

Estudio computacional de puntos cuánticos fluorescentes basados en nanoestructuras de carbono

ALEXANDER LEON RAMIREZ

UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA
ESCUELA DE INGENIERIAS
FACULTAD DE INGENIERIA
PROGRAMA DE INGENIERIA EN NANOTECNOLOGIA
MEDELLIN
2022

Estudio computacional de puntos cuánticos fluorescentes basados en nanoestructuras de carbono

ALEXANDER LEON RAMIREZ

Trabajo de grado para optar al título de ingeniero en nanotecnología

Asesor

FREDDY RAFAEL PEREZ

Doctor en Física

UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA
ESCUELA DE INGENIERIA
FACULTAD DE INGENIERIAS
PROGRAMA DE INGENIERIA EN NANOTECNOLOGIA
MEDELLIN
2022

31 de mayo de 2022

Alexander León Ramírez

“Declaro que este trabajo de grado no ha sido presentado con anterioridad para optar a un título, ya sea en igual forma o con variaciones, en ésta o en cualquiera otra universidad”. Art. 92, párrafo, Régimen Estudiantil de Formación Avanzada.

Firma del autor (es)

Alexander Leon Ramirez

DEDICATORIA

Dedicado a mi hermana, Valentina León, quien quiero que siga sus sueños y luche siempre por alcanzar sus objetivos, creyendo firmemente en sus valores y aptitudes, y buscando siempre nuevas experiencias que le permitan continuar mejorando y seguir creciendo como el gran ser humano en el cual se ha convertido. Estoy muy orgulloso de la persona que hoy es y confío en que siempre seguirá siendo cada vez mejor.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer en primera instancia a mi asesor de trabajo de grado, el profesor Freddy Pérez, quien me dio la oportunidad de adentrarme en el mundo de la física y me guió en el proceso de convertirme poco a poco en un investigador con, no solo un gran nivel académico, sino también de un gran nivel ético y personal. A mi familia, en especial mi madre por ser el pilar de mi vida y darme la oportunidad de estudiar fuera de mi ciudad natal, en una gran universidad y darme las alas para poder tomar vuelo por mí mismo. A mi pareja, Shaydier, por apoyarme siempre en todo el proceso, ser un pilar en mi vida, por compartir sus ideas y ayudarme a tener siempre perspectiva, buena actitud y mejorar como persona, estando ahí para mí en las buenas y en las malas. A mis amigos Miguel, Samuel y Nohelia, con los cuales siempre tuve interesantes discusiones académicas, personales y sobre todo por apoyarme a seguir adelante, soy afortunado de poderlos llamar amigos, esperando que nuestros futuros siempre estén llenos de éxitos, felicidad y rodeados de buenas personas. A la facultad de ingeniería en nanotecnología, en la que cada uno de los profesores me ha enseñado tanto en cada una de las materias durante la carrera. Espero algún día ser no solo un gran investigador como ellos, sino también un excelente educador.

CONTENIDO

Introducción	1
1. Metodología	3
1.1 Modelo computacional.....	3
1.2 Modelo teórico	6
1.3 Acercamiento Experimental	9
2. Resultados	10
2.1 Resultados computacionales	10
2.2 Resultados experimentales: Síntesis	15
2.2.1 Caracterización preliminar	17
3. Conclusiones y perspectivas.....	22
Referencias.....	22
Anexo 1: Manuscrito para ser sometido a revista científica	26

LISTA DE FIGURAS

1. Red de Bravais para el grafeno.
2. GQDs de geometría circular para los cálculos computacionales
3. Geometrías triangulares con bordes tipo zigzag y sillón.
4. Ilustración de la formación de GQDs a partir de ácido cítrico
5. Primeros 20 niveles energéticos para GQDs tipo zigzag de geometrías (a) circular y (b) triangular.
6. Primeros 20 niveles energéticos para GQDs tipo sillón de geometrías (a) circular y (b) triangular.
7. Densidad de estados para GQDs circulares de borde (a) sillón y (b) zigzag.
8. Densidad de estados de GQD circular de (a) 5 nm y (b) 10 nm de radio.
9. Densidad de estados de GQD triangulares con borde (a) sillón y (b) zigzag.
10. LDOS para GQDs (a) triangular y (b) circular de borde tipo zigzag.
11. LDOS para GQDs (a) circular y (b) triangular de borde tipo zigzag de mayor tamaño.
12. LDOS para GQDs (a) circular y (b) triangular de borde tipo sillón.
13. Estructura de bandas para los GQDs prístinos.
14. Calentamiento de ácido cítrico bajo baño maría para la obtención de GQDs
15. Soluciones de GQDs interrumpidas y siendo neutralizadas a pH 7 con NaOH.
16. Beaker bajo agitación constante en plancha de calentamiento
17. Emisión de solución de GQDs bajo una lámpara UV.
18. Espectro UV-Vis para solución de GQDs.
19. Proceso de purificación de GQDs

20. GQDs en proceso de purificación bajo luz UV.
21. Ensayo con LED UV, vista superior.
22. Espectro UV-Vis para la solución después del proceso de purificación.

RESUMEN

La interacción entre nanoestructuras de carbono, como el caso de puntos cuánticos, y la radiación electromagnética con frecuencia genera fotoluminiscencia, lo cual, sin duda, se relaciona con la estructura electrónica del material. En el presente trabajo se reportan un estudio numérico y computacional sobre el efecto de la geometría y del tipo de borde de los puntos cuánticos sobre la estructura electrónica de los mismos, lo cual podría ser de utilidad en la modelación de nuevos materiales nanoestructurados que a su vez contribuya a la optimización de parámetros de síntesis en el propósito de obtener las propiedades deseadas del material. Adicionalmente se hace un primer acercamiento hacia la síntesis de este tipo de nanoestructuras basadas en una metodología de síntesis verde.

PALABRAS CLAVE: PUNTOS CUÁNTICOS, GRAFENO, FOTOEMISIÓN, ABSORCIÓN.

OBJETIVOS

- I. Objetivo General: Realizar un estudio de puntos cuánticos de grafeno
- II. Objetivos específicos:
 1. Modelar puntos cuánticos de grafeno utilizando la aproximación de enlace fuerte.
 2. Analizar los cambios en las propiedades electrónicas a diferentes geometrías, configuraciones y vacancias del material con cambios en la banda prohibida reportados en la literatura.
 3. Realizar un primer acercamiento a la síntesis verde de puntos cuánticos de grafeno.
 4. Realizar una caracterización preliminar del material sintetizado.

INTRODUCCIÓN

Los puntos cuánticos semiconductores son conocidos por sus propiedades optoelectrónicas [1,2]. La dependencia de la respuesta óptica de su geometría y temperatura ha sido estudiada en el contexto de tecnologías láseres [3,4] usando InAs embebido en InGaAs. Puntos cuánticos de perovskitas han sido estudiadas y muestran un buen desempeño como medios activos para láseres [5]. De la reducción del óxido de grafeno, se han reportado puntos cuánticos fotoluminiscentes de diferentes tipos de síntesis [6]. Desde el desarrollo de nanoestructuras carbonos y la optimización de sus técnicas de síntesis, se han propuesto maneras de controlar el tamaño, forma y propiedades ópticas de manera precisa de puntos cuánticos de grafeno sintetizados, con diferentes precursores y rutas físicas que usualmente son de alto costo, y rutas químicas que son de menor costo, pero a cambio se tiene un mayor impacto en el medio ambiente [7-10]. Además, se han desarrollado modelos computacionales que ayudan a predecir el comportamiento de puntos cuánticos como materiales fotoluminiscentes [11].

La importancia de los puntos cuánticos de grafeno (GQDs) radica en las interacciones ópticas del material y la manipulación de la respuesta fluorescente, haciéndolo un gran candidato para dispositivos semiconductores, sensores y fuentes fluorescentes [12, 13]. El uso de precursores orgánicos en los procesos de síntesis permite la funcionalización de las nanoestructuras y así obtener diferentes tipos de moléculas acopladas en los bordes de los GQDs con el objetivo de no solo modificar la brecha prohibida, sino también acoplar la nanoestructura químicamente a otras estructuras como moléculas, tejidos y células [14-21]. La mayoría de las aplicaciones dependen de las propiedades de absorción y emisión de radiación de los GQDs funcionalizados con moléculas donadoras o aceptadoras de electrones [22], donde las moléculas aceptadoras bajan el orbital molecular desocupa más bajo (LUMO) y las moléculas donadoras de electrones alzan el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) [23]. Se conoce de la literatura que un acoplamiento de iones metálicos a la nanoestructura puede actuar de puente para unirse a una molécula objetivo donde esta puede ser detectada más adelante por la excitación fluorescente de los GQDs [24]. Desarrollos recientes en funcionalizaciones de GQDs, han sido acoplados con estructuras afines a compuestos tóxicos para desarrollar métodos de caracterización cualitativos, donde se logró una sensibilidad de 400 nM e incluso un límite teórico de 0.6 nM [25]. También, se han sentido iones de Pb e incluso distinguido entre diferentes tipos de iones y gases como el NO₂ con GQDs embebidos en aerogeles [26].

La manipulación de las propiedades electrónicas es el factor dominante en las distintas aplicaciones con este material, el confinamiento producido por la baja dimensionalidad de la nanoestructura genera localizaciones específicas en la densidad de estados del material. Abordando teóricamente este fenómeno desde la nanoestructura pura, se puede predecir los sitios ideales para la manipulación de propiedades cuando se realice un proceso de funcionalización, y de esta manera modificar los puntos cuánticos en el proceso de síntesis, permitiendo contribuir a optimizar dichos procesos, y por lo tanto a obtener propiedades las electrónicas deseadas. Por esto en este trabajo se exploró con herramientas computacionales el cambio de las propiedades electrónicas de GQDs variando parámetros como tamaño, forma y tipo de borde de la nanoestructura,

obteniendo una perspectiva sobre la manipulación de la brecha de banda prohibida y su relación con los diferentes tipos de funcionalizaciones reportados en la literatura. Además, se hizo un primer acercamiento de manera experimental a la obtención de GQDs fluorescentes mediante síntesis verde con precursores orgánicos, junto con una caracterización preliminar donde se logró comprobar la fluorescencia de la solución, se caracterizó su ancho de banda prohibida mediante técnicas espectroscópicas y se abarcaron metodologías de purificación y caracterización para un trabajo posterior a futuro.

CAPITULO 1

METODOLOGIA

Modelo computacional

Para el estudio de las propiedades electrónicas de los GQDs, se realizaron simulaciones computacionales para 4 diferentes tipos de GQDs utilizando el paquete *pybinding* de Python, el cual está basado en el modelo de enlace fuerte para la solución de los sistemas [27]. El proceso para los cálculos computacionales está definido de la siguiente manera:

- Definición de parámetros geométricos: Se define la geometría de la nanoestructura estudiada, se hace uso de figuras geométricas preestablecidas para la generación automática de redes cristalinas y haciendo uso de la simetría traslacional, se pueden generar geometrías infinitas como el grafeno convencional, nanocintas, entre otros. También se puede definir geometrías como puntos cuánticos y redes de dimensiones finitas.
- Definición de parámetros de material: Aquí se definen parámetros de material como el parámetro de red a , vectores de red que unen sitios orbitales que dan a lugar a los saltos electrónicos y proveerán la base fundamental para la generación de las propiedades electrónicas, la constante de salto que dará cuenta de la energía necesaria para que un electrón pase de un sitio orbital a otro y el tipo de átomos que componen la red cristalina.
- Definición de saltos entre sitios orbitales y vectores de red: Se definen las coordenadas de saltos entre los sitios orbitales y la dirección de estas con los vectores de red δ .
- Definición de cálculos a realizar (autovalores, densidad de estados, estructura de bandas): En este grupo se utilizan diferentes librerías de álgebra lineal para utilizar como solucionadores a los problemas de autovalores y generar los cálculos para los niveles energéticos, también se resuelven las ecuaciones para hallar la densidad de estados local en las diferentes geometrías y se resuelven los cálculos para generar la estructura de bandas del material.
- Grafica de resultados: Este grupo genera las gráficas para los diferentes cálculos realizados utilizando el módulo de *matplotlib*.

Para las consideraciones geométricas se consideró una red cristalina hexagonal de átomos de carbono, la cual está compuesta por dos átomos A y B con vectores de red a_1 y a_2 que conforman la red de Bravais como se muestra en la figura 1, los δ denotan los vecinos más cercanos que van a dar la direccionalidad de los saltos de los electrones de un sitio orbital a otro. El grupo de puntos que componen a los átomos de la red cristalina conforman el espacio directo, donde se denotan las consideraciones geométricas de la estructura periódica de estudio, las cuales forman las diferentes celdas primitivas o celdas de Wigner-Seitz conocidas. Los difractogramas de los cristales usualmente se miden en lo que se llama el espacio recíproco, el cual da información de la distribución espacial de los electrones dentro de cada celda y nos ayuda a comprender fenómenos físicos como la difracción y la electrodinámica, lo cual es matemáticamente representado bajo una transformación de Fourier.

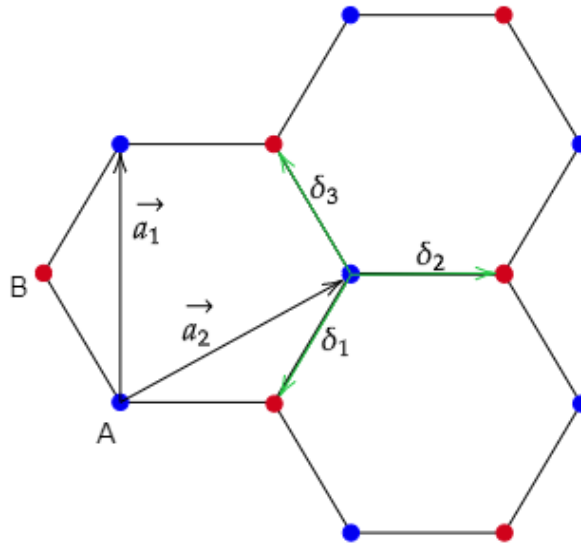


Figura 1. Red de Bravais para el grafeno.

Con el uso de simetría traslacional, las diferentes geometrías finitas son construidas. En este trabajo se utilizan dos tipos de bordes, bordes tipo zigzag y bordes tipo sillón y geometrías circulares como se muestra en la figura 2 respectivamente. Estas geometrías inicialmente de 0.5 nm de radio y 102 átomos para el GQD circular tipo sillón y 1 nm de radio y 144 átomos para el GQD circular tipo zigzag. En los cálculos se aumenta gradualmente de tamaño y por ende número de átomos para elucidar el cambio en las propiedades electrónicas.

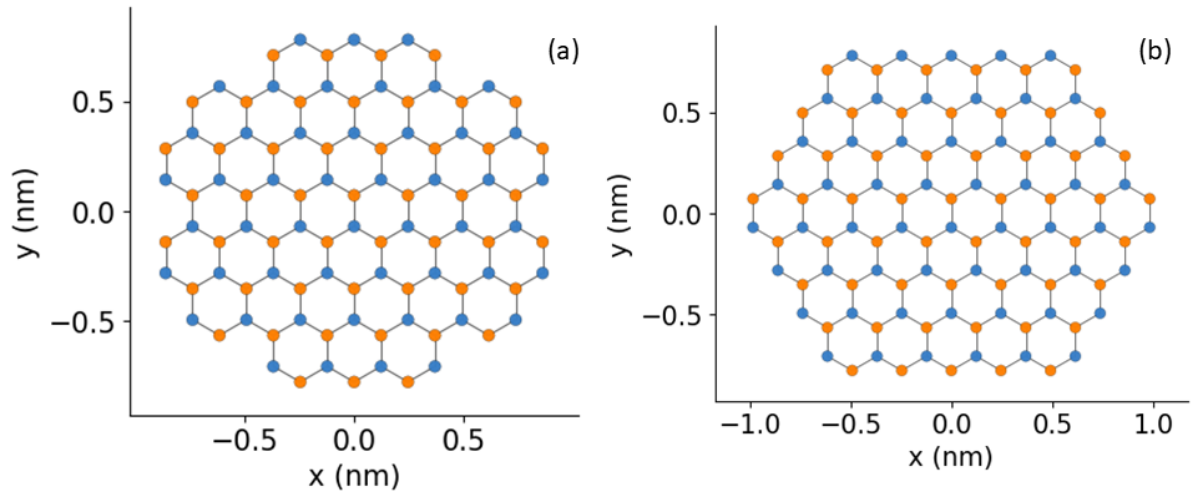


Figura 2. GQDs de geometría circular de bordes tipo (a) sillón y (b) zigzag para los cálculos computacionales.

Adicionalmente, se utilizaron otras dos geometrías triangulares del mismo tipo de bordes a las geometrías circular como se muestran en la figura 3.

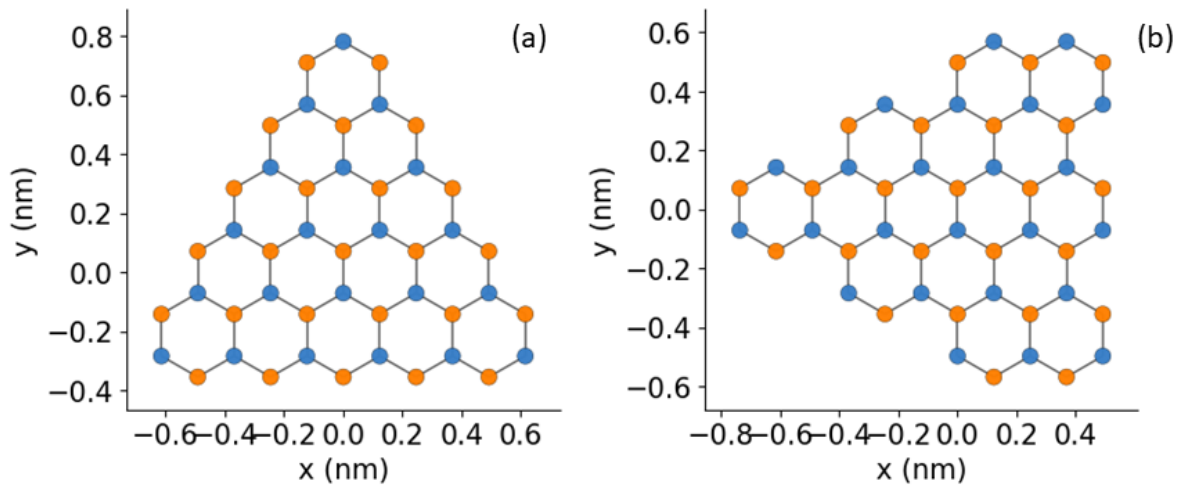


Figura 3. Geometrías triangulares con bordes tipo zigzag y sillón.

Con el objetivo de mostrar el cambio en geometrías y su efecto en los cálculos de las propiedades electrónicas.

Modelo teórico

Para el modelo matemático se utilizó la aproximación de enlace fuerte, consiste en un modelo semiempírico que permite predecir las propiedades de electrones altamente enlazados a los núcleos en sólidos, pero que interactúan débilmente entre sí. Se trata de una extensión del modelo de un electrón interactuando con potencial periódico producido por los núcleos en el cristal. Al ser un método semiempírico, esto es, en el cual muchas constantes y parámetros se toman de medidas experimentales, se tiene la ventaja de tener un costo computacional relativamente bajo. Siendo la estructura del grafeno muy fuertemente enlazada debido a las hibridaciones sp^2 , el modelo de enlace fuerte sería recomendable, con la ventaja sobre métodos basados primeros principios, los cuales, como se sabe, demandan gran capacidad de cómputo.

De otro lado, los orbitales de Wannier, que son una superposición de los orbitales de Bloch en una zona de Brillouin específica, describen la periodicidad de los potenciales electrónicos que tiene una estructura cristalina definida, aprovechando la ortogonalidad en orbitales de diferentes sitios lo cual simplifica los cálculos. En este modelo se toma desde la segunda cuantización para los cálculos computacionales basados en [28-30]. Se comienza definiendo los operadores en espacio recíproco (en estos modelos y en general se tiende a usar espacio k , espacio recíproco y espacio momentum de manera equivalente gracias a la relación $p = \hbar k$) que aniquilan y crean una partícula con momentum k de la forma:

$$\hat{c}_k |k\rangle = |0\rangle \quad (1)$$

$$\hat{c}_k^\dagger |0\rangle = |k\rangle \quad (2)$$

Donde $|0\rangle$ es el estado vacío, luego se define los operadores las funciones de onda como ondas planas de la forma:

$$\psi_k^*(r_j) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-ik \cdot r_j} \quad (3)$$

Con N siendo el número de estados k disponibles y r_j siendo el vector de posición del orbital j . El uso de ondas planas hace que la función de onda sea invariante bajo simetría traslacional y aplicada junto al teorema de Bloch se logra que las funciones de energías localizadas pasen a ser globales en toda la nanoestructura, esto es conocido como los orbitales de Wannier [29], con los cuales se puede reescribir los operadores de creación y destrucción en espacio de posición en términos de los operadores en espacio recíproco:

$$\hat{c}_j^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-ik \cdot r_j} \hat{c}_k^\dagger \quad (4)$$

$$\hat{c}_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ik \cdot r_j} \hat{c}_k \quad (5)$$

Estos operadores pueden intercambiarse entre los del espacio recíproco y el espacio real, con esto se puede definir la función para el modelo enlace fuerte, se comienza con un Hamiltoniano de un sistema libre de fermiones que no interactúan entre sí de la forma:

$$\hat{H} = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k^{libre} \hat{c}_{k\sigma}^\dagger \hat{c}_{k\sigma} \quad (6)$$

Donde σ denota el spin $\pm 1/2$, $\hat{c}_{k\sigma}^\dagger$ y $\hat{c}_{k\sigma}$ son los operadores de creación y destrucción respectivamente y ϵ está definido de la forma

$$\epsilon_k^{libre} = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (7)$$

El cual representa la energía cinética de una partícula libre con vector de onda k . Los términos de los operadores de creación y destrucción se interpretan físicamente como un fermión con spin σ moviéndose a lo largo de la red cristalina. Haciendo uso de los orbitales de Wannier definidos en las ecuaciones 4 y 5 se puede reorganizar el Hamiltoniano en el espacio de posición de la forma:

$$\hat{H}_{libre} = \frac{1}{N} \sum_{i,j,\sigma} \sum_k \epsilon_k^{libre} e^{ik \cdot (r_i - r_j)} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} \quad (8)$$

Donde N es el número de estados k disponibles, $\hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma}$ aniquilan un fermión con spin σ en el orbital r_j y crean un fermión con spin σ en el orbital r_i . Ahora, procedemos a definir la constante de salto t de la forma:

$$t_{ij} = \frac{1}{N} \sum_k \epsilon_k^{libre} e^{ik \cdot (r_i - r_j)} \quad (9)$$

Con esto, reescribimos el Hamiltoniano de la forma:

$$\hat{H}_{\text{libre}} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} \quad (10)$$

Ahora, para introducir el efecto de una red cristalina de Bravais con una barrera de potencial localizada en cada uno de los sitios orbitales, haciendo $t_{ij} = -t$ cuando los sitios orbitales i y j son vecinos más cercanos y 0 cuando no lo son, haciendo el Hamiltoniano de enlace fuerte en una red de Bravais de la forma:

$$\hat{H}_{\text{tb}} = -t \sum_{i,j,\sigma} (\hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \hat{c}_{j\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma}) \quad (11)$$

Ahora, se procede a representar el Hamiltoniano en espacio k , haciendo uso de los vectores delta para denotar los vectores de los vecinos más cercanos de un sitio orbital de la red de Brillouin de la forma:

$$\sum_{i,j,\sigma} (\hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \hat{c}_{j\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma}) = \frac{1}{2} \sum_{i,\sigma} \sum_{\delta} (\hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{i+\delta,\sigma} + \hat{c}_{i+\delta,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma}) \quad (12)$$

El factor 1/2 debe incluirse con el fin de tener en cuenta la naturaleza fermiónica. Luego se reorganiza el Hamiltoniano con los operadores de creación y destrucción con orbitales de Wannier de la forma:

$$\hat{H}_{\text{tb}} = -\frac{t}{2} \sum_{\delta,k,\sigma} (e^{ik\cdot\delta} + e^{-ik\cdot\delta}) \hat{c}_{k\sigma}^\dagger \hat{c}_{k\sigma} \quad (13)$$

Con el parámetro de salto t definido como:

$$\tilde{t}_{ij} = \frac{1}{N} \sum_k \epsilon_k e^{ik\cdot(r_i - r_j)} \quad (14)$$

Con esto, se puede representar el Hamiltoniano de manera matricial como una matriz diagonal y los sitios orbitales son ortogonales, esto siendo una consecuencia de los orbitales de Wannier y donde la diagonal principal está compuesta por la energía de cada uno de los sitios orbitales de la red y las diagonales superiores e inferiores representan los orbitales de los vecinos más cercanos de la forma:

$$H_{\text{tb}} = \begin{bmatrix} \epsilon & -t & 0 & 0 \\ -t & \epsilon & -t & 0 \\ 0 & -t & \epsilon & -t \\ 0 & 0 & -t & \epsilon \end{bmatrix} \quad (15)$$

Acercamiento experimental

Como primer acercamiento experimental para la obtención de los GQDs, se utilizó una metodología de *bottom-up* combinada con síntesis verde, la cual consiste en un crecimiento de la nanoestructura y luego una reacción interrumpida de formación de óxido de grafeno a partir de precursores orgánicos [7]. Teóricamente, se puede lograr la obtención de GQDs a partir de compuestos químicos los cuales tengan una estructura hexagonal organizada de átomos de carbono por capas similar a la del grafito, como el ácido cítrico, este compuesto puede formar una estructura hexagonal de carbono gracias a la ruptura de los enlaces en los grupos funcionales carboxilo, al hacerlo estos interactúan con los grupos OH más cercano generando una estructura hexagonal estable.

Esta reacción es el comienzo del proceso de nucleación para la formación de óxido de grafeno, generando clusters que se unen hasta formar las películas de óxido de grafeno, por ello se debe interrumpir la reacción química para obtener los GQDs, como se muestra en la figura 4.

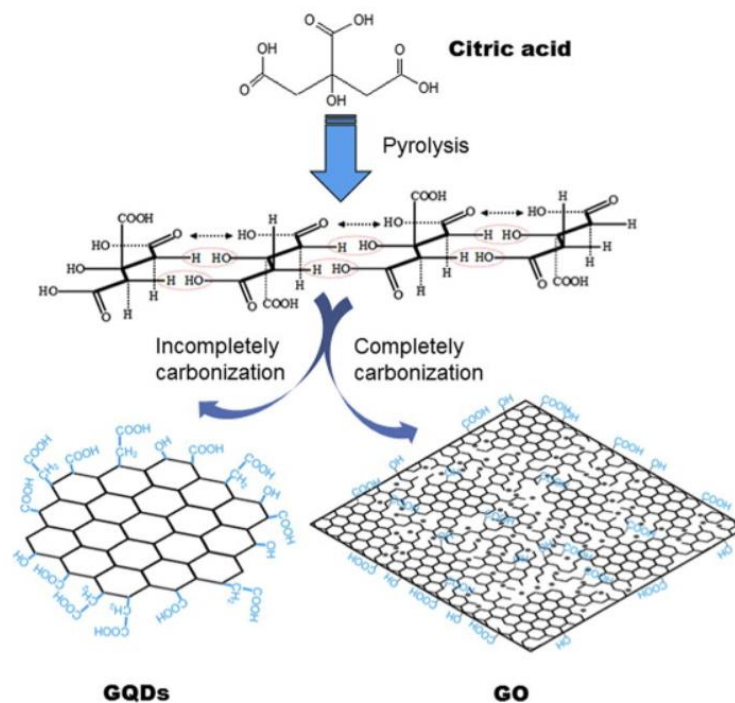


Figura 4. Ilustración de la formación de GQDs a partir de ácido cítrico, tomado de [7]

Para esto, se hizo un proceso de calentamiento de 2 g de ácido cítrico durante 30 minutos, lo cual derretirá los pellets de ácido cítrico hasta tener un color anaranjado. Luego de que se obtiene el ácido cítrico derretido se le añade una

solución de 0.1 M de NaOH gota a gota y se mide el pH constantemente hasta lograr una solución de pH neutro. Con esto se obtiene un coloide de GQDs, incluyendo residuos del proceso de pirolización del ácido cítrico, por ello se debe hacer un proceso de purificación con el objetivo de separar los GQDs de los óxidos de grafeno que se lograron formar y de los residuos de la reacción, para esto se utiliza agua desionizada y una membrana de diálisis de 8 kDa. Se introduce el coloide en la membrana y esta se introduce en un beaker con el agua desionizada, aquí los residuos de la reacción química y los óxidos de grafeno pasaran del interior de la membrana al agua desionizada por procesos difusivos, se hace un primer proceso de purificación durante 24 horas y luego se debe cambiar el agua y volver a dejar por 24 horas. Al final de este proceso se obtienen dentro de la membrana el coloide de GQDs.

CAPÍTULO 2 RESULTADOS

Resultados computacionales

Para las propiedades electrónicas, las geometrías de GQDs prístinos fueron construidas y se calcularon los primeros 20 niveles energéticos como se muestran en la figura 5 y 6

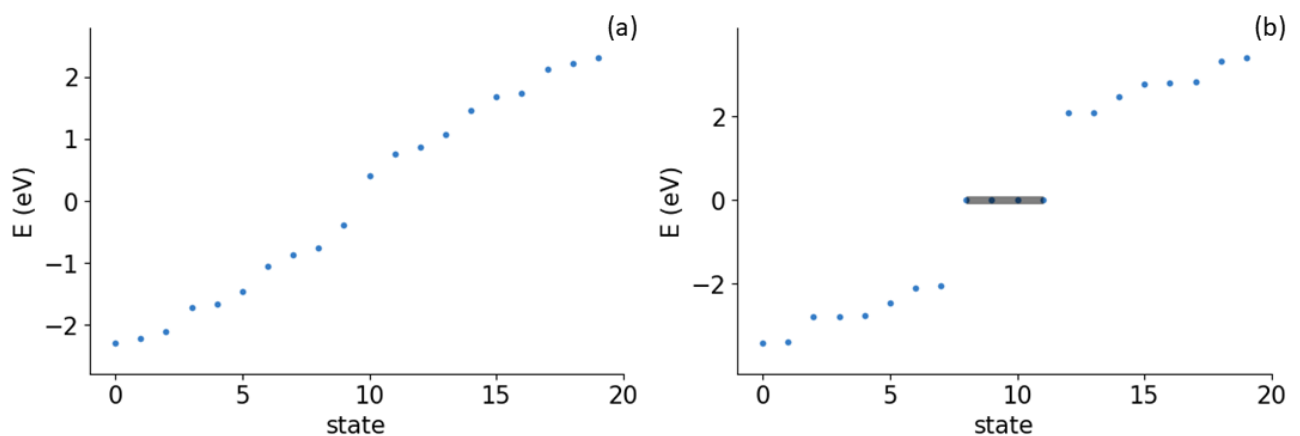


Figura 5. Primeros 20 niveles energéticos para GQDs tipo zigzag de geometrías (a) circular y (b) triangular.

Para las geometrías circulares se encuentra una brecha de banda de 1 eV para

ambos tipos de borde, haciéndolos tener un comportamiento semiconductor desde su estructura confinada pura. En la figura 5, las geometrías de los QDs triangulares con borde tipo sillón presentan una brecha de banda del orden de 1.5 eV, también comportándose como semiconductor similar a las geometrías circulares. Por otro lado, la geometría triangular de borde zigzag presenta estados de energía en 0 eV, estas energías son gracias a los efectos de confinamiento por su tamaño finito ubicados en los bordes de la nanoestructura [31].

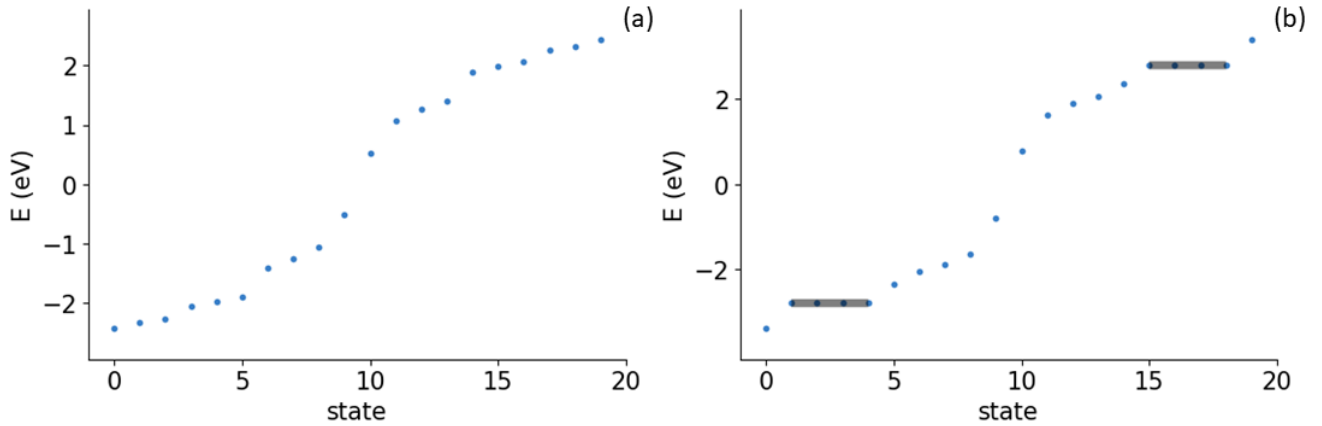


Figura 6. Primeros 20 niveles energéticos para QDs tipo sillón de geometrías (a) circular y (b) triangular.

La distribución de energías de los diferentes niveles energéticos obtenidos nos da una idea de cómo propiedades sujetas a las transiciones energéticas e interacciones magnéticas modifican las propiedades del material, sin embargo, en los gráficos no se puede apreciar completamente el efecto de la variación de parámetros, para ver esto con mayor claridad entre los diferentes tipos de borde para las nanoestructuras se utiliza la densidad de estados (DOS) como se muestra en la figura 7 y 9.

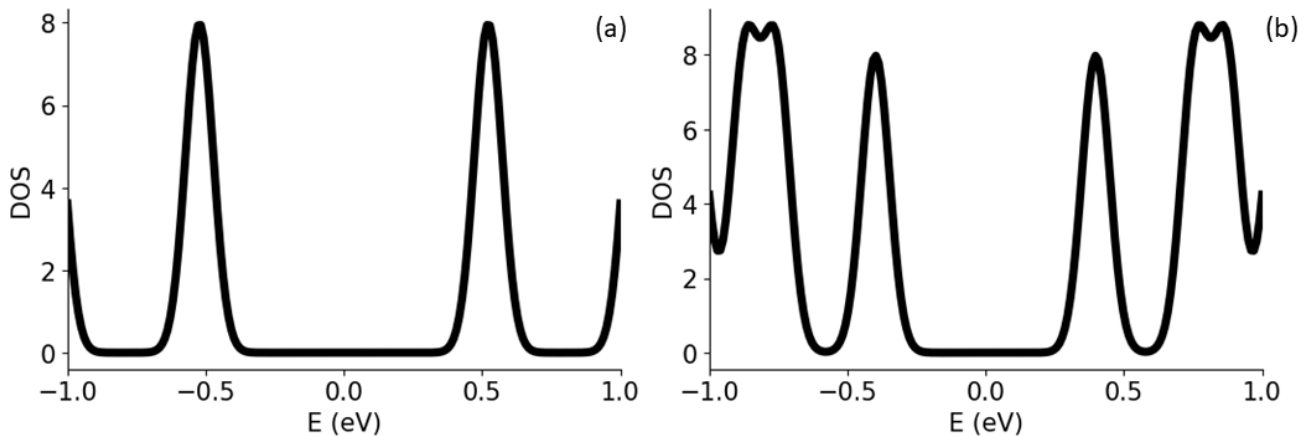


Figura 7. Densidad de estados para QDs circulares de borde (a) sillón y (b) zigzag.

La DOS está compuesta por picos similares a la función delta de Dirac, los cuales son algo esperado gracias a la baja dimensionalidad de las estructuras utilizadas, además se observa una simetría en los picos separados por la zona de la brecha de banda prohibida, característica particular de estructuras de grafeno. La DOS entre los tipos de borde de las geometrías circulares cambia debido a la localización de los estados de energía dentro de la nanoestructura. Estos cambios dependientes del tamaño son los principales actuadores en la modificación de la brecha de la banda prohibida, haciendo uso de las interacciones ópticas y magnéticas a las que se puede someter el material para controlar la emisión en este tipo de nanoestructuras [32-34]. Cuando se aumenta de tamaño los GQDs se puede observar como la DOS se va modificando, tratando de cerrar la brecha asimilándose al comportamiento del grafeno convencional y perdiendo su naturaleza semiconductor, como se muestra en la figura 8.

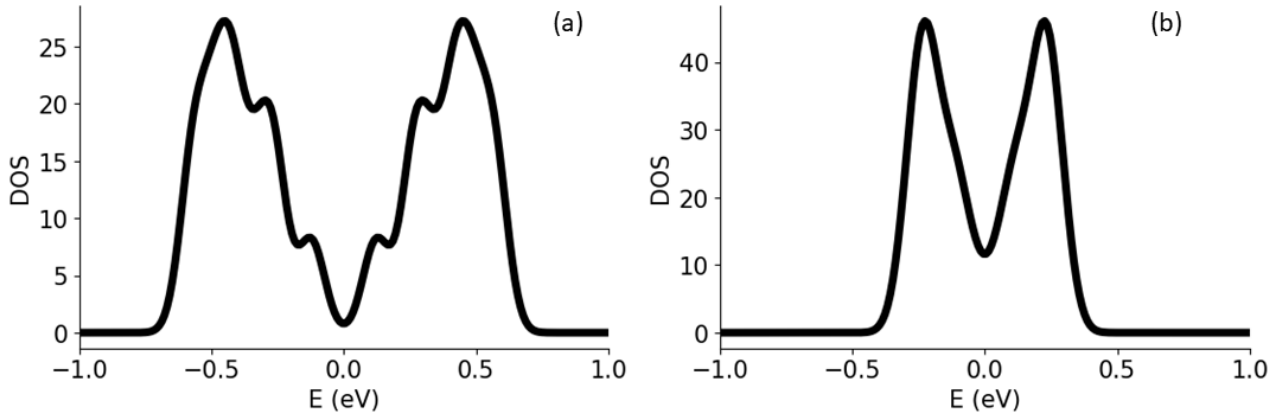


Figura 8. Densidad de estados de QD circular de (a) 5 nm y (b) 10 nm de radio.

En el caso de geometrías triangulares, la densidad de estados de los GQDs con borde zigzag y tipo sillón producen diferentes respuestas ópticas gracias a la presencia de estados degenerados localizados en los bordes de la nanoestructura y la contribución del spin. Esta propiedad solo es observada en puntos cuánticos y al aumentar el tamaño de la nanoestructura, esta pierde sus propiedades como lo es reportado en la literatura [35,36].

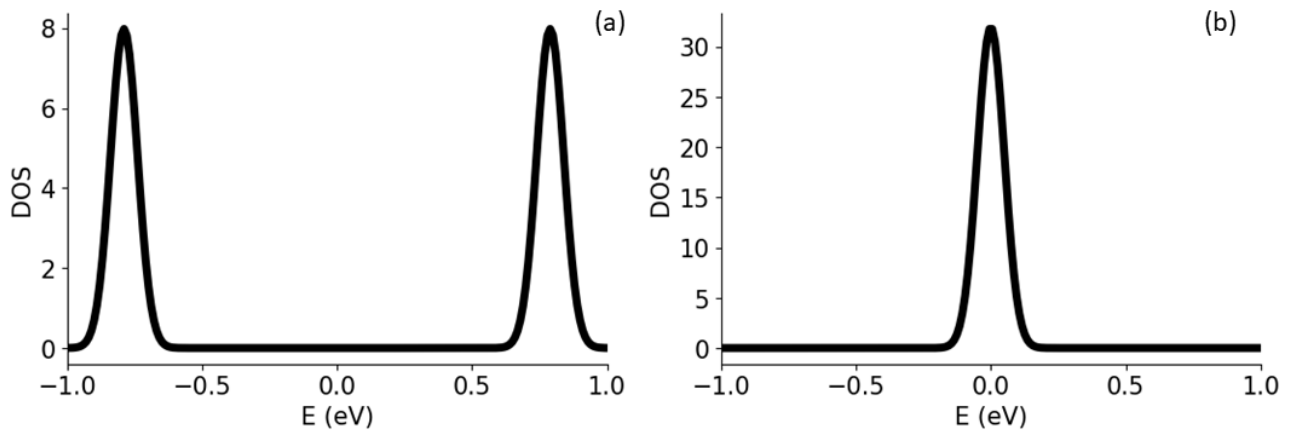


Figura 9. Densidad de estados de GQD triangulares con borde (a) sillón y (b) zigzag.

La brecha de banda prohibida y las diferentes densidades de estados son las responsables del comportamiento semiconductor en estructuras de GQDs, haciéndolas nanoestructuras de tipo confinadas dependientes del tamaño y el tipo de borde. En la figura 10, y 12 se muestran las densidades de estados locales (LDOS) para los dos tipos de borde analizados, donde los átomos están de colores claros a oscuros, indicando la presencia de la densidad de estados energéticos en los sitios orbitales de menor a mayor respectivamente. En esta se nota una localización de la LDOS en las geometrías con borde tipo zigzag.

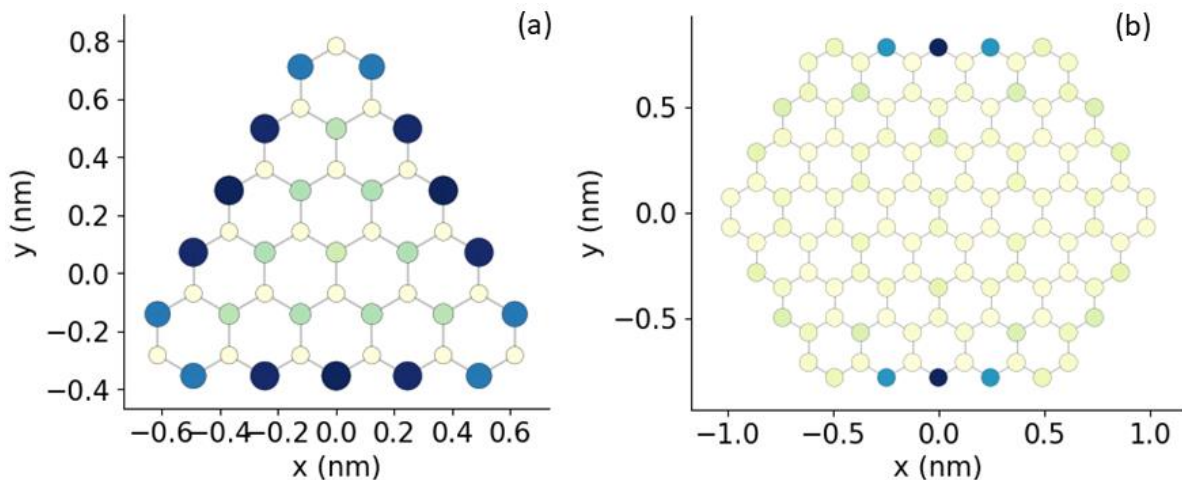


Figura 10. LDOS para GQDs (a) triangular y (b) circular de borde tipo zigzag.

Este efecto de localización de estados en los bordes persiste en las nanoestructuras aun cuando se aumenta el tamaño como se muestra en la figura 11. Los bordes tipo zigzag concentran la LDOS, lo cual permite que la brecha de banda pueda ser manipulada al acoplar diferentes grupos funcionales, como se ha explorado en la literatura [37].

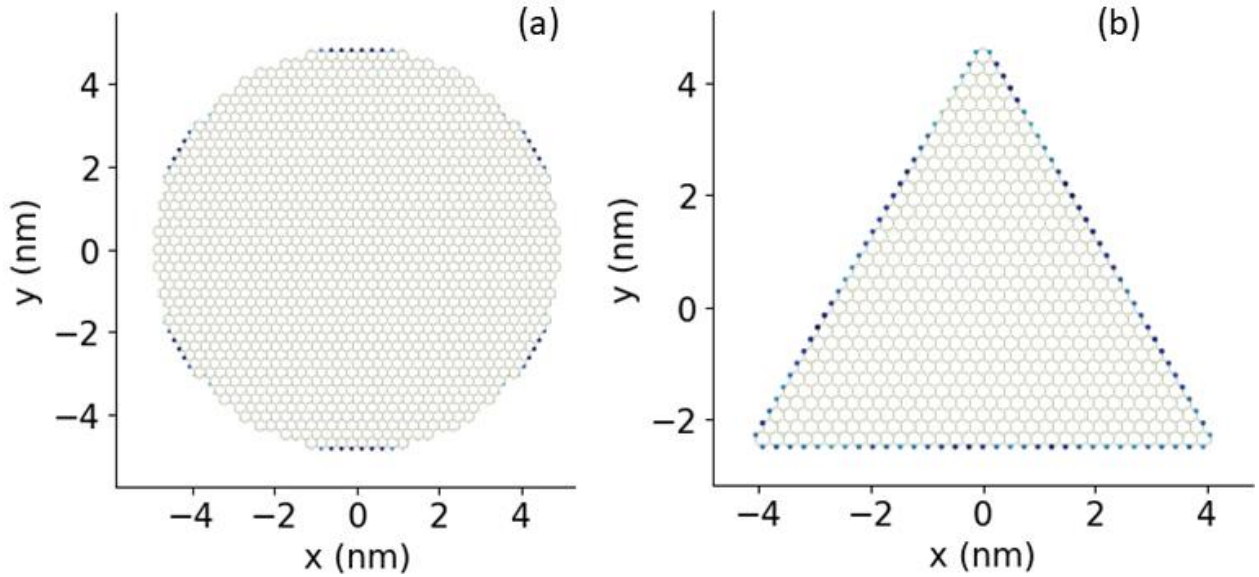


Figura 11. LDOS para QDs (a) circular y (b) triangular de borde tipo zigzag de mayor tamaño.

Para el caso de las geometrías con bordes con bordes tipo sillón, la LDOS tiende a estar en cuerpo de la nanoestructura a medida que se incrementa de tamaño esta se vuelve más uniforme a lo largo de los QDs. Gracias a esto, el uso de dopantes y vacancias se vuelven excelentes candidatos para la manipulación y de la brecha de banda prohibida [38-40]

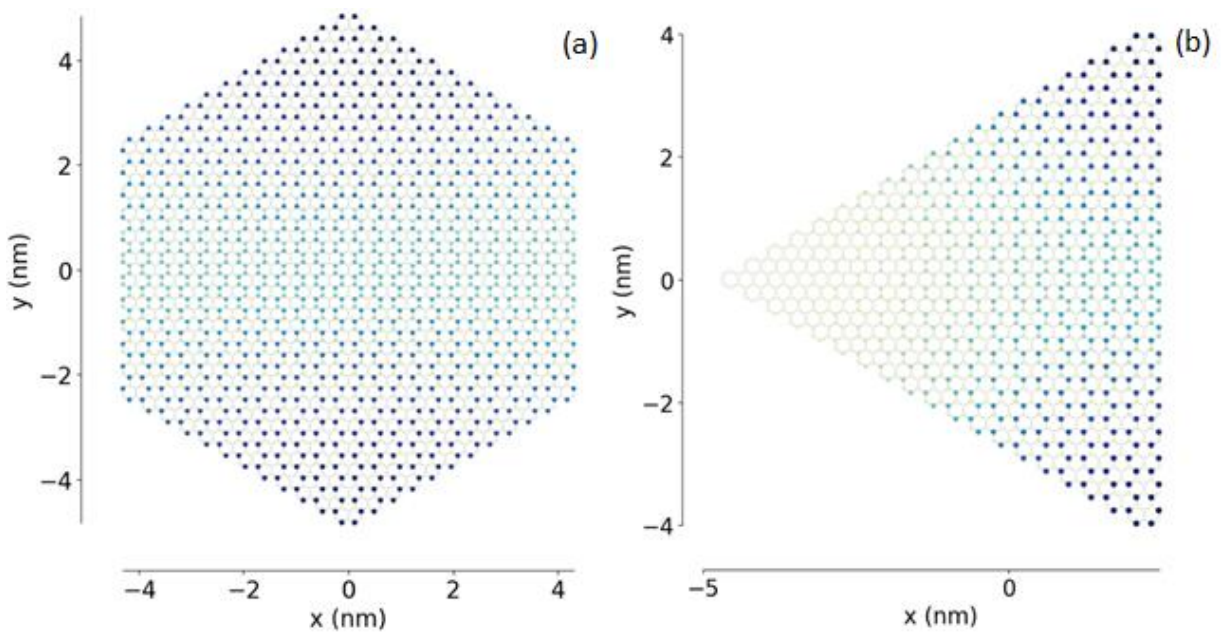


Figura 12. LDOS para QDs (a) circular y (b) triangular de borde tipo sillón.

Al explotar las diferentes rutas de manipulación de la brecha de banda prohibida, se modifica la estructura de bandas del material como se muestra en la figura 13.

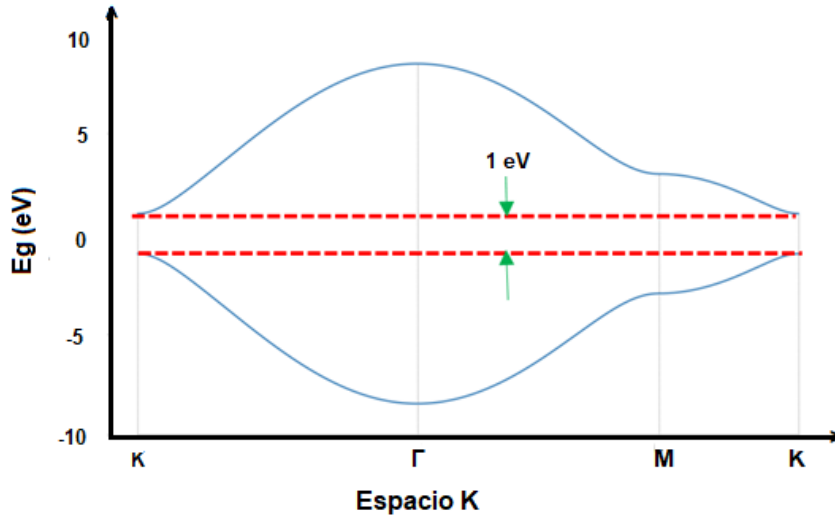


Figura 13. Estructura de bandas para los QDs prístinos.

Con esto se logran manipular, con parámetros morfológicos como la geometría, tamaño y tipo de borde de nanoestructura y de parámetros químicos como el método de síntesis y su funcionalización, las transiciones energéticas entre la banda de conducción y la banda de valencia para la generación deseada y controlada de fotones. La predicción de las propiedades electrónicas para diferentes nanoestructuras ayuda a optimizar el desarrollo de dispositivos con este tipo de materiales y la optimización en los procesos de síntesis.

Resultados experimentales: Síntesis

Un primer acercamiento a la síntesis de QDs se llevó a cabo en 2 formas de calentamiento diferentes, la primera fue un baño maría con aceite, donde se acopla un beaker a un soporte como se muestra en la figura 14.



Figura 14. Calentamiento de ácido cítrico bajo baño maría para la obtención de GQDs

En el cual se obtuvo el líquido derretido en aproximadamente 30 – 35 minutos, cuando está de la coloración naranja como la que se observa significa que ya empezó el proceso de generación de grafeno, si se dejara más tiempo se volvería un precipitado negro indicando ya la presencia de los óxidos de grafenos formados. En este caso se busca es interrumpir la formación de óxido grafeno para obtener los puntos cuánticos, aquí se puede pasar a añadir de manera controlada la solución de NaOH al 0.1M como se muestra en la figura 15.



Figura 15. Soluciones de GQDs interrumpidas y siendo neutralizadas a pH 7 con NaOH.

El otro método es utilizar una plancha de calentamiento magnética, con la cual el proceso de derretimiento del ácido cítrico demora alrededor de 1 hora, luego de

que este derretido se pasa a hacer el mismo proceso de interrupción de la formación de óxido de grafeno, para dar a lugar a los GQDs bajo agitación constante como se muestra en la figura 16.



Figura 16. Beaker bajo agitación constante en plancha de calentamiento.

Caracterización Preliminar

Al tener las soluciones neutralizadas, se hizo un experimento inicial de absorción de radiación explorando la posibilidad de que el material fluoresciera. En el experimento se utilizó una lámpara UV que emite un máximo en 260 nm, se iluminó la solución por encima del recipiente como se muestra en la figura 17, mostrando una emisión de color azul similar a las encontradas en la literatura que siguen este tipo de metodologías [6].



Figura 17. Emisión de solución de GQDs bajo una lámpara UV.

Se sabe de la literatura que los puntos cuánticos son los dominantes en los procesos de fotoluminiscencia en estas soluciones [7]. Por ello se realizó una primera caracterización inicial por espectroscopia UV-Vis, mostrada en la figura 18.

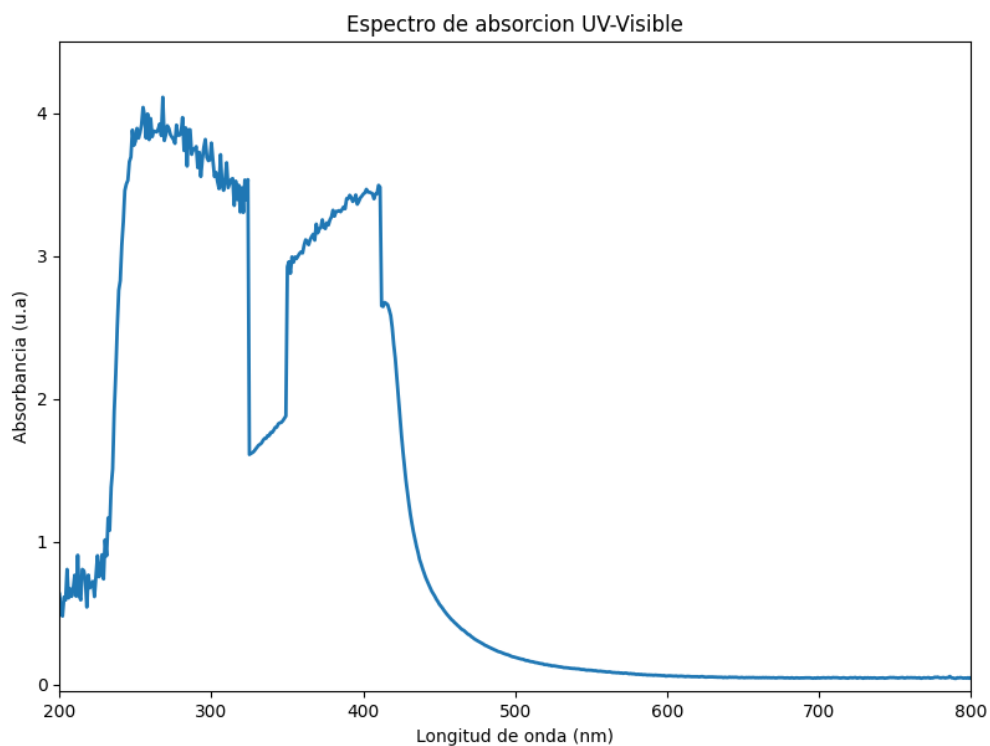


Figura 18. Espectro UV-Vis para solución de GQDs.

Se puede ver una muesca en una región entre los 300 y 400 nm, principalmente debida a la interferencia por parte de residuos en el proceso de síntesis. Para esto, se realizó un proceso de purificación con una membrana de diálisis de 12 kD y 8 kD, donde se introdujo la solución de GQDs en la membrana, se cerró por ambos lados con una cuerda, asegurando y esta se puso en un beaker con agua desionizada por 24 horas.



Figura 19. Proceso de purificación de las soluciones.

Una vez se hizo la purificación, se volvió a usar iluminación de luz UV y espectroscopía UV-Vis como se muestra en las figuras 20 y 22.



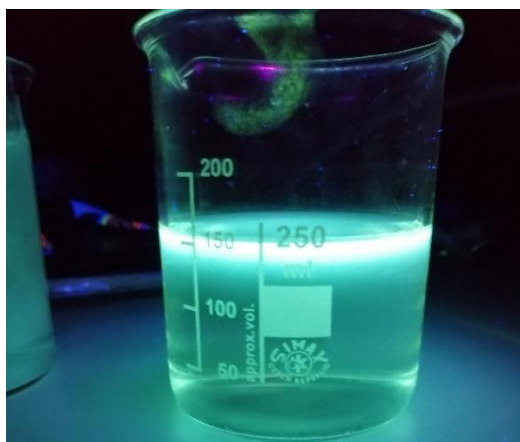


Figura 20. Soluciones en proceso de purificación bajo luz UV.

Para verificar la fotoluminiscencia estuviese concentrada en la solución después de la purificación, se hizo una toma superior con un LED iluminando lateralmente el beaker como se muestra en la figura 21, donde se puede apreciar el haz de LED atravesándolo y teniendo un cambio de longitud de onda solo al interior de este, y por fuera manteniendo su color original.

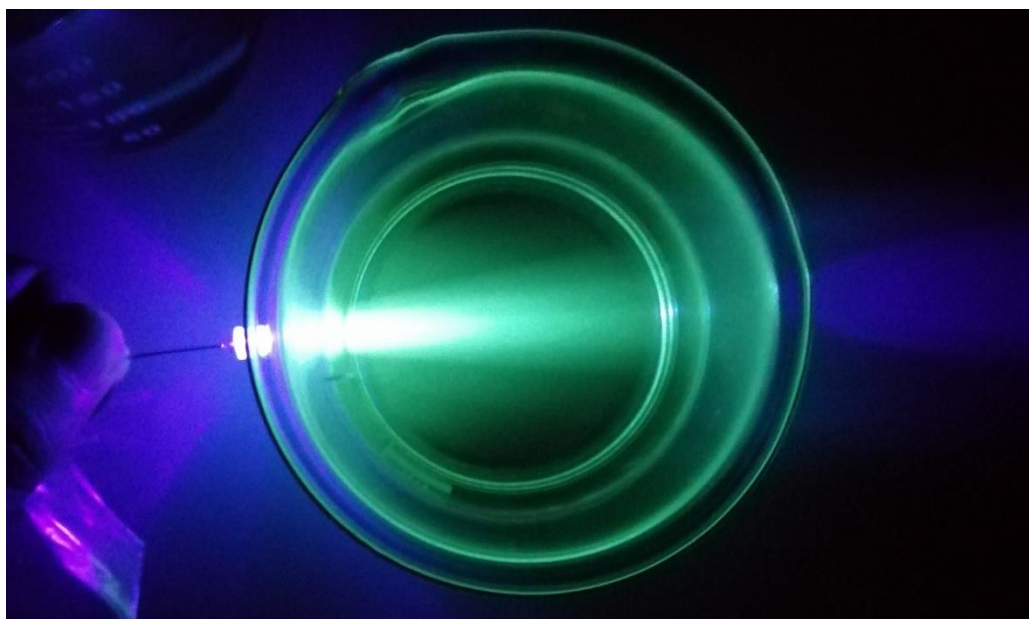


Figura 21. Ensayo con LED UV, vista superior.

Con esto se tiene una apreciación de manera cualitativa de la emisión de fotones mediante la excitación del medio bajo luz ultravioleta. Si bien la longitud de onda de emisión no cambió de manera considerable al ser purificados, la caracterización por espectroscopia UV-Vis en la figura 22 muestra un mayor cambio en el espectro de absorción de la solución.

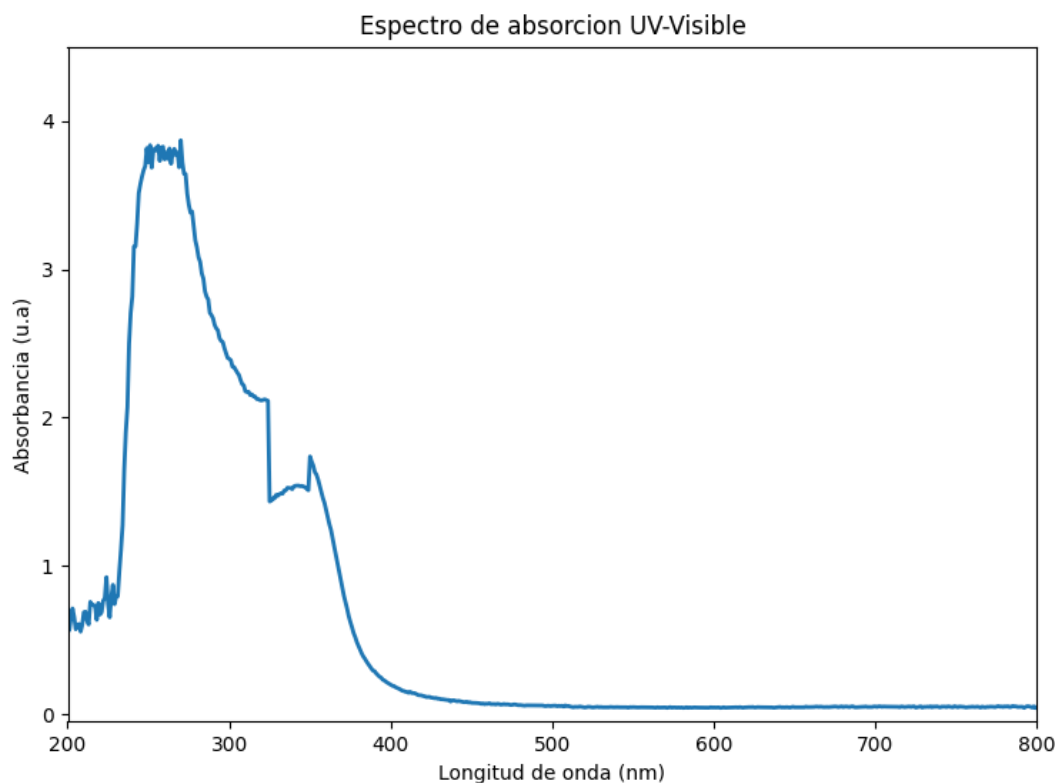


Figura 22. Espectro UV-Vis para la solución tras el proceso de purificación.

Se nota una gran disminución de la muestra originalmente presente en la solución sin purificar, por el método de Tauc plot, con una estimación inicial de la brecha de banda prohibida de 5.4 eV. Este proceso de síntesis de pirolización interrumpida generó soluciones que emiten fotones bajo excitación de radiación UV.

Para lograr un mayor entendimiento y control sobre las propiedades electrónicas y como manipularlas, se requieren de caracterizaciones posteriores para el fin de obtener los parámetros necesarios para realizar el acople entre la metodología computacional y los ensayos experimentales. Así, gracias a este método de síntesis verde, se pueden manipular las condiciones experimentales para explorar el cambio de la fotoluminiscencia en las soluciones basado en los cálculos realizados.

Conclusiones y perspectivas

Se calcularon las propiedades electrónicas de QDs con diferentes geometrías y tipos de borde utilizando el paquete computacional de Pybinding para Python, el cual se utiliza la aproximación de enlace fuerte de la física de la materia condensada para simular estructuras cristalinas periódicas. Se mostró como los diferentes tipos de bordes en las nanoestructuras afectan la densidad de estados local. Esto ayuda a comprender los efectos y mecanismos de funcionalización en las propiedades ópticas de los QDs con diferentes parámetros controlables como tamaño y geometría. Con la síntesis bajo precursores orgánicos se obtuvo una solución fotoluminiscente, la caracterización por espectroscopía UV-Vis mostró el efecto de residuos del proceso de síntesis en el fenómeno de absorción de radiación, si bien desde la literatura se encuentra que la fotoluminiscencia está dominada por las partículas de baja dimensionalidad, tanto los residuos como la posible presencia de óxidos de grafeno tienen un rol fundamental en el espectro de absorción de radiación.

Para poder confirmar la presencia de nanoestructuras en las soluciones se requiere un estudio morfológico de las muestras utilizando microscopía electrónica o de fuerza atómica. Para mejorar el proceso purificación de la síntesis, se requieren membranas de diálisis de tamaños menores a 8 kDa y estudiar como diferentes precursores con ácido cítrico como lo son jugos cítricos y residuos industriales de alto contenido cítrico pueden formar diferentes soluciones fotoluminiscentes. Para los modelos computacionales se pueden afinar con técnicas computacionales más robustas como el DFT para hacer cálculos más precisos teniendo en cuenta nanoestructuras funcionalizadas con diferentes moléculas y hacer cálculos de transiciones electrónicas para predicción de propiedades ópticas con modificaciones complejas para aplicaciones en campos como los láseres, la electroquímica, la energía y la biomedicina.

Referencias

- [1] Bimberg D, Kirstaedter N, Ledentsov N N, Alferov Z I, Kop'ev P S, Ustinov V M 1997 InGaAs-gaas quantum-dot lasers *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **3** 196–20
- [2] Gyoungwon Park, Shchekin O B, Huffaker D L, Deppe D G 2000 Low-threshold oxide-confined 1.3- μm quantum-dot laser *IEEE Photonics Technology Letters* **12** 230–2

- [3] Kirstaedter N, Grundmann M, Richter U, Ustinov V M, Kop'ev P S, Bimberg D, Werner P, Ruvimov S S, Ledentsov N N, Gösele U, Alferov Z I, Heydenreich J, Maximov M V 1994 Low threshold, large to injection laser emission from (InGa)As quantum dots *Electronics Letters* **30** 1416–7
- [4] Qiu Y, Gogna P, Forouhar S, Stintz A, Lester L F 2001 High-performance InAs quantum-dot lasers near 1.3 μm *Applied Physics Letters* **79** 3570–2
- [5] Chen J, Du W, Shi J, Li M, Wang Y, Zhang Q, Liu X 2019 Perovskite Quantum Dot Lasers *InfoMat* **2** 170–83
- [6] Shen J, Zhu Y, Chen C, Yang X, Li C 2011 Facile preparation and upconversion luminescence of Graphene Quantum Dots *Chem. Commun.* **47** 2580–2
- [7] Dong Y, Shao J, Chen C, Li H, Wang R, Chi Y, Lin X, Chen G 2012 Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid *Carbon* **50** 4738–43
- [8] Pan D, Zhang J, Li Z, Wu M 2010 Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots *Advanced Materials* **22** 734–8
- [9] Amini P, Matloub S, Rostami A 2020 Multi-wavelength solution-processed quantum dot laser *Optics Communications* **457** 124629
- [10] Tetsuka H, Asahi R, Nagoya A, Okamoto K, Tajima I, Ohta R, Okamoto A 2012 Optically tunable amino-functionalized graphene quantum dots *Advanced Materials* **24** 5333–8
- [11] S. Wang et al., "Computational Studies on the Materials Combining Graphene Quantum Dots and Pt Complexes with Adjustable Luminescence Characteristics", *Inorganic Chemistry*, vol. 60, no. 3, pp. 1480-1490,
- [12] Sun H, Wu L, Wei W, Qu X 2013 Recent advances in graphene quantum dots for sensing *Materials Today* **16** 433–42
- [13] Zheng P, Wu N 2017 Fluorescence and sensing applications of graphene oxide and graphene quantum dots: A Review *Chemistry – An Asian Journal* **12** 2343–53
- [14] Wang Y, Zhang L, Liang R-P, Bai J-M, Qiu J-D 2013 Using graphene quantum dots as photoluminescent probes for protein kinase sensing *Analytical Chemistry* **85** 9148–55

- [15] Ramezani Z, Qorbanpour M, Rahbar N 2018 Green synthesis of carbon quantum dots using quince fruit (*Cydonia oblonga*) powder as carbon precursor: Application in cell imaging and AS3+ determination *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **549** 58–66
- [16] Luo P G, Yang F, Yang S-T, Sonkar S K, Yang L, Broglie J J, Liu Y, Sun Y-P 2014 Carbon-based quantum dots for fluorescence imaging of cells and tissues *RSC Advances* **4** 10791
- [17] Soleymani J, Hasanzadeh M, Somi M H, Ozkan S A, Jouyban A 2018 Targeting and sensing of some cancer cells using folate bioreceptor functionalized nitrogen-doped graphene quantum dots *International Journal of Biological Macromolecules* **118** 1021–34
- [18] Qian Z, Ma J, Shan X, Shao L, Zhou J, Chen J, Feng H 2013 Surface functionalization of graphene quantum dots with small organic molecules from photoluminescence modulation to bioimaging applications: An experimental and theoretical investigation *RSC Advances* **3** 14571
- [19] Sandeep Kumar G, Roy R, Sen D, Ghorai U K, Thapa R, Mazumder N, Saha S, Chattopadhyay K K 2014 Amino-functionalized graphene quantum dots: Origin of tunable heterogeneous photoluminescence *Nanoscale* **6** 3384
- [20] Bayoumy A M, Refaat A, Yahia I S, Zahran H Y, Elhaes H, Ibrahim M A, Shkir M 2019 Functionalization of Graphene Quantum Dots (gqds) with chitosan biopolymer for Biophysical Applications *Optical and Quantum Electronics* **52** .
- [21] Li L, Wu G, Yang G, Peng J, Zhao J, Zhu J-J 2013 Focusing on luminescent graphene quantum dots: Current status and future perspectives *Nanoscale* **5** 4015
- [22] Yan X, Li B, Cui X, Wei Q, Tajima K, Li L-shi 2011 Independent tuning of the band gap and redox potential of graphene quantum dots *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2** 1119–24
- [23] Bourlinos A B, Stassinopoulos A, Anglos D, Zboril R, Karakassides M, Giannelis E P 2008 Surface functionalized carbogenic Quantum Dots *Small* **4** 455–8
- [24] Liu M, Xu Y, Niu F, Gooding J J, Liu J 2016 Carbon quantum dots directly generated from electrochemical oxidation of graphite electrodes in alkaline alcohols and the applications for specific ferric ion detection and cell imaging *The Analyst* **141** 2657–64

- [25] Qian Z S, Shan X Y, Chai L J, Chen J R, Feng H 2015 A fluorescent nanosensor based on graphene quantum dots–aptamer probe and graphene oxide platform for detection of lead (II) ion *Biosensors and Bioelectronics* **68** 225–31
- [26] Wang R, Li G, Dong Y, Chi Y, Chen G 2013 Carbon quantum dot-functionalized Aerogels for no₂ Gas Sensing *Analytical Chemistry* **85** 8065–9
- [27] Dean Moldovan, Miša Anđelković , & Francois Peeters 2020 *Pybinding v0.9.5: a Python package for tight-binding calculations v0.9.5* (Zenodo)
- [28] W. Sheng et al., "Electronic and optical properties of semiconductor and graphene quantum dots", *Frontiers of Physics*, **7**, 328-352.
- [29] Wannier G H 1962 Dynamics of band electrons in electric and magnetic fields *Reviews of Modern Physics* **34** 645–55
- [30] Reich S, Maultzsch J, Thomsen C, Ordejón P 2002 Tight-binding description of graphene *Physical Review B* **66**
- [31] Espinosa-Ortega T, Luk'yanchuk I A, Rubo Y G 2011 Density of states in randomly shaped graphene quantum dots *Superlattices and Microstructures* **49** 283–7
- [32] Feng X, Li X, Li Z and, Y 2016 Size-dependent two-photon absorption in circular graphene quantum dots *Optics Express* **24** 2877
- [33] Grujić M, Zarenia M, Chaves A, Tadić M, Farias G A, Peeters F M 2011 Electronic and optical properties of a circular graphene quantum dot in a magnetic field: Influence of the boundary conditions *Physical Review B* **84**
- [34] Noor-Ul-Ain, Eriksson M, Schmidt S, Asghar M, Lin P-C, Holtz P, Syväjärvi M, Yazdi G 2016 Tuning the emission energy of chemically doped graphene quantum dots *Nanomaterials* **6** 198.
- [35] Potasz P, Güçlü A D, Wójs A, Hawrylak P 2012 Electronic properties of gated triangular graphene quantum dots: Magnetism, correlations, and geometrical effects *Physical Review B* **85**.
- [36] Zarenia M, Chaves A, Farias G A, Peeters F M 2011 Energy levels of triangular and hexagonal graphene quantum dots: A comparative study between the tight-binding and Dirac equation approach *Physical Review B* **84**.

- [37] Qi B-P, Hu H, Bao L, Zhang Z-L, Tang B, Peng Y, Wang B-S, Pang D-W 2015 An efficient edge-functionalization method to tune the photoluminescence of Graphene Quantum Dots *Nanoscale* **7** 5969–73
- [38] Mombrú D, Romero M, Faccio R, Mombrú A W 2018 Curvature and vacancies in graphene quantum dots *Applied Surface Science* **462** 540–8
- [39] Sun J, Yang S, Wang Z, Shen H, Xu T, Sun L, Li H, Chen W, Jiang X, Ding G, Kang Z, Xie X, Jiang M 2014 Ultra-high quantum yield of graphene quantum dots: Aromatic-nitrogen doping and photoluminescence mechanism *Particle & Particle Systems Characterization* **32** 434–40
- [40] Dai Y, Long H, Wang X, Wang Y, Gu Q, Jiang W, Wang Y, Li C, Zeng T H, Sun Y, Zeng J 2013 Versatile graphene quantum dots with tunable nitrogen doping *Particle & Particle Systems Characterization* **31** 597–604

Anexo 1

Computational Determination of the Electronic Structure for different Graphene Quantum Dot geometries

A Leon^{1,2}, J E Gomez^{1,2} and F R Perez¹

¹ Grupo de Óptica y espectroscopia, Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín, Colombia.

² Facultad de Ingenieria en Nanotecnologia, Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín, Colombia.

Email: alexander.leonr@upb.edu.co

Abstract. The interaction between carbon nanostructures like quantum dots and radiation sources can generate different effects inside the nanomaterial. Using computational methods those effects could be predicted and hence optimize the material synthesis processes in order to obtain the desired output. In this work a theoretical model for pristine graphene quantum dots was studied, allowing to explain the shape and size dependence of the electronic properties and how the bandgap can be tuned with the functionalization of the nanostructure at the edges.

1. Introduction

Semiconductor quantum dots (QDs) are well known due to their optoelectronic properties [1]. From the reduction of graphene oxide, highly photoluminescence QDs (GQDs) was reported [2]. The optimization of their synthesis techniques allowed to control size, shape, and optical properties as well as different types of chemical precursors and synthesis routes to obtain the GQDs [3].

The popularity of GQDs relies on its radiation-matter interactions, making it a good candidate not only as for semiconductor devices applications, but also as fluorescence emitters and sensors [4]. The use of organic precursors allows the functionalization of the nanostructures to obtain different types of molecules at the edges of the GQD in order to modify the band gap of the material [5]. Most of the applications rely on the radiation absorption and emission effects of the GQDs functionalized at the edges with molecules that accept or donate electrons [6].

Having in mind the synthesis and characterization of GQDs for fluorescence applications, in this work a computational study on the electronic structure of different edged-shaped GQD geometries was analyzed. The effects of the GQD edge and size effects on the density of states was studied.

2. Methodology.

For the computational simulations, 4 different pristine GQD nanostructures were modelled to study the different phenomena using the *pybinding* package for the tight binding calculations [7]. The process for the electronic structure calculations starts by defining the geometrical considerations of the nanostructure studied, then a set of parameters to denote the type of atoms in the crystal lattice has to be defined to take into account the material properties, in this case the package had a small library of materials where the properties for graphene like structure can be imported without trouble, Lastly the calculations are carried out for the different electron properties, in this case the density of states (DOS) and the local density of states (LDOS) were calculated for the different geometries.

2.1 Geometrical considerations A graphene crystal lattice is composed of two atoms A and B with lattice vectors \vec{a}_1 and \vec{a}_2 that conform the Bravais lattice as shown in Figure 1 and vectors $\vec{\delta}_i$ denoting the nearest neighbors.

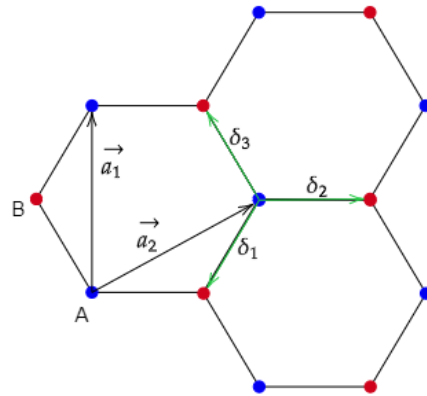


Figure 1. Bravais lattice for graphene.

In this research, different zigzag-edged and armchair-edged graphene quantum dots, as showed in Figure 2, were modelled in order to calculate the electronic properties.

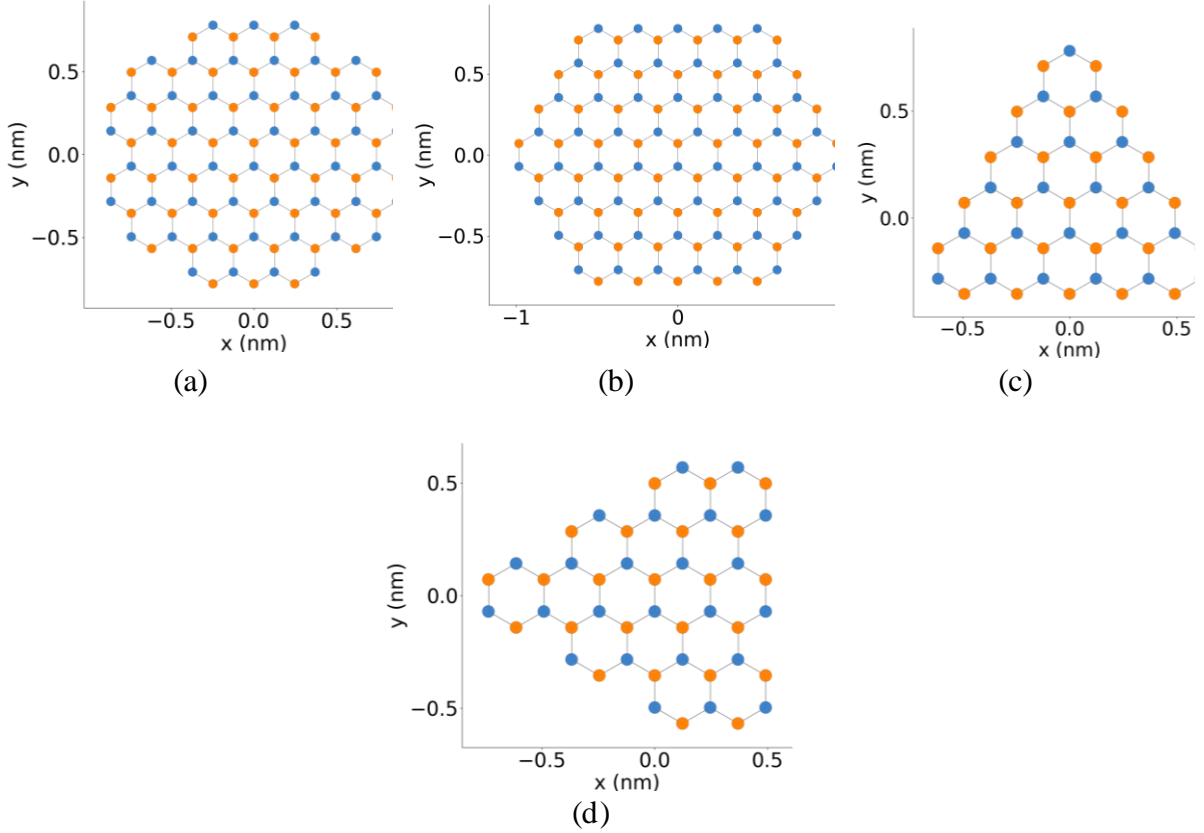


Figure 2. Geometries used to model the electronic properties, (a) circular armchair-edged, (b) circular zigzag-edged, (c) triangular zigzag-edged and (d) triangular armchair-edged graphene quantum dots.

2.2 Tight Binding approach A second quantization tight binding model was used to study the electronic structure of the graphene and graphene quantum dots [8], in this case a system of free, non-interacting fermions with momentum k is given by the following Hamiltonian \hat{H} :

$$\hat{H} = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k^{free} \hat{c}_{k\sigma}^\dagger \hat{c}_{k\sigma} \quad (1)$$

Where σ denotes the spin states $\pm 1/2$ and ϵ_k^{free} represents the kinetic energy of a free particle having k wave vector, $\hat{c}_{k\sigma}^\dagger$ and $\hat{c}_{k\sigma}$ are the creation and annihilation operators respectively and the Hamiltonian describes the electrostatics inside the crystal lattice. The terms after the kinetic energy can be interpreted as a fermion with a given spin σ moving over the nearest neighbouring atoms. Exploiting the use of Bloch functions to represent the periodicity of a crystal lattice and Wannier orbitals [9] to represent a superposition of Bloch orbitals, the Hamiltonian can be rearranged in real space as:

$$\hat{H} = \frac{1}{N} \sum_{i,j,\sigma} \sum_k \epsilon_k^{free} e^{ik \cdot (r_i - r_j)} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} \quad (2)$$

As it has been said, In Equation (2), the Hamiltonian describes the electrodynamic of an electron hopping from an orbital site r_j to the nearest neighbouring site r_i within a number of states N . Now, to include the nearest neighbouring atoms we set a parameter δ that represents the crystal lattice atoms next to a given orbital site, reorganizing the equation:

$$\hat{H}_{tb} = -\frac{t}{2} \sum_{\delta,k,\sigma} (e^{ik \cdot \delta} + e^{-ik \cdot \delta}) \hat{c}_{k\sigma}^\dagger \hat{c}_{k\sigma}, \text{ with } \tilde{t}_{ij} = \frac{1}{N} \sum_k \epsilon_k^{free} e^{ik \cdot (r_i - r_j)} \quad (3)$$

Where t is known as the hopping parameter, for a graphene structure is known to be 2.7 eV [10]. The Hamiltonian describes the electrodynamic within a given crystal lattice with lattice vector $\vec{\delta}_i$, that consider the nearest neighbouring atoms, as shown in Figure 1.

3. Results and discussion.

For the electronic properties, pristine GQDs with the different geometries as shown in Figure 2, ranging from 46, 48, 108 and 144 atoms for both zigzag and armchair edged nanostructures, were build. The first 20 energy levels were calculated for pristine GQDs, and the results are shown in Figures 3 and 4.

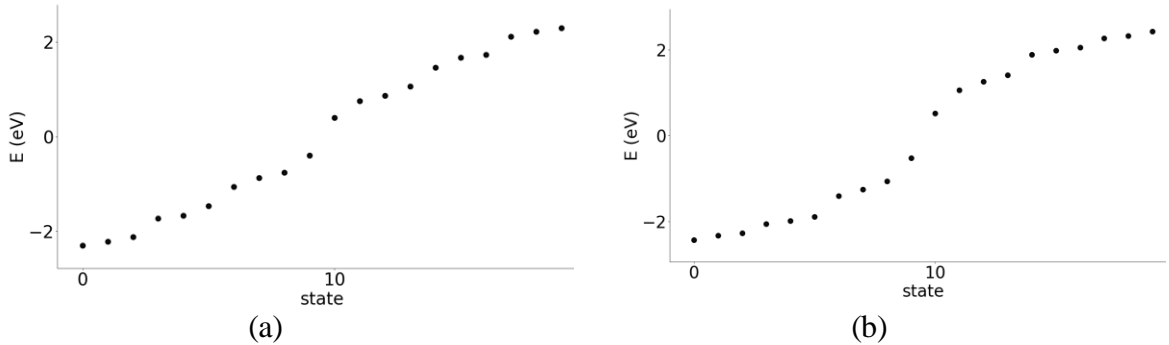


Figure 3. First 20 energy levels for (a) zigzag-edged, (b) armchair-edged circular graphene quantum dots.

For the circular GQDs, an approximately 1 eV band gap was found for both armchair and zigzag edged GQDs, hence having a semiconductor behaviour. In Figure 4, the triangular armchair-edged GQD presents an approximately 1.5 eV bandgap following a typical semiconductor behaviour as the circular geometries. On the other hand, the zigzag-edged GQD shows states of energy values around 0 eV, these energies are due to the finite size confinement effects, and the edges bound states in the nanostructure [11].

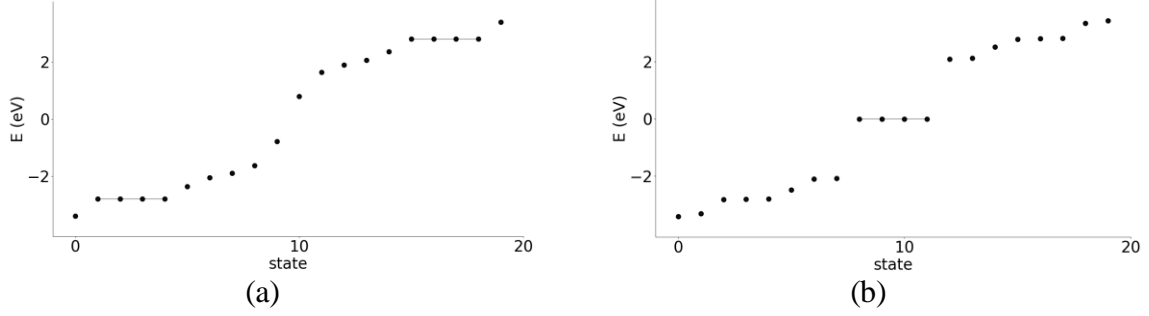


Figure 4. First 20 energy levels for (a) armchair-edged, (b) zigzag-edged triangular graphene quantum dots.

Light difference in the band gap structures for the circular armchair-edge and zigzag-edge can be seen from the density of states (DOS) as shown in Figures 5 and 6. The structures of the DOS for the circular armchair-edge and the zigzag-edge, are shown in Figure 5 (a) and (b), respectively.

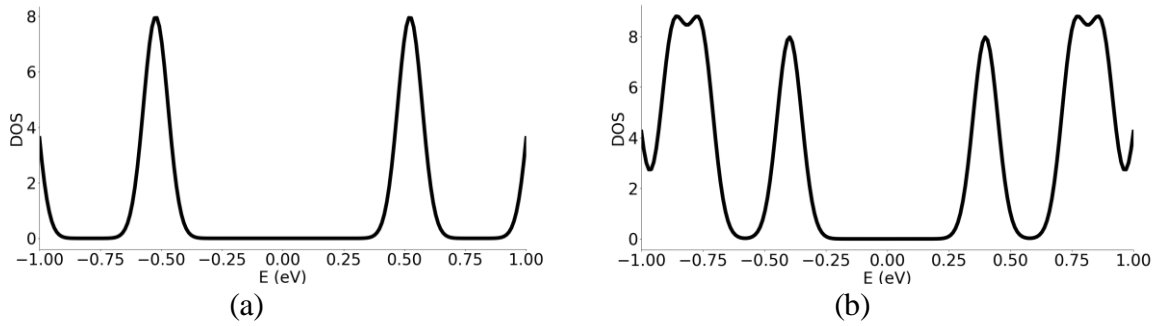
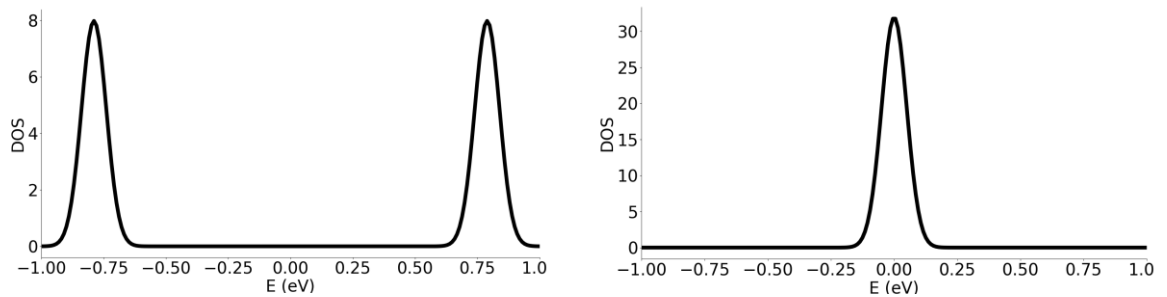


Figure 5. Density of states for (a) armchair-edged, (b) zigzag-edged circular graphene quantum dots.

The DOS of the two different circular geometries edges changes, because of the localization of the energy states within the nanostructure. This leads to different optical, electronic, and magnetic interactions and band tuning capabilities reported in the literature [12 - 14]. In the case of triangular geometries, the density of states of the zigzag-edged and the armchair-edged GQD produce different optical responses thanks to the degenerate levels at the edge states and the spin. This property is observed only in small nanostructures, and in larger size geometries loses, as it is reported in other works [15, 16].



(a) (b)
Figure 6. Density of states for (a) armchair-edged, (b) zigzag-edged triangular graphene quantum dots.

The band gap and the different DOS are responsible for the semiconductor behaviour of GQD structures being size and edge type dependent for confined-type nanostructures. In figure. 7 and 8, the local density of states (LDOS) for both edge types are shown. It can be seen an edge localization of LDOS on the zigzag-edged geometries.

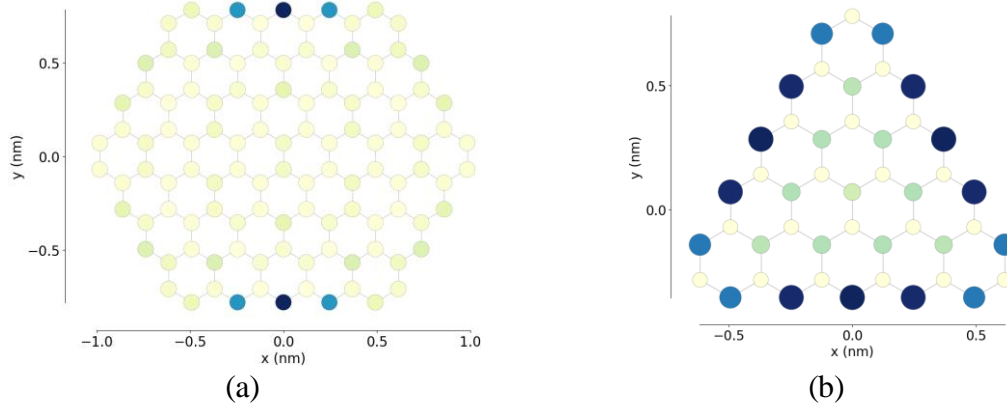


Figure 7. Local density of states for (a) circular zigzag-edged and (b) triangular zigzag-edged graphene quantum dots.

The same edge localization effect persists in nanostructures of larger size as seen in Figure 8. The zigzag edges concentrate the LDOS, which could allow the band gap to be fine-tuned when coupled with different functional groups, as has been explored in the literature [17].

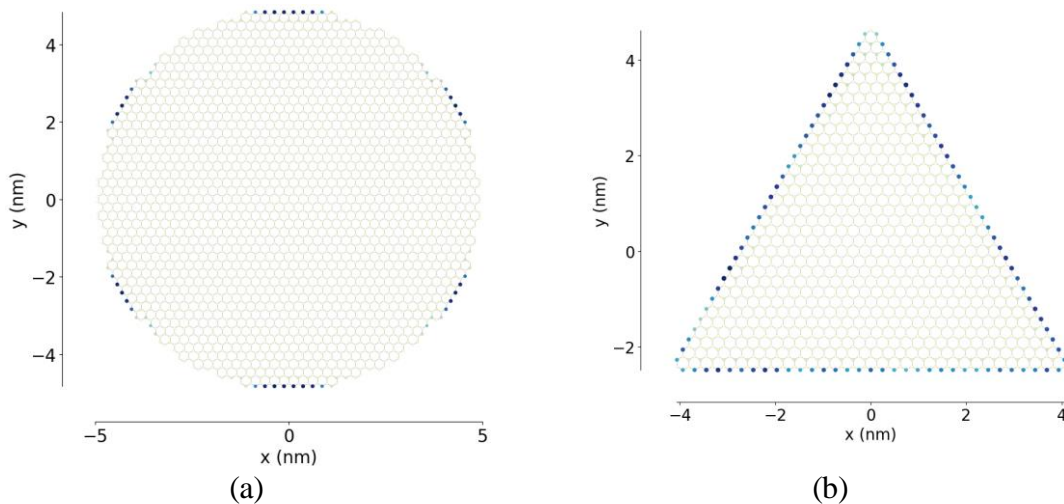


Figure 8. Local density of states for (a) 5 nm circular zigzag-edged and (b) 5 nm triangular zigzag-edged graphene quantum dots.

For the case of armchair-edged geometries, the LDOS tends to be localized at the bulk of the nanostructure, as seen in Figure 9. Different sizes for the armchair-edged GQDs were calculated

and shows how the LDOS spreads through the nanostructure as its size is increased. Due to this spread of the LDOS into the whole body of the nanostructure, the use of dopants and vacancies for band gap manipulation and material optimization can be exploited [18 - 20].

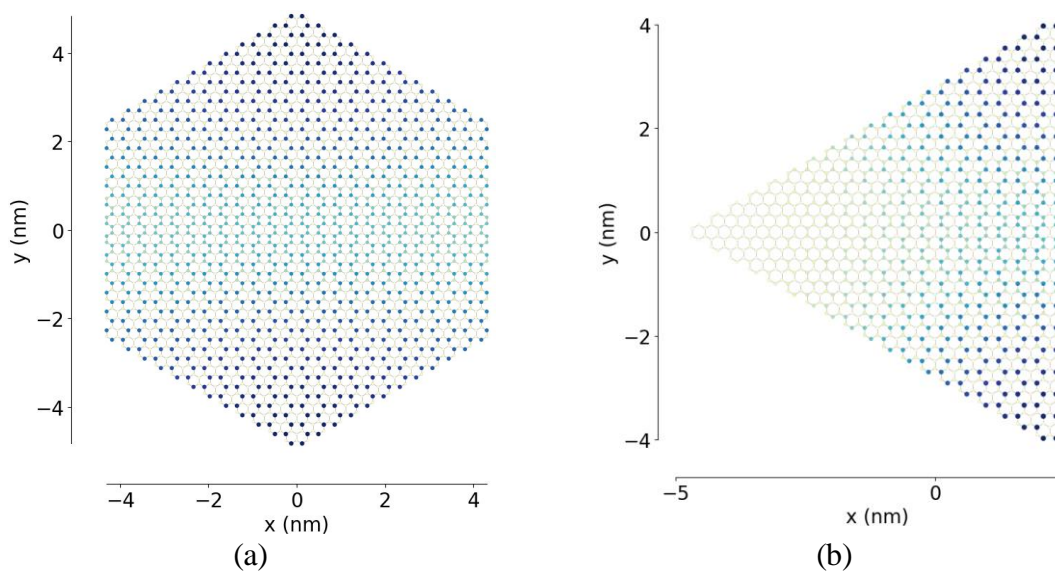


Figure 9. Local density of states for (a) 5 nm circular armchair-edged and (b) 5 nm triangular armchair-edged graphene quantum dots.

4. Conclusions.

The electronic properties for different graphene quantum dots were calculated. It was shown how the different edge types in the nanostructures affect the local density of states. This could help in understanding the effects and mechanisms of functionalization on the optical properties of GQDs with different sizes and geometries. The prediction of the electronic properties for the different nanostructures helps to optimize device developments with this type of materials. Computational works on different functionalized nanostructures are needed in order to evaluate how the different chemical groups affect the electronic and optical properties of GQDs.

Acknowledgments

The Authors acknowledge Ministry of Science, Technology, and Innovation of Colombia for its financial support to the project by contract number 80740-195-2019, “Optimizaci3n de una celda fotoelectrocatal3tica para la degradaci3n de contaminantes persistentes basada en modelos fisicoqu3micos – Aplicaci3n a colorantes en aguas residuales” Call 808-2018 Proyectos de Ciencia, Tecnolog3a e Innovaci3n y su Contribuci3n a los Retos de Pa3s.

References

- [1] Bimberg D, Kirstaedter N, Ledentsov N N, Alferov Z I, Kop'ev P S, Ustinov V M 1997 InGaAs-gaas quantum-dot lasers *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **3** 196–20
- [2] Shen J, Zhu Y, Chen C, Yang X, Li C 2011 Facile preparation and upconversion luminescence of Graphene Quantum Dots *Chem. Commun.* **47** 2580–2
- [3] Dong Y, Shao J, Chen C, Li H, Wang R, Chi Y, Lin X, Chen G 2012 Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid *Carbon* **50** 4738–43

- [4] Zheng X T, Ananthanarayanan A, Luo K Q, Chen P 2014 Glowing graphene quantum dots and carbon dots: Properties, syntheses, and biological applications *Small* **11** 1620–36
- [5] Qian Z, Ma J, Shan X, Shao L, Zhou J, Chen J, Feng H 2013 Surface functionalization of graphene quantum dots with small organic molecules from photoluminescence modulation to bioimaging applications: An experimental and theoretical investigation *RSC Advances* **3** 14571
- [6] Wang R, Li G, Dong Y, Chi Y, Chen G 2013 Carbon quantum dot-functionalized Aerogels for no2 Gas Sensing *Analytical Chemistry* **85** 8065–9
- [7] D. Moldovan and F. Peeters 2016 *pybinding: a Python package for tight-binding calculations, 0.8.0* (Belgium: University of Antwerp).
- [8] Sheng W-dong, Korkusinski M, Güçlü A D, Zielinski M, Potasz P, Kadantsev E S, Voznyy O, Hawrylak P 2011 Electronic and optical properties of semiconductor and graphene quantum dots *Frontiers of Physics* **7** 328–52
- [9] Wannier G H 1962 Dynamics of band electrons in electric and magnetic fields *Reviews of Modern Physics* **34** 645–55
- [10] Reich S, Maultzsch J, Thomsen C, Ordejón P 2002 Tight-binding description of graphene *Physical Review B* **66**
- [11] Espinosa-Ortega T, Luk'yanchuk I A, Rubo Y G 2011 Density of states in randomly shaped graphene quantum dots *Superlattices and Microstructures* **49** 283–7
- [12] Feng X, Li X, Li Z and, Y 2016 Size-dependent two-photon absorption in circular graphene quantum dots *Optics Express* **24** 2877
- [13] Grujić M, Zarenia M, Chaves A, Tadić M, Farias G A, Peeters F M 2011 Electronic and optical properties of a circular graphene quantum dot in a magnetic field: Influence of the boundary conditions *Physical Review B* **84**
- [14] Noor-Ul-Ain, Eriksson M, Schmidt S, Asghar M, Lin P-C, Holtz P, Syväjärvi M, Yazdi G 2016 Tuning the emission energy of chemically doped graphene quantum dots *Nanomaterials* **6** 198.
- [15] Potasz P, Güçlü A D, Wójs A, Hawrylak P 2012 Electronic properties of gated triangular graphene quantum dots: Magnetism, correlations, and geometrical effects *Physical Review B* **85**.
- [16] Zarenia M, Chaves A, Farias G A, Peeters F M 2011 Energy levels of triangular and hexagonal graphene quantum dots: A comparative study between the tight-binding and Dirac equation approach *Physical Review B* **84**.
- [17] Qi B-P, Hu H, Bao L, Zhang Z-L, Tang B, Peng Y, Wang B-S, Pang D-W 2015 An efficient edge-functionalization method to tune the photoluminescence of Graphene Quantum Dots *Nanoscale* **7** 5969–73
- [18] Mombrú D, Romero M, Faccio R, Mombrú A W 2018 Curvature and vacancies in graphene quantum dots *Applied Surface Science* **462** 540–8
- [19] Sun J, Yang S, Wang Z, Shen H, Xu T, Sun L, Li H, Chen W, Jiang X, Ding G, Kang Z, Xie X, Jiang M 2014 Ultra-high quantum yield of graphene quantum dots: Aromatic-nitrogen doping and photoluminescence mechanism *Particle & Particle Systems Characterization* **32** 434–40
- [20] Dai Y, Long H, Wang X, Wang Y, Gu Q, Jiang W, Wang Y, Li C, Zeng T H, Sun Y, Zeng J 2013 Versatile graphene quantum dots with tunable nitrogen doping *Particle & Particle Systems Characterization* **31** 597–604