacionales usualmente ocurren simultáneamente [99, 101].

Los enlaces covalentes en las moléculas no son rígidos, sino que son más como resortes que se pueden estirar y contraer. En las moléculas, además de la fácil rotación de los grupos sobre enlaces sencillos, las moléculas experimentan una amplia variedad

de movimientos vibracionales, característicos de sus componentes atómicos. Consecuentemente, virtualmente todos los compuestos orgánicos absorberán radiación infrarroja que corresponda con la energía de esas vibraciones. Cada compuesto tiene una absorción característica en la región del infrarrojo [101].

Para que los enlaces puedan absorber radiación en el infrarrojo deben tener un momento dipolar de enlace activo que experimenta un cambio neto. El momento dipolar es la magnitud de la polaridad de los enlaces en una molécula, es una medida de la intensidad de la fuerza de atracción entre dos átomos, la cual se relaciona con la asimetría de la carga eléctrica en un enlace químico. El momento dipolar de enlace μ es el producto del valor de las cargas q y la distancia r que las separa, la longitud de enlace. Por lo que el momento dipolar de enlace μ se puede expresar como:

$$\mu = (q)(r) \quad (2.27)$$

De igual forma, en la espectroscopía de infrarrojo las moléculas deben absorber frecuencias específicas (frecuencias de resonancia) que son características de sus estructuras, por lo que debe existir una compatibilidad entre la frecuencia de vibración basal en el enlace en cuestión y la frecuencia de la radiación infrarroja incidente absorbida. De forma que, el enlace en cuestión únicamente aumenta su nivel de vibración a una frecuencia dada, lo cual se ve reflejado en la formación de un pico de absorción en el espectro. Por el contrario, cuando las frecuencias basal y de absorción no coinciden, se genera una interferencia destructiva y la vibración del enlace basal en la molécula no aumenta, por lo que no se genera un pico de absorción en el espectro obtenido [101, 102].

3 HIPÓTESIS

La presencia de grupos hidroxilo anclados a una hoja de grafeno modificará su estabilidad superficial y favorecerá su interacción con DEZ para crecer ZnO, simulando la primera reacción parcial de la técnica de depósito por capa atómica.

4 OBJETIVOS

4.1 Objetivo general

Determinar la influencia de los grupos hidroxilo sobre la estabilidad de una superficie de grafeno y su interacción con una molécula de dietilzinc.

4.2 Objetivos particulares

- 1) Modelar y optimizar por primeros principios, empleando métodos computacionales basados en la teoría del funcional de la densidad, una supercelda de grafeno con una monovacancia, la cual servirá como superficie de estudio.
- 2) Determinar la menor energía de formación de una superficie de grafeno en la fisisorción de hidrógeno y grupos hidroxilo.
- 3) Encontrar las configuraciones más estables involucradas en el mecanismo de adsorción del dietilzinc en la superficie de grafeno hidroxilada/hidrogenada.
- 4) Calcular la trayectoria de mínima energía, mediante el cálculo de la banda elástica empujada, para el depósito por capa atómica de ZnO en grafeno hidroxilado y pasivado con hidrógeno.
- 5) Determinar el mecanismo de reacción asociado al proceso de crecimiento de ZnO sobre una superficie de grafeno hidroxilada, utilizando el enfoque de la técnica de depósito por capa atómica.
- 6) Evaluar el crecimiento de ZnO sobre nanoestructuras de carbono funcionalizadas con grupos hidroxilo.

5 DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1 Métodos computacionales

Los estudios del crecimiento de la heteroestructura se realizaron *in silico*, mediante simulaciones computacionales basadas en modelos optimizados aplicados a la Teoría del Funcional de la Densidad, para describir el mecanismo de adsorción de DEZ en la etapa inicial del crecimiento de ZnO sobre una superficie de grafeno hidroxilado, representando un crecimiento basado en la técnica de depósito por capa atómica. La metodología general consistió en una consecución de cálculos de primeros principios, empleando el software *Quantum Espresso*. Para ello, el estudio del ciclo ALD se simuló paso a paso, considerando la primera etapa, en la que se incorpora el pulso del primer gas precursor. Esta etapa comprende el primer medio ciclo ALD, en el cual, el precursor, dietilzinc, se introduce al sistema y se ancla a la superficie del grafeno, mediante un proceso de adsorción mediado por los grupos hidroxilo ligados a los átomos de carbono que se encuentran en los bordes de un defecto en su estructura.

5.1.1 Optimización de las estructuras moleculares

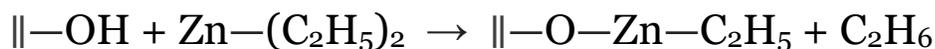
Los cálculos de relajamiento para optimizar las estructuras se realizaron con el código PWscf del software Quantum ESPRESSO [103], usando el enfoque de conjunto de base de ondas planas en la teoría del funcional de la densidad [104, 105]. En los cálculos se tomaron en cuenta las interacciones de VdW de largo alcance, usando el método Grimme D2 [106]. De igual forma, se consideró la polarización de espines. Los efectos de intercambio y correlación electrónica se estudiaron utilizando el funcional en la aproximación de gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [107] y se utilizaron pseudopotenciales atómicos ultrasuaves para incluir los efectos de las interacciones electrón-ion. El corte de energía cinética optimizado para las funciones de onda fue de 35 Ry, y de 280 Ry para la densidad de carga. El criterio para la convergencia del campo autoconsistente se fijó

en 1×10^{-4} Ry. Para la integración en la zona de Brillouin en metales se empleó la técnica de puntos especiales de *smearing* gaussiano de Methfessel y Paxton [108], usando una función *smearing* de primer orden con una amplitud de 0.01 Ry. Se utilizó una malla uniforme de puntos k del espacio recíproco de $2 \times 2 \times 1$ para la supercelda de $N \times N$, como se describe en el esquema de Monkhorst-Pack [109].

A lo largo del estudio se empleó como referencia una supercelda de grafeno 5×5 , con una monovacancia en el centro, compuesta de 49 átomos de carbono. Con el fin de omitir las interacciones entre las hojas de grafeno, se agregó un espacio vacío de 17 Å en la dirección z , correspondiente al valor del parámetro de red c .

La referencia se utilizó como sistema base de estudio, y a partir de esta se construyeron los sistemas que contienen 1, 2 y 3 grupos hidroxilos. A los sistemas con 1 y 2 grupos hidroxilo, además se les agregaron 2 y 1 átomos de hidrógeno, respectivamente, con el fin de pasivar los átomos de carbono restantes en la monovacancia. Se probaron distintas configuraciones para cada sistema, en las cuales se variaron las posiciones de los átomos de hidrógeno y de los grupos hidroxilo. Todas las estructuras se relajaron para minimizar la energía de la superficie, donde, las que resultaron más estables, fueron utilizadas como las configuraciones iniciales para la adsorción de la molécula de dietilzinc.

A los sistemas más estables para cada caso (con 1, 2 y 3 grupos hidroxilo) se les introdujo una molécula de dietilzinc, en su conformación trans (la cual es 1.36 meV más estable que la conformación cis), y se buscaron las configuraciones optimizadas de menor energía para los reactivos y productos, las cuales se emplearon como imágenes inicial y final, respectivamente, de acuerdo a la reacción:



Las celdas unitarias primitivas necesarias para la construcción de las distintas configuraciones y el cálculo de los potenciales químicos fueron construidas con parámetros de la *American Mineralogist Crystal Structure Database* (AMCSD), empleando el software de modelado de estructuras cristalinas *VESTA*. Los modelos de

las estructuras moleculares se editaron mediante el software *Avogadro*, y se visualizarán a través del paquete *Xcrysden*.

5.1.2 Trayectorias de mínima energía

Las barreras de reacción se determinaron usando el método *climbing-image* NEB [110] con 9 imágenes por trayectoria, incluyendo los extremos. El esquema de optimización empleado fue el segundo método cuasi-Newton de Broyden [111]. Se mapearon las trayectorias de los tres sistemas estudiados: con 1, 2 y 3 grupos hidroxilo. Para cada caso, se seleccionaron como imágenes inicial y final aquellas estructuras optimizadas con las menores energías relativas para un conjunto de configuraciones dado. El criterio de convergencia para cada imagen se fijó a 0.05 eV/Å.

5.1.3 Interacciones no covalentes

Para entender los efectos sobre la fuerza y extensión de las interacciones no covalentes en el espacio real, las cuales cobran importancia en la determinación de las barreras de energía, se utilizó el índice de interacciones no covalentes (NCI) [93]. Los gráficos de las interacciones no covalentes se generaron usando el código CRITIC2 [113]. Para las representaciones de las figuras se utilizó un isovalor de 0.5 con un nivel de saturación de -3 a 3; representando las interacciones de atracción fuerte en color azul, las de VdW en color verde, y las de repulsión en rojo.

5.2 Crecimiento de ZnO sobre grafeno hidroxilado

Se crecieron películas delgadas de ZnO sobre grafeno hidroxilado mediante la técnica de depósito por capa atómica a una temperatura de 150 °C, usando un reactor de polvos acoplado a un sistema Beneq TFS-200. El grafeno empleado fue previamente dispersado e hidroxilado, utilizando peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y radiación UV por 45 min. Se utilizaron DEZ (*Strem Chemicals*) y agua desionizada (H₂O) como

precursor de Zn y agente oxidante, respectivamente. Se usó nitrógeno de alta pureza como gas de arrastre y purga a un flujo de 200 sccm.

Para evaluar el crecimiento de ZnO sobre grafeno se realizaron 3 depósitos: con 120, 60, y 30 ciclos cada uno. Para cada depósito se emplearon 10 mg de grafeno. Cada medio ciclo ALD consistió en una serie de 3 pulsos del precursor, con un lapso de espera de 750 ms entre cada uno. Las duraciones de los pulsos de los precursores fueron de 75 ms para el DEZ y de 100 ms para el agua, mientras que, el tiempo de purga para cada reacción (medio ciclo) fue de 7 segundos. Los recubrimientos fueron verificados por medio de las técnicas de espectroscopía de fotoelectrones emitidos, usando el sistema XPS SPECS, y mediante espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés), empleando un equipo Bruker Tensor 27, en modo transmitancia, en el rango 400-4000 cm^{-1} .

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para modelar la superficie de estudio se tomó como base una celda unitaria hexagonal de grafeno, la cual fue optimizada, minimizando su energía. En esta celda unitaria optimizada el parámetro de red encontrado es $a=2.47 \text{ \AA}$. Dado que es necesario que el área superficial sea suficientemente extensa para considerar las interacciones de la hoja de grafeno con los adsorbatos y la molécula de DEZ, se creó una supercelda con un área de 5×5 veces la celda unitaria de grafeno, compuesta de 50 átomos de carbono.

6.1 Monovacancia en grafeno

Las superficies optimizadas de grafeno, empleadas como base de los sistemas estudiados, se muestran en la Figura 7. La Figura 7(A) corresponde a la superficie optimizada de grafeno prístino con 50 átomos, a la cual se le removió un átomo central de carbono con el fin de construir la supercelda de grafeno con una monovacancia, representada en la Figura 7(B). En el grafeno prístino, la distancia calculada entre los átomos de carbono es de $\sim 1.42 \text{ \AA}$, formando enlaces internos con un ángulo de $\sim 120^\circ$, los cuales coinciden con los valores teóricos y experimentales reportados en la literatura [114, 115, 116]. La remoción de un átomo de carbono central en la supercelda de grafeno prístino implicó que los tres átomos de carbono próximos al átomo removido quedaran, cada uno, con un enlace sp^2 suelto, lo cual generó ligeros desplazamientos de los carbonos vecinos a lo largo de la superficie, resultando en la formación de una monovacancia asimétrica. Lo anterior se debió al proceso de reconstrucción que sufrió la supercelda para minimizar la energía del sistema, produciendo una distorsión plana de Jahn-Teller, en la que dos de los átomos más cercanos al centro de la vacancia formaron una interacción [117] con una distancia reducida a 2.15 \AA , mientras que la distancia entre el carbono restante, con un enlace suelto, y los dos carbonos unidos mediante el enlace débil se incrementó a $\sim 2.6 \text{ \AA}$, en

comparación con las distancias entre los carbonos del grafeno prístino sin distorsión, en la que estos átomos se encontraban separados 2.47 \AA . De acuerdo con Jing *et al.* (2012), los procesos de reconstrucción también son factores importantes en la estabilización del módulo de Young debido a que la introducción de vacancias rompe la integridad de la hoja del grafeno prístino, disminuyendo el módulo. Cuando se remueve un átomo de su posición en la red de grafeno, la red se relaja a un estado de menor energía al cambiar las geometrías de los enlaces alrededor de la vacancia [70, 119]. Por lo que, los procesos de reconstrucción que involucran defectos, como la distorsión de Jahn-Teller en monovacancias, tienen un efecto en la estabilización de la superficie, al estabilizar el módulo de Young, minimizando la energía total del sistema.

Las estructuras de grafeno prístino con monovacancias asimétricas son más estables que las que presentan monovacancias simétricas [120]. Sin embargo, estas estructuras varían ampliamente, reportándose tanto estructuras planas [119] como estructuras con desplazamientos fuera del plano [72, 121]. De igual forma, en lo que respecta a las distancias entre los átomos de los bordes de la monovacancia, los valores teóricos reportados también son variados. Por ejemplo, se han reportado distancias interatómicas de 1.89 \AA [123], $2.1 \pm 0.1 \text{ \AA}$ [72, 124], y 2.40 \AA [117] entre los dos carbonos que forman el enlace reconstruido débil. Sin embargo, en el trabajo experimental realizado por Robertson *et al.* (2013), empleando la microscopía electrónica de transmisión con aberración corregida (AC-TEM, por sus siglas en inglés), la longitud del enlace reconstruido reportado es de $\sim 1.9 \text{ \AA}$ [70], habiendo una diferencia de 0.25 \AA con el valor teórico calculado de 2.15 \AA . Dado que este es el único valor experimental hallado en la literatura es necesario contar con más trabajos que corroboren este resultado.

El valor de la energía de formación del defecto (monovacancia) fue de 7.89 eV y se calculó considerando $E_f^v = E_{mv} - N^{-1}(N - 1)E_{gpn}$ [117], siendo E_{mv} la energía de la estructura de grafeno con la monovacancia, E_{gpn} la energía de la estructura de grafeno prístino, y N el número de átomos en la supercelda de grafeno. Este valor se aproxima bastante bien a los calculados, de entre $7.50 \text{ eV} - 7.98 \text{ eV}$ [125, 117, 126], así como, al

valor experimental de 7.0 ± 0.5 eV [127]. A pesar de que la energía necesaria para formar la monovacancia es alta, estos defectos se forman de manera natural durante el crecimiento y procesamiento del grafeno [120]. Entre los principales mecanismos que pueden conducir a la generación de esta clase de defectos se encuentran la irradiación con partículas energéticas, como electrones o iones, y los tratamientos químicos. La formación de monovacancias en el grafeno se puede controlar localmente al manipular un haz de electrones enfocado a 80 kV [70], por lo que también es posible generar deliberadamente sitios de funcionalización covalente.

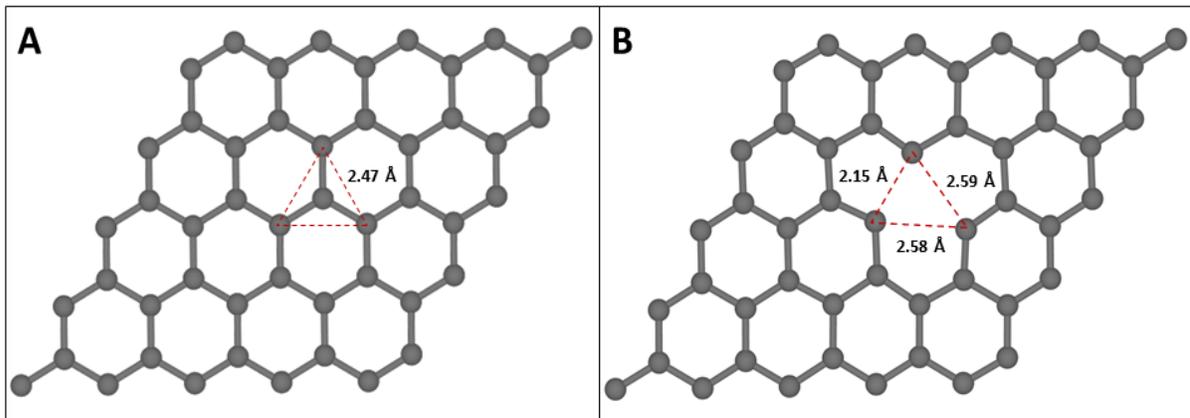


Figura 7. Superceldas de grafeno prístino (A) y grafeno con una monovacancia (B).

Para visualizar las interacciones de carácter no covalente en la supercelda de grafeno con monovacancia asimétrica se empleó el índice de interacciones no covalente, NCIs. Como se puede observar en la Figura 8, únicamente se presentan interacciones no covalentes en la zona de la monovacancia, así como en los centros de los hexágonos de carbono que se repiten a lo largo de la superficie. En este último caso, los centros en color naranja representan regiones de repulsión en las que se superponen las nubes electrónicas. En el caso de la monovacancia, los lóbulos de los tres orbitales sp^2 de los carbonos con un enlace suelto apuntan hacia su centro [117], generando una región de atracción entre los dos átomos. Así mismo, es posible observar que también existe un frente de atracción débil entre el átomo con el enlace suelto y cada uno de los dos átomos que forman el enlace reconstruido, los cuales se encuentran a una distancia de ~ 2.6 Å. En los bordes de este frente se dan interacciones de repulsión que se deben al efecto de los otros átomos de carbono que forman la monovacancia. Es posible identificar un centro de repulsión entre el frente de atracción y el enlace reconstruido,

en el que los electrones apareados del enlace reconstruido repelen al electrón del átomo con enlace suelto [72]. Esta repulsión, junto a la que se da en los bordes del frente, provoca que se reduzca la distancia de los dos enlaces entre el carbono con enlace suelto y sus dos átomos vecinos a 1.37 \AA , lo cual concuerda con el trabajo experimental de Robertson *et al.* (2013) [70]. Contrario a lo que señalan Et-Barbary *et al.* (2003), la repulsión entre el par de electrones del enlace reconstruido y el electrón del carbono con enlace suelto no propicia el desplazamiento de este átomo fuera del plano. Esto se debe a las interacciones individuales de atracción con los otros dos átomos de carbono, las cuales lo mantienen en el plano de la hoja de grafeno.

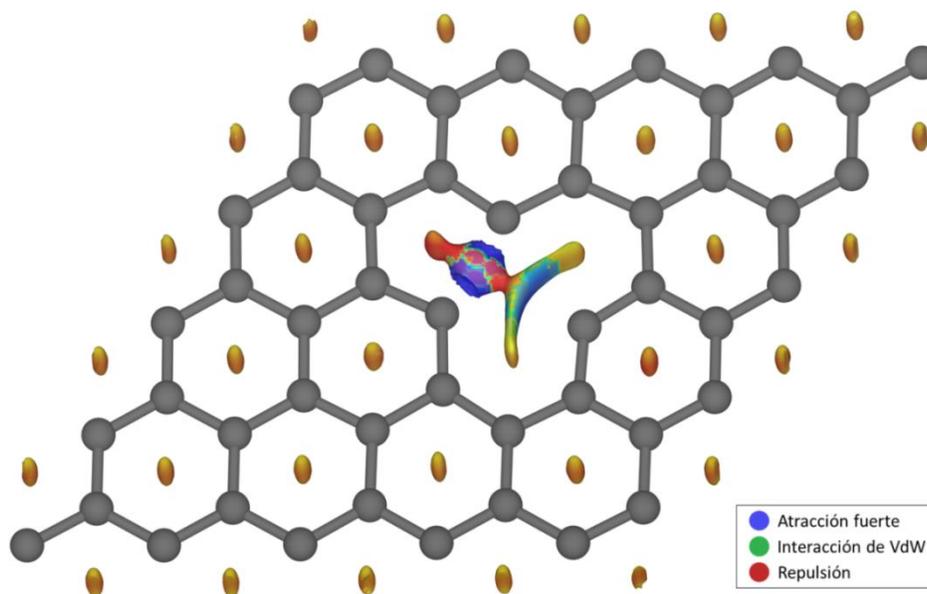


Figura 8. Interacciones no covalentes en la supercelda de grafeno con monovacancia asimétrica (con distorsión de Jahn-Teller).

6.2 Funcionalización de la monovacancia

Dentro de la superficie del grafeno, los defectos no siempre son estacionarios y tienen cierta movilidad. La migración de estos defectos está gobernada por una barrera de activación que depende de su naturaleza e incrementa exponencialmente con la temperatura [120]. Por ejemplo, se ha reportado la creación de divacancias por la coalescencia de dos monovacancias [128]. Dado que las vacancias en el plano basal del grafeno son muy reactivas [38], es posible su funcionalización. Por lo tanto, la

introducción de grupos funcionales en las monovacancias tendría un doble propósito; primero, bloquear la oscilación y creación de otros tipos de defectos a una configuración más estable [70] y, segundo, permitir la generación de sitios de anclaje de moléculas. En el caso particular de la técnica de depósito por capa atómica, estos sitios son de especial interés, puesto que representan los centros de interacción sobre los que se pueden llevar a cabo las diferentes etapas asociadas al crecimiento del material de interés. En el crecimiento de ZnO por ALD, es adecuado que la superficie del sustrato presente especies de oxígeno donde se puedan realizar las primeras etapas de nucleación. En este sentido, es común que el sustrato sea, en realidad, óxido de grafeno. El óxido de grafeno no tiene una composición homogénea y se caracteriza por presentar una gran cantidad de defectos estructurales, así como diferentes grupos funcionales que contienen oxígeno, tales como: grupos hidroxilo, epoxi, carboxilo, carbonilo, fenol, lactona, quinona, entre otros [38]. De acuerdo al modelo estructural del óxido de grafeno de Lerf y Klinowski, los grupos hidroxilo y epoxi se encuentran distribuidos aleatoriamente en toda la estructura, mientras que los grupos carboxilo y carbonilo se encuentran principalmente en los bordes [38, 120]. Según sugieren Yu *et al.* (2020), el óxido de grafeno contiene una gran cantidad de grupos hidroxilo reactivos en su estructura [129], por lo que estos grupos son de particular interés en la funcionalización de monovacancias, y en los procesos de nucleación.

En el presente trabajo, con el fin de evaluar los efectos sobre la estabilidad del grafeno con defecto, en presencia de grupos hidroxilo, los tres átomos de carbono presentes en los bordes más cercanos al centro de la monovacancia [Figura 7B] proporcionaron los sitios necesarios para la adsorción de estos grupos funcionales. Para esto, se plantearon tres sistemas principales de estudio, con 1, 2 y 3 grupos hidroxilo. Cabe señalar que fue necesario pasivar los átomos de carbono con enlace suelto con un átomo de hidrógeno, debido a que, en presencia de vacancias, los grupos hidroxilo se disocian, produciendo grupos éter estables al superar una barrera energética baja de 0.22 eV [130, 131]. De acuerdo con Robertson *et al.* (2014) los átomos de hidrógeno se pueden adsorber fácilmente en las vacancias con enlaces sueltos [115].

Los sistemas estudiados se construyeron mediante un procedimiento sistemático, en el que primeramente se saturaron los enlaces sueltos de la monovacancia con átomos de hidrógeno, y posteriormente se agregaron los grupos hidroxilo de forma sucesiva, en configuraciones que minimizaron la energía total de las estructuras resultantes. En el sistema con un sólo grupo hidroxilo adsorbido en la monovacancia pasivada con dos átomos de hidrógeno se probaron distintas configuraciones iniciales, variando las combinaciones posibles de las posiciones de estas especies químicas por ambos lados de la hoja de grafeno, y se encontraron únicamente tres configuraciones posibles: la 1OH1, 1OH2, y 1OH3, representadas en la Figura 9. En estas tres configuraciones, la introducción del grupo hidroxilo resultó en una distorsión estructural y en el desplazamiento de los átomos de carbono próximos a la monovacancia, tal como se encuentra reportado en la literatura [130]. Asimismo, el grupo hidroxilo se extrae del plano de la hoja de grafeno, y el átomo de hidrógeno que lo compone prefiere una orientación hacia la monovacancia [132]. En lo que respecta al enlace débil de la Figura 8, este se rompe debido a la saturación de los enlaces σ sueltos de los carbonos. Tal como reportan Palacios *et al.* (2019), cuando se satura la monovacancia, no se produce el enlace débil que resulta de la distorsión de Jahn-Teller [133]. En la configuración 1OH1 (Figura 9a) los dos átomos de hidrógeno se encuentran en un mismo lado del plano de la superficie de grafeno, y el grupo hidroxilo en el lado opuesto. En la configuración 1OH2 (Figura 9b), un átomo de hidrógeno apunta hacia el lado opuesto al grupo OH, mientras que el otro átomo de hidrógeno queda contenido en el plano, mientras que en la configuración 1OH3 (Figura 9c), los hidrógenos quedan en lados opuestos de la superficie de grafeno. Como puede observarse, la adsorción de hidrógenos e hidroxilos modifica la estructura del grafeno en la zona circundante a la monovacancia y la posible formación de puentes de hidrógeno C-H...O.

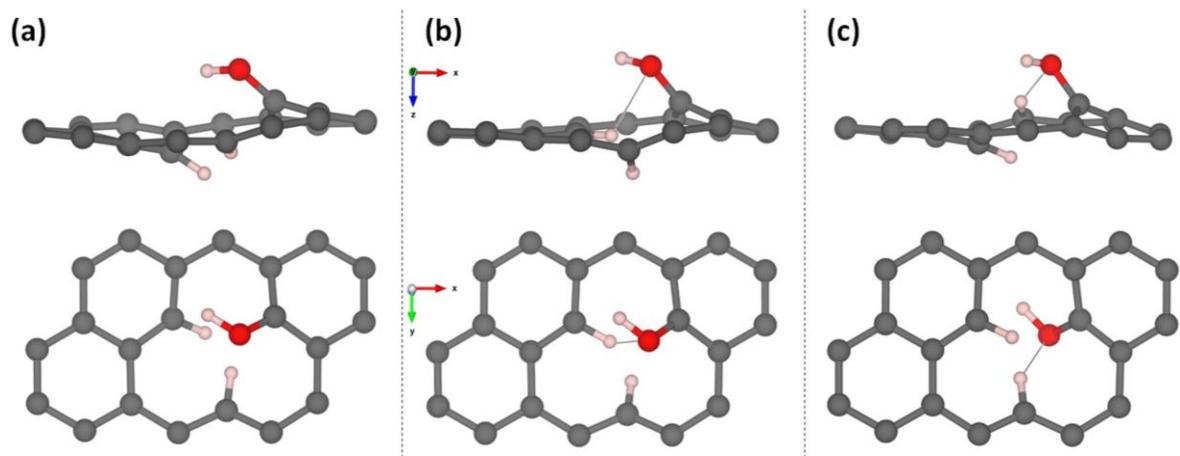


Figura 9. Configuraciones relajadas obtenidas 1OH1 (a), 1OH2 (b), y 1OH3 (c) para el sistema con un grupo hidroxilo. Los átomos de carbono se muestran en color gris, los de hidrógeno en color blanco, y los de oxígeno en color rojo.

Cuando la estructura de grafeno adsorbe un átomo de hidrógeno y dos grupos hidroxilo en la monovacancia, se encontraron dos configuraciones preferentes: la 2OH1 y 2OH2, representadas en la Figura 10. En la configuración 2OH1, (Figura 10a), los dos grupos hidroxilo se encuentran sobre la superficie de grafeno, mientras que el átomo de hidrógeno que se encuentra pasivando al carbono restante, queda en el plano de la superficie. Es posible observar la posible formación de un puente de hidrógeno $O-H\cdots O$ entre los dos grupos hidroxilo. En la configuración 2OH2, (Figura 10b), ambos grupos hidroxilo se encuentran en lados opuestos al plano de grafeno, y el átomo de hidrógeno toma una ligera orientación hacia el grupo hidroxilo por debajo del plano. Al igual que en la configuración 2OH1, en 2OH2 también se forma un puente de hidrógeno, sin embargo, este se da entre la interacción de uno de los grupos hidroxilo con el hidrógeno adsorbido en la monovacancia ($C-H\cdots O$).

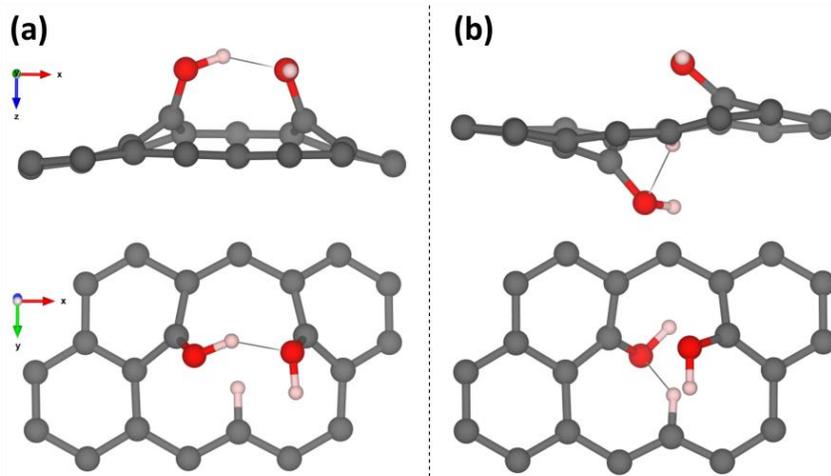


Figura 10. Configuraciones relajadas obtenidas, 2OH1 (a) y 2OH2 (b), para el sistema con dos grupos hidroxilo.

Por otra parte, cuando la superficie de grafeno fue funcionalizada con tres grupos hidroxilo, las combinaciones posibles de configuraciones iniciales convergieron en únicamente dos estructuras: la 3OH1 y 3OH2, representados en la Figura. 11, en las cuales los tres grupos hidroxilo del mismo lado de la superficie, y con dos grupos hidroxilo de un mismo lado y otro grupo del lado opuesto, respectivamente. Como puede observarse en la Figura 11a la estabilidad del sistema de la configuración 3OH1 se logra mediante la posible formación de tres puentes de hidrógeno entre los hidroxilos. La direccionalidad de las interacciones O–H...O está caracterizada por un ángulo de 137.8° - 138.4° entre estos tres átomos y una distancia de 2.47 \AA entre los oxígenos que participan en la formación de cada puente de hidrógeno. En la configuración 3OH2, la estabilidad del sistema implica la posible formación de un puente de hidrógeno entre los dos grupos hidroxilo que se encuentran del mismo lado de la superficie. El ángulo que se forma entre los átomos que forman esta interacción es de 143.7° y la distancia entre los oxígenos es de 2.40 \AA .

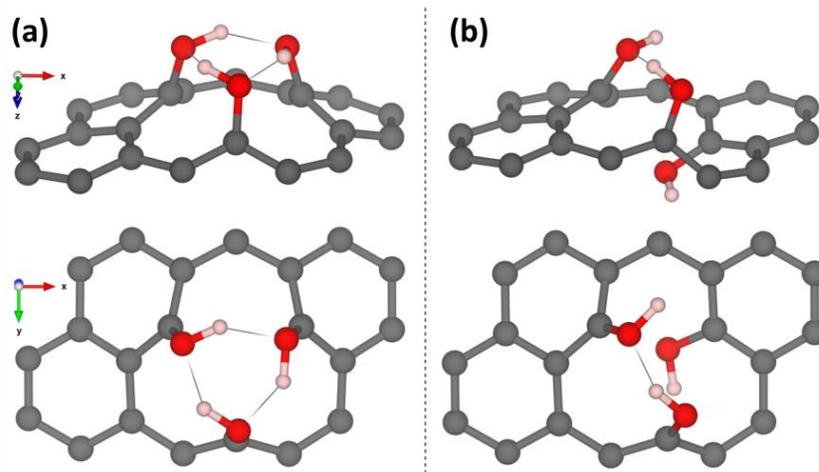


Figura 11. Configuraciones relajadas obtenidas, 3OH1 (a) y 3OH2 (b), para el sistema con tres grupos hidroxilo.

A pesar de que el sistema 3OH1 adquiere una configuración espacial que sugiere la presencia de tres puentes de hidrógeno entre sus grupos hidroxilo, el sistema 3OH2 resultó ser 21 meV más estable, incluso cuando, aparentemente, sólo existe una interacción de puente de hidrógeno (Tabla 1). De igual forma, la energía de adsorción de los tres grupos hidroxilo en la configuración 3OH2 es 0.55 eV inferior a la de la configuración 3OH1, por lo que es posible que existan otros tipos de interacciones entre estos grupos funcionales que resultan favorables e influyen en la estabilidad superficial. Para conocer más sobre estas interacciones, y confirmar la presencia de los puentes de hidrógeno, se utilizó el índice de interacciones no covalentes (NCI, por sus siglas en inglés). Como puede observarse en la Figura 12, las interacciones no covalentes de atracción fuerte (azul) corresponden a los puentes de hidrógeno, mientras que las regiones en verde corresponden a interacciones de tipo VdW. El tipo de interacción por medio de puentes de hidrógeno O–H...O se presenta en tres regiones puntuales para la configuración 3OH1, y en una sola región puntual en la configuración 3OH2, confirmando la presencia de este tipo de interacciones en ambos sistemas. En esta última configuración, también es posible observar interacciones de atracción tanto del hidrógeno y oxígeno del grupo hidroxilo que se encuentra por debajo del plano con los átomos de carbono del borde de la monovacancia. Por lo tanto, a partir de que este sistema carece de dos puentes de hidrógeno, respecto al anterior, dos interacciones de atracción asociadas al grupo OH aparecen. A partir de

la Figura 12d, se puede observar que el área superficial de las interacciones tipo VdW es mayor para 3OH₂, en comparación con la configuración 3OH₁, por lo que este tipo de interacciones juegan un papel importante en la estabilización del sistema.

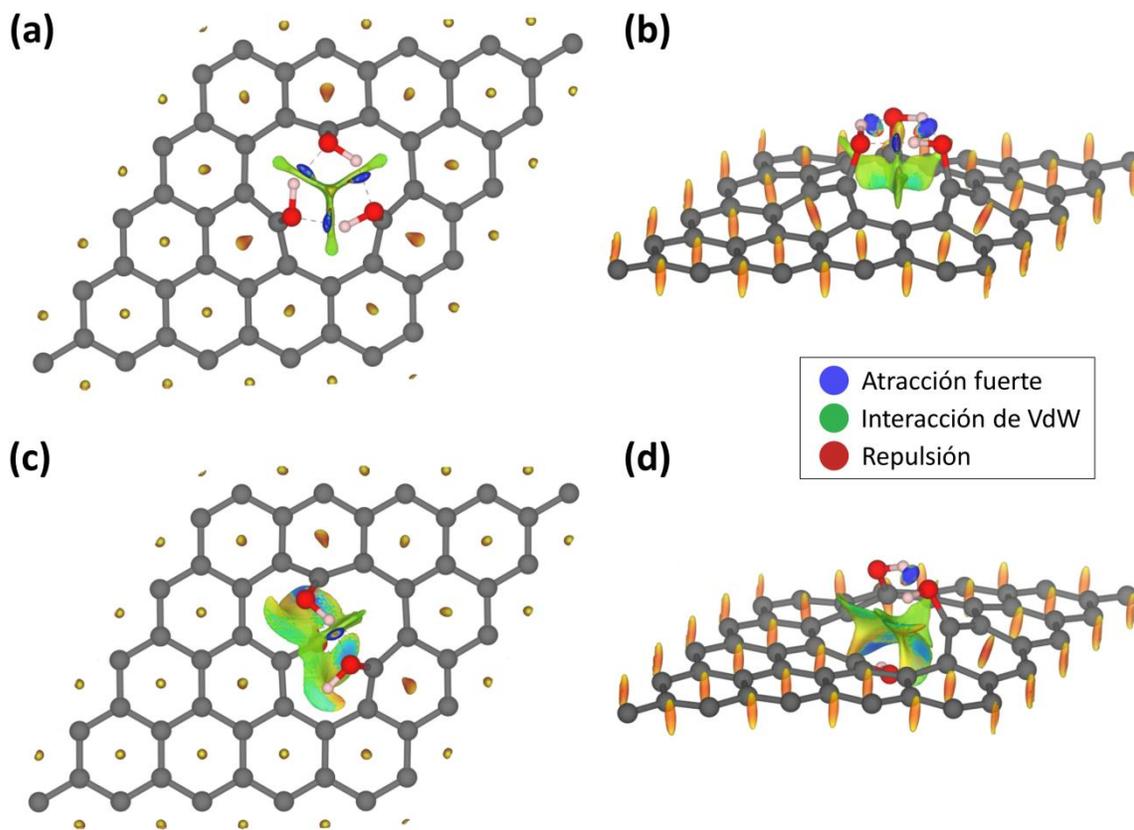


Figura 12. Interacciones no covalentes en las configuraciones 3OH₁ (a y b) y 3OH₂ (c y d).

Por otra parte, las energías de formación superficial (SFEs) de las configuraciones obtenidas, en las cuales se adsorben grupos hidroxilo y átomos de hidrógeno se muestran en la Tabla 1. Es importante señalar que los valores de SFEs se encuentran en el orden de -0.135 ± 0.015 eV/Å², implicando que la ruptura del enlace débil para propiciar la saturación de los tres átomos de carbono con enlaces sueltos resulta muy favorable. Esto ha sido corroborado experimentalmente para monovacancias saturadas con átomos de hidrógeno, encontrándose, además, que los átomos con enlace suelto se enlazan preferentemente con un único átomo de hidrógeno, cada uno, cuando el potencial químico del hidrógeno es menor a -3.66 eV [134]. En los sistemas relajados con un sólo grupo hidroxilo las energías de formación superficial y de

adsorción (E_{ads}) son muy cercanas, por lo que es posible que no exista una configuración preferente. Sin embargo, en los trabajos de Paez *et al.* (2021) y Matsutsu *et al.* (2016), las configuraciones iniciales que probaron convergieron en una única estructura similar a la configuración 1OH3 del presente trabajo [130, 135], obteniendo una SFE de $-0.141 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ [135]. Esto puede deberse, a que en ambos estudios no se menciona si la monovacancia es simétrica o asimétrica y, por lo tanto, puede que no se hayan considerado los efectos que tiene la distorsión de Jahn-Teller a lo largo de la superficie, alterando las distancias de los enlaces C–C en los alrededores del defecto. A pesar de ello, en el presente estudio, se escogió la configuración 1OH2 en los cálculos de trayectorias de mínima energía debido a la ligera estabilidad que presenta sobre las otras dos configuraciones.

En los sistemas con dos grupos hidroxilo, la diferencia en la SFE es de únicamente $0.013 \text{ eV}/\text{\AA}^2$, mientras que, la diferencia entre las dos configuraciones para el sistema con tres grupos hidroxilo es de $0.021 \text{ eV}/\text{\AA}^2$. Como es posible observar en la Tabla 1, las SFEs muestran una tendencia a minimizarse con respecto al número de grupos hidroxilo, encontrándose que la configuración 3OH2 es la más estable de todas. Esta configuración es, incluso, más estable que la reportada por Paez *et al.* (2021), en la quimisorción individual de OH, COOH y O sobre monovacancias saturadas con átomos de hidrógeno y un carbono insaturado [135].

Cabe señalar que los sistemas con dos y tres grupos hidroxilo, presentaron configuraciones más estables cuando estos grupos se encontraban en ambos lados de la superficie. Este efecto también se ha observado al adsorber un par de hidrógenos [136], así como, un par de grupos hidroxilo en grafeno prístino, y en otros defectos como el de tipo Stone-Wales [131]. Dado que la estructura bidimensional del grafeno prístino es altamente estable, esta clase de sistemas balancean el estrés inducido por la introducción de los adsorbatos en la superficie [131], minimizando la energía total del sistema; contrario a lo que sucede cuando la hoja de grafeno sufre distorsiones, ondulaciones, o compresiones-expansiones en el plano, las cuales incrementan su energía total [137]. Debido a que el grafeno es un material de únicamente un átomo de grosor, los efectos ejercidos por otros átomos sobre él generan modificaciones en su estructura, tal como se ha visto en la quimisorción de grupos hidroxilo y átomos de

hidrógeno. Sin embargo, las modificaciones en la red del grafeno y los desplazamientos fuera del plano no son tan pronunciadas en la adsorción de átomos de hidrógeno.

Tabla 1. Número de grupos hidroxilo y átomos de hidrógeno, energías de formación superficial y de adsorción de los sistemas relajados.

Configuración	OH	H	SFE (eV/Å ²)	$E_{ads(OH)}$ (eV)
1OH1	1	2	-0.122	-4.665
1OH2	1	2	-0.123	-4.678
1OH3	1	2	-0.122	-4.702
2OH1	2	1	-0.135	-9.121
2OH2	2	1	-0.148	-9.468
3OH1	3	0	-0.137	-13.538
3OH2	3	0	-0.158	-14.089

Las configuraciones más estables encontradas en cada uno de los sistemas fueron las que se emplearon como centros de nucleación en el estudio del primer medio ciclo para el crecimiento de ZnO, mediante la técnica de ALD. Para el sistema con un grupo hidroxilo se empleó la configuración 1OH2, mientras que para el sistema con dos grupos hidroxilo se empleó la configuración 2OH2, y para el sistema con tres grupos hidroxilo, la configuración 3OH2.

6.3 Crecimiento de ZnO: Pulso de DEZ

En el caso particular del crecimiento de ZnO por la técnica de depósito por capa atómica, los precursores más utilizados son DEZ y agua (H₂O), esto debido a su alta presión vapor a temperatura ambiente, y su estabilidad térmica [135]. El mecanismo de reacción asociado al primer medio ciclo ALD para crecer este material, involucra, primeramente, la adsorción de las moléculas del precursor DEZ en los sitios de nucleación, siendo en este caso particular, las especies hidroxilo ligadas a la superficie de grafeno [135, 138]. Una vez que se da la interacción entre la superficie y el precursor, la reacción procede a través de un mecanismo de captura mediada, en el que el grupo hidroxilo actúa como donador de un protón de hidrógeno para,

posteriormente, mediante un intercambio de ligando con la molécula de DEZ, generar una molécula de monoetilzinc (MEZ) [34] ligada al oxígeno (O–MEZ) de la superficie. Por otra parte, el ligando de etilo, C_2H_5 , que es liberado en el intercambio, recibe el átomo de hidrógeno donado por el grupo hidroxilo, generando como subproducto una molécula de etano, C_2H_6 [135, 138]. En este proceso particular, el grupo hidroxilo se puede desprotonar fácilmente, debido a la diferencia de electronegatividad de los átomos que se ven involucrados en esta primera etapa. Asimismo, la molécula de DEZ se disocia mediante la ruptura de un enlace Zn–C. Esto ha sido confirmado usando el índice de enlace de Wiberg en los orbitales naturales de enlace (NBO, del inglés *natural bond orbital*), encontrando que el enlace Zn–C es el de menor fuerza en la molécula de DEZ [139]. Además, debido a la presencia de orbitales *sp* vacíos de baja energía en el átomo de zinc, el enlace covalente metal-carbono se vuelve muy sensible a fuentes de protones [140], por lo que puede disociarse en presencia de grupos hidroxilo. Tal como sugiere Ren (2009), el complejo O–MEZ se forma mediante la interacción entre el par libre del oxígeno, que antes formaba el grupo hidroxilo, y un orbital hibridado vacío *sp* del ion zinc divalente.

6.4 Trayectorias de mínima energía

Para analizar la influencia de los grupos hidroxilo en los mecanismos de reacción asociados al proceso de nucleación de ZnO sobre grafeno, se empleó el método de la banda elástica para determinar las trayectorias de mínima energía que pueden resultar en la conversión de reactantes a productos. Para dicho análisis, se probaron distintas configuraciones de los estados iniciales (IS) y finales (FS) de cada uno de los tres sistemas estudiados, de los cuales se emplearon las configuraciones más favorables. Los estados iniciales y finales utilizados son aquellos que poseen una menor energía a lo largo de la reacción, y entre ellos, pueden existir estados de transición (TS), los cuales se caracterizan por presentar una mayor energía, que corresponde al punto de silla o estado de mayor energía entre mínimos.

Para los estados iniciales, se consideró la adsorción de la molécula DEZ sobre los grupos hidroxilo. De acuerdo con Thian *et al.* (2017), el crecimiento de ZnO por ALD sobre silicio, empleando DEZ como precursor, puede ocurrir tanto en sitios con

terminaciones de átomos de hidrógeno, así como en los grupos hidroxilo [139]. Sin embargo, dado que los grupos hidroxilo tienen desplazamientos fuera del plano más pronunciados que los átomos de hidrógeno en el grafeno [Figuras 9, 10, y 11], la fisisorción sobre los grupos hidroxilo es dominante. Por otra parte, los estados finales corresponden a los productos del primer medio ciclo, en los que se genera un complejo O-MEZ ligado a la superficie, y una molécula de etano.

La molécula de DEZ que se empleó a lo largo del presente estudio tiene un ángulo C–Zn–C lineal, y cada uno de los enlaces C–Zn tiene una longitud de 1.95 Å, tal como ha sido reportado [141, 142]. Los dos ángulos C–C–Zn son de $\sim 113^\circ$, mientras que los enlaces C–C tienen una distancia de 1.54 Å, y los enlaces C–H miden 1.10 Å [Figura 13].

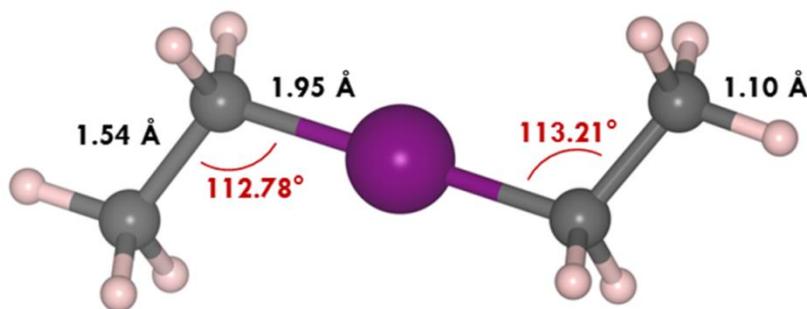


Figura 13. Molécula relajada de DEZ empleada a lo largo del estudio.

Grafeno con un grupo hidroxilo

El mecanismo de reacción de la molécula de DEZ al sistema con un grupo hidroxilo (1OH) se muestra en la Figura 14. En el estado inicial (IS) propuesto del mecanismo de reacción, la molécula DEZ se adsorbe sobre el grupo hidroxilo ligado al grafeno. La distancia del enlace de adsorción entre Zn y oxígeno es de 3.22 Å, mientras que la distancia entre Zn e hidrógeno es de 3.12 Å. Como se puede observar en la Figura 14, la trayectoria propuesta presenta un estado de transición (TS), el cual se encuentra por encima del nivel energético de los reactantes, lo cual sugiere que la reacción requiere de energía adicional para llevarse a cabo, la cual corresponde a 0.90 eV. El valor obtenido de dicha energía de activación corresponde al valor reportado por Weckman *et al.* (2016) en el estudio por primeros principios sobre una superficie

hidroxilada de ZnO (100), la cual se llevaba a cabo mediante un proceso similar de intercambio de ligando entre un grupo OH y DEZ [34]. Asimismo, es cercana al valor de 0.81 eV reportado por Mameli *et al.* (2019) en una superficie hidroxilada de silicio [143]. Por lo tanto, se deduce que, en estos procesos de interacción, la energía de activación está determinada por la interacción entre DEZ y las especies hidroxilo, y no por la naturaleza química de superficie del sustrato. Para confirmar esto, se realizará un análisis de las interacciones no covalentes asociadas al proceso de interacción.

Cabe señalar que el TS se caracteriza por la remoción parcial del átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo de la superficie, y por la disociación del enlace Zn–C, el cual presenta un incremento en su longitud, a 2.21 Å. En este paso, se presenta un enlace prematuro Zn–O con una distancia interatómica de 2.22 Å. La distancia entre el hidrógeno del OH y el Zn se reduce a 1.79 Å y la distancia entre este mismo hidrógeno, y el carbono más próximo del ligando que participa en el intercambio, se reduce a 1.38 Å.

Por otra parte, en el estado final, se forma el complejo O–MEZ sobre la superficie de grafeno, esto como producto de la remoción total del átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo, el cual reacciona con un grupo etilo del DEZ, generando la interacción del (C₂H₅)Zn con el oxígeno libre y una molécula de etano (C₂H₆). Esta etapa del mecanismo de reacción propuesto corresponde a una reacción exotérmica de 0.79 eV, indicando que es un proceso termodinámicamente favorable. En la configuración final, la distancia del enlace Zn–O es de 1.84 Å y el ángulo C–O–Zn es de 104.5°. Como se puede observar, a lo largo de la reacción se conserva el puente de hidrógeno a superficie, y el átomo de hidrógeno utilizado para pasivar la superficie, se mantiene en su posición original, por debajo del plano de la hoja de grafeno. Tanto en el IS como en el FS el enlace C–O mantiene una distancia de 1.36 Å, y se reduce a 1.34 Å en el TS.

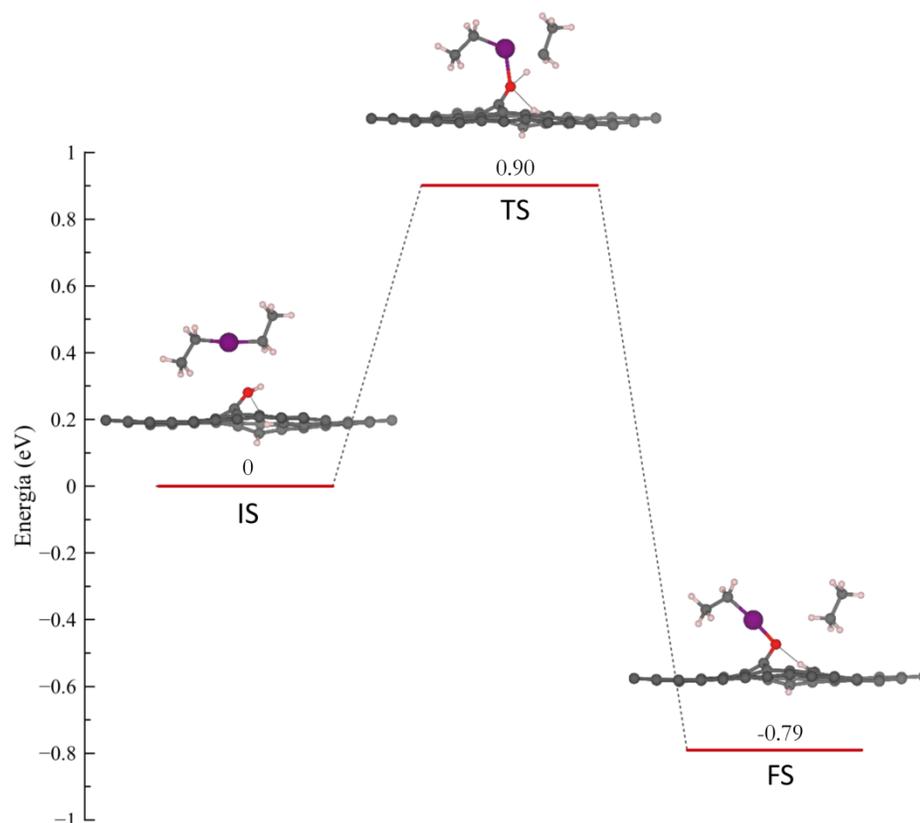


Figura 14. Trayectoria de mínima energía para la primera reacción parcial del sistema con un grupo hidroxilo.

Grafeno con dos grupos hidroxilo

El mecanismo de reacción observado en el sistema con dos grupos hidroxilo (Figura 15), 2OH, procede de manera similar al sistema 1OH, esto debido a que los grupos hidroxilos del sistema se encuentran en lados opuestos de la hoja de grafeno y, por lo tanto, la molécula de DEZ solamente interactúa con uno de ellos. En este caso, el estado inicial (IS) corresponde a la adsorción del DEZ con el grupo hidroxilo, el cual se da a una distancia de 2.72 Å entre Zn y oxígeno, y de 2.63 Å entre el hidrógeno y el carbono más próximo que forma un enlace C–Zn. Por otra parte, en el estado de transición (TS), el enlace O–H incrementa de 0.99 Å a 1.25 Å, y es posible observar la disociación del enlace Zn–C, el cual incrementa de 1.97 Å a 2.15 Å, mientras que el enlace Zn–O se reduce a 2.18 Å, formando un posible puente de hidrógeno, C–H...O, entre el hidrógeno ligado a la superficie y el oxígeno del grupo hidroxilo por encima

del plano. Cabe señalar que, el hidrógeno localizado en el plano participa, simultáneamente, formando dos puentes de hidrógeno C–H...O. La barrera energética obtenida para este sistema es de 0.67 eV. Finalmente, en el estado final el enlace C–O se reduce a 1.32 Å, mientras que el enlace Zn–O se fija en 1.88 Å. La interacción C–H...O se rompe entre el hidrógeno del plano y el grupo hidroxilo inferior, y se mantiene el puente de hidrógeno con el oxígeno del complejo O–MEZ. El mecanismo de reacción propuesto sugiere una reacción exotérmica, liberando 1.01 eV, por lo que sigue siendo un proceso termodinámicamente favorable.

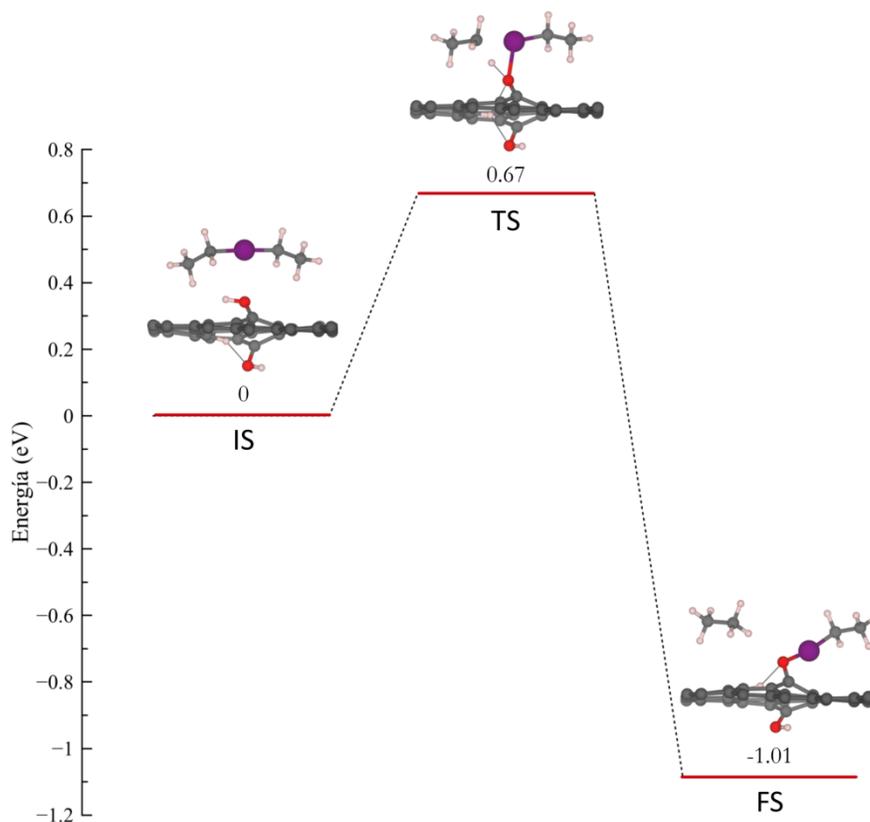


Figura 15. Trayectoria de mínima energía de la primera reacción parcial del sistema con dos grupos hidroxilo.

Grafeno con tres grupos hidroxilo

Finalmente, la Figura 16 muestra el mecanismo de reacción de la superficie de grafeno con tres grupos hidroxilo (3OH). Para este sistema, en el estado inicial de la trayectoria de mínima energía, el Zn se adsorbe sobre uno de los hidroxilos a una distancia de

3.28 Å y 2.61 Å con respecto al oxígeno e hidrógeno, respectivamente. Sin embargo, a diferencia de los sistemas 1OH y 2OH, en este sistema, el estado de transición no se caracteriza por la disociación del enlace O–H, sino por la reconfiguración del DEZ, en la cual, los ángulos C–C–Zn se modifican a 105.72° en el ligando que se desprende, y a 122.28° en el ligando que se intercambia para formar el complejo O–MEZ. Cabe destacar que los enlaces C–C en el DEZ se mantienen a 1.54 Å y la distancia entre el Zn y el hidrógeno del OH se reduce a 2.58 Å, mientras que la distancia entre el Zn y el oxígeno incrementa a 3.44 Å debido al desplazamiento del DEZ producto de la reconfiguración. La distancia entre el Zn y el oxígeno del grupo hidroxilo que interaccionan incrementa de 3.46 Å a 3.91 Å, mientras que la distancia al hidrógeno incrementa de 3.25 Å a 3.66 Å. En este mecanismo, no es posible observar la formación del enlace Zn–O, ni la disociación del enlace Zn–C en el DEZ. Sin embargo, la distancia entre este último carbono y el hidrógeno del OH se reduce de 2.24 Å a 2.09 Å. Finalmente, en el estado final del proceso de adsorción del DEZ sobre la superficie hidroxilada, el enlace Zn–O se contrae a 1.97 Å. Cabe señalar que la incorporación de un tercer grupo hidroxilo sobre la superficie de grafeno disminuye de forma notable la barrera energética, hasta 0.16 eV, siendo esta la más baja de los 3 sistemas estudiados.

Para explorar el papel de los puentes de hidrógeno en la reducción de las barreras de energía para el intercambio de ligando del sistema 3OH, se analizó una segunda configuración, en la que se omitió la presencia del puente de hidrógeno entre grupos hidroxilo vecinos del mismo lado de la superficie. En este segundo sistema, el mecanismo de reacción procedió de manera similar al sistema anterior; la interacción se llevó sobre el mismo grupo hidroxilo, ahora sin puente de H, (Figura 16), sin embargo, la barrera energética resultante incrementó a 0.49 eV, una diferencia de 0.33 eV con respecto al sistema con puente de hidrógeno O–H...O. Así mismo, el estado final del sistema con puente de hidrógeno, (FS1), resultó ser más favorable que el sistema en el que se omitió, (FS2), produciendo una reacción exotérmica de 1.22 eV, que representa un incremento de energía de 0.58 eV. Dado que no se observaron cambios estructurales considerables en la superficie, se puede confirmar que el puente de hidrógeno tiene un papel importante en la reducción de la barrera de energía para

el primer intercambio de ligandos. Dicho rol podría estar asociado a la capacidad que el grupo OH tiene de soportar la interacción con el precursor DEZ, soportando su adsorción a través del sitio O.

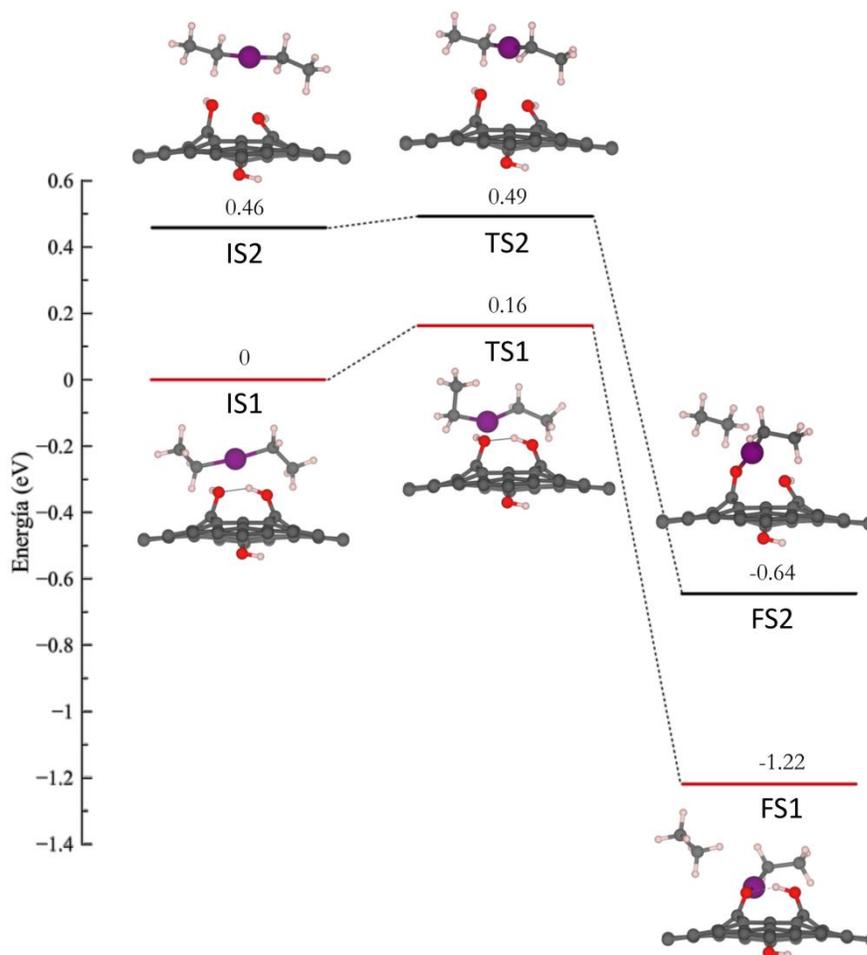


Figura 16. Trayectorias de mínima energía de la primera reacción parcial de los sistemas con tres grupos hidroxilo. Los estados IS1, TS1 y FS1 corresponden al sistema en el que se presenta un puente de hidrógeno, y los estados IS2, TS2 y FS2 al sistema en el que se omitió esta interacción.

Los valores de las distancias entre los enlaces se presentan en la Tabla 2. Como se puede observar, a lo largo de las trayectorias las variaciones en las distancias de los enlaces coinciden con la formación de ZnO, así como, con el rompimiento de los enlaces O–H y Zn–C, excepto para el sistema 3OH. Así mismo, los enlaces de adsorción entre oxígeno y zinc reportados por Weckman *et al.* (2016) y Paez *et al.* (2020), de 2.76 Å y 2.64 Å, respectivamente, concuerdan con el del sistema 2OH, sin

embargo, estos son considerablemente menores respecto a los que se presentan en los sistemas 1OH y 3OH. Esta diferencia se debe al proceso de adsorción, donde para el sistema 2OH la adsorción se da directamente sobre el oxígeno, mientras que, en los sistemas 1OH y 3OH, la molécula se adsorbe lateralmente. De igual forma, en los sistemas 1OH y 2OH el incremento observado de los enlaces Zn–C y O–H en el estado de transición, concuerda con los valores reportados por Weckman *et al.* (2016), en los que se incrementan de 1.97 Å a 2.15 Å, y de 0.98 Å a 1.18 Å, respectivamente. El enlace Zn–O del estado final se aproxima a los valores reportados de 1.83 Å [135] y 1.82 Å [34]. En todos los estados finales, el enlace C–C de la molécula de etano tiene una elongación de ~1.53 Å.

De acuerdo con los resultados de las trayectorias de mínima energía, las diferencias en las barreras energéticas indican que la formación del complejo O-MEZ en el sistema 1OH, con un sólo grupo hidroxilo, es un proceso menos favorable respecto a la formación de este mismo complejo en los sistemas 2OH y 3OH, con dos y tres grupos hidroxilo, respectivamente. El intercambio de ligando de la superficie con la molécula de DEZ es similar en los sistemas 1OH y 2OH, mientras que en el sistema 3OH, el estado de transición se caracteriza por una reconfiguración del ligando del DEZ que termina reaccionando con el hidrógeno del grupo hidroxilo.

Tabla 2. Distancias (Å) entre los átomos que participan en las trayectorias para la media reacción del DEZ en los tres sistemas principales.

Sistema	Estado inicial				Estado de transición				Estado final
	Zn–O	Zn–H	Zn–C	O–H	Zn–	Zn–H	Zn–C	O–H	Zn–O
1OH	3.22	3.12	1.96	0.98	2.22	1.79	2.21	1.27	1.84
2OH	2.72	2.77	1.97	0.99	2.18	1.87	2.15	1.25	1.89
3OH	3.28	2.61	1.97	0.99	3.44	2.58	1.98	1.00	1.97

6.5 Análisis de interacciones no covalentes

Con el objetivo de determinar las interacciones involucradas en la estabilización de los estados de las trayectorias de mínima energía obtenidas, se calculó el índice de interacciones no covalentes para cada uno de los diferentes estados de los sistemas de grafeno hidroxilado. Para las representaciones de las figuras se utilizó un isovalor de 0.5, con un nivel de saturación de -3 a 3.

Grafeno con un grupo hidroxilo

La Figura 17 muestra las interacciones no covalentes de los estados inicial (IS), de transición (TS), y final (FS) del sistema 1OH. En el IS se puede observar un proceso de fisorción mediado por interacciones de VdW entre la molécula de DEZ, la superficie de grafeno y el grupo hidroxilo. Así mismo, se confirma la presencia de un puente de hidrógeno C–H...O con el oxígeno del OH. Por otra parte, en el TS se disocia por completo el enlace O–H del grupo hidroxilo, y se crea una interacción de atracción fuerte entre el Zn y el O, creando un enlace Zn–O. Además, se crea una región de atracciones y repulsiones entre el Zn, el hidrógeno que se disoció del OH, y el carbono del grupo etilo saliente. No se observa un cambio significativo en cuanto a las interacciones no covalentes presentes en el defecto de la superficie de grafeno. Finalmente, en el FS, una vez que se forma el complejo O–MEZ, se puede observar que existe una fisorción de MEZ mediante interacciones de VdW que se dan entre los hidrógenos del ligando, y los carbonos de la superficie de grafeno. Asimismo, es posible observar este tipo de interacciones entre la molécula de etano generada y la superficie de grafeno. Lo anterior demuestra la importancia del proceso de purga, para evitar que los precursores queden adsorbidos sobre la superficie o los materiales depositados. De acuerdo con Ren (2009), la molécula de etano puede adsorberse fijamente sobre la superficie creciente, por lo que se requerirían mayores tiempos de purga para reducir la cantidad de subproductos y obtener películas de ZnO con menores niveles de impurezas de carbono e hidrógeno [144].

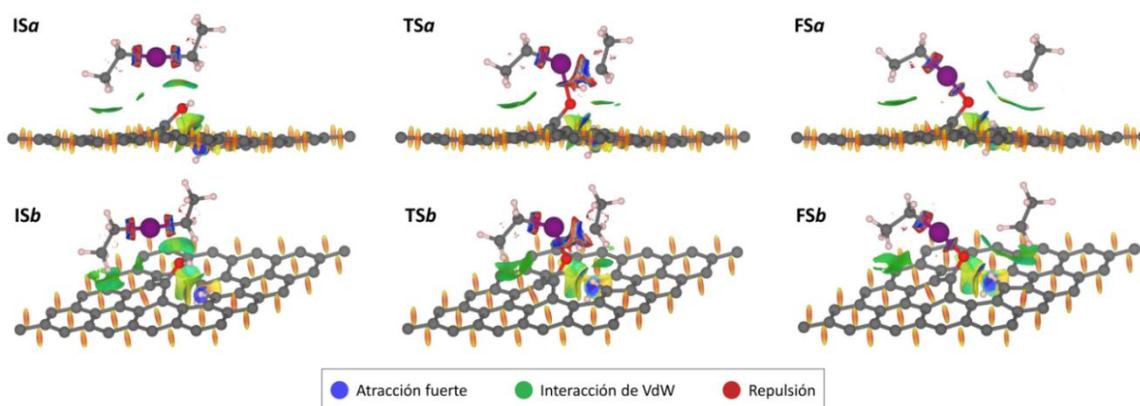


Figura 17. Interacciones no covalentes en la reacción del primer medio ciclo para el depósito de ZnO sobre grafeno con una monovacancia funcionalizada con un solo grupo hidroxilo (1OH). Las perspectivas laterales (a) y superior (b) muestran el estado inicial (IS) de la adsorción de DEZ sobre el grupo hidroxilo, el estado de transición (TS), y el estado final (FS) de la reacción, en el que se genera una molécula de etano.

Grafeno con dos grupos hidroxilo

En el sistema 2OH, (Figura 18), existen interacciones de atracción débil entre el Zn y el oxígeno en el IS. A pesar de que la fisisorción también se da sobre un sólo grupo hidroxilo, las regiones de interacción incrementan con respecto al sistema 1OH, esto debido al ángulo de adsorción de la molécula de DEZ. Es posible observar un puente de hidrógeno C–H...O entre el hidrógeno ligado al plano y el grupo hidroxilo que se encuentra por debajo de la superficie. El estado de transición (TS) en la interacción del DEZ con el grupo OH ocurre de manera similar en los sistemas 1OH y 2OH, a pesar de que en los estados iniciales de ambos sistemas existe diferencia en la posición de adsorción del DEZ. En TS se disocia por completo el grupo hidroxilo y se crea una interacción de atracción fuerte entre el Zn y el O, creando un enlace temprano Zn–O. Además, se crea una región de atracciones y repulsiones entre el Zn, el hidrógeno del OH, y el carbono del ligando saliente. En este sistema la introducción de un segundo grupo hidroxilo permite un desplazamiento mayor de los átomos de carbono alrededor del borde de la monovacancia, incrementando las regiones de interacciones no covalentes en la zona del defecto. Esto propiciaría la formación de un doble puente de hidrógeno entre el átomo de hidrógeno del plano y los dos grupos hidroxilo, que mantendría al oxígeno del OH que participa en el intercambio de ligando 0.43 \AA más

cercano al plano de la hoja de grafeno que el hidroxilo del sistema 1OH, lo cual, aunado a una mayor fisisorción del DEZ, reduciría la barrera energética. Finalmente, en el FS, el átomo de Zn presenta una fisisorción sobre la superficie, manteniéndose centrado sobre dos carbonos del borde de la monovacancia, mediante interacciones de atracción.

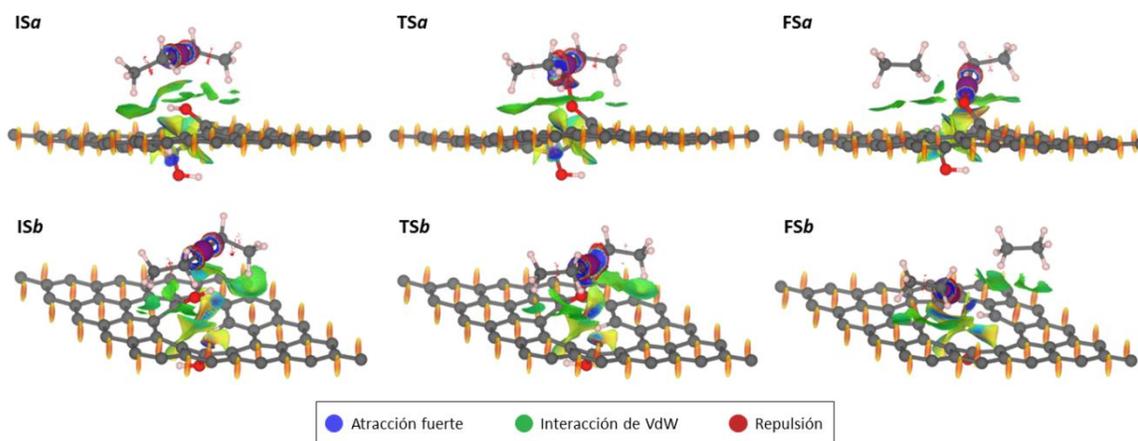


Figura 18. Interacciones no covalentes en la reacción del primer medio ciclo para el depósito de ZnO sobre grafeno con una monovacancia funcionalizada con dos grupos hidroxilo.

Grafeno con tres grupos hidroxilo

En el sistema 3OH (Figura 19) existen atracciones débiles entre la superficie de grafeno y los hidrógenos del DEZ, así como, entre el hidrógeno del OH y el carbono directamente adsorbido del DEZ en el IS. Se establece un puente de hidrógeno O–H...O entre los grupos hidroxilo, y se forman interacciones de VdW entre el DEZ y el grupo hidroxilo que forma el puente de hidrógeno. A diferencia de los sistemas anteriores, en el sistema 3OH el estado de transición no se encuentra caracterizado por la disociación del enlace O–H, sino por la reconfiguración y rotación de la molécula de DEZ, la cual reduce sus interacciones de VdW con el grupo hidroxilo que forma el puente de hidrógeno, permitiendo la formación de una región de atracción más fuerte entre el hidrógeno del OH y el carbono del ligando saliente, así como, una mayor interacción con la superficie mediante regiones de atracción débil y VdW. Estas interacciones permitirían fijar a la molécula de DEZ con una orientación relativa que facilitaría el intercambio de ligando, resultando en una barrera energética menor.

Dado que en este estado el hidrógeno que se intercambia permanece enlazado, el sistema es más estable que los sistemas 1OH y 2OH. En cuanto al FS, en el sistema 3OH se presenta una región de atracción débil entre el Zn y el oxígeno del grupo hidroxilo que forma el puente de hidrógeno. A esta interacción se le atribuye la diferencia en el enlace Zn–O con respecto a los sistemas 1OH y 2OH (ver Tabla 2). Cabe señalar que en los sistemas 2OH y 3OH, el hidroxilo que se encuentra por debajo del plano forma dos regiones de atracción, una de estas atracciones es débil y se da entre el átomo de oxígeno y un carbono de la superficie, mientras que la otra es más fuerte y se da entre el hidrógeno y otro carbono del borde de la monovacancia. Cabe mencionar que estas atracciones son más fuertes en el sistema 3OH que en 2OH. En el sistema 3OH sin puente de hidrógeno las interacciones no covalentes en los tres estados de la trayectoria de mínima energía son muy similares a las del sistema con puente de hidrógeno. Incluso, es posible ver que, aunque se omitió el puente de hidrógeno, se crea una región de atracción entre los átomos de oxígeno. En el FS del sistema 3OH, el Zn queda fisisorbido sobre dos carbonos del borde de la monovacancia mediante interacciones de atracción. La fisisorción se da mediante una región de atracción fuerte con un carbono a 2.45 Å, así como, mediante una ligera atracción hacia el carbono vecino, que se encuentra ligado al OH por debajo del plano, a 2.75 Å.

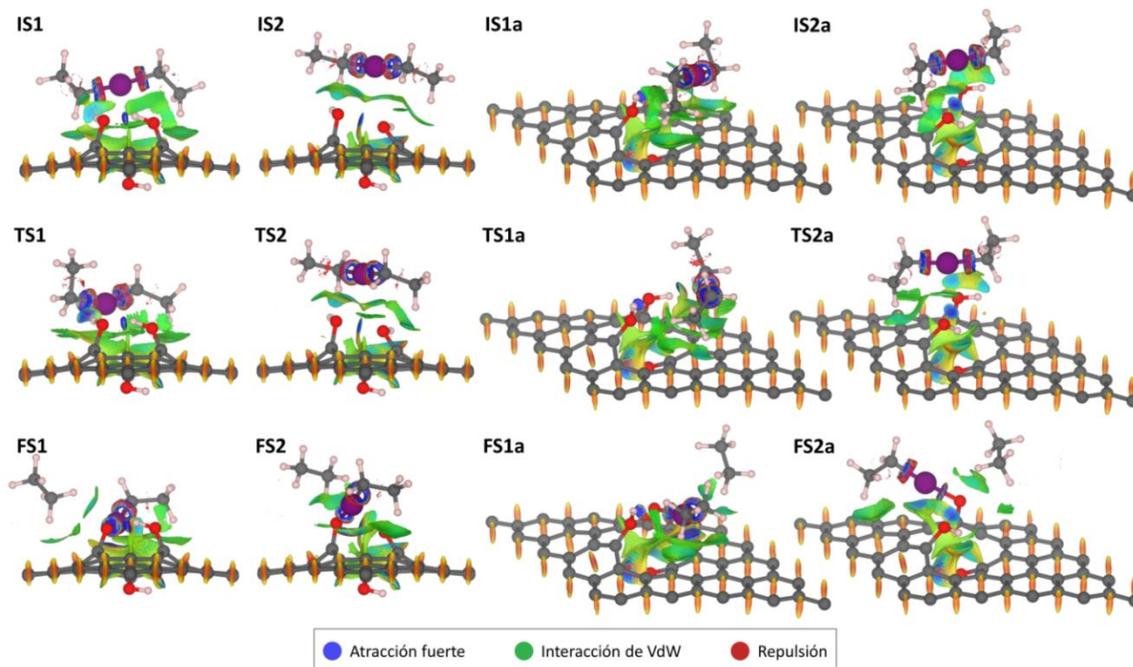


Figura 19. Interacciones no covalentes en la reacción del primer medio ciclo ALD para el depósito de ZnO sobre grafeno con una monovacancia funcionalizada con tres grupos hidroxilo. Los estados iniciales (IS), de transición (TS) y finales (FS) del sistema en el que se presenta un puente de hidrógeno se denotan con un 1, mientras que los estados del sistema en el que se omite esta interacción se denotan con un 2. Las imágenes nombradas con una ‘a’ simplemente corresponden a otra perspectiva de visualización.

La reducción de la barrera energética en el sistema 3OH se debe principalmente a la interacción adicional de atracción del par libre de electrones en el átomo de oxígeno del segundo grupo hidroxilo superficial y un orbital hibridizado vacío sp del ion zinc divalente [144]. De acuerdo con los resultados de Ren (2009) sobre superficies de silicio, las reacciones con dos grupos hidroxilo cercanos son termodinámica y cinéticamente más favorables [144]. Este efecto también ha sido observado empleando otros grupos funcionales de oxígeno. Por ejemplo, en su estudio sobre la trayectoria de mínima energía en un sistema con COOH, Paez *et al.* (2021) reportan que para que ocurra la primera media reacción se debe superar una barrera energética de 0.06 eV, lo que nos indica que el proceso de nucleación de ZnO empleando un grupo COOH es más favorable que sobre una superficie con dos grupos hidroxilo. Esto es de esperarse debido a la alta reactividad de los grupos COOH [129], donde se puede observar una mayor fisorción del DEZ sobre el CO del COOH, que sobre los grupos

OH. De acuerdo con sus resultados, el mecanismo de intercambio propuesto es mediado por el grupo CO en un efecto cooperativo para reducir el impedimento estérico, y minimizar la distancia de la transferencia del protón mediante interacciones de largo alcance, lo cual permite la rotación del DEZ para que se coloque cerca del OH y forme atracción fuerte entre el MEZ y el OH, haciendo que sea más fácil de saturar y llevar a cabo el intercambio de ligando, minimizando la barrera [135]. Por lo tanto, en el sistema 3OH, la presencia del hidrógeno en el segundo grupo hidroxilo limitaría la interacción del Zn con el oxígeno, por lo que la barrera energética es más alta.

Es posible que las interacciones que se dan con los carbonos de los bordes de la monovacancia sean resultado de la curvatura de la superficie. De acuerdo con El-Barbary *et al.* (2003), lo anterior se debería al debilitamiento de los enlaces π [122], que resultaría de la disminución de la superposición de los orbitales atómicos p_z al modificar las distancias y ángulos entre los carbonos, promoviendo la rotación y rehibridación de sus orbitales [64] y por consecuencia un incremento en su reactividad [38]. Como se observa en imágenes de las NCI, en el proceso de fisisorción de DEZ participan activamente las interacciones de atracción y de VdW con los grupos hidroxilo y la superficie de grafeno. De igual manera, en los sistemas con 2 y 3 grupos hidroxilo, los estados finales se caracterizan por incluir atracciones con la superficie, lo cual promueve su estabilización. Esto demuestra la importancia de este tipo de interacciones para comprender las reacciones químicas que proceden en las superficies de los materiales.

Según señala Ren (2009), un segundo intercambio de ligando puede ocurrir cuando el etilzinc ligado al oxígeno de la superficie reacciona con un grupo hidroxilo cercano, generando O–Zn–O y una segunda molécula de etano. La energía de activación para este proceso es 11.4 meV menor que la suma de las energías de los reactantes, y es menor que la energía requerida en el estado de transición en el que se da el intercambio del primer ligando, lo cual indicaría que el precursor prefiere disociarse a productos en lugar de quedar atrapado en forma de complejo quimisorbido [144]. Lo anterior sugeriría que un segundo intercambio de ligando podría ocurrir después de que se forma el FS en el sistema 3OH, a través de la interacción del grupo OH con

el MEZ ligado al oxígeno. Sin embargo, para que este proceso ocurriera sería necesario romper el puente de hidrógeno, lo cual podría resultar en una barrera energética mayor. Cabe señalar que el proceso de exposición de la molécula de DEZ se basa en la saturación de la superficie, lo cual favorece a el etilzinc tendría que permanecer en la superficie hasta que reaccionara con un agente oxidante en la segunda media reacción del ciclo ALD [34].

De acuerdo con los resultados obtenidos, la hidroxilación de los sustratos para la nucleación de ZnO, en el primer medio ciclo ALD, es favorable debido a que la reacción con grupos hidroxilo cercanos puede reducir significativamente la barrera energética. De igual forma, un pretratamiento para incorporar grupos hidroxilo en los sustratos no sólo favorecería la media reacción con DEZ, sino que también podría facilitar la subsecuente media reacción con H₂O [144]. Según señala Ren (2009), la reacción con agua en el segundo medio ciclo ALD es energéticamente y cinéticamente más favorable para un sistema con dos grupos hidroxilo que para un hidroxilo. Esto supondría otra ventaja de la hidroxilación de las superficies en el depósito por capa atómica de ZnO, dado que se ha reportado la remoción incompleta de ligandos de precursores con grupos alquilo. Según señalan Mackus *et al.* (2017), en el ciclo ALD de ZnO sobre SiO₂, alrededor del 16% de los ligandos etilo del DEZ persisten en la superficie después de una larga dosis con H₂O, incluso a altas temperaturas [144]. Por otro lado, los resultados experimentales de Liu *et al.* (2016) demuestran que el pretratamiento de grafeno para incorporar grupos hidroxilo resulta en películas delgadas de ZnO con superficies planas y homogéneas, mientras que la omisión de este pretratamiento resulta en películas inhomogéneas [146], y se sugiere que la eliminación de grupos hidroxilo superficiales en procesos que involucran temperaturas elevadas pueden influenciar la caída del crecimiento por ciclo de ZnO. Por lo tanto, la hidroxilación de los sustratos es preferencial en el crecimiento inicial de ZnO, no sólo porque genera los sitios de nucleación, sino porque, además, puede facilitar las medias reacciones, minimizando las energías de activación.

6.6 Crecimiento de ZnO sobre grafeno

De acuerdo con los resultados obtenidos mediante el modelado de la interacción de la molécula de DEZ con una superficie de grafeno hidroxilada, este es un proceso que puede llevarse a cabo de forma experimental utilizando temperaturas relativamente bajas. Según mencionan Cai *et al.* (2018), el crecimiento de ZnO por ALD usando DEZ y H₂O como precursores es termodinámicamente favorable para un amplio intervalo de temperaturas debido a que en estos procesos la energía libre de Gibbs global es negativa [147]. Sin embargo, Afshar y Cadien (2013) señalan que al crecer ZnO sobre Si(100), la energía libre de Gibbs es positiva a temperaturas superiores a 120 °C y 200 °C, para los procesos de adsorción de DEZ y H₂O, respectivamente, lo cual supondría que los complejos formados serían termodinámicamente menos favorables e inestables al incrementar la temperatura [148]. No obstante, Weckman *et al.* (2016), en el depósito sobre ZnO(100), reportan que el crecimiento por ciclo incrementa al aumentar la temperatura del sustrato y alcanza un máximo de 1.80 Å/ciclos a 140 °C. De igual forma, los resultados de Cai *et al.* (2018) en el depósito por ALD de ZnO sobre distintos sustratos, incluyendo Si(111), Al₂O₃, grafeno dopado con nitrógeno, y nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, sugieren que a una temperatura de depósito de 150 °C se maximiza el crecimiento por ciclo de ZnO. Debido a que la temperatura del sistema se utiliza como fuente de energía para llevar a cabo el proceso ALD, al emplear temperaturas bajas de depósito, las tasas de reacción, así como el transporte de masa son lentos, resultando en reacciones incompletas de los precursores con los sitios de reacción de la superficie [34, 147]. Por el contrario, a temperaturas mayores a 150 °C, la tasa de crecimiento decae principalmente debido a la desorción del DEZ y de las especies superficiales [147]. En el crecimiento de ZnO sobre ZnO(100) Weckman *et al.* (2016), señalan que la orientación (100) se vuelve dominante, alcanzando su pico entre 160 °C–200 °C. A 150 °C, o menos, la adhesión de fragmentos orgánicos etil en el plano polar (002) puede suprimir el crecimiento de ZnO en planos (002), conduciendo a un crecimiento dominante de planos (100) de ZnO [147]. Dependiendo la temperatura de depósito, el crecimiento por ciclo de ZnO en ALD varía entre 1.72.1 Å, de acuerdo al sustrato y a la configuración del sistema

ALD [34]. Por lo tanto, un depósito a 150 °C supondría el límite de crecimiento ideal de ZnO con una orientación preferente (100).

De forma paralela al modelado teórico, en el presente trabajo se realizó el crecimiento de ZnO mediante la técnica de ALD sobre óxido de grafeno hidroxilado, utilizando DEZ y H₂O, como fuente de Zn y agente oxidante, respectivamente. El crecimiento de ZnO se realizó usando la temperatura de depósito a 150 °C, utilizando 30, 60 y 120 ciclos.

Para confirmar la presencia de ZnO, e identificar los principales grupos funcionales presentes tanto en el sustrato de óxido de grafeno (GO) como en la heteroestructura de GO/ZnO se utilizó la técnica de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier. La Figura 20 muestra los espectros de FTIR del sustrato de GO hidroxilado, así como, de la heteroestructura GO/ZnO, con 120 ciclos ALD. Ambos espectros muestran una banda amplia localizada a 3428 cm⁻¹, la cual se asigna a la presencia de grupos hidroxilo [149], y dos picos localizados a 2922 cm⁻¹ y 2853 cm⁻¹, asociados a la vibración del enlace C–H que se encuentra en hibridación *sp*³, lo cual indica que el GO se produjo en fase ácida, probando la presencia de ácido carboxílico en la estructura [150]. El pico localizado a 1734 cm⁻¹ corresponde a un enlace C=O [101], mientras que la banda a 1629 cm⁻¹ se debe al modo de estiramiento de los carbonos en hibridación *sp*² de la red de grafeno [150, 101]. El pico localizado a 1384 cm⁻¹ está asociado a las vibraciones de estiramiento del enlace C–OH [149, 151], confirmando la presencia de grupos hidroxilo, junto con la banda localizada a 3428 cm⁻¹. La banda centrada a 1114 cm⁻¹ corresponde a las vibraciones de las torsiones en el plano de los enlaces C–H [149], mientras que el pico a 668 cm⁻¹, se debe a algunos grupos funcionales de oxígeno, como pueden ser hidroxilo, carboxilo o epoxi [150]. Por otra parte, al analizar el espectro de la heteroestructura GO/ZnO, se observa la presencia de una banda localizada a 528 cm⁻¹, la cual es atribuida a un estiramiento del enlace Zn–O [152]. Lo anterior indica que no hubo una reducción del óxido de grafeno en el proceso ALD. Además, es posible observar una mayor intensidad de la banda localizada a 3428 cm⁻¹ (correspondiente a O–H), lo cual es asociado a la presencia de agua adsorbida en la superficie [101], debido a la hidrofiliidad del óxido de grafeno [149].

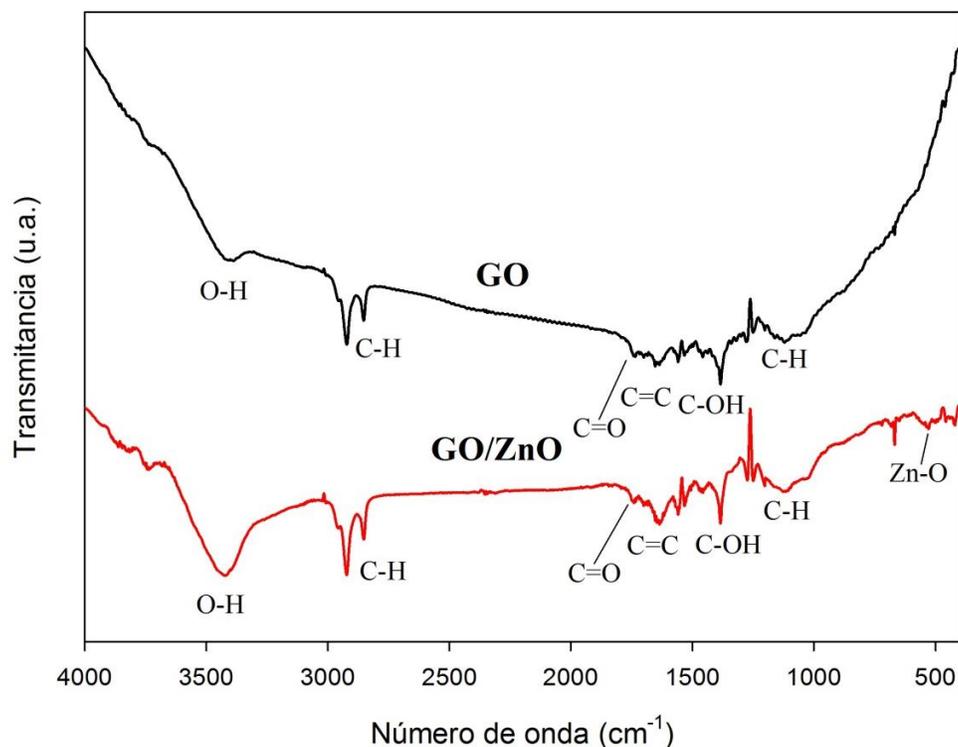


Figura 20. Espectros de FTIR del óxido de grafeno (en color negro) y de la heteroestructura GO/ZnO (en color rojo).

Para determinar la composición química de la heteroestructura, en función del número de ciclos ALD, las muestras fueron analizadas mediante la técnica de espectroscopía de fotoelectrones emitidos. La Figura 21 muestra los espectros generales, así como, las ventanas de alta resolución de los elementos presentes en la heteroestructura. Como se muestra en el espectro general de XPS (Figura 21a), los espectros presentan la presencia de 4 picos principales, localizados a 1045 eV, 1022 eV, 284 eV y 531.7 eV, asociados a la fotoemisión de los electrones de Zn2p_(1/2), Zn2p_(3/2), C1s, y O1s, respectivamente [153, 154, 155]. Así mismo, es posible observar un incremento en la intensidad relativa de los picos asociados a Zn2p, al aumentar el número de ciclos ALD, lo cual se asocia a una mayor cantidad de ZnO sobre el sustrato de grafeno. La Figura 21b muestra el espectro de alta resolución de C1s. En esta figura se puede observar una disminución de la intensidad en la muestra expuesta a 120 ciclos ALD, lo cual indica que una gran parte de la superficie de grafeno ha sido recubierta por ZnO, destacando el estudio superficial que otorga un análisis por XPS. La Figura 21c muestra el espectro de alta resolución del O1s. En este caso, se puede

observar la presencia de un pico ancho y simétrico, lo cual se puede asociar a la presencia de átomos de oxígeno coordinados con los átomos de Zn en la red de ZnO, así como, oxígeno adsorbido a la superficie de la heteroestructura [153]. Por otra parte, la Figura 21d muestra el espectro de alta resolución del Zn 2p, el cual está compuesto por un doblete atribuido a los picos de espín-órbita Zn 2p_{3/2} y Zn 2p_{1/2} de la fase del ZnO, respectivamente [153, 154, 155]. Además, se observa una diferencia entre los picos de Zn 2p_(1/2) y Zn 2p_(3/2) de 23 eV, lo cual infiere un estado de oxidación 2⁺ de los átomos de Zn. Como se puede apreciar en las Figuras 17c y 17d, los picos O1s y Zn2p muestran una tendencia a incrementar sus intensidades con respecto al número de ciclos ALD, sin embargo, existe un límite en el cual se vuelve indistinguible el número de ciclos de depósito, tal como sucede en la Fig. 21c con 60 y 120 ciclos, denotando la cualidad de análisis superficial de la técnica XPS.

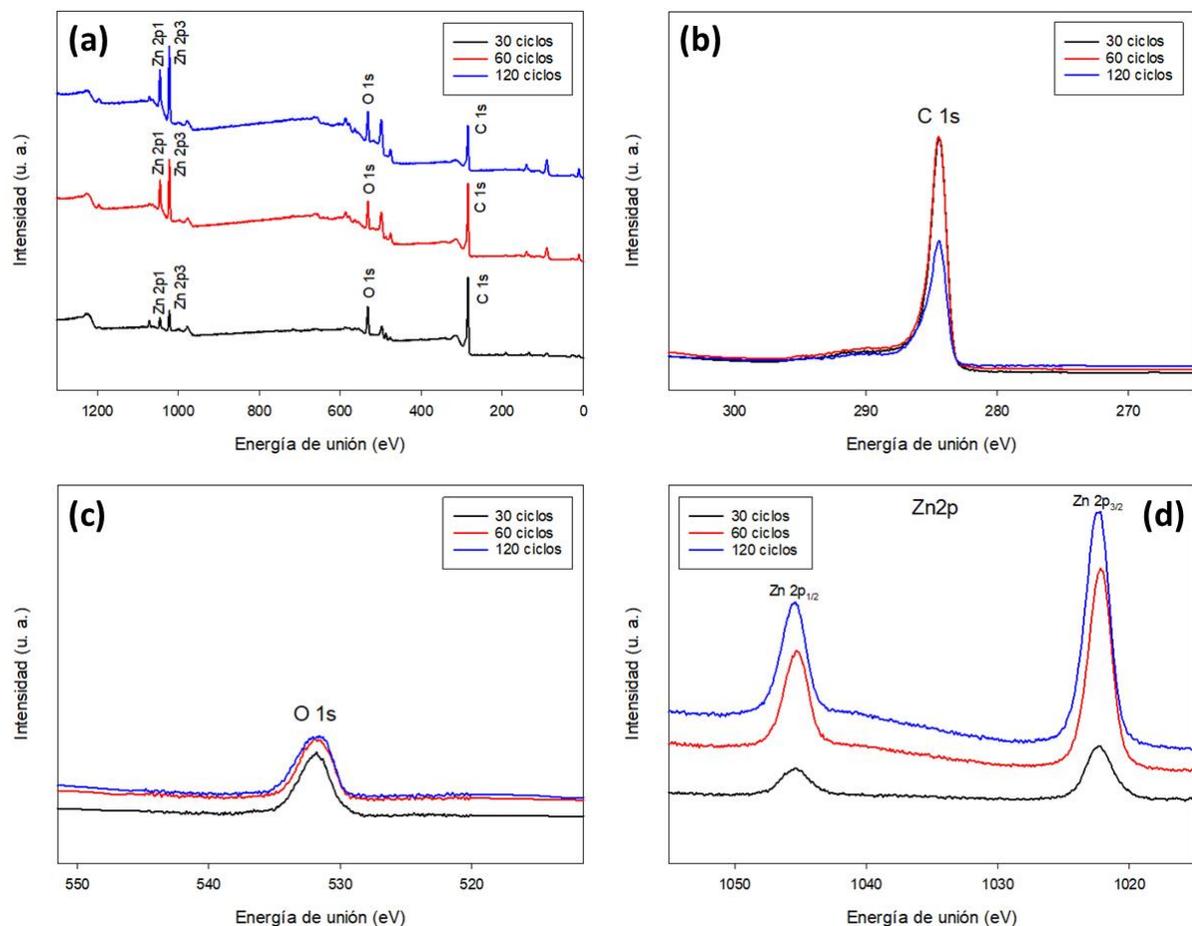


Figura 21. Espectros de XPS de barrido amplio (a) y de alta resolución del C1s (b), O1s (c), y Zn2p (d).

7 CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos del modelado de una estructura de grafeno, empleando la teoría del funcional de la densidad, las monovacancias planas asimétricas presentes en grafeno se deben a la combinación de interacciones de atracción y repulsión entre los tres átomos de carbono con enlaces sueltos, las cuales generan una región de atracción fuerte, entre dos de los carbonos, así como, una región de atracción débil entre los tres carbonos, propiciando una distorsión de Jahn-Teller. Al adsorber especies químicas en este tipo de defecto, cada uno de los enlaces sueltos se satura, rompiendo las interacciones de atracción entre los átomos de carbono.

La introducción de adsorbatos en materiales bidimensionales como el grafeno, tiende a minimizar la energía total del sistema al distribuirlos en ambos lados de la superficie, reduciendo la deformación. En la adsorción de grupos hidroxilo y átomos de hidrógeno en una monovacancia la energía de formación superficial está en el orden de -0.135 eV y tiende a minimizarse conforme incrementa la cantidad de grupos hidroxilo, siendo más favorable para el sistema 3OH_1 , con tres grupos hidroxilo, en el que la SFE es de -0.158 eV/Å.

La existencia de grupos hidroxilo cercanos puede facilitar la adsorción de DEZ y minimizar la barrera de activación en el intercambio de ligando para la formación del complejo O-MEZ en el primer medio ciclo ALD del crecimiento de ZnO sobre grafeno hidroxilado. De acuerdo con los resultados obtenidos de las trayectorias de mínima energía, la presencia de un segundo grupo hidroxilo reduce la barrera energética en 0.23 eV, mientras que, un tercer grupo hidroxilo la minimiza hasta en 0.74 eV. Estas reacciones son exotérmicas y, de igual forma, resultan más favorables conforme se incrementa la cantidad de grupos hidroxilo ligados a la superficie de grafeno; liberando una energía de 0.79 eV, 1.01 eV, y 1.22 eV, en los sistemas con 1, 2, y 3 grupos hidroxilo, respectivamente. Lo anterior se debe a que estos grupos funcionales pueden

propiciar la formación de interacciones no covalentes que participan en la estabilización de los sistemas moleculares, y facilitan la primera reacción parcial en el ciclo ALD. Estas interacciones son, principalmente, de tipo VdW, atracción, y puentes de hidrógeno C–H...O y O–H...O, y tienen un papel central en la reacción. En los estados iniciales de las reacciones las interacciones mencionadas anteriormente participan en la fisorción de la molécula de DEZ y se presentan en el intercambio de ligando del estado de transición, permitiendo que el DEZ se coloque de manera favorable y se fije sobre los grupos hidroxilo. En el sistema 2OH, además, las NCIs están involucradas en la reducción de la barrera energética, presentándose debido a una mayor interacción con los átomos del defecto. De igual forma, en los estados finales están involucradas en la interacción entre el complejo formado O–MEZ y la superficie de grafeno. Por lo tanto, la incorporación de estos grupos funcionales, hidroxilo, es ampliamente favorable en la etapa de nucleación para el depósito por capa atómica de ZnO sobre grafeno con defectos.

Se confirma mediante FTIR y XPS el crecimiento de ZnO por ALD sobre óxido de grafeno. De acuerdo con los resultados de FTIR, en el ciclo ALD a 150 °C el óxido de grafeno no se reduce, y se conservan sus principales grupos funcionales. Por otra parte, los espectros XPS demuestran la eficiencia de la técnica ALD en el crecimiento controlado de ZnO, así como, en el recubrimiento de la superficie de óxido de grafeno, al incrementar las intensidades de los picos asociados a Zn y O, y disminuir la intensidad del pico de C, con respecto al número de ciclos ALD.

En este estudio se seleccionó el grafeno como sistema modelo, sin embargo, los resultados también podrían ser aplicables a otros materiales de carbono con enlaces sp^2 en los que hay defectos, como el grafito y los nanotubos.

APÉNDICE

Potenciales químicos

Los potenciales químicos se calcularon de acuerdo con la ecuación (2.24). Para el carbono se calcularon los potenciales químicos del diamante y grafito, sin embargo, en las energías de formación superficial únicamente se consideró el potencial químico del grafito, pues resultó más estable. En los casos del oxígeno e hidrógeno se emplearon una molécula de O₂ y H₂, respectivamente.

Tabla 3. Potenciales químicos de las especies atómicas involucradas

Especie	Energía total (Ry)	Potencial químico μ (Ry)
Diamante	-24.8204	-12.4102
Grafito	-49.68691	-12.4217
Oxígeno	-64.4868	-32.2434
Hidrógeno	-2.3310	-1.1655

REFERENCIAS

- [1] Tiwari, S. K., Sahoo, S., NannanWang, & Huczko, A. (2020). *Graphene Research and their Outputs: Status and Prospect. Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. doi:10.1016/j.jsamd.2020.01.006
- [2] Medina Cruz, D., Mostafavi, E., Vernet Crua, A., Barabadi, H., Shah, V., Cholula-Díaz, J. L., Webster, T. J. (2020). *Green nanotechnology-based zinc oxide (ZnO) nanomaterials for biomedical applications: a review. Journal of Physics: Materials*. doi:10.1088/2515-7639/ab8186
- [3] Zhang, Y., Nayak, T. R., Hong, H., & Cai, W. (2013). Biomedical applications of zinc oxide nanomaterials. *Current molecular medicine*, 13(10), 1633–1645. <https://doi.org/10.2174/156652401366613111130058>
- [4] Baitimirova, Margarita; Viter, Roman; Andzane, Jana; van der Lee, Arie; Voiry, Damien; Iatsunskiy, Igor; Coy, Luis Emerson; Mikoliunaite, Lina; Tumenas, Saulius; Załęski, Karol; Balevicius, Zigmantas; Baleviciute, Ieva; Ramanaviciene, Almira; Ramanavicius, Arunas; Jurga, Stefan; Erts, Donats; Bechelany, Mikhael. (2016). Tuning of Structural and Optical Properties of Graphene/ZnO Nanolaminates. *The Journal of Physical Chemistry C*, (), *acs.jpcc.6b07221*. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b07221
- [5] Phiri, Josphat; Gane, Patrick; Maloney, Thad C. (2017). *General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites. Materials Science and Engineering: B*, 215(0), 9–28. doi:10.1016/j.mseb.2016.10.004
- [6] Mittal, S. K., Goyal, D., Chauhan, A., & Dang, R. K. (2020). *Graphene nanoparticles: The super material of future. Materials Today: Proceedings*. doi:10.1016/j.matpr.2020.04.260
- [7] B.M. Blaschke, M. Lottner, S. Drieschner, A.B. Calia, K. Stoiber, L. Rousseau, G. Lissourges, J.A. Garrido, Flexible graphene transistors for recording cell action potentials, *2D Materials* 3(2) (2016) 025007.
- [8] D. Cohen-Tanugi, J.C. Grossman, Mechanical strength of nanoporous graphene as a desalination membrane, *Nano letters* 14(11) (2014) 6171-6178.
- [9] Hernaez, Miguel; Zamarreño, Carlos; Melendi-Espina, Sonia; Bird, Liam; Mayes, Andrew; Arregui, Francisco (2017). *Optical Fibre Sensors Using Graphene-Based Materials: A Review. Sensors*, 17(12), 155–. doi:10.3390/s17010155
- [10] J. Song, Z. Yu, M.L. Gordin, D. Wang, Advanced sulfur cathode enabled by highly crumpled nitrogen-doped graphene sheets for high-energy-density lithium–sulfur batteries, *Nano letters* 16(2) (2016) 864-870.
- [11] V. Mittal, Functional polymer nanocomposites with graphene: a review, *Macromolecular Materials and Engineering* 299(8) (2014) 906-931
- [12] Bai, Yunlong; Xu, Tailin; Zhang, Xueji (2020). *Graphene-Based Biosensors for Detection of Biomarkers. Micromachines*, 11(1), 60–. doi:10.3390/mi11010060
- [13] Anindya N., Arkadeep M., Subhas C. (2017). Graphene and its sensor-based applications: A review. *Sensors and Actuators A: Physical*, 270.
- [14] Kamarulzaman N., Kasim M., Rusdi R., (2015). Band gap narrowing and widening of ZnO nanostructures and doped materials. *Nanoscale Research Letters*, 10: 346. DOI: 10.1186/s11671-015-1034-9.
- [15] Feng-Xia Liang, Yang Gao, Chao Xie, Xiao-Wei Tong, Zhong-Jun and Lin-Bao Luo. (2016). Recent advances in the fabrication of graphene–ZnO heterojunctions for optoelectronic device applications. *Journal of Materials Chemistry C, J. Mater. Chem. C*, 3815–3833. DOI: 10.1039/c8tc00172c.
- [16] Djurišić, A. B., Chen, X., Leung, Y. H., & Man Ching Ng, A. (2012). *ZnO nanostructures: growth, properties and applications. Journal of Materials Chemistry*, 22(14), 6526. doi:10.1039/c2jm15548f
- [17] Gomez, J. L., & Tigli, O. (2012). *Zinc oxide nanostructures: from growth to application. Journal of Materials Science*, 48(2), 612–624. doi:10.1007/s10853-012-6938-5
- [18] Fiedler, S., Lem, L. O. L. C., Ton-That, C., Schleuning, M., Hoffmann, A., & Phillips, M. R. (2020). *Correlative Study of Enhanced Excitonic Emission in ZnO Coated with Al Nanoparticles using Electron and Laser Excitation. Scientific Reports*, 10(1). doi:10.1038/s41598-020-59326-3
- [19] Özgür, Ü., Hofstetter, D., & Morkoç, H. (2010). *ZnO Devices and Applications: A Review of Current Status and Future Prospects. Proceedings of the IEEE*, 98(7), 1255–1268. doi:10.1109/jproc.2010.2044550
- [20] Savita Chaudhary, Ahmad Umar, K. K. Bhasin and Sotirios Baskoutas. (2018). Chemical Sensing Applications of ZnO Nanomaterials. *Materials*, 11, 287. DOI: 10.3390/ma11020287.
- [21] Yu, Y.-J., Zhao, Y., Ryu, S., Brus, L. E., Kim, K. S., & Kim, P. (2009). *Tuning the Graphene Work Function by Electric Field Effect. Nano Letters*, 9(10), 3430–3434. doi:10.1021/nl901572a
- [22] Rongsheng Liu, Minfang Penga, Haiyan Zhanga, Xun Wana, Meie Shen. (2016). Atomic layer deposition of ZnO on graphene for thin film transistor. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 56, 324–328.
- [23] Shankar, S., Wang, L.-F., & Rhim, J.-W. (2018). *Incorporation of zinc oxide nanoparticles improved the mechanical, water vapor barrier, UV-light barrier, and antibacterial properties of PLA-based nanocomposite films. Materials Science and Engineering: C*, 93, 289–298. doi:10.1016/j.msec.2018.08.002
- [24] Song, W., Kwon, S. Y., Myung, S., Jung, M. W., Kim, S. J., Min, B. K., ... An, K.-S. (2014). *High-mobility ambipolar ZnO-graphene hybrid thin film transistors. Scientific Reports*, 4(1). doi:10.1038/srep04064

- [25] Saranya M., Ramachandran R., Wang F. (2016). Graphene-zinc oxide (G-ZnO) nanocomposite for electrochemical supercapacitor applications. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 1(4), 454-460.
- [26] Al-Rawashdeh, N. A. F., Allabadi, O., & Aljarrah, M. T. (2020). *Photocatalytic Activity of Graphene Oxide/Zinc Oxide Nanocomposites with Embedded Metal Nanoparticles for the Degradation of Organic Dyes*. *ACS Omega*, 5(43), 28046–28055. doi:10.1021/acsomega.0c03608
- [27] Wu, J., Gong, M. (2021). ZnO/graphene heterostructure nano hybrids for optoelectronics and sensors. *Journal of Applied Physics* 130, 070905 (2021); <https://doi.org/10.1063/5.0060255>
- [28] Ding, J.; Yan, X.; Xue, Q., Study on Field Emission and Photoluminescence Properties of ZnO/Graphene Hybrids Grown on Si Substrates. *Mater. Chem. Phys.* 2012, 133, 405-409.
- [29] Ismail, A.; Abdullah, M. J., The structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Prepared at Different RF Sputtering Power. *J. King Saud Univ. Sci.* 2013, 25, 209-215.
- [30] Little, D. J., Pfund, J. D., McLain, A. A., Sporie, J. A., Lantvit, S. M., & King, S. T. (2020). *Synthesis of a zinc oxide/graphene hybrid material by the direct thermal decomposition of oxalate*. *Materials Research Express*, 7(6), 065005. doi:10.1088/2053-1591/ab9779
- [31] Johnson, R. W., Hultqvist, A., & Bent, S. F. (2014). *A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications*. *Materials Today*, 17(5), 236–246. doi:10.1016/j.mattod.2014.04.026
- [32] Leskelä, M., Niinistö, J., & Ritala, M. (2014). *Atomic Layer Deposition*. *Comprehensive Materials Processing*, 101–123. doi:10.1016/b978-0-08-096532-1.00401-5
- [33] Rattan, S., Kumar, S., & Goswamy, J. K. (2020). *In-situ one pot synthesis of graphene-ZnO nano hybrid and its application to UV light detection*. *Materials Research Express*, 7(1), 015058. doi:10.1088/2053-1591/ab689a
- [34] Weckman, T., & Laasonen, K. (2016). *Atomic Layer Deposition of Zinc Oxide: Diethyl Zinc Reactions and Surface Saturation from First-Principles*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(38), 21460–21471. doi:10.1021/acs.jpcc.6b06141
- [35] Wang, L., Zhang, X., Chan, H. L. W., Yan, F., & Ding, F. (2013). *Formation and Healing of Vacancies in Graphene Chemical Vapor Deposition (CVD) Growth*. *Journal of the American Chemical Society*, 135(11), 4476–4482. doi:10.1021/ja312687a
- [36] Wang, X., Tabakman, S., Dai, H. (2008). *Atomic Layer Deposition of Metal Oxides on Pristine and Functionalized Graphene*. Stanford University. Recuperado de: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/0805/0805.3712.pdf>
- [37] Hong, H.-K., Jo, J., Hwang, D., Lee, J., Kim, N. Y., Son, S., ... Lee, Z. (2016). *Atomic Scale Study on Growth and Heteroepitaxy of ZnO Monolayer on Graphene*. *Nano Letters*, 17(1), 120–127. doi:10.1021/acs.nanolett.6b03621
- [38] Vacchi, Isabella Anna, Ménard-Moyon, Cécilia and Bianco, Alberto. "Chemical Functionalization of Graphene Family Members" *Physical Sciences Reviews*, vol. 2, no. 1, 2017, pp. 20160103. <https://doi.org/10.1515/psr-2016-0103>
- [39] Vervuurt R., Wilhelmus M., Kessels E., Ageeth A. Bo. (2017). *Atomic Layer Deposition for Graphene Device Integration*. *Advanced Materials Interfaces*.
- [40] Pykal Martin, Petr Jurečka, František Karlický y Otyepka Mykal. (2016). *Modelling of graphene functionalization*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, 6351-6372, DOI: 10.1039/C5CP03599F.
- [41] Jones R.O., Gunnarsson O. (1989). *The Density Functional formalism, its applications and prospects*. *Rev. Mod. Phys.* 61, 689.
- [42] Harrison N. M (2014). *An introduction to Density Functional Density*. *Department of Chemistry, Imperial College of Science Technology and Medicine*, SW7 2AY, London and CLRC, Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington, WA4 4AD.
- [43] Cuevas Carlos. (2013) *Introduction to Density Functional Theory*. *Institut fur Theoretische Festkorperphysik Universit" at Karlsruhe*, Germany.
- [44] Guerrero J., Borbon H., Tiznado H., Takeuchi N. (2020). *Understanding the first half-ALD cycle on ZnO growth on hydroxyl functionalized carbon nanotubes*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22, 15333-15339.
- [45] Sun, J., Deng, Y., Li, J., Wang, G., He, P., Tian, S., ... Xie, X. (2016). *A New Graphene Derivative: Hydroxylated Graphene with Excellent Biocompatibility*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(16), 10226–10233. doi:10.1021/acsami.6b02032
- [46] Neil S. Szabo and Attila Ostlund. (1989). *Modern Quantum Chemistry*. McGraw-Hill, New York
- [47] Gao, J., Luo, X., Fanf, F., Sun, J. (2021). *Fundamentals of atomic and close-to-atomic scale manufacturing: a review*. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 4, 012001. doi. 10.1088/2631-7990/ac3bb2
- [48] Ghoussoub M. (2016). *First Principles Investigation of Heterogeneous Catalysis on Metal Oxide Surfaces*. School of Graduate Studies, University of Toronto. Recuperado de <https://tspace.library.utoronto.ca/handle/1807/72729>
- [49] Van Mourik, T., Buhl, M., & Gageot, M.-P. (2014). *Density functional theory across chemistry, physics and biology*. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 372(2011), 20120488–20120488. doi:10.1098/rsta.2012.0488

- [50] Rafique, M., Shuai, Y., Tan, H.-P., & Hassan, M. (2017). *Manipulating intrinsic behaviors of graphene by substituting alkaline earth metal atoms in its structure*. *RSC Advances*, 7(27), 16360–16370. doi:10.1039/c7ra01406
- [51] Jones, R. O. (2015). *Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future*. *Reviews of Modern Physics*, 87(3), 897–923. doi:10.1103/revmodphys.87.89
- [52] Kohn, W., Becke, A. D., & Parr, R. G. (1996). *Density Functional Theory of Electronic Structure*. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(31), 12974–12980. doi:10.1021/jp960669l
- [53] Lewars E. (2011). *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Second Edition. New York: Springer.
- [54] Cramer C. (2004). *Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models*. Second Edition. England: John Wiley & Sons Ltd.
- [55] Smoller J. (2006). Dirac Fields in Gravitation and Nonabelian Gauge Theory. *Encyclopedia of Mathematical physics*, p. 67-74.
- [56] Giese, T. J., & York, D. M. (2010). *Density-functional expansion methods: Evaluation of LDA, GGA, and meta-GGA functionals and different integral approximations*. *The Journal of Chemical Physics*, 133(24), 244107. doi:10.1063/1.3515479
- [57] Singh, D., Nordstrom, L. (2006). *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*. Second Edition. United States: Springer.
- [58] Bylaska, E. J. (2017). *Plane-Wave DFT Methods for Chemistry*. *Annual Reports in Computational Chemistry*, 185–228. doi:10.1016/bs.arcc.2017.06.006
- [59] Aulbur, W. G., Jönsson, L., & Wilkins, J. W. (2000). *Quasiparticle Calculations in Solids*. *Solid State Physics*, 1–218. doi:10.1016/s0081-1947(08)60248-9
- [60] JÓNSSON, H., MILLS, G., & JACOBSEN, K. W. (1998). *Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions*. *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*. doi:10.1142/9789812839664_0016
- [61] Gao Yang, Lihua Li, Wing Bun Lee y Man Cheung Ng. (2018). Structure of graphene and its disorders: a review. *Science and Technology of Advanced Materials*, 19(1), 613–648.
- [62] Papageorgiou, D. G., Kinloch, I. A., & Young, R. J. (2017). *Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites*. *Progress in Materials Science*, 90, 75–127. doi:10.1016/j.pmatsci.2017.07.004
- [63] Maffucci, Antonio, and Giovanni Miano. (2014). "Electrical Properties of Graphene for Interconnect Applications" *Applied Sciences* 4, no. 2: 305-317. <https://doi.org/10.3390/app402030>
- [64] Castro, A., Guinea, F., Peres, N., Novoselov, K., Geim, A. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*. Volume 81, January-March.
- [65] Yoon, K., Rahnamoun, A., Swett, J. L., Iberi, V., Cullen, D. A., Vlassiuk, I. V., ... van Duin, A. C. T. (2016). *Atomistic-Scale Simulations of Defect Formation in Graphene under Noble Gas Ion Irradiation*. *ACS Nano*, 10(9), 8376–8384. doi:10.1021/acsnano.6b03036
- [66] Kotakoski, J., Krasheninnikov, A. (2010). Native and irradiation-induced defects in graphene: What can we learn from atomistic simulations? Division of Materials Physics, University of Helsinki. Retrieved from: https://kotakoski.fi/articles/RSC_Monograph-Defects_in_Graphene-Kotakoski_Krasheninnikov.pdf
- [67] Robertson, A. W., Allen, C. S., Wu, Y. A., He, K., Olivier, J., Neethling, J., ... Warner, J. H. (2012). *Spatial control of defect creation in graphene at the nanoscale*. *Nature Communications*, 3(1). doi:10.1038/ncomms2141
- [68] Park, J., An, H., Choi, D.-C., Hussain, S., Song, W., An, K.-S., Jung, J. (2016). *Selective growth of graphene in layer-by-layer via chemical vapor deposition*. *Nanoscale*, 8(30), 14633–14642. doi:10.1039/c6nr04306b
- [69] Trevethan, T., Latham, C. D., Heggie, M. I., Briddon, P. R., & Rayson, M. J. (2014). *Vacancy diffusion and coalescence in graphene directed by defect strain fields*. *Nanoscale*, 6(5), 2978–2986. doi:10.1039/c3nr06222h
- [70] Robertson, A. W., Montanari, B., He, K., Allen, C. S., Wu, Y. A., Harrison, N. M., ... Warner, J. H. (2013). *Structural Reconstruction of the Graphene Monovacancy*. *ACS Nano*, 7(5), 4495–4502. doi:10.1021/nn401113r
- [71] Santana, A., Popov, A. M., & Bichoutskaia, E. (2013). *Stability and dynamics of vacancy in graphene flakes: Edge effects*. *Chemical Physics Letters*, 557, 80–87. doi:10.1016/j.cplett.2012.11.077
- [72] El-Barbary, A. A., Telling, R. H., Ewels, C. P., Heggie, M. I., & Briddon, P. R. (2003). *Structure and energetics of the vacancy in graphite*. *Physical Review B*, 68(14). doi:10.1103/physrevb.68.14410
- [73] Bueno, R. A., Martínez, J. I., Luccas, R. F., del Árbol, N. R., Munuera, C., Palacio, I., ... Martín-Gago, J. A. (2017). *Highly selective covalent organic functionalization of epitaxial graphene*. *Nature Communications*, 8, 15306. doi:10.1038/ncomms15306
- [74] Tang, X., Haddad, P.-A., Mager, N., Geng, X., Reckinger, N., Hermans, S., ... Raskin, J.-P. (2019). *Chemically deposited palladium nanoparticles on graphene for hydrogen sensor applications*. *Scientific Reports*, 9(1). doi:10.1038/s41598-019-40257-7
- [75] Bishop, C. A. (2011). *Atomic Layer Deposition. Vacuum Deposition onto Webs, Films and Foils*, 331–336. doi:10.1016/b978-1-4377-7867-0.00019-2

- [76] Hagen, D. J., Pemble, M. E., & Karppinen, M. (2019). *Atomic layer deposition of metals: Precursors and film growth*. *Applied Physics Reviews*, 6(4), 041309. doi:10.1063/1.5087759
- [77] Gianazzo, F., Schiliro, E., Lo nigro, R., Roccaforte, F., Yakimova, R. (2020). Atomic Layer Deposition of High-k Insulators on Epitaxial Graphene: A Review. *Appl. Sci.* 2020, 10(7), 2440; <https://doi.org/10.3390/app10072440>
- [78] Seong, C., Young, C. (2014). *Atomic Layer Deposition for Semiconductors*. New York: Springer.
- [79] Oh, I.-K., Sandoval, T. E., Liu, T.-L., Richey, N. E., & Bent, S. F. (2021). *Role of Precursor Choice on Area-Selective Atomic Layer Deposition*. *Chemistry of Materials*, 33(11), 3926–3935. doi:10.1021/acs.chemmater.0c04718
- [80] Muñoz-Rojas, D., Nguyen, V. H., Masse de la Huerta, C., Aghazadehchors, S., Jiménez, C., & Bellet, D. (2017). *Spatial Atomic Layer Deposition (SALD), an emerging tool for energy materials. Application to new-generation photovoltaic devices and transparent conductive materials*. *Comptes Rendus Physique*, 18(7-8), 391–400. doi:10.1016/j.crhy.2017.09.004
- [81] Hadis Morkoç and Ümit Özgür. (2009). *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. WILEY. ISBN: 978-3-527-40813-9
- [82] Kolodziejczak, A., Jesionowski, T. (2014). Zinc Oxide-From Synthesis to Application: A Review. *Materials* 2014, 7(4), 2833-2881; <https://doi.org/10.3390/ma7042833>
- [83] Tsuda, A., & Konduru, N. V. (2016). *The role of natural processes and surface energy of inhaled engineered nanoparticles on aggregation and corona formation*. *NanoImpact*, 2, 38–44. doi:10.1016/j.impact.2016.06.002
- [84] Hinuma, Y., Toyao, T., Kamachi, T., Maeno, Z., Takakusagi, S., Furukawa, S., ... Shimizu, K.-I. (2018). *Density Functional Theory Calculations of Oxygen-Vacancy Formation and Subsequent Molecular Adsorption on Oxide Surfaces*. *The Journal of Physical Chemistry C*. doi:10.1021/acs.jpcc.8b11279
- [85] Sandoval, T. E., & Bent, S. F. (2017). *Adsorption of Multifunctional Organic Molecules at a Surface: First Step in Molecular Layer Deposition. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. doi:10.1016/b978-0-12-409547-2.13139-7
- [86] Adamson, A., Gast, A. *Physical Chemistry of Surfaces*. Sixth Edition. Wiley
- [87] Newton, A., Ayawei, N., Wankasi, D. (2020). Interpretation of Adsorption Thermodynamics and Kinetics. *Open Journal of Physical Chemistry* Vol.10 No.03(2020), Article ID:102369,17 pages [10.4236/ojpc.2020.103010](https://doi.org/10.4236/ojpc.2020.103010)
- [88] HARALD BUSSE AND BRUCE E. KOEL. (2003). *Surface Processes*. Encyclopedia of Applied Physics. Wiley ISBN: 9783527600434. DOI: 10.1002/3527600434
- [89] Stamatakis, Y. Chen and D. G. Vlachos. (2011). First Principles-Based Kinetic Monte Carlo Simulation of the Structure-Sensitivity of the Water-Gas Shift Reaction on Platinum Surfaces. *Journal of Physical Chemistry C* 115(50): 24750-24762. DOI: 10.1021/jp2071869.
- [90] Pushpa, R., Kumar, P., Ramanujam, B., & Punnoose, A. (2016). Defect driven magnetism in doped SnO₂ nanoparticles: Surface effects. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 407, 46-50. DOI: 10.1016/j.jmmm.2016.01.050.
- [91] Baierlein, R. (2001). The elusive chemical potential. *American Journal of Physics* 69, 423 (2001); doi: 10.1119/1.1336839
- [92] Dhotel, A., Chen, Z., Delbreilh, L., Youssef, B., Saiter, J., Tan, L. (2013). Molecular Motions in Functional Self-Assembled Nanostructures. *Int. J. Mol. Sci.* 2013, 14(2), 2303-2333; <https://doi.org/10.3390/ijms14022303>
- [93] Contreras-García, J., Johnson, E. R., Keinan, S., Chaudret, R., Piquemal, J.-P., Beratan, D. N., & Yang, W. (2011). *NCIPLOT: A Program for Plotting Noncovalent Interaction Regions*. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 7(3), 625–632. doi:10.1021/ct100641a
- [94] Johnson, E. R., Keinan, S., Mori-Sánchez, P., Contreras-García, J., Cohen, A. J., & Yang, W. (2010). *Revealing Noncovalent Interactions*. *Journal of the American Chemical Society*, 132(18), 6498–6506. doi:10.1021/ja100936w
- [95] Engelhard, M. H., Droubay, T. C., & Du, Y. (2017). X-Ray Photoelectron Spectroscopy Applications. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 716–724. doi:10.1016/b978-0-12-409547-2.12102-x
- [96] Salouti, M., & Derakhshan, F. K. (2019). *Phytosynthesis of Nanoscale Materials*. *Advances in Phytanotechnology*, 45–121. doi:10.1016/b978-0-12-815322-2.00003-1
- [97] Regonini, D. (2008). Anodised TiO₂ Nanotubes: Synthesis, Growth Mechanism and Thermal Stability. University of Bath. Retrieved from: https://www.researchgate.net/publication/215769214_Anodised_TiO2_Nanotubes_Synthesis_Growth_Mechanism_and_Thermal_Stability
- [98] Tougaard, S. (2005). *SURFACE ANALYSIS | X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. *Encyclopedia of Analytical Science*, 446–456. doi:10.1016/b0-12-369397-7/00589-6
- [99] Wehling, R. L. (2010). *Infrared Spectroscopy*. *Food Analysis*, 407–420. doi:10.1007/978-1-4419-1478-1_23
- [100] Soderbeg, T. (2019). *Organic Chemistry with a Biological Emphasis, Volume I*. Chemistry Publications. University of Minnesota. Retrieved from: https://digitalcommons.morris.umn.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1000&context=chem_facpubs

- [101] Rodriguez-Saona, L., Ayvaz, H., & Wehling, R. L. (2017). *Infrared and Raman Spectroscopy. Food Analysis*, 107–127. doi:10.1007/978-3-319-45776-5_8
- [102] Sherman C. Infrared Spectroscopy. Caltech. Retrieved from: <https://mmrc.caltech.edu/FTIR/Literature/General/IR%20spectroscopy%20Hsu.pdf>
- [103] Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., ... Wentzcovitch, R. M. (2009). *QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39), 395502. doi:10.1088/0953-8984/21/39/395502
- [104] Parr R.G. (1980) Density Functional Theory of Atoms and Molecules. In: Fukui K., Pullman B. (eds) Horizons of Quantum Chemistry. Académie Internationale Des Sciences Moléculaires Quantiques / International Academy of Quantum Molecular Science, vol 3. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-009-9027-2_2
- [105] Pickett, W. E. (1989). *Pseudopotential methods in condensed matter applications. Computer Physics Reports*, 9(3), 115–197. doi:10.1016/0167-7977(89)90002-6
- [106] Grimme, S. (2006). *Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. Journal of Computational Chemistry*, 27(15), 1787–1799. doi:10.1002/jcc.20495
- [107] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1997). *Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. Physical Review Letters*, 78(7), 1396–1396. doi:10.1103/physrevlett.78.1396
- [108] Methfessel, M., & Paxton, A. T. (1989). *High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. Physical Review B*, 40(6), 3616–3621. doi:10.1103/physrevb.40.3616
- [109] Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). *Special points for Brillouin-zone integrations. Physical Review B*, 13(12), 5188–5192. doi:10.1103/physrevb.13.5188
- [110] Henkelman, G., & Jónsson, H. (1999). *A dimer method for finding saddle points on high dimensional potential surfaces using only first derivatives. The Journal of Chemical Physics*, 111(15), 7010–7022. doi:10.1063/1.480097
- [111] Johnson, D. D. (1988). *Modified Broyden's method for accelerating convergence in self-consistent calculations. Physical Review B*, 38(18), 12807–12813. doi:10.1103/physrevb.38.12807
- [112] Priyadarsini, A., & Mallik, B. S. (2021). *Effects of Doped N, B, P, and S Atoms on Graphene toward Oxygen Evolution Reactions. ACS Omega*, 6(8), 5368–5378. doi:10.1021/acsomega.0c05538
- [113] Otero-de-la-Roza, A., Johnson, E. R., & Luaña, V. (2014). *Critic2: A program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids. Computer Physics Communications*, 185(3), 1007–1018. doi:10.1016/j.cpc.2013.10.026
- [114] Chen, D.-M., Shenai, P. M., & Zhao, Y. (2011). *Tight binding description on the band gap opening of pyrene-dispersed graphene. Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(4), 1515–1520. doi:10.1039/c0cp00909a
- [115] Robertson, A. W., Lee, G.-D., He, K., Yoon, E., Kirkland, A. I., & Warner, J. H. (2014). *The Role of the Bridging Atom in Stabilizing Odd Numbered Graphene Vacancies. Nano Letters*, 14(7), 3972–3980. doi:10.1021/nl501320a
- [116] Warner, J. H., Margine, E. R., Mukai, M., Robertson, A. W., Giustino, F., & Kirkland, A. I. (2012). *Dislocation-Driven Deformations in Graphene. Science*, 337(6091), 209–212. doi:10.1126/science.1217529
- [117] Nanda, B. R. K., Sherafati, M., Popović, Z. S., & Satpathy, S. (2012). *Electronic structure of the substitutional vacancy in graphene: density-functional and Green's function studies. New Journal of Physics*, 14(8), 083004. doi:10.1088/1367-2630/14/8/083004
- [118] Azhagiya Singam, E. R., Zhang, Y., Magnin, G., Miranda-Carvajal, I., Coates, L., Thakkar, R., ... Comer, J. (2018). *Thermodynamics of Adsorption on Graphenic Surfaces from Aqueous Solution. Journal of Chemical Theory and Computation*. doi:10.1021/acs.jctc.8b00830
- [119] Jing, N., Xue, Q., Ling, C., Shan, M., Zhang, T., Zhou, X., & Jiao, Z. (2012). *Effect of defects on Young's modulus of graphene sheets: a molecular dynamics simulation. RSC Advances*, 2(24), 9124. doi:10.1039/c2ra21228e
- [120] Xu, W.-Y., Zhang, L.-Z., Huang, L., Que, Y.-D., Wang, Y.-L., Lin, X., & Du, S.-X. (2019). *Interaction of two symmetric monovacancy defects in graphene. Chinese Physics B*, 28(4), 046801. doi:10.1088/1674-1056/28/4/046801
- [121] Lehtinen, P. O., Foster, A. S., Ma, Y., Krasheninnikov, A. V., & Nieminen, R. M. (2004). *Irradiation-Induced Magnetism in Graphite: A Density Functional Study. Physical Review Letters*, 93(18). doi:10.1103/physrevlett.93.187202
- [122] Yu, D., & Liu, F. (2007). *Synthesis of Carbon Nanotubes by Rolling up Patterned Graphene Nanoribbons Using Selective Atomic Adsorption. Nano Letters*, 7(10), 3046–3050. doi:10.1021/nl071511n
- [123] Andreasen, C., Hao, T., Hatoum, J., & Hossain, Z. M. (2021). *Strain induced second-order Jahn–Teller reconstruction and magnetic moment modulation at monovacancy in graphene. Journal of Applied Physics*, 130(3), 034303. doi:10.1063/5.0050688
- [124] Jiang, Q. G., Ao, Z. M., Zheng, W. T., Li, S., & Jiang, Q. (2013). *Enhanced hydrogen sensing properties of graphene by introducing a mono-atom-vacancy. Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(48), 21016. doi:10.1039/c3cp52976b
- [125] Banhart, F., Kotakoski, J., & Krasheninnikov, A. V. (2010). *Structural Defects in Graphene. ACS Nano*, 5(1), 26–41. doi:10.1021/nn102598m

- [126] Rodrigo, L., Pou, P., & Pérez, R. (2016). *Graphene monovacancies: Electronic and mechanical properties from large scale ab initio simulations*. *Carbon*, 103, 200–208. doi:10.1016/j.carbon.2016.02.064
- [127] Throrer, P. A., & Mayer, R. M. (1978). *Point defects and self-diffusion in graphite*. *Physica Status Solidi (a)*, 47(1), 11–37. doi:10.1002/pssa.2210470102
- [128] Yang, G., Li, L., Lee, W. B., & Ng, M. C. (2018). *Structure of graphene and its disorders: a review*. *Science and Technology of Advanced Materials*, 19(1), 613–648. doi:10.1080/14686996.2018.1494493
- [129] Yu, W., Sisi, L., Haiyan, Y., & Jie, L. (2020). *Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review*. *RSC Advances*, 10(26), 15328–15345. doi:10.1039/d0ra01068e
- [130] Matsutsu, M., Petersen, M. A., & van Steen, E. (2016). *Pt₃8cluster on OH- and COOH-functionalised graphene as a model for Pt/C-catalysts*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18(36), 25693–25704. doi:10.1039/c6cp04111f
- [131] Ghaderi, N., & Peressi, M. (2010). *First-Principle Study of Hydroxyl Functional Groups on Pristine, Defected Graphene, and Graphene Epoxide*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(49), 21625–21630. doi:10.1021/jp108688m
- [132] Mai, H. L., Cui, X.-Y., Stampfl, C., & Ringer, S. P. (2018). *The role of vacancies in electric field mediated graphene oxide reduction*. *Applied Physics Letters*, 113(7), 073103. doi:10.1063/1.5039650
- [133] Palacios, J. J., & Ynduráin, F. (2012). *Critical analysis of vacancy-induced magnetism in monolayer and bilayer graphene*. *Physical Review B*, 85(24). doi:10.1103/physrevb.85.245443
- [134] Ziatdinov, M., Fujii, S., Kusakabe, K., Kiguchi, M., Mori, T., & Enoki, T. (2014). *Direct imaging of monovacancy-hydrogen complexes in a single graphitic layer*. *Physical Review B*, 89(15). doi:10.1103/physrevb.89.155405
- [135] J. I. I. Paez Ornelas, H. N. Fernández Escamilla, H. Borbón-Núñez, H. Tiznado, N. Takeuchi and J. Guerrero-Sanchez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, DOI: 10.1039/D0CP05283C.
- [136] Zhu, X., Xu, Y., Wang, Y., Lu, Z., & Zhang, G. (2021). *Hydrogen molecules permeate graphene: Permeate way and the breaking and recombination of bonds*. *Diamond and Related Materials*, 116, 108414. doi:10.1016/j.diamond.2021.108414
- [137] Boukhvalov, D. W. (2013). *DFT modeling of the covalent functionalization of graphene: from ideal to realistic models*. *RSC Advances*, 3(20), 7150. doi:10.1039/c3ra23372c
- [138] Mackus, A. J. M., MacIsaac, C., Kim, W.-H., & Bent, S. F. (2017). *Incomplete elimination of precursor ligands during atomic layer deposition of zinc-oxide, tin-oxide, and zinc-tin-oxide*. *The Journal of Chemical Physics*, 146(5), 052802. doi:10.1063/1.4961459
- [139] Kim, Y. S., Won, Y. S., Hagelin-Weaver, H., Omenetto, N., & Anderson, T. (2008). *Homogeneous Decomposition Mechanisms of Diethylzinc by Raman Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations*. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(18), 4246–4253. doi:10.1021/jp7103787
- [140] Trost Barry. (1992). *Comprehensive Organic Synthesis II*. Elsevier. pp. 212.
- [141] Smith, S. M., & Schlegel, H. B. (2003). *Molecular Orbital Studies of Zinc Oxide Chemical Vapor Deposition: Gas-Phase Hydrolysis of Diethyl Zinc, Elimination Reactions, and Formation of Dimers and Tetramers*. *Chemistry of Materials*, 15(1), 162–166. doi:10.1021/cm020726p
- [142] Bacsa, J., Hanke, F., Hindley, S., Odedra, R., Darling, G. R., Jones, A. C., & Steiner, A. (2011). *The Solid-State Structures of Dimethylzinc and Diethylzinc*. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(49), 11685–11687. doi:10.1002/anie.201105099
- [143] Marneli, A., Karasulu, B., Verheijen, M. A., Barcones, B., Macco, B., Mackus, A. J. M., Roozeboom, F. (2019). *Area-Selective Atomic Layer Deposition of ZnO by Area-Activation using Electron Beam Induced Deposition*. *Chemistry of Materials*. doi:10.1021/acs.chemmater.8b03165
- [144] Ren, J. (2009). *Initial growth mechanism of atomic layer deposition of ZnO on the hydroxylated Si(100)-2×1: A density functional theory study*. *Applied Surface Science*, 255(11), 5742–5745. doi:10.1016/j.apsusc.2008.12.077
- [145] Thian, D., Yemane, Y. T., Xu, S., & Prinz, F. B. (2017). *Methodology for Studying Surface Chemistry and Evolution during the Nucleation Phase of Atomic Layer Deposition Using Scanning Tunneling Microscopy*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(49), 27379–27388. doi:10.1021/acs.jpcc.7b06491
- [146] Liu, R., Peng, M., Zhang, H., Wan, X., & Shen, M. (2016). *Atomic layer deposition of ZnO on graphene for thin film transistor*. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 56, 324–328. doi:10.1016/j.mssp.2016.09.016
- [147] Cai, J., Ma, Z., Wejinya, U., Zou, M., Liu, Y., Zhou, H., & Meng, X. (2018). *A revisit to atomic layer deposition of zinc oxide using diethylzinc and water as precursors*. *Journal of Materials Science*, 54(7), 5236–5248. doi:10.1007/s10853-018-03260-3
- [148] Afshar, A., & Cadien, K. C. (2013). *Growth mechanism of atomic layer deposition of zinc oxide: A density functional theory approach*. *Applied Physics Letters*, 103(25), 251906. doi:10.1063/1.4852655
- [149] Ameer S, Gul IH (2016) Influence of Reduced Graphene Oxide on Effective Absorption Bandwidth Shift of Hybrid Absorbers. *PLoS ONE* 11(6): e0153544. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0153544>
- [150] Ruiz, S., Tamayo, J. A., Ospina, J. D., Navia Porras, D. P., Valencia Zapata, M. E., Hernandez, J. H. M., ... Grande Tovar, C. D. (2019). *Antimicrobial Films Based on Nanocomposites of Chitosan/Poly(vinyl alcohol)/Graphene Oxide for Biomedical Applications*. *Biomolecules*, 9(3), 109. doi:10.3390/biom9030109

- [151] Cao, Q., Geng, X., Wang, H., Wang, P., Liu, A., Lan, Y., & Peng, Q. (2018). *A Review of Current Development of Graphene Mechanics. Crystals*, 8(9), 357. doi:10.3390/cryst8090357
- [152] Jun Dai, Mao-Hui Yuan, Jian-Hua Zeng, Qiao-Feng Dai, Sheng Lan, Chai Xiao, and Shao-Long Tie, "Three-photon-induced blue emission with narrow bandwidth from hot flower-like ZnO nanorods," *Opt. Express* 23, 29231-29244 (2015)
- [153] Lonkar, S. P., Pillai, V. V., & Alhassan, S. M. (2018). *Facile and scalable production of heterostructured ZnS-ZnO/Graphene nano-photocatalysts for environmental remediation. Scientific Reports*, 8(1). doi:10.1038/s41598-018-31539-7
- [154] Lonkar, S. P., Pillai, V., Abdala, A., & Mittal, V. (2016). *In situ formed graphene/ZnO nanostructured composites for low temperature hydrogen sulfide removal from natural gas. RSC Advances*, 6(84), 81142–81150. doi:10.1039/c6ra08763a
- [155] Haiqing Yao, Fei Li, Jodie Lutkenhaus, Masaya Kotaki, Hung-Jue Sue. High-performance photocatalyst based on nanosized ZnO-reduced graphene oxide hybrid for removal of Rhodamine B under visible light irradiation[J]. *AIMS Materials Science*, 2016, 3(4): 1410-1425. doi: 10.3934/matricsci.2016.4.1410
- [156] Kaloni, T. P., Cheng, Y. C., Faccio, R., & Schwingschlögl, U. (2011). *Oxidation of monovacancies in graphene by oxygen molecules. Journal of Materials Chemistry*, 21(45), 18284. doi:10.1039/c1jm12299a
- [157] Kim, Young-Seok, & Won, Yong-Sun. (2009). Investigation on Reaction Pathways for ZnO Formation from Diethylzinc and Water during Chemical Vapor Deposition. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 30(7), 1573-1578. <https://doi.org/10.5012/BKCS.2009.30.7.1573>
- [158] Rao, S. N. (2018). Adsorption. Self-Assembly Processes at Interfaces - Multiscale Phenomena, 251–331. doi:10.1016/b978-0-12-801970-2.00005-7
- [159] Paul, R., Gayen, R. N., Biswas, S., Bhat, S. V., & Bhunia, R. (2016). *Enhanced UV detection by transparent graphene oxide/ZnO composite thin films. RSC Advances*, 6(66), 61661–61672. doi:10.1039/c6ra05039e
- [160] Struka P., T. Pustelnya , K. Goaszewskab , M.A. Borysiewiczb and A. Piotrowskab. (2013). Gas Sensors Based on ZnO Structures. *Optical and Acoustical Methods in Science and Technology*, Vol. 124. DOI: 10.12693/APhysPolA.124.567.