TESIS DE MAESTRÍA

# Propiedades ópticas no lineales de puntos cuánticos de grafeno

*Autor*
Javier A. Zúñiga C.

*Directora*
PhD. Yenny Rocío Hernández Pico

Julio 2020 - BOGOTÁ D.C

Tesis presentada para optar al título de
Magister en Ciencias Físicas

Departamento de Física

Facultad de ciencias

Universidad de los Andes

# Agradecimientos

Este proyecto está dedicado a mis padres y hermano, pilares fundamentales de mi vida. Extender mis alas, enebradas día a día con amor y paciencia por ellos, y volar fue muy sencillo; más aún cuando estaban para repararlas. Espero poder seguir disfrutando de ellos durante el camino. Ellos son mis héroes.
Agradezco a la profesora Yenny por su labor como lider. Todo se disfruta más cuando el capitán del barco te da confianza, motivación y te deja aprendizajes. En esta etapa pude entender un poco más sobre dedicación y pasión gracias a ella. Gracias.
Agradezco a Robinson Moreno por su esfuerzo y disposición para sacar este proyecto adelante, sigo admirando su fácil adaptación y briosidad para enfrentar los desafíos.
La familia del laboratorio de Nanomateriales fue indispensable para alcanzar este logro; Mário, Lili, Cris, Dani, Diana, Juli, Nati, Martha y Mikel nuestra amistad tunela las barreras físicas y se alojarán en mí durante mis próximos viajes.
Agradezco a mis amigos cercanos quienes a través de lo escueto compartieron felicidad. En especial Carlos, Omar, Jairo, Moisés, Miller, Sergio, Paula, Diana, Julián, Catalina, Ana, Camila, Natalia Juliana, Juan Pablo, Andrea, Dina, Clau, Daniel, Maria, Sebastián

Extenderé mi pasión con amor y gratitud siempre. *A grandes sueños, gran sacrificio, gran esperanza y gran humildad.*

# Resumen

Los puntos cuánticos de grafeno (GQDs por su acrónimo en inglés) han suscitado gran interés de estudio debido a su conjunto de propiedades térmicas, electrónicas y ópticas. Métodos actuales de obtención de GQDs involucran ablación láser, método de Hummers para la oxidación de grafito o tratamiento hidrotérmico, los cuales son de difícil escalabilidad, ambientalmente dañinos o de alto costo en su implementación. En este proyecto se logró obtener GQDs a partir del grafeno exfoliado electroquimicamente seguido por tratamiento mecánico en punta sónica asistida térmicamente. Particularmente, los GQDs presentan un comportamiento óptico no lineal que sugieren propiedades interesantes de no centro-simetría. Un estudio detallado de UV-Vis, AFM, espectroscopía Raman y de fluorescencia permitió una posible explicación a la observación de efectos de conversión de frecuencia descendente ($\omega_f = \omega_0/2$) lo que los hace prometedores para aplicaciones ópticas como los diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs) por su acrónimo en inglés.

# Abstract

Graphene Quantum Dots (GQDs) have attracted great interest due to their thermal, electronic and optical properties. Current synthesis methods of GQDs such as laser ablation, Hummers oxidation of graphite or hydrothermal treatments present difficulties in scalability, high cost of implementation or environmental concerns. In this project GQDs were obtained via mechanical treatment of graphene synthetized via electrochemical means. GQDs display non-linear optical features which suggest interesting non centro-symmetric properties and strong plasmonic resonances. A detailed study with UV-Vis, AFM, Raman and fluorescence spectroscopy allowed a possible explanation for the observation of down conversion effects ($\omega_f = \omega_0/2$) suggesting that GQDs produced in this manner could be promising for optoelectronic applications such as Organic Light Emitting Diodes (OLEDs).

# Objetivos

El proyecto tiene tres objetivos:

- Obtener puntos cuánticos mediante exfoliación mecánica del grafeno.
- Caracterizar las propiedades ópticas y morfológicas del material obtenido.
- Construir dispositivos OLEDs usando la arquitectura F8BT/PEDOT:PSS/ITO con y sin adición de puntos cuánticos.

# Tabla de Contenidos

**1. Introducción** **1**
1.1. Grafeno . . . . . 1
1.2. GQDs . . . . . 3
1.2.1. Métodos de obtención . . . . . 4

**2. Marco teórico** **8**
2.1. Fluorescencia . . . . . 8
2.1.1. Fluorescencia en GQDs . . . . . 10
2.2. Fenómenos ópticos no lineales . . . . . 14
2.2.1. Propiedades de la suceptibilidad no lineal . . . . . 18
2.3. Aplicación: OLEDs . . . . . 21

**3. Metodología** **25**
3.1. Preparación de GQDs . . . . . 25
3.1.1. Grafeno . . . . . 25
3.1.2. Puntos cuánticos de grafeno . . . . . 26
3.2. Caracterización de GQDs . . . . . 28
3.3. Fabricación de dispositivo OLED . . . . . 30

**4. Análisis y resultados** **33**
4.1. Fabricación de GQDs . . . . . 33
4.1.1. Fluorescencia . . . . . 37
4.2. OLEDS . . . . . 40

**5. Conclusiones** **43**
5.1. Trabajo futuro . . . . . 44

**A.** **45**

# Índice de figuras


1.1. Primera imagen TEM de láminas de grafeno (1947). Imagen tomada de [3] . . . . . 1
1.2. Imagen TEM de la primer lámina de grafeno aislada y reportada por Hoffman. Imagen tomada de [5]. . . . . 2
1.3. Histograma de artículos académicos con tópicos relacionados a grafeno desde 2004 a 2015. Tomado de [11]. . . . . 3
1.4. Principales técnicas **Top Down** utilizadas para obtener GQDs. (a) Técnica hidrotérmica, tomada de [16]. (b) Técnica de síntesis en solución, tomada de [18]. (c) Técnica hidrotérmica asistida por microondas, tomada de [17] . . . . . 5
1.5. Principales técnicas **Top Down** usadas para obtener GQDs. (a) Ablación química, tomada de [2]. (b) Ablación láser, tomada de [19]. (c) Exfoliación electroquímica, tomada de [20]. (d) Exfoliación mecánica, tomada de [21]. . . . . 7

2.1. Diagrama de emisión de fotón por fluorescencia . . . . . 8
2.2. Diagrama de orientación de electrones sin excitación . . . . . 9
2.3. Posibilidades de orientación de spin del electrón excitado. . . . . 10
2.4. (a) Energía de enlace y antienlace para el grafeno. Existen enlaces tipo $\pi$ y $\sigma$. (b) Enlaces en el grafeno. Figuras tomadas de [23]. . . . . 11
2.5. (a) Esquema de formación de un excitón. (b) Longitud del exciton comparado con el radio de Bohr . . . . . 12
2.6. Esquema dello mecanismo MEG. . . . . 12
2.7. Dependencia del Band Gap con respecto al tamaño de GQDs. . . . . 13
2.8. Emisión de fotones en puntos cuánticos dependiendo de la oxidación. 14
2.9. (a) Geometría de interacción SFG. (b) Diagrama de energias SFG . . 16
2.10. (a) Geometría de interacción SHG. (b) Diagrama de energias SHG . . 17
2.11. (a) Geometría de interacción DFG. (b) Diagrama de energías DFG . 17
2.12. Diagrama de portadores de carga tomado de [22]. . . . . 21
2.13. Nivel de energía ideal para cada capa de un dispositivo OLED. . . . . 22

2.14. (a) Diagrama de dependencia de la eficiencia $\eta_{ext}$ de un OLED. (b) Reflexiones internas de un fotón en diferentes capas de un OLED. . . 23
2.15. (a) Curvas $J - V$ de un dispositivo OLED. (b)Luminiscencia de un dispositivo OLED.(c)Espectro de emisión de un dispositivo OLED. . 24

3.1. Método de preparación de tinta de grafeno . . . . . 26
3.2. (a) Separación según densidad de solución en DGUR. (b) Foto de tinta de GQDs después de ultracentrifugación . . . . . 27
3.3. Síntesis de GQDs a partir de tinta EEG . . . . . 28
3.4. (a) Esquema de medisión de espectroscopía UV-Vis. (b) Fundamento teórico de AFM. (c) Principio de funcionamiento de microscopía Raman. (d) Esquema de DLS. . . . . 30
3.5. Arquitecturas de OLED de referencia (a) y OLED con GQDs (b). . . 31
3.6. (a) Evaporador térmico. (b) Dispositivos fabricados. . . . . 32

4.1. UV-vis de tinta después de filtrar. . . . . 33
4.2. UV-vis de EEG inicial y GQDs obtenidos. . . . . 34
4.3. Tauc plot de GQDs y EEG. . . . . 35
4.4. Resultados de Espectroscopía Raman para los GQDs. . . . . 35
4.5. (a), (b) Topografía AFM de tinta depositada sobre sustratos de vidrio. (c), (d) son el perfil de altura correspondientes a los puntos señalados en (a) y (b). . . . . 36
4.6. Distribución de tamaños de los nanodiscos. . . . . 37
4.7. Respuesta de fluorescencia de GQDs a 350nm de excitación . . . . . 38
4.8. Respuesta de fluorescencia original (a) y modelada como una gaussiana 39
4.9. Distribución de tamaños de GQDs. . . . . 39
4.10. Respuesta no lineal en GQDs. . . . . 40

# Índice de cuadros

2.1. Tensor de suceptibilidad $\chi^{(1)}$ para cada simetría cristalina . . . . . 19

4.1. Longitudes de excitación y emisión en fluoroescencia de los GQDs . . 38
4.2. Contratiempo para cada dispositivo fabricado. . . . . 42

A.1. Propiedades del tensor $\chi^{(2)}$ para cada uno de las 32 clases de cristal. 45

# Capítulo 1

# Introducción

Los puntos cuánticos de grafeno (GQDs) son catalogados como cristales semiconductores cuya longitud se encuentra entre $1nm$ y $20nm$ de espesor, aunque sus longitudes laterales pueden tener hasta $100nm$[1]. Debido precisamente a este reducido rango, se presentan ciertas particularidades en características ópticas que los hace tremendamente apetecibles para realizar aplicaciones[2]. A decir verdad, no se puede desligar su desarrollo al del grafeno, por eso se debe ahondar un poco en la historia del grafeno para poder tener un panorama más certero del estado del arte de los GQDs.

## 1.1. Grafeno

El grafeno, una lámina de un átomo de espesor de grafito (alótropo del carbono) organizado de manera hexagonal en forma de panal, fue propuesto en 1947 por P. Wallace mientras estudiaba las propiedades del grafito[4]. A partir de ahí, el interés por estudiar y obtenerlo experimentalmente fue creciente, lo que conlleva a que en 1948, un año después, se publique la primera imagen de pocas capas de grafeno obtenida con microscopía de barrido de electrones por G. Ruess y F. Vogt, quienes recurrieron a la reducción térmica

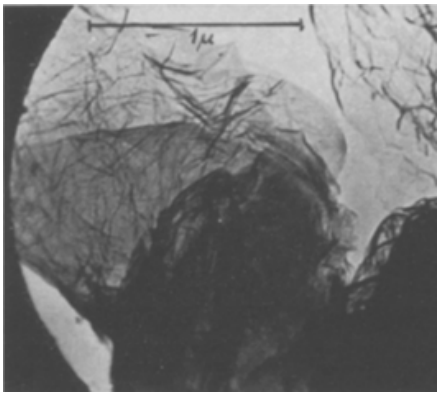



Figura 1.1: Primera imagen TEM de láminas de grafeno (1947). Imagen tomada de [3]

del óxido de grafeno en atmósfera de hidrógeno[3]. Posteriormente en 1962 el equipo de Boehm et al. en 1962 pudo aislar y reportar una capa de grafeno [5]. La figura 1.1 muestra la primera imagen obtenida por Guess et. al, mientras que la figura 1.2 presenta la imagen reportada por Boehm et. al.

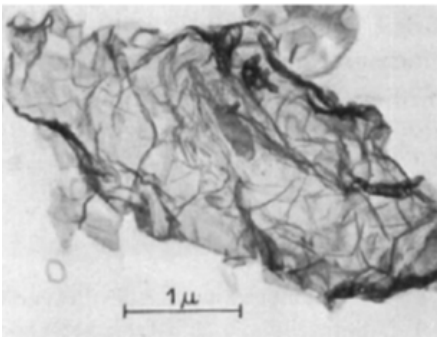



Figura 1.2: Imagen TEM de la primer lámina de grafeno aislada y reportada por Hoffman. Imagen tomada de [5].

Para 1957 Hummers y Offeman desarrollan un nuevo método[6] que permite obtener óxido de grafito. Es importante señalar que la idea de una sola lámina de grafito (descrita inicialmente por Boehmn en 1962[5]) era considerada como ingenua por algunos científicos, pues iba en contraposición con la idea de tener una masa menor a la descrita en la ecuación de Dirac[7]. En 1985 R. Smalley y colaboradores descubrieron el fullereno $C60$[8] (situación que los llevó a ganar el Premio Nobel de Química en 1996), dando paso a un acrecentado estudio de los materiales y aplicaciones basadas en carbono. En 1987 S. Mouras et al. [9] acuñaría la palabra grafeno para referirse a una capa de grafito estable, aunque todavía no era aceptada teóricamente. Finalmente, hasta 2004 Geim y Novoselov reportarían la obtención de una lámina aislada de grafeno al exfoliar mecánicamente con una cinta Scotch[10], lo que los llevaría a recibir en el 2010 el premio Nobel de física. La figura 1.3 muestra el crecimiento de los artículos académicos con tópicos en grafeno.

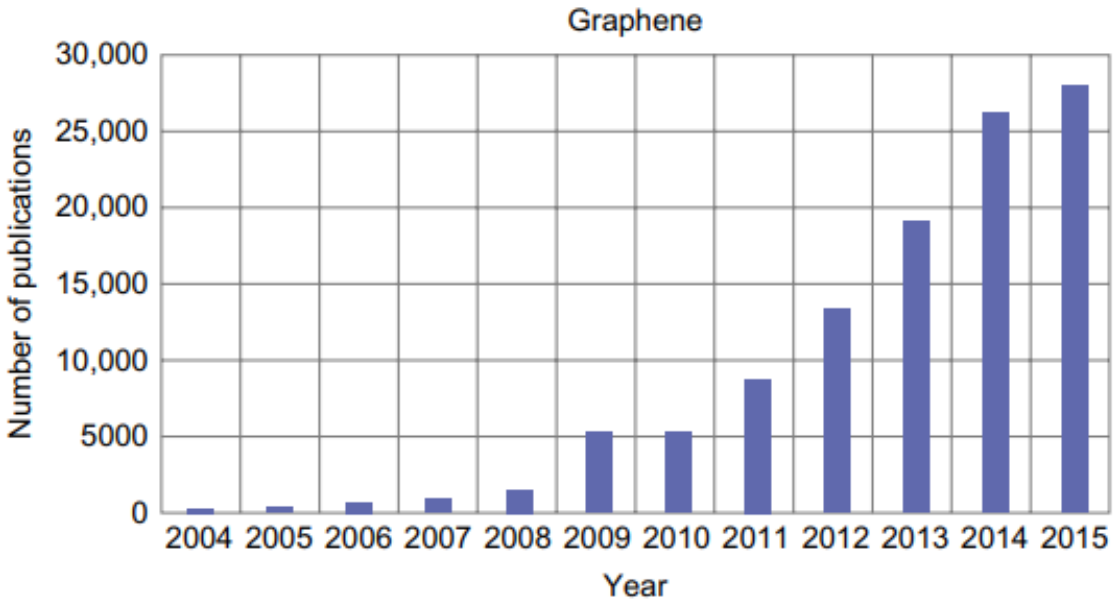



Figura 1.3: Histograma de artículos académicos con tópicos relacionados a grafeno desde 2004 a 2015. Tomado de [11].

## 1.2. GQDs

Los GQDs fueron fabricados por primera vez en 2008, cuando Ponomarenko y Geim[12] buscaban el menor tamaño posible para el grafeno. El trabajo de los anteriores estaba sustentado en los puntos de carbonos (CDs) obtenidos por Xu et al. en 2004[13]. Las diferencias entre los GQDs y los CDs es su red bidimensional en forma de panal para los GQDs y su variedad de forma, pero con grosor máximo de 10 nm, mientras que los CDs tienen su red en 3D y forma cuasiesférica[14]. Debido a sus particulares propiedades optoelectrónicas como la fluorescencia debido al confinamiento cuántico atrajo la atención rapidamente de diferentes investigadores[15]. La facilidad para controlar algunas propiedades utilizando dopantes en los GQDs permitió el desarrollo de diferentes aplicaciones. Algunas de ellas son listadas a continuación:

- Fotodetectores.
- OLEDs.
- Celdas solares.
- Baterías.

- Sensores.
- Capacitores

### 1.2.1. Métodos de obtención

Básicamente existen dos alternativas para obtener los GQDs, Bottom Up y Top Down. La primera de ellas, **Bottom Up**, se basa en el aprovechamiento de las reacciones químicas de manera que se sintetice GQDs. Es necesario señalar que se parte siempre de precursores moleculares y polímeros. Las principales ventajas son: el control de tamaño, incluso en algunos casos la forma, número pequeño de defectos. Sus desventajas son: difícil escalabilidad, síntesis muy compleja y precursores muy costosos. Algunos ejemplos de técnicas Bottom up para GQDs son:

- **Técnica hidrotérmica:** Consta de varias etapas de cristalización de moléculas en soluciones acuosas al elevar su temperatura y alcanzar una alta presión de vapor (pirólisis)[16]. La figura 1.4a muestra el esquema de producción de la técnica hidrotérmica utilizada por Dong[16], donde se parte de ácido cítrico para obtener GQDs y óxido de grafeno (GO).
- **Técnica hidrotérmica asistida por microondas:** Debido a que el método explicado anteriormente toma un tiempo largo en crecer los GQDs, agregar energía térmica usando microondas es una alternativa viable[17]. La figura 1.4c muestra el esquema de producción de la técnica asistida hidrotérmica utilizada por Yang et. al.[17], donde partían de ácido fluorhídrico y glucosa para obtener GQDs dopados con nitrógeno (N-GQDs).
- **Técnica de síntesis en solución:** Esta técnica está basada en reacciones a nanoescala sencillas que permiten ganar masa a través de la ruta. Una de las ventajas de esta sobre las anteriores técnicas aplicadas, es la destrucción o creación de enlaces a voluntad para generar diferentes moléculas[18]. La figura 1.4b muestra el esquema utilizado por Müllen et. al[18] para obtener GQDs a partir del precursor de *HBC* (molécula planar).

En contraposición a la ruta descrita anteriormente, los métodos **Top down** parten

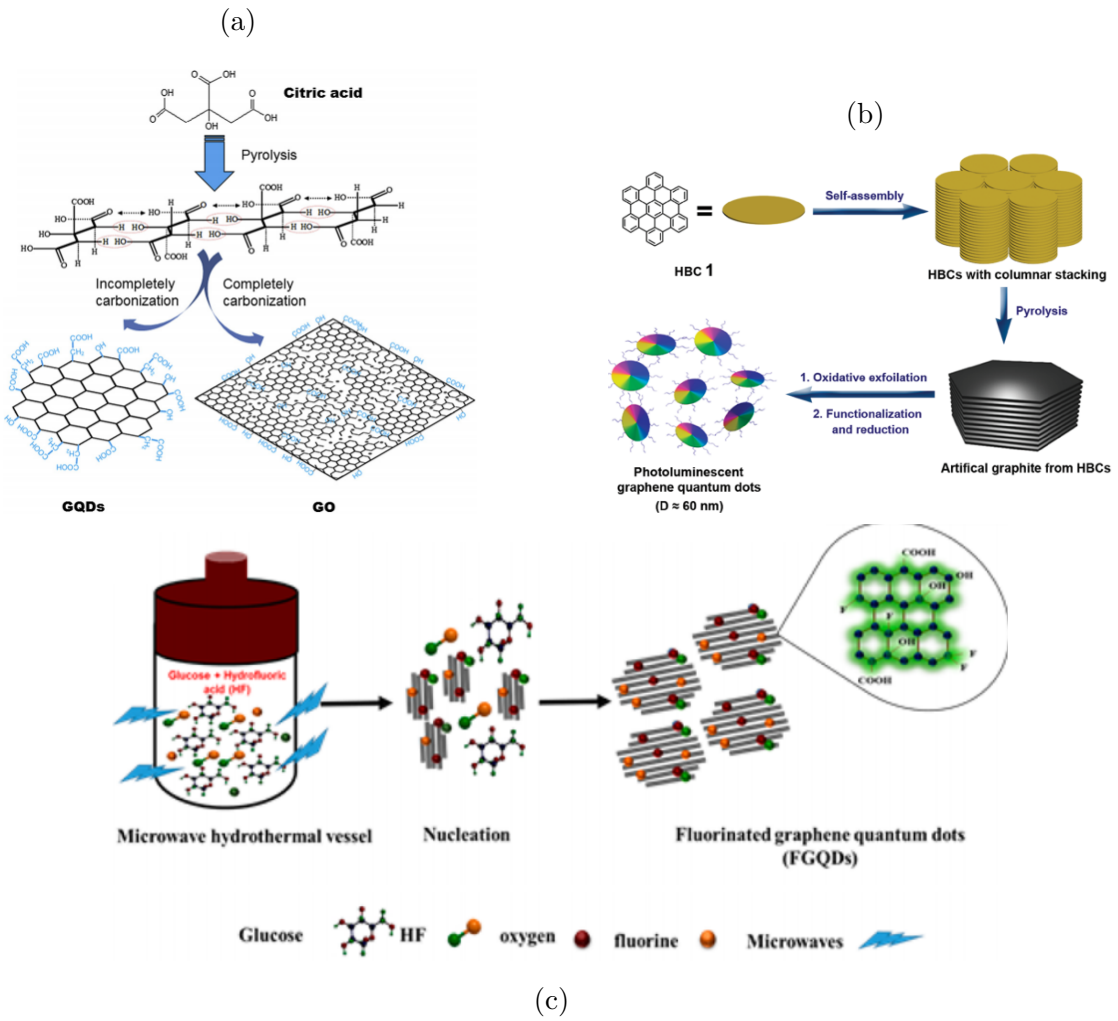



Figura 1.4: Principales técnicas **Top Down** utilizadas para obtener GQDs. (a) Técnica hidrotérmica, tomada de [16]. (b) Técnica de síntesis en solución, tomada de [18]. (c) Técnica hidrotérmica asistida por microondas, tomada de [17]

usualmente del grafito y a través de diferentes tipos de exfoliaciones se logra obtener los GQDs. Es decir, desde lo macrométrico se hace una aproximación hacia lo nanométrico al partir del material en bloque (bulk), hasta los GQDs. Las principales ventajas de esta ruta son: gran escalabilidad, síntesis sencilla y precursores más accesibles en comparación con los métodos Bottom up, mientras que sus desventajas son: pérdida de control sobre el tamaño y la forma de los GQDs[2]. Algunos ejemplos de métodos Top Down son:

- **Ablación química:** Método de oxidación y reducción para cortar los bordes del precursor. En la figura 1.5a se muestra el esquema de obtención de GQDs realizado por Pan et. al.[15] quienes oxidaron láminas de grafeno en una mezcla

de ácido sulfúrico y nitrato de sodio mientras se realizaba ultrasonicación. Particularmente, éste fue el primer método que se usó para obtener los GQDs[15].

- **Ablación láser:** Método en que un láser es focalizado sobre nanotubos de carbono (CNTs) de manera que se pueda realizar un corte transversal y obtener los GQDs. La figura 1.5b muestra el esquema de corte por ablación láser utilizado por el equipo de investigación de Kang[19], quienes usaron láseres pulsados de $355nm$ y $532nm$. Ha de notarse que las longitudes de onda presentan diferentes energías que finalmente tienen capacidad de cortar diferentes enlaces y obtener así GQDs y GQDs oxidados (GQODs).

- **Exfoliación electroquímica:** Método en el que se utilizan CNTs como un electrodo, un electrodo de referencia y un contraelectrodo. El objetivo es realizar una oxidación electróquímica (exfoliación electroquímica en un medio ácido) controlada que permita cortar enlaces de grafito dando posibilidad a aproximarse a cierto tamaño, monitoreando el voltaje y la corriente de dicho proceso. La figura 1.5c muestra el esquema utilizado por Chen et. al.[20].

- **Exfoliación mecánica:** Esta técnica utiliza la ultrasonicación a través de las fuerzas cortantes para fragmentar el precursor (usualmente grafeno) y obtener GQDs. La figura 1.5d muestra el esquema de producción realizado por Lee et. al. partiendo desde grafeno y llegando a GQDs [21].

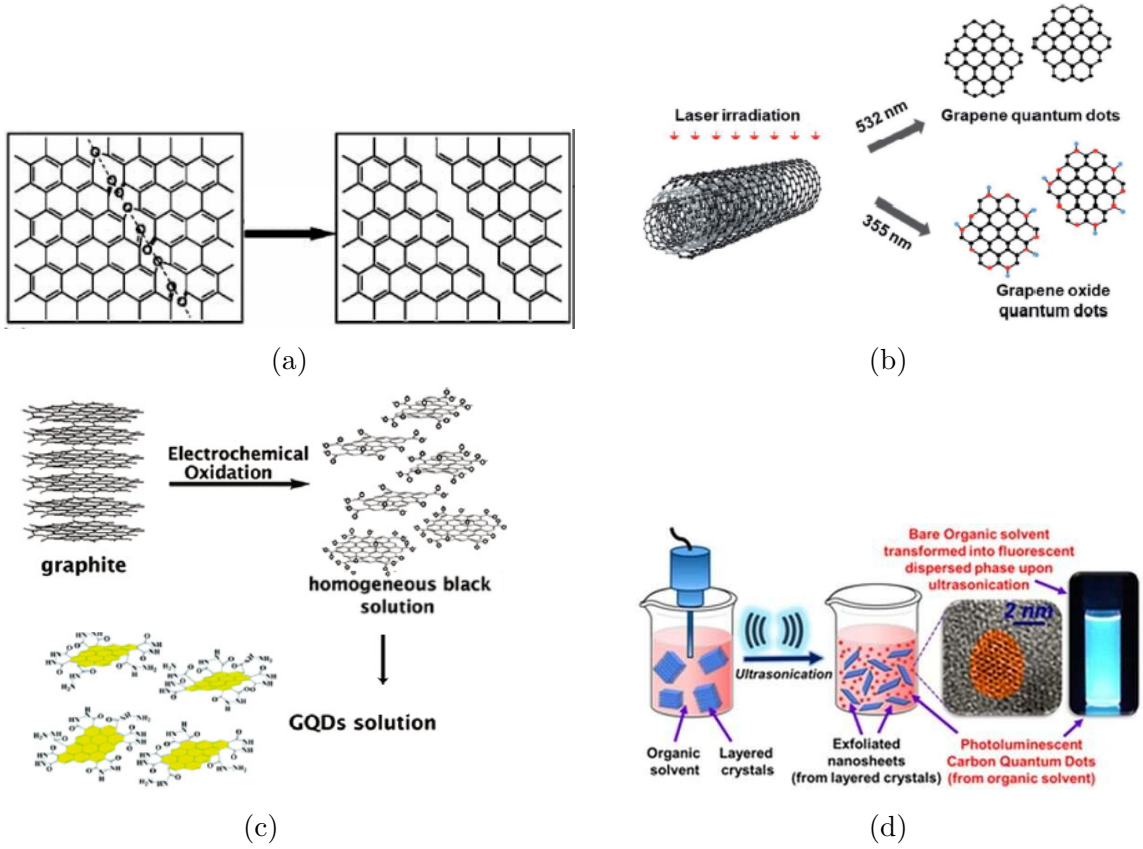



Figura 1.5: Principales técnicas **Top Down** usadas para obtener GQDs. (a) Ablación química, tomada de [2]. (b) Ablación láser, tomada de [19]. (c) Exfoliación electroquímica, tomada de [20]. (d) Exfoliación mecánica, tomada de [21].

# Capítulo 2

# Marco teórico

Debido al tamaño de los GQDs es posible desarrollar dispositivos electrónicos y a su vez determinar el proceso de decaimiento entre bandas como la fotoluminiscencia (PL) y la fluorescencia.

## 2.1. Fluorescencia

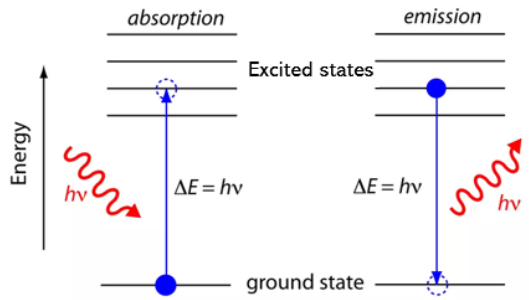



Figura 2.1: Diagrama de emisión de fotón por fluorescencia

La fluorescencia es un tipo de luminiscencia, proceso fundamental de emisión de un fotón por parte de la materia al excitar y relajar un electrón en un material. Un fotón es la cuantización de la oscilación de un campo electromagnético y la energía de éste está determinada por $E_f = h\nu$ donde $h$ es la constante de Planck y $\nu$ es la frecuencia con la que el campo electromagnético oscila. El proceso anterior involucra la transición entre estados energéticos del orbital molecular ocupado más alto (HOMO) y el estado orbital más bajo no ocupado (LUMO) de un semiconductor inorgánico, análogo a la banda de valencia y la banda de conducción. La figura 2.1 muestra el esquema que representa la emisión de un fotón mediante fluorescencia.

Inicialmente un material sin excitaciones presenta los electrones en los orbitales moleculares más bajos como los presentados en la figura 2.2 donde se nota que los electrones se encuentran apareados y con flechas en diferentes direcciones simbolizando la orientación de spin opuestos por estado energético (tomado de [22]). Al moverse el electrón a un estado energético superior tiene dos opciones de orientación del spin (véase la figura 2.3), cada una de las cuales tiene un estado cuántico diferente. Los dos electrones que se encuentran en el mismo estado energético con spin opuesto en el estado base (sin excitación) cuentan con funciones de onda espaciales descritas a continuación en las ecuaciones 2.1 y 2.2.

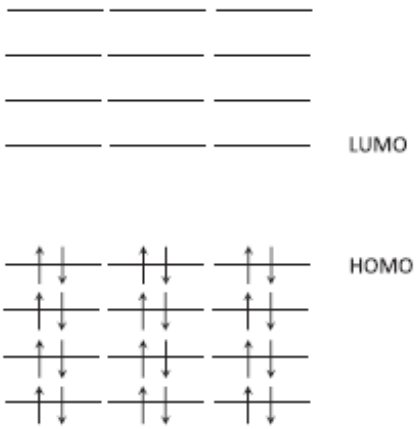



Figura 2.2: Diagrama de orientación de electrones sin excitación

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \chi_A(1)\chi_B(2) + \chi_B(1)\chi_A(2) \right\}, \quad (2.1)$$

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \chi_A(1)\chi_B(2) - \chi_B(1)\chi_A(2) \right\}. \quad (2.2)$$

Al introducir las funciones de spin en la notación de números cuánticos para el sistema compuesto $|s, m\rangle$:

$$\left.\begin{array}{ll} |11\rangle & \uparrow\uparrow \\ |10\rangle & \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) \\ |1-1\rangle & \downarrow\downarrow \end{array}\right\} s = 1 \text{ (triplete)} \quad (2.3)$$

$$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow) \Big\} s = 0 \text{ (singlete)}. \quad (2.4)$$

En la figura 2.3 la configuración $S_1$ es la correspondiente al singlete y es la que permite la fluorescencia. Por otra parte la configuración $T_1$ es la correspondiente a un estado triplete y la emisión de un fotón desde ese estado es llamada *fosforescencia*[22].

La frecuencia de fluorescencia dicho fotón será $\nu = (E_e - E_g)/h$ dónde $E_e$ es la energía en el estado LUMO, $E_g$ es la energía en el estado base HOMO. Este proceso

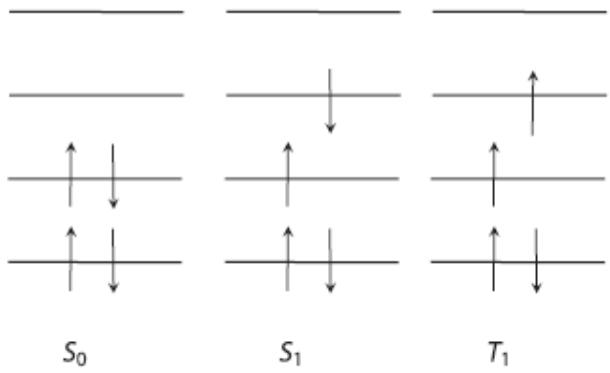



Figura 2.3: Posibilidades de orientación de spin del electrón excitado.

tiene una duración del orden de $10^{-9}$ segundos, lo que implica la desaparición de la respuesta óptica apenas se pierda el estímulo.

### 2.1.1. Fluorescencia en GQDs

Teniendo en cuenta que los GQDs presentan una red igual a la del grafeno, teóricamente los niveles de energía deben presentar el mismo tipo de comportamiento. Por ende, es preciso recordar que la estructura de panal contiene seis átomos de carbono (C), cada uno con tres enlaces covalentes $\sigma$ en el plano y un enlace $\pi$ por fuera de éste, como lo muestra la figura 2.4b. En cuanto a los niveles de energía, los enlaces $\sigma$ requieren mayor energía para romper, mientras que los $\pi$ son débiles y forman enlaces Van der Walls entre capas. La figura 2.4a muestra el diagrama de niveles de energía para el grafeno presentada por Li et. al.[23].

Debido a que los GQDs presentan confinamiento cuántico (comportamiento atribuido a un tamaño de partícula comparable a la longitud de onda de un electrón) y efectos de superficie como grupos funcionales o efectos de borde, el band gap presenta diferencias con respectoal modelo teórico mencionado anteriormente[24]. Los anteriores fenómenos pueden cambiar drásticamente la densidad de estados de los GQDs y por ende generar distintos niveles de energía[25]. Los efectos se clasifican en dos grupos: estructura - tamaño y grupos funcionales.

- **Efectos de estructura - tamaño:**

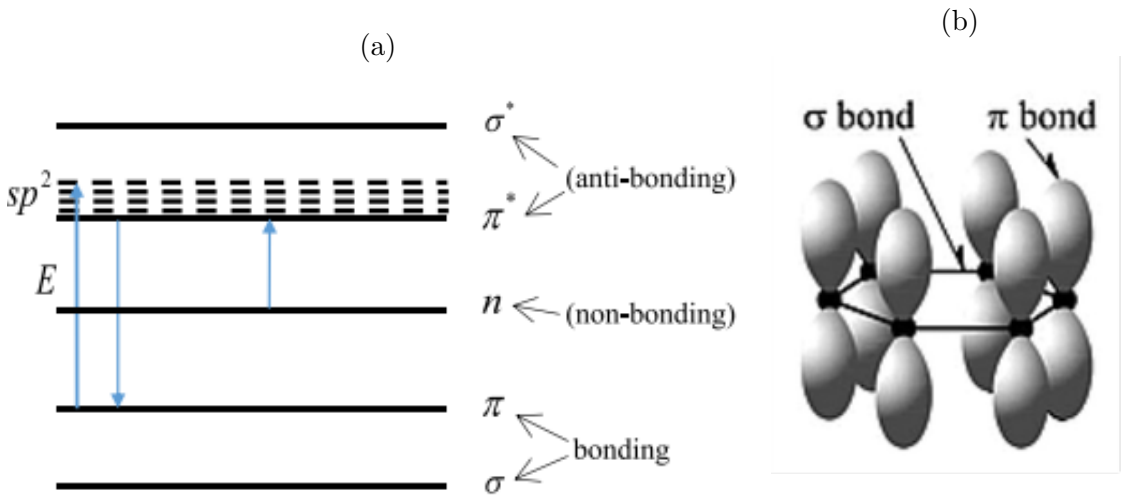



Figura 2.4: (a) Energía de enlace y antienlace para el grafeno. Existen enlaces tipo $\pi$ y $\sigma$. (b) Enlaces en el grafeno. Figuras tomadas de [23].

Debido al confinamiento cuántico, los electrones y huecos en las nanopartículas son confinados especialmente. Lo anterior implica la creación de un par de ambas especies electrónicas interactuantes llamado *excitón*, explicado a continuación. Inicialmente cuando se encuentra el semiconductor a $0K$ no se presentan transiciones electrónicas entre la banda de valencia y la de conducción. Dicha barrera energética (que en este caso se modelaría infinitamente) es llamada *bandgap*. Cuando un electrón gana suficiente energía (ya sea térmica o por absorción de un fotón) y pasa a la banda de conducción deja un hueco en la banda de valencia, lo que propicia la recombinación entre ambas especies químicas o la formación de un enlace coulombiano (débil) entre el electrón y el hueco. La figura 2.5a muestra el esquema de la formación. En caso de que se forme un enlace, si este tiene una distancia menor a la del radio de Bohr se forma el excitón como se ve en la figura 2.5b tomada de [26].

Particularmente en los puntos cuánticos se presentan múltiples generaciones de excitones (MEG), fenómeno que describe la creación de más de un excitón con un solo fotón. En la teoría de fotoexcitación de los semiconductores un único fotón sólo puede excitar un electrón y cualquier exceso de energía es disipado térmicamente en la red[27]. Sin embargo en los puntos cuánticos, los fotones con el doble o más de energía del bandgap pueden generar transiciones para más de un electrón en la

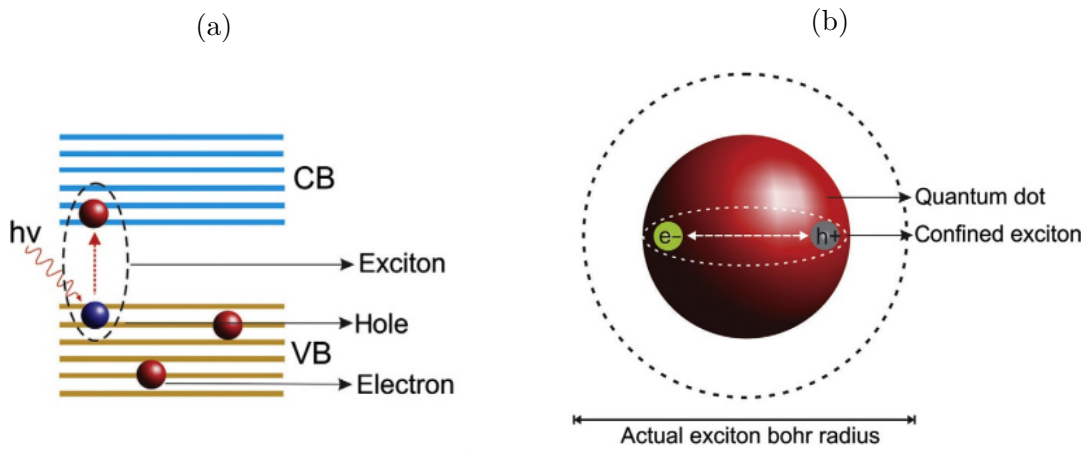



Figura 2.5: (a) Esquema de formación de un excitón. (b) Longitud del exciton comparado con el radio de Bohr

banda de conducción, lo que eventualmente permitiría tener mayores eficiencias en dispositivos como fotodetectores o celdas solares.

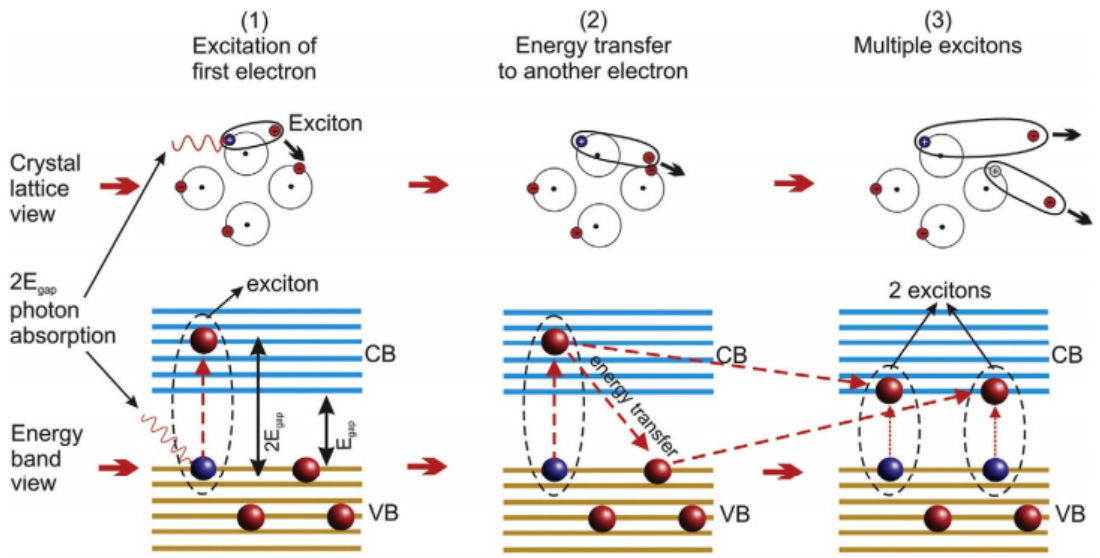



Figura 2.6: Esquema dello mecanismo MEG.

La explicación al fenómeno reside en la transferencia de energía de un electrón en la banda de conducción con el doble de energía del bandgap a otro que se encuentre en la banda de valencia y que espacialmente se encuentre cerca, tal como lo muestra la figura 2.6 tomada de [26].

Al existir dependencia espacial entre la distancia del excitón y su energía, el bandgap

es inversamente proporcional al tamaño de partícula. Teóricamente existen varios modelos para semiconductores y todos concuerdan en que a menor tamaño, mayor confinamiento, mayor energía de excitón y consecuentemente menor bandgap. Se define el *band gap óptico* como la diferencia entre el bandgap y la energía excitónica

$$E_{op} = E_g - E_b, \tag{2.5}$$

donde $E_g$ es la energía del bandgap y $E_b$ es la energía del excitón. Finalmente por conservación de energía, el bandgap óptico permitirá controlar la longitud de emisión del fotón. Un modelamiento teórico de Devlal et. al.[28] en el que asume los puntos cuánticos como esferas con igual proporción entre especies (huecos y electrones) establece que el bandgap obedece la ecuación 2.6:

$$E_G = E_g(bulk)\left(1 + \frac{2d}{D}\right), \tag{2.6}$$

donde $E_g(bulk)$ es el band gap para el grafeno, $d$ es el diámetro atómico del carbono y $D$ es el diámetro de los GQDs. La figura 2.7 muestra resultados experimentales de Ye et. al.[29] que presenta un comportamiento inverso entre energía de Band Gap y tamaño. La discrepancia con respecto a la ecuación 2.6 está en que los GQDs fabricados en esta investigación están dopados.

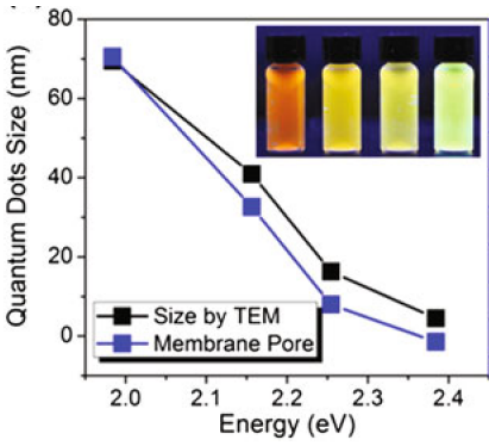



Figura 2.7: Dependencia del Band Gap con respecto al tamaño de GQDs.

- **Efectos de grupos funcionales**

Algunos métodos de síntesis química pueden permitir agregar grupos funcionales, particularmente el oxígeno puede cambiar la longitud de onda de la fluorescencia.

El bandgap decrece al incrementar el número de grupos funcionales oxigenado[30] como muestra la figura 2.8. De igual manera introducir grupos funcionales diferentes también posibilitan transiciones electrónicas distintas a las dadas por el bandgap, lo que deriva en mayores posibilidades para controlar la PL. Tetsuka et. al. realizaron una investigación en la funcionalización de GQDs donde demuestran que pueden ajustar el bandgap óptico usando grupos funcionales con nitrógeno (N)[31].

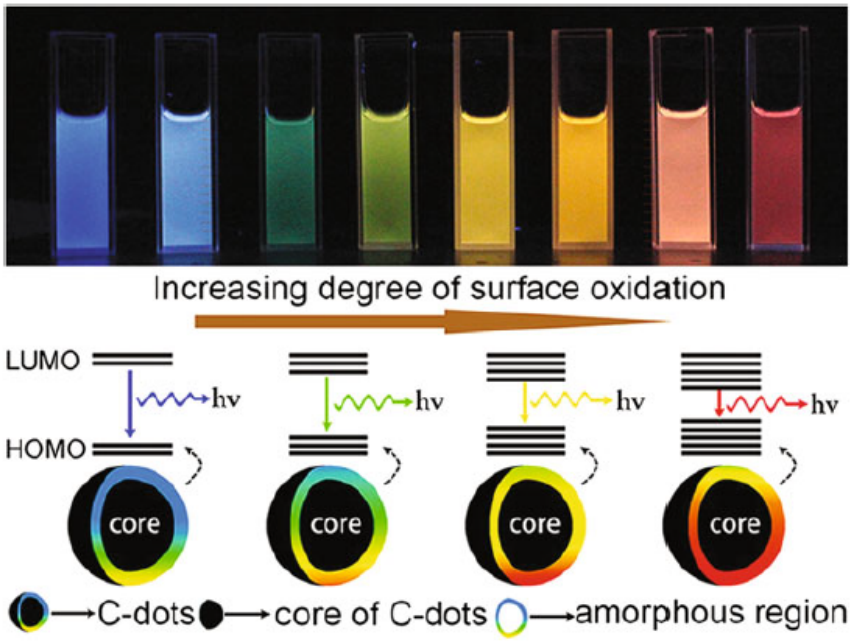



Figura 2.8: Emisión de fotones en puntos cuánticos dependiendo de la oxidación.

## 2.2. Fenómenos ópticos no lineales

La óptica no lineal es el estudio de fenómenos que acontecen a razón de ciertas modificaciones de las propiedades ópticas del sistema en presencia de la luz[32]. El término *no lineal* en este caso, hace referencia al comportamiento de la amplitud del campo óptico. Para ilustrar lo anterior, la generación de segundos armónicos (SHG) tiene una dependencia cuadrática con respecto a la amplitud.

Ha de recordarse que el vector de polarización $\vec{P}(t)$, en un medio que responde instantaneamente al campo y no permite pérdidas, puede ser escrito como:

$$\vec{P}(\vec{r},t) = \chi^{(1)}\vec{E}(\vec{r},t) + \chi^{(2)}\vec{E}(\vec{r},t)^2 + \chi^{(3)}\vec{E}(\vec{r},t)^3 + \cdots \tag{2.7}$$

$$\vec{P}(\vec{r},t) \equiv \vec{P}^{(1)}(\vec{r},t) + \vec{P}^{(2)}(\vec{r},t) + \vec{P}^{(3)}(\vec{r},t) + \cdots , \tag{2.8}$$

donde $\chi^{(n)}$ es conocida como la suceptibilidad de orden $n$. Usando series de Fourier, la ecuación 2.8 puede ser descrita en términos de las frecuencias como:

$$\vec{P}(\vec{r},t) = \sum_n \vec{P}(\omega_n)e^{-i\omega_n t}, \tag{2.9}$$

Para el segundo término de polarización, concerniente a los fenómenos de segundo orden, el tensor $\chi_{ijk}$ es dependiente de tres frecuencias naturales $\chi_{ijk}(\omega_3, \omega_1, \omega_2)$; donde $\omega_3$ es la frecuencia de respuesta (fotón que se emite), mientras que $\omega_1$ y $\omega_2$ serán las frecuencias de los fotones iniciales. Existe además una relación entre $\omega_3$, $\omega_1$ y $\omega_2$ que permite reescribirlos como $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$. Utilizando la ecuación 2.9 la polarización en el eje $i$ $P_i(\omega_3)$ es definida como:

$$P_i(\omega_n + \omega_m) = \sum_{jk}\sum_{nm} \chi^{(2)}_{ijk}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m)E_j(\omega_n)E_k(\omega_m), \tag{2.10}$$

los índices $ijk$ se refieren a las coordenadas cartesianadas del campo. La notación $(nm)$ indica que la suma se realiza sobre la frecuencia total que debe mantenerse fija $\omega = \omega_n + \omega_m$, mientras que $\omega_n$ y $\omega_m$ pueden variar sobre todos los enteros. Las amplitudes $E(\omega_n)$ y $E(\omega_m)$ son asociadas con la dependencia $e^{-i\omega_n t}$ y $e^{-i\omega_m t}$ respectivamente. La ecuación 2.10 permite escribir la suceptibilidad $\chi^{(2)}$en términos de tres frecuencias que permiten diferenciar los fotones que interactúan en cualquiera de los procesos de segundo orden. En particular para la óptica no lineal de segundo orden existen tres posibles interacciones descritas a continuación.

## Generación de suma de frecuencias (SFG)

En la generación de suma de frecuencias se produce un fotón con una frecuencia $\omega_3$ igual a la suma de las frecuencias de los dos fotones incidentes $\omega_1$ y $\omega_2$, como lo ilustra el esquema geométrico de la interacción en la figura 2.9a y en el diagrama energético 2.9b. En este caso, la ecuación 2.10 se simplifica en

$$P_i(\omega_3) = \sum_{jk}\left[\chi^{(2)}_{ijk}(\omega_3, \omega_1, \omega_2)E_j(\omega_1)E_k(\omega_2) + \chi^{(2)}_{ijk}(\omega_3, \omega_2, \omega_1)E_j(\omega_2)E_k(\omega_1)\right], \tag{2.11}$$

Utilizando la propiedad de permutación de simetría

$$\chi^{(2)}_{ijk}(\omega_m + \omega_n, \omega_m, \omega_n) = \chi^{(2)}_{ijk}(\omega_m + \omega_n, \omega_n, \omega_m) \tag{2.12}$$

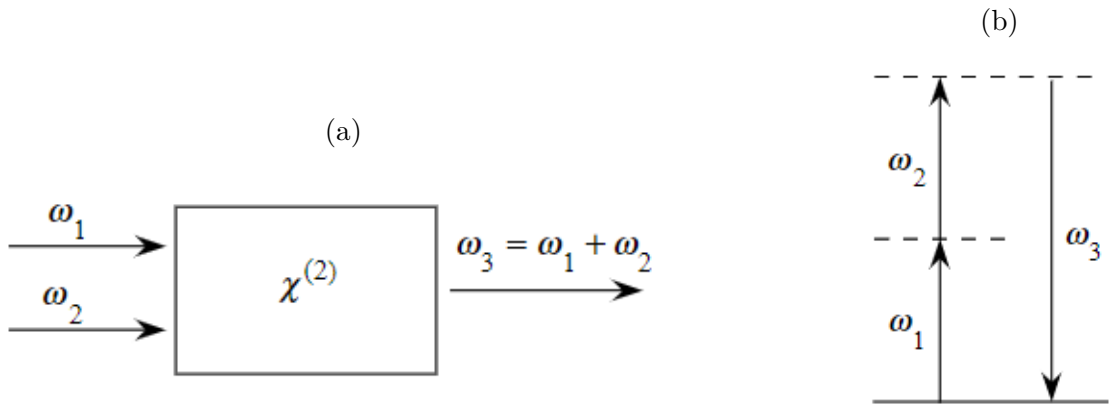



Figura 2.9: (a) Geometría de interacción SFG. (b) Diagrama de energias SFG

la ecuación 2.11 se convierte en

$$P_i(\omega_3) = 2\sum_{jk} \chi^{(2)}_{ijk}(\omega_3, \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2). \tag{2.13}$$

En el caso especial en que $\omega_1 = \omega_2$ se produce la generación de segundos armónicos (SHG).

## Generación de segundos armónicos (SHG)

La generación de segundos armónicos se caracteriza por el hecho de que dos fotones incidentes con la misma frecuencia $\omega$ suman su frecuencia en un material cristalino (con periodicidad) de manera que el fotón emitido tiene frecuencia final $2\omega$ cumpliendo con la conservación de energía. La figura 2.10a muestra la geometría de SHG, mientras que la figura 2.10b muestra el diagrama de energía como: to para el SHG. En este caso $\omega_3 = 2\omega_1$ por tanto la ecuación 2.10 se simplifica como:

$$P_i(\omega_3) = \chi^{(2)}_{ixx}(\omega_3, \omega_1, \omega_1) E_x(\omega_1)^2. \tag{2.14}$$

## Generación de diferencia de frecuencias (DFG)

En DFG se absorbe un fotón con frecuencia $\omega_1$ y se emiten dos fotones con frecuencia $\omega_2$ y $\omega_3$ tal que $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$, como lo ilustra el esquema geométrico de interacción en la figura 2.11a y el diagrama de energías 2.11b.

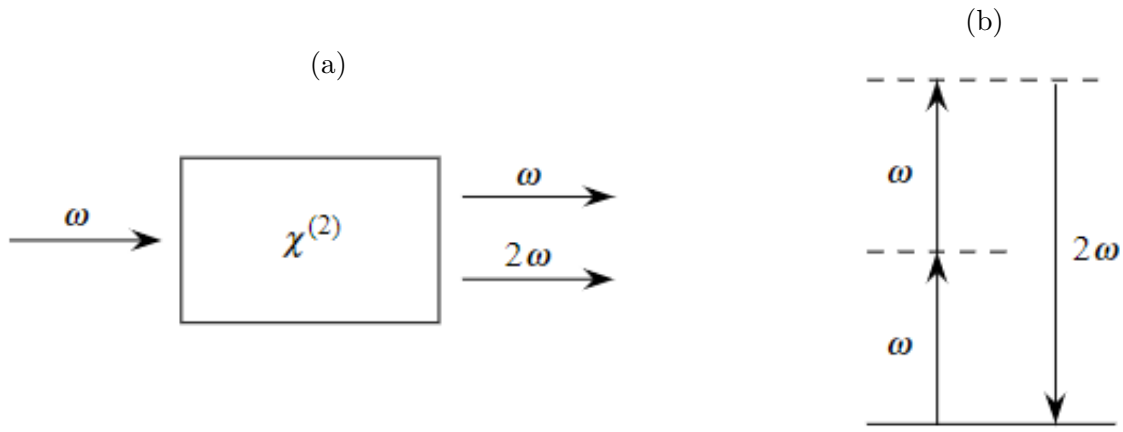



Figura 2.10: (a) Geometría de interacción SHG. (b) Diagrama de energias SHG

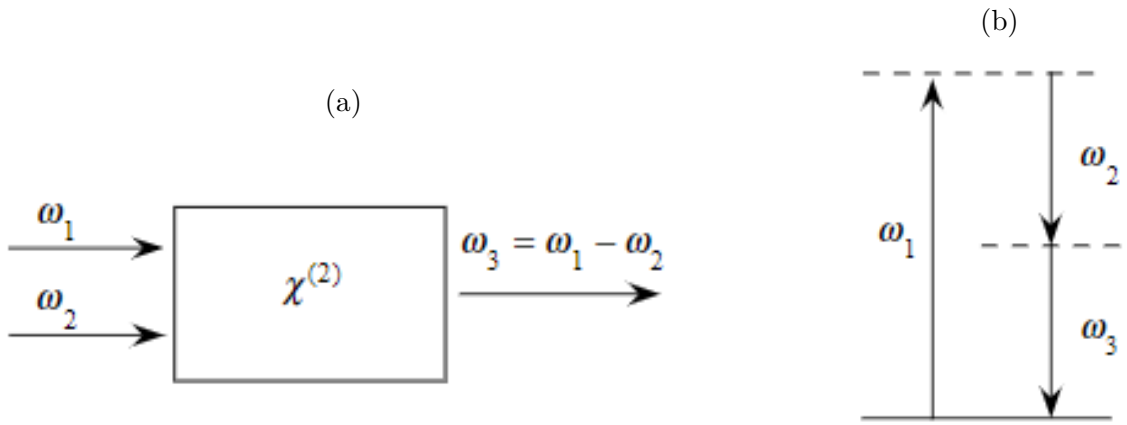



Figura 2.11: (a) Geometría de interacción DFG. (b) Diagrama de energías DFG

Al igual que en SFG, la ecuación 2.10 se simplifica como:

$$P_i(\omega_3) = 2\sum_{jk} \chi^{(2)}_{ijk}(\omega_1 - \omega_2, \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2). \tag{2.15}$$

Nótese que por conservación de energía, se requiere que se destruya el fotón con frecuencia ($\omega_1$) y dos fotones con menor frecuencia ($\omega_2$) y ($\omega_3$) son creados. Lo anterior implica que para un flujo de fotones se produzcan el doble, de esta manera, es posible crear una cascada de fotones y finalmente obtener una cantidad mucho mayor. Por esta razón DFG también es llamada parametrización óptica ascendente.

### 2.2.1. Propiedades de la suceptibilidad no lineal

Algunas de las propiedades de simetría de la suceptibilidad pueden ser exploradas a través de las propiedades del tensor $\chi^{(2)}$. Es necesario determinar los seis tensores:

$$\chi^{(2)}_{ijk}(\omega_1, \omega_3, -\omega_2), \qquad \chi^{(2)}_{ijk}(\omega_1, -\omega_2, \omega_3), \qquad \chi^{(2)}_{ijk}(\omega_2, \omega_3, -\omega_1) \tag{2.16}$$

$$\chi^{(2)}_{ijk}(\omega_2, -\omega_1, \omega_3), \qquad \chi^{(2)}_{ijk}(\omega_3, \omega_1, \omega_2), \qquad \chi^{(2)}_{ijk}(\omega_3, \omega_2, \omega_1) \tag{2.17}$$

además de seis tensores adicionales en la que cada frecuencia es reemplazada por su negativo. En esta expresión los indices $i$, $j$ y $k$ pueden tomar valores de $x$, $y$, y $z$ y cada uno de los 12 tensores contiene 27 componentes cartesianos. Para describir la interacción de la luz con el material deben especificarse 324 entradas, pero dicho número puede ser reducido utilizando las simetrías del tensor.

- **Campos reales:** Debido a que $\vec{P}(\vec{r}, t)$ es una cantidad física medible es necesariamente real, en consecuencia:

$$P_i(-\omega_n - \omega_m) = P_i(\omega_n + \omega_m)^*. \tag{2.18}$$

  También el campo eléctrico debe ser real y consecuentemente

$$E_j(-\omega_r) = E_j(\omega_r)^* \tag{2.19}$$

  Como el campo y la polarización están relacionados a través del vector de suceptibilidad, se concluye que las componentes del tensor heredan la propiedad

$$\chi^{(2)}_{ijk}(-\omega_n - \omega_m, -\omega_n, -\omega_m) = \chi^{(2)}_{ijk}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m)^*. \tag{2.20}$$

- **Simetría de permutación intrínseca:** Teniendo en cuenta que $j$, $k$, $n$ y $m$ son índices mudos, se pueden intercambiar $n$ y $m$ y $j$ y $k$. Al tomar el primer intercambio se obtiene:

$$\chi^{(2)}_{ijk}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m) = \chi^{(2)}_{ikj}(\omega_n + \omega_m, \omega_m, \omega_n) \tag{2.21}$$

| | |
|---|---|
| Triclínico | $\begin{bmatrix} xx & xy & xz \\ yx & yy & yz \\ zx & zy & zz \end{bmatrix}$ |
| Monoclínico | $\begin{bmatrix} xx & 0 & xz \\ 0 & yy & 0 \\ zx & 0 & zz \end{bmatrix}$ |
| Ortorrómbico | $\begin{bmatrix} xx & 0 & 0 \\ 0 & yy & 0 \\ 0 & 0 & zz \end{bmatrix}$ |
| Tetragonal<br>Trigonal<br>Hexagonal | $\begin{bmatrix} xx & 0 & 0 \\ 0 & xx & 0 \\ 0 & 0 & zz \end{bmatrix}$ |
| Cúbico | $\begin{bmatrix} xx & 0 & 0 \\ 0 & xx & 0 \\ 0 & 0 & xx \end{bmatrix}$ |

Cuadro 2.1: Tensor de suceptibilidad $\chi^{(1)}$ para cada simetría cristalina

- **Simetría espacial y medio no lineal:**

- **Influencia de la inversión de simetría en la respuesta no lineal de segundo orden:** Una característica que 11 de los 32 de cristales poseen es la inversión de simetría. Para un material centrosimétrico (cuenta con un elemento de simetría puntual que invierte un objeto con una línea recta) todas las entradas de $\chi^{(2)}$ se hacen 0. La demostración está dada a continuación. Sea

$$\vec{P}(t) = \chi^{(2)}\vec{E}^2(t) \tag{2.22}$$

donde el campo aplicado está dado por

$$\vec{E}(t) = \mathcal{E}cos(\omega t).$$

Al cambiar el signo del campo eléctrico aplicado, el vector de polarización $\vec{P}(t)$

también debe cambiar porque el medio en el que se encuentra es de inversión de simetría, por ende $\vec{P}^{(2)}(t)$ cumple:

$$-\vec{P}^{(2)}(t) = \chi^{(2)} \left[-\vec{E}(t)\right]^2, \tag{2.23}$$

$$\vec{P}^{(2)}(t) = \chi^{(2)} \left[\vec{E}(t)\right]^2, \tag{2.24}$$

Finalmente

$$-\vec{P}(t) = \vec{P}(t) \tag{2.25}$$

condición solamente posible si:

$$\chi^{(2)} = 0. \tag{2.26}$$

- **Simetría espacial en la susceptibilidad de segundo orden:** Como se ha visto los tensores que describen la susceptibilidad están sujetos al grupo de simetría en el que se encuentren. La tabla A.1 presenta los elementos diferentes de cero para la susceptibilidad de segundo orden en cada uno de los 32 cristales[33]. La motivación detrás de la relación de los grupos de simetría y la óptica es entender las reglas de selección ópticas, es decir los niveles energéticos del electrón asequibles dependiendo de la polarización inicial de la luz.

## 2.3. Aplicación: OLEDs

Teniendo en cuenta que los GQDs presentan un bandgap y conversión paramétrica descendente un dispositivo OLED podría aprovechar estas características.

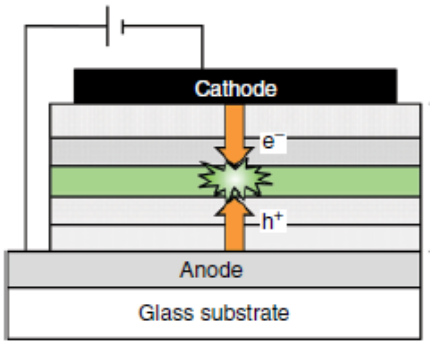



Figura 2.12: Diagrama de portadores de carga tomado de [22].

Los OLEDs son diodos emisores de luz orgánicos compuestos por una *juntura p-n*, dos materiales semiconductores con densidad electrónica opuesta. Es decir, en uno de ellos existe un exceso de electrones (cátodo) y en el otro un exceso de huecos (ánodo), de manera que al aplicar un voltaje entre ambas capas se transportan electrones en dirección hacia los huecos y recíprocamente los huecos se mueven hacia los electrones hasta producirse el fenómeno de recombinación y finalmente emitir de un fotón por fluorescencia como se ilustra en la figura 2.12 tomada de [34].

La selección de materiales resulta trascendental para el correcto funcionamiento del dispositivo, pues dependiendo del nivel energético los electrones van a poder o no moverse libremente. Es importante tener en cuenta que la formación del fotón se da en una capa intermedia y debe atravesar distintas películas del dispositivo. La transparencia ocupa un rol importante para reducir las pérdidas y aumentar la eficiencia. Típicamente, los materiales seleccionados son ensanduchados entre un ánodo y un cátodo con un gradiente continuo en el diagrama de energías del OLED.

En la figura 2.13 tomada de [34] se muestran esquemáticamente algunos conceptos importantes para el funcionamiento del OLED. El bandgap discutido en detalle anteriormente es la diferencia entre LUMO y HOMO, y el nivel de Fermi es la energía teórica de un electrón a temperatura de $0K$. La diferencia entre la energía de Fermi y el nivel del vacío es la función trabajo, potencial a ser vencido si se quiere remover un electrón del material.

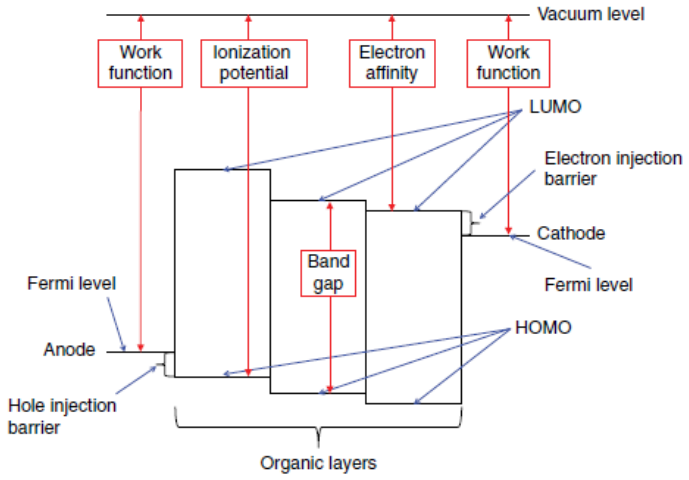



Figura 2.13: Nivel de energía ideal para cada capa de un dispositivo OLED.

### Eficiencia

La eficiencia cuántica (QE) determina la capacidad del dispositivo de convertir corriente eléctrica en fotones. La eficiencia cuántica interna $\eta_{int}$ (IQE) está definida como el número de fotones emitidos por número de recombinaciones entre electrones y huecos[34]. La eficiencia cuántica externa $\eta_{ext}$ (EQE) es definida como el producto entre IQE y la eficiencia de acoplamiento externa $\eta_{out}$ o probabilidad de que el fotón sea reabsorbido en el OLED.

$$\eta_{ext} = \eta_{int} \times \eta_{out} \tag{2.27}$$

$$\eta_{ext} = \gamma \times \eta_r \times q \times \eta_{out} \tag{2.28}$$

$\eta_{ext}$ es también definida como el producto entre el balance de cargas $\gamma$, la probabilidad de emisión del excitón $\eta_r$ (teoricamente es 25 % en fluorescencia), el rendimiento radiativo cuántico $q$ que depende de cada material, y la eficiencia de acoplamiento externa $\eta_{out}$ ilustrado en la figura 2.14a. Es importante señalar que $\eta_{out}$ depende del número de reflexiones internas que puede sufrir el fotón antes de salir del dispositivo, como se muestra la figura 2.14b. Ambas figuras fueron tomadas de [34].

### Caracterización de OLEDs

Usualmente para caracterizar la respuesta de un dispositivo OLED se utilizan los gráficos: Curva $J-V$, Luminiscencia Vs. $J$ y Luminiscencia Vs. Longitud de onda[34].

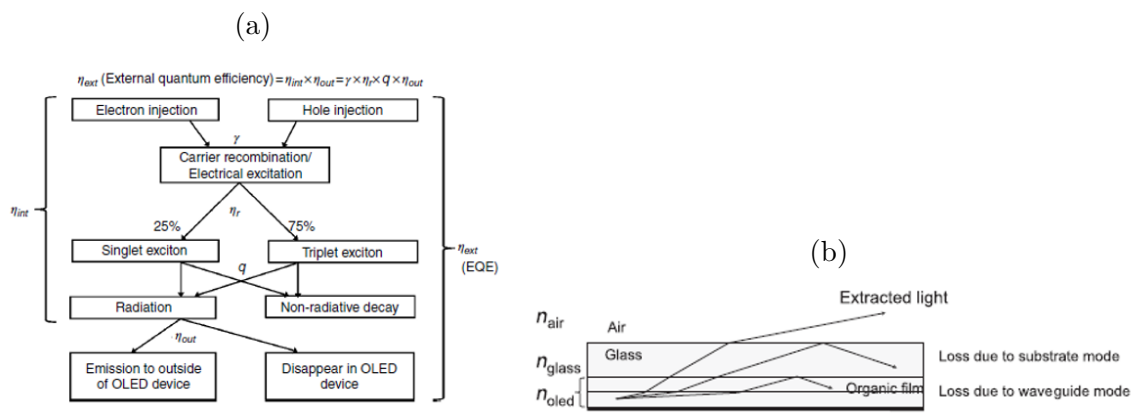



Figura 2.14: (a) Diagrama de dependencia de la eficiencia $\eta_{ext}$ de un OLED. (b) Reflexiones internas de un fotón en diferentes capas de un OLED.

La gráfica 2.15a muestra la respuesta típica de un OLED. Inicialmente al aplicar un voltaje menor a la tensión mínima no hay una respuesta de la corriente, sin embargo apenas supera dicho valor, J se comporta exponencialmente. Dicho de otra manera, los electrones deben tener la suficiente energía para superar el potencial de los materiales y empezar a fluir a través del dispositivo. A dicha barrera se le llama voltaje umbral.

En las gráficas de Luminiscencia Vs. $J$ se aprecia un comportamiento de crecimiento exponencial después de cierto valor umbral. En este caso la corriente $J$ por debajo de ese valor no produce fotones perceptibles en los aparatos de medición. La figura 2.15b tomada de [35] muestra un comportamiento típico de Luminiscencia Vs $J$ para un dispositivo OLED.

Por último en la gráfica de Luminiscencia Vs. longitud de onda se ve un espectro de emisión con distribución asimétrica alrededor de la longitud de onda principal. El espectro da información sobre el espesor, recombinaciones, especies que emiten, excitones, etc[36]. Una gráfica del espectro de emisión de un OLED real es mostrada en la figura 2.15c tomada de [36].

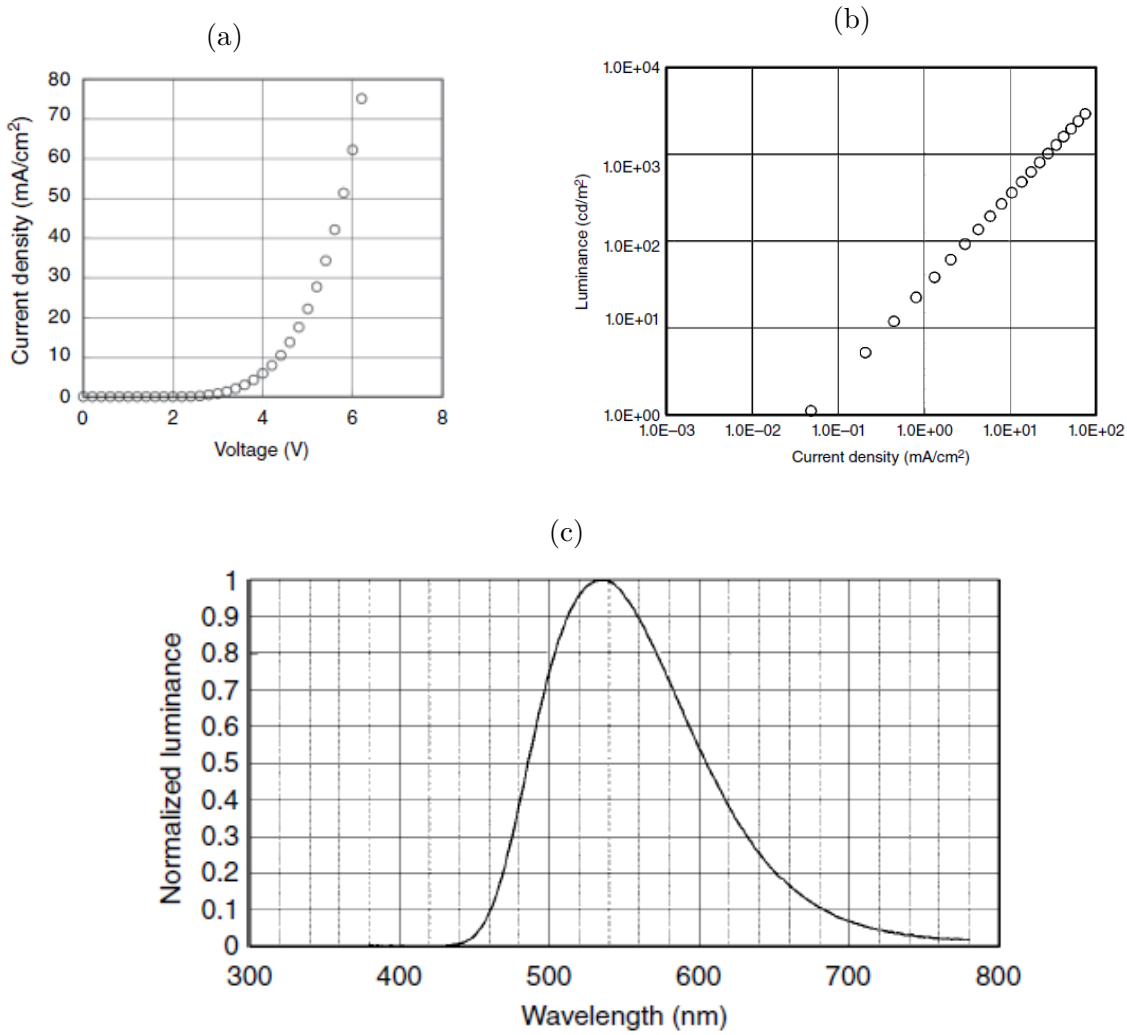



Figura 2.15: (a) Curvas $J - V$ de un dispositivo OLED. (b)Luminiscencia de un dispositivo OLED.(c)Espectro de emisión de un dispositivo OLED.

# Capítulo 3

# Metodología

En este capítulo se discutirá el procedimiento experimental de este proyecto. Inicialmente se hablará sobre los métodos de preparación de los GQDs, la caracterización de ellos y finalmente la deposición de los materiales para realizar OLEDs.

## 3.1. Preparación de GQDs

Los GQDs son producidos mediante exfoliación mecánica de grafeno y este es inicialmente obtenido mediante exfoliación electroquímica.

### 3.1.1. Grafeno

La exfoliación electroquímica se llevó a cabo en el laboratorio de Nanomateriales de la Universidad de los Andes. El método se encuentra estandarizado y es descrito a continuación.

1. Tomando una lámina de grafito (0.254mm) de *Alfa Aesar* de $3cm \times 4cm$ se introduce en 85 ml de $H_2SO_4$ a 0.1 M.

2. Se aplica un voltaje de 8.5V durante aproximadamente 1 hora. El cátodo utilizado es un cable de platino, mientras que el ánodo corresponde a la lámina de grafito descrita previamente, teniendo en cuenta que ambos electrodos deben de quedar tan paralelos como el montaje lo permita.

3. Se filtra muy bien el material que se encuentra dispersado al terminar la exfoliación usando una bomba de vacío de manera que pueda extraerse el exceso

de ácido. Para ello se ubica un filtro de 0,22$\mu m$ y se realizan 4 lavados de 80$ml$ de agua miliporo.

4. En dos tubos de Falcon se distribuye el material luego de los lavados y se somete a un baño sónico de 2.5 horas con 68°$C$ en el equipo *Bransonic Ultrasonic bath CPX/1800H*.

5. Se centrifuga a 4200 RPM durante 1 hora y 20 minutos en el equipo *Hermle Z 306*.

6. Finalmente se realiza la transferencia de solución sin precipitado de 32 ml a otro tubo falcon.

La figura 3.1 representa el proceso descrito anteriormente. En el proceso, la oxidación del agua y la disociación del ácido permiten la exfoliación, pues los iones generados se colocan entre las capas de grafito y pueden romper las fuerzas de Van der Waals. Luego de todo el proceso se obtiene grafeno preparado por exfoliación electroquímica (EEG)[37].

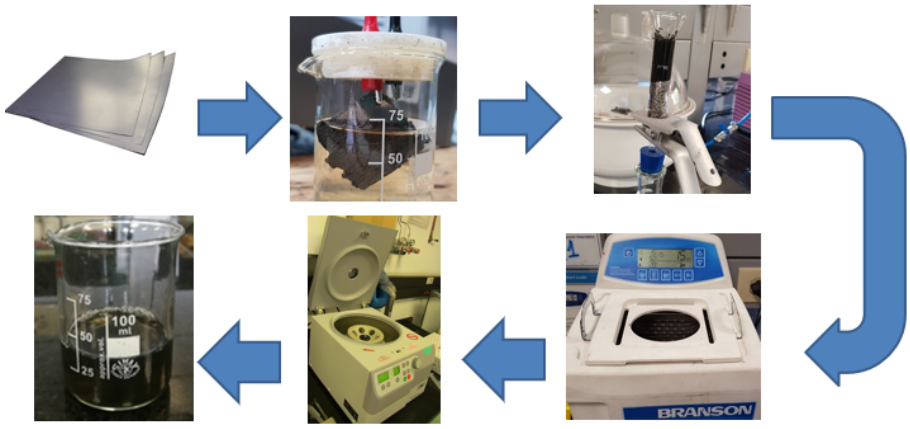



Figura 3.1: Método de preparación de tinta de grafeno

### 3.1.2. Puntos cuánticos de grafeno

A partir de la tinta de EEG se producen puntos cuánticos mediante exfoliación mecánica al usar la punta sónica $Q125$ con una amplitud máxima del 40 % en el laboratorio de Nanomateriales. Este proceso tomó como base el estudio realizado por Alejandra Aguilera en su proyecto de pregrado[38].

La exfoliación mecánica se realiza con la punta sónica programada en intervalos de 45 segundos de operación y 15 segundos de reposo durante tres horas y 45 minutos, teniendo la precaución de mantener la muestra en hielo para evitar daños por sobrecalentamiento. Las fuerzas cortantes de la punta sónica a $15kHz$ fragmentan las hojuelas de grafeno, sin embargo toda la dispersión no adquiere un tamaño homogeneo.

Posteriormente se realiza una ultracentrifugación en el equipo *Kubota 3300* del laboratorio de biofísica a $15000RPM$ durante una hora y 30 minutos en fases de la solución. El principio detrás de este procedimiento es la separación mediante gradiente de ultracentrifugación (DGUC)[39]. El equipo alcanza una aceleración de $191g$ con lo cual agrupa las partículas según su tamaño como lo muestra el esquema teórico en la figura 3.2 y los resultados experimentales del proyecto 3.2b. A pesar de

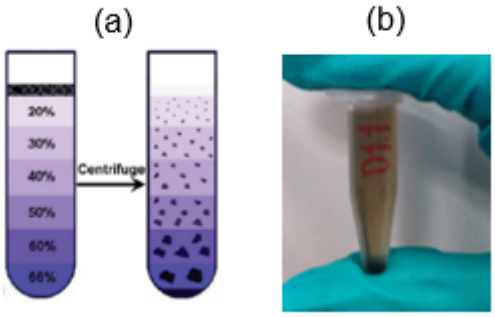



Figura 3.2: (a) Separación según densidad de solución en DGUR. (b) Foto de tinta de GQDs después de ultracentrifugación

que Aguilera obtuvo GQDs, éstos no eran resultados reproducibles, de modo que se optimizó el proceso al agregarle un paso extra de ultracentrifugación. Para ello es importante transferir máximo $1ml$ de la solución a un nuevo eppendorf (tubos de microcentrifuga) cuidando de realizarlo desde arriba hacia abajo para seleccionar material de baja densidad. La nueva ultracentrifugación se realiza bajo las mismas condiciones de la anterior: $1500RPM$ por una hora y 30 minutos.

La figura 3.3 resume gráficamente los pasos descritos para sintetizar GQDs a partir de la tinta EEG. A continuación la caracterización de los GQDs es discutida.

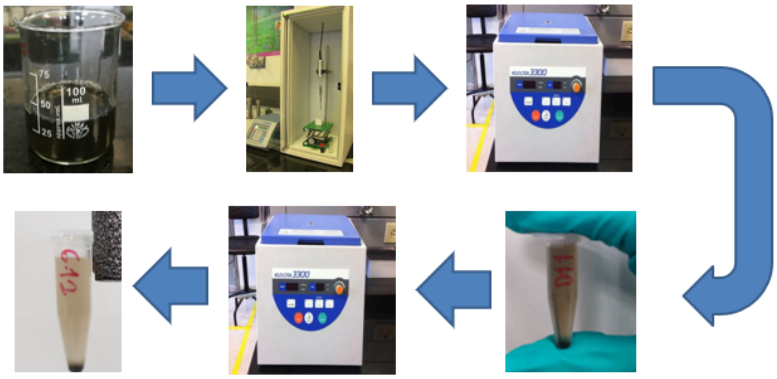


Figura 3.3: Síntesis de GQDs a partir de tinta EEG

## 3.2. Caracterización de GQDs

Para entender el comportamiento óptico de los GQDs se utilizaron las siguientes técnicas de caracterización:

### Espectroscopía UV-vis

Técnica fundamentada en irradiar la muestra con luz monocromática barriendo diferentes longitudes de onda. El material en cuestión tiene la posibilidad de transmitir el fotón incidente o de absorberlo permitiendo transiciones electrónicas. Un detector luego de la colocación de la muestra, puede cuantificar la cantidad de luz absorbida y transmitida. La figura 3.4a muestra el esquema de funcionamiento básico de un espectrofotómetro UV-Vis. Las mediciones fueron realizadas en el laboratorio de Nanomateriales.

### Microscopía de fuerza Atómica (AFM)

Técnica usada para medir la topografía de una superficie. Un barrido espacial es llevado a cabo con una punta o cantilever, mientras un haz es dirigido hacia la punta. El movimiento producido por la fuerza entre la muestra y el cantilever puede deflectar el ángulo que forma el haz y la punta, permitiendo dibujar la superficie punto a punto[40]. La figura 3.4b tomada de [40] ilustra el principio de operación. Las mediciones fueron realizadas en el Centro de Microscopía Uniandes con el equipo Asylum MFP-3D-BIO.

### Espectroscopía Raman

Método utilizado para estudiar los modos de vibración de la muestra por medio de la interacción de la luz con la nube electrónica de los enlaces. Los electrones son llevados a un estado energético virtual y al relajarse se emite un fotón con frecuencia menor (efecto Raman anti-Stokes) o mayor (efecto Raman Stokes)[41]. La nube electrónica sufre deformaciones a energías específicas que son atribuidas a modos de vibración (estiramiento y relajación de los enlaces) como lo representa la figura 3.4c tomada de [42].

### Dispersión dinámica de la luz (DLS)

La dispersión dinámica de la luz aprovecha el movimiento Browniano de una partícula microscópica producido por luz monocromática para determinar su tamaño. El haz provoca un movimiento aleatorio y dependiendo del tamaño de las moléculas se produce a una frecuencia específica. Luego se relaciona el comportamiento temporal con la función de correlación para determinar las dimensiones de la partícula[43]. La caricatura presentada en la figura 3.4d representa la variación del coeficiente de difusión de la función de correlación según el tamaño de partícula.

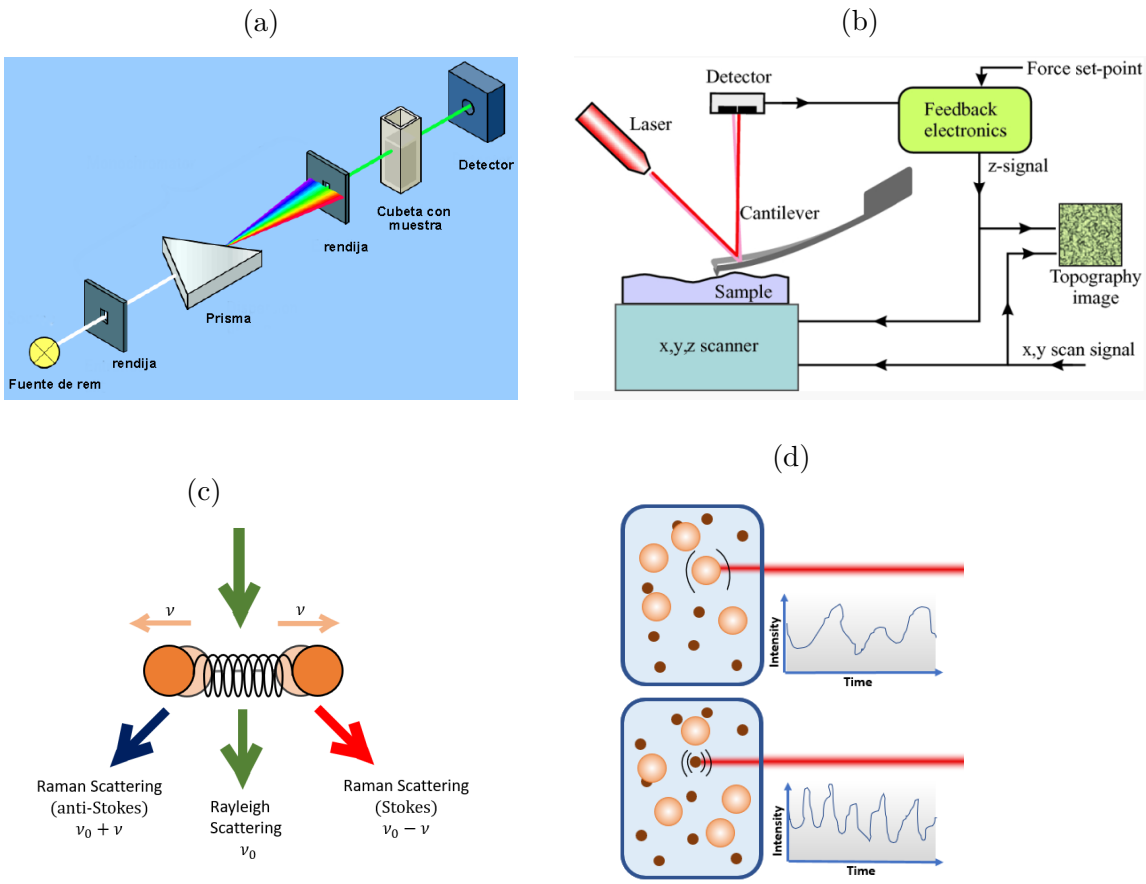



Figura 3.4: (a) Esquema de medisión de espectroscopía UV-Vis. (b) Fundamento teórico de AFM. (c) Principio de funcionamiento de microscopía Raman. (d) Esquema de DLS.

## 3.3. Fabricación de dispositivo OLED

Con el fin de implementar una aplicación optoelectrónica aprovechando las características de los GQDs, se propuso realizar OLEDs con dos arquitecturas tipo sandwich. La primera de ellas con capas de *ITO/PEDOT:PSS/F8BT/AG* (figura 3.5a) que funge como OLED de referencia y el segundo diseño con una capa intermedia de GQDs: *ITO/PEDOT:PSS/GQDs/F8BT/AG* (figura 3.5a).

Los dispositivos fueron fabricados sobre vidrios de 3cm$\times$ 1.5cm con una capa de *ITO* de $100nm \pm 1{,}8nm$ y resistencia de hoja de $20\Omega \pm 2sq^{-1}$ de Ossila. Un pretratamiento de limpieza de plasma es utilizado para activar la superficie del ITO, reduciendo la función trabajo, de manera que la capa transportadora de huecos pueda adherirse correctamente [44].

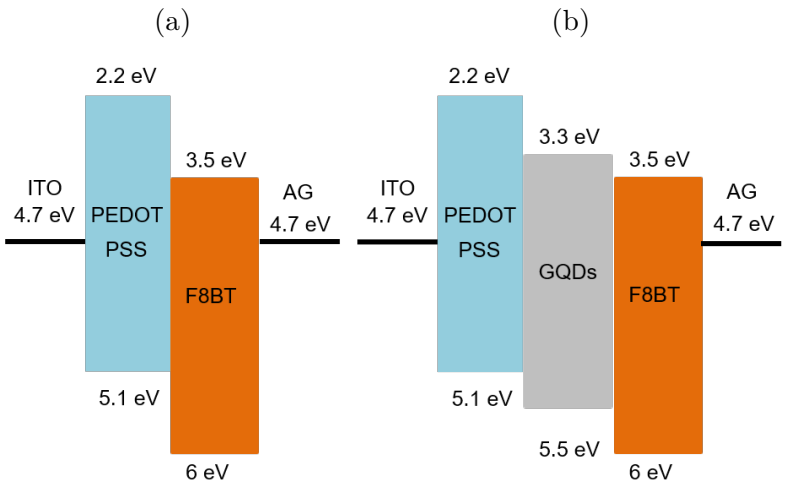



Figura 3.5: Arquitecturas de OLED de referencia (a) y OLED con GQDs (b).

## Capa transportadora de huecos (HTL)

El PEDOT:PSS, un polímero conductor transparente, se desempeña en el OLED como la capa transportadora de huecos[45] y es obtenido comercialmente de Sigma-Aldrich en solución acuosa al 1.3 % en peso. Antes de ser depositado, se realiza un proceso de filtración que previene que las aglomeraciones del material se ubiquen en la capa de ITO.

Esta capa fue depositada en el Spin-Coater con el método dinámico, usando $24\mu l$ a 3000rpm durante 1 minuto. Después se realizó un recocido durante 15 minutos a una temperatura de 150°C[46].

## Capa transportadora de electrones y capa activa (ETL)

El F8BT en los dispositivos cumple dos propósitos: es un buen conductor electrónico y funciona como capa activa del dispositivo[47]. Es obtenido comercialmente de Ossila y para su deposición se diluye en tolueno a razón de 15 mg/ml.

Esta capa fue depositada en el Spin - Coater en modo estático, usando 20 $\mu$l de la disolución a 2000RPM para obtener un aproximado de $80 \pm 10$ nm de grosor[46]. Después se realizó un recocido durante 15 minutos a una temperatura de 80°C por 10 minutos.

## Evaporación de electrodos

El método de más cuidado es la evaporación térmica de los electrodos. El equipo utilizado es un evaporador térmico nuevo del laboratorio de Nanomateriales (figura 3.6a), diseñado y ensamblado por César Talero, Jhony Turizo y Robinson Moreno de la Universidad de los Andes[48]. Se depositó 100nm de Ag de aproximadamente 100 nm de espesor en las siguientes tasas: 0.2Å/s durante los primeros $10 \pm 0{,}2$ nm, 0.5Å/s hasta alcanzar $50 \pm 2$ nm y 1Å/s hasta los 100nm.

Se escogió un patrón para deposición usado en otros proyectos del grupo de investigación con buenos resultados y específicamente diseñado para la medición de curvas $J - V$ en el equipo mencionado en la siguiente sección.

(a) (b)

Figura 3.6: (a) Evaporador térmico. (b) Dispositivos fabricados.

# Capítulo 4

# Análisis y resultados

En este capítulo se discutirán los resultados que tuvo el proyecto. Los GQDs arrojaron características interesantes de fluorescencia inclusive en respuestas no lineales, mientras que los dispositivos presentaron múltiples problemas que no les permitieron funcionar.

## 4.1. Fabricación de GQDs

Antes de agregar el último paso de centrifugación no se había podido obtener los GQDs. La tinta era mucho más oscura y al utilizar UV-Vis no se observa el pico absorbancia principal del grafeno. Inicialmente se planteó la posibilidad de utilizar filtros de 0,22$\mu$m asistido por una bomba de vacío, sin embargo, el espectro de absorbancia sugería que no había paso de GQDs a través del filtro (figura 4.1). Se dedujo que todo el material era retenido en el filtro.

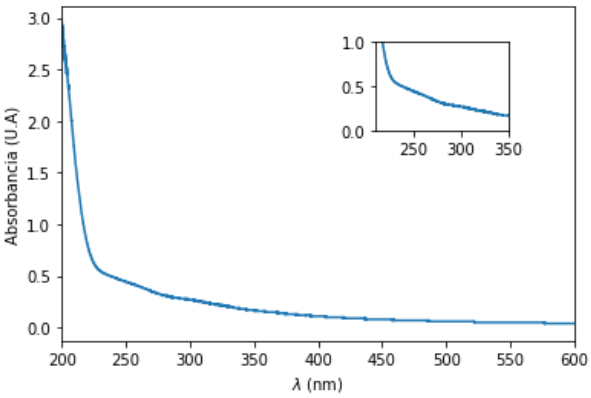



Figura 4.1: UV-vis de tinta después de filtrar.

Entonces se agregó la segunda centrifugación y fue fácil identificar que el espectro de absorbancia correspondía a lo reportado en la literatura por el grupo de investigación de Deep et. al[49]. Como se puede ver en la figura 4.2 hay una gran diferencia en la región ultravioleta entre los espectros del grafeno y los GQDs obtenidos, pues en el último se presentan transiciones atribuidas al confinamiento cuántico. Es decir que el tamaño de los GQDs modifica el bandgap como se discutió anteriormente y puede ser visualizado en el espectro de absorbancia[50]. Para ambos casos se presenta un pico en una región entre 255$nm$ y 260nm correspondiente a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, no obstante se puede apreciar una aparición de un hombro en la pendiente de el espectro de los GQDs (señalada por la linea punteada) que adquiere sentido por las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ en 312,6$nm$. La aparición de esta transición es posible por la adhesión de nuevos grupos funcionales en los bordes de los GQDs[51].

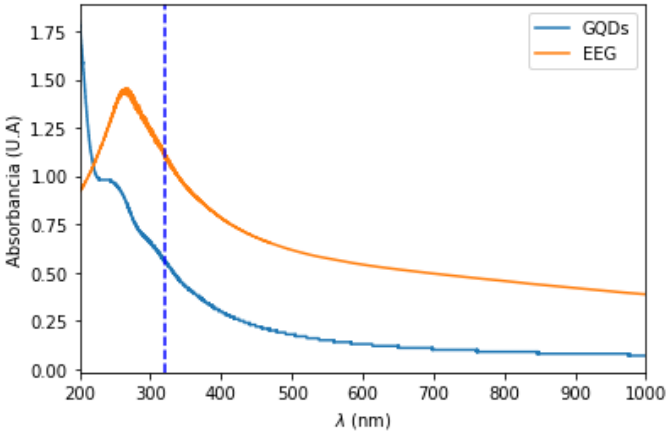



Figura 4.2: UV-vis de EEG inicial y GQDs obtenidos.

A partir de la gráfica de UV-Vis se utilizó el método Tauc para obtener el bandgap óptico[52] mostrado en la figura 4.3. Las intersecciones entre las lineas punteadas y la absorbancia de valor 0 representan el bandgap de la muestra, en este caso los GQDs tienen $E_g = 3{,}08$. Luego de tener una respuesta satisfactoria en el espectro de absorbancia UV-Vis se utilizó la espectroscopía Raman (mostrada en la figura 4.4) para estudiar los modos vibracionales de los GQDs, los cuales son resonancias de los enlaces atómicos. Se presentaron dos picos en el intervalo medido a 1314.5$cm^{-1}$ y 1595,5$cm^{-1}$ correspondientes a los modos vibracionales D y G. Según Thomsen et. al.[53].el modo vibracional D sólo puede ser producido si existe doble resonancia:

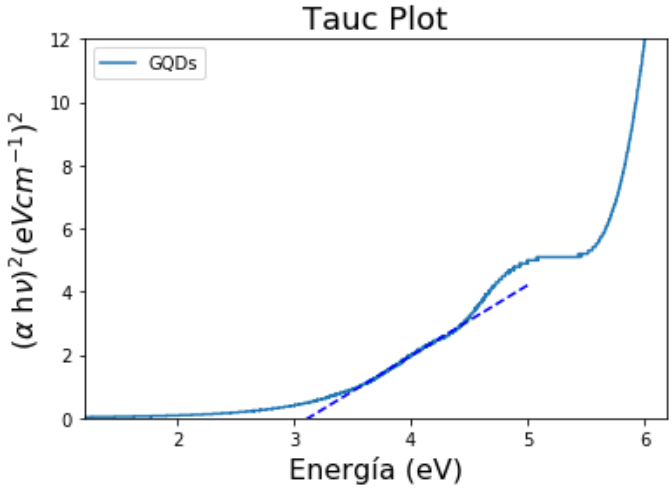



Figura 4.3: Tauc plot de GQDs y EEG.

primero un electrón debe ser excitado y dispersado inelasticamente por un fotón. Posteriormente un defecto o un efecto de frontera debe dispersarlo elásticamente para producir una recombinación. La estructura organizada del grafeno impide que se presente el pico, sin embargo en los GQDs existe desorden y no hay un arreglo definido que se refleja con una alta en el modo D. Algunos grupos de investigación relacionan el coeficiente entre $I_D/I_G$ (3.26 para este caso) como la razón de orbitales atómicos $sp^3/sp^2$[54], pues los GQDs son susceptibles de presentar resonancia en modos vibracionales relativos a enlaces con otros grupos funcionales. El modo vibracional G está presente en los materiales derivados del carbón, pues son los enlaces C-C que entran en resonancia produciendo fonones.

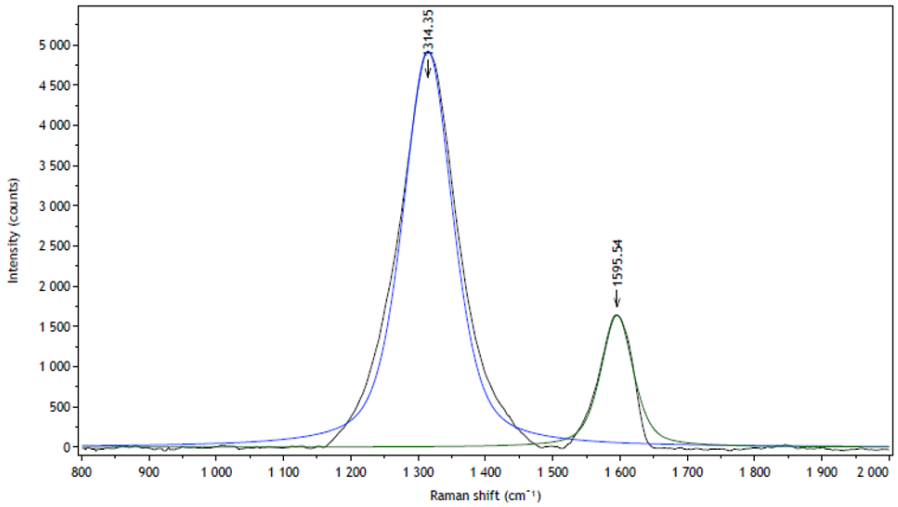



Figura 4.4: Resultados de Espectroscopía Raman para los GQDs.

Teniendo en cuenta que la caracterización de absorbancia UV-Vis y Raman rectificaban el carácter nanométrico de los GQDs, se utilizó AFM para realizar una caracterización morfológica. Las imágenes 4.5a y 4.5b muestran que para la deposición, el tamaño máximo en el plano de los GQDs es de $97 \pm 23$nm y $91 \pm 41$nm respectivamente. Las figuras 4.5c y 4.5d muestran el perfil de las zonas demarcadas que tiene como altura máxima 0.9Åy 1.5Ârespectivamente. Las imágenes 4.5a y 4.5b dan cuenta de una forma de nanodiscos de grafeno, cuyas dimensiones no permiten concluir que existe confinamiento cuántico.

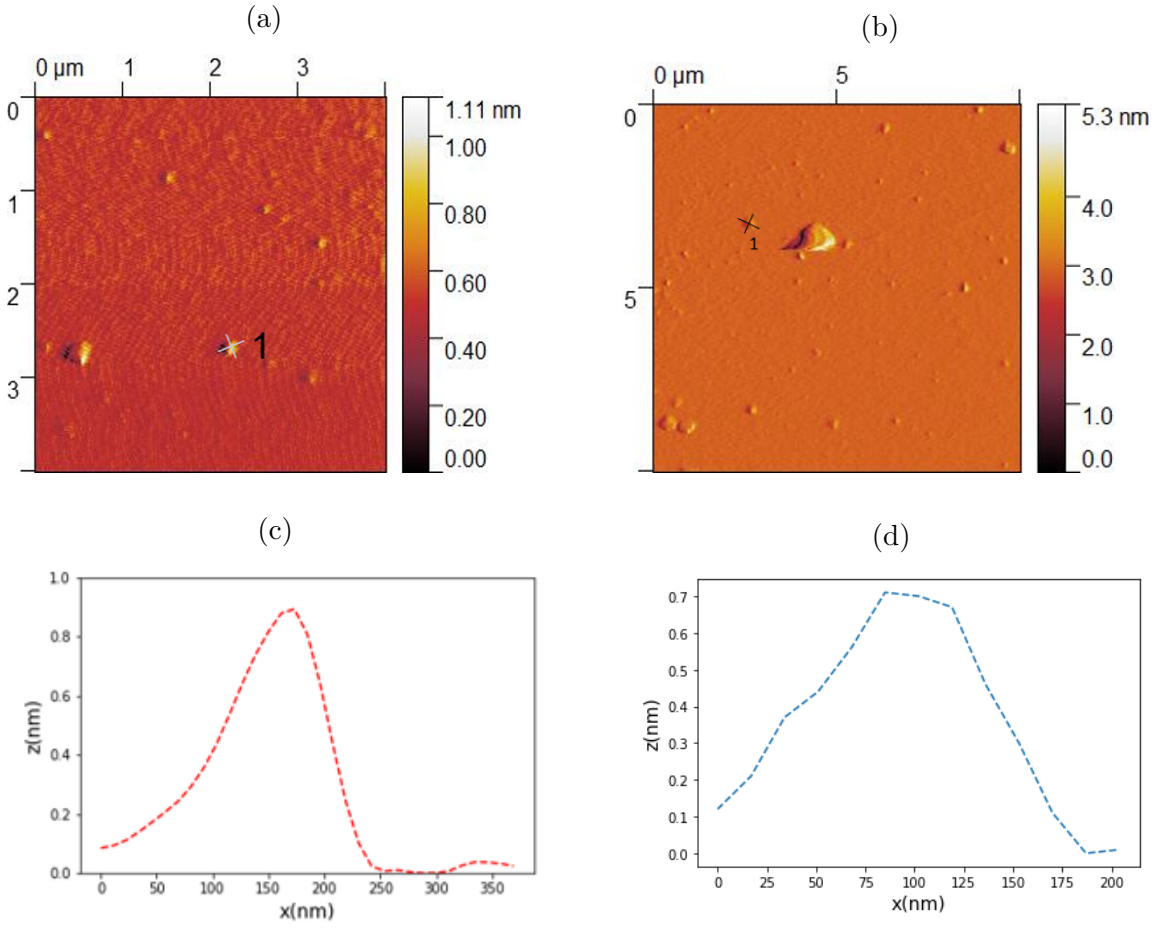



Figura 4.5: (a), (b) Topografía AFM de tinta depositada sobre sustratos de vidrio. (c), (d) son el perfil de altura correspondientes a los puntos señalados en (a) y (b).

Puesto que no es posible generalizar sobre los tamaños de los nanodiscos utilizando solamente imágenes AFM, se utilizó DLS para hallar un valor aproximado de la longitud de los mismos. La figura 4.6 muestra la distribución de tamaño de los GQDs, con un tamaño promedio de $100 \pm 32$nm. Dicha distribución es asimétrica y

atribuida al DGUR de la ultracentrifugación. Debe tenerse en cuenta que DLS mide la frecuencia del movimiento generado por la excitación de un láser en el medio (en este caso acuoso), y que debe existir un movimiento en la dirección perpendicular al plano del disco que forman los nanodiscos (dirección z). El pico está relacionado con la altura de los nanodiscos.

Ya que el cálculo mediante DLS precisa del coeficiente de refracción del material y se tomó el del grafeno, no es posible fiarse en los valores arrojados de la medición. Sin embargo la distribución de tamaños sí es correcta.

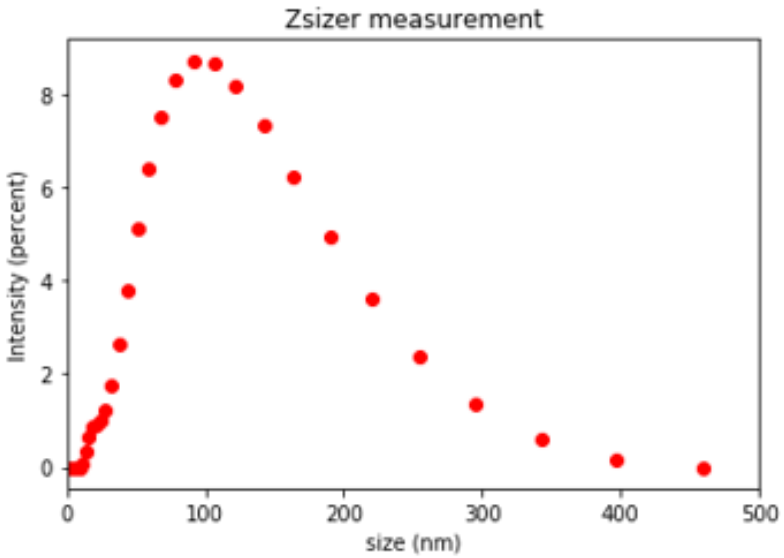



Figura 4.6: Distribución de tamaños de los nanodiscos.

### 4.1.1. Fluorescencia

Utilizando espectrometría de fluorescencia se midió la respuesta de los GQDs a distintas longitudes de excitación. La primera muestra es excitado con 350nm mostró una respuesta clara en 700nm (ver figura 4.7a). Al realizar un acercamiento se distingue una distribución simétrica que puede ser modelada como una gaussiana, fenómeno atípico en los GQDs, pues la emisión de fotones está relacionada con el bandgap y este a su vez es proporcional al tamaño, que como se vio anteriormente es asimétrico.

Se realizó entonces distintas tomas de datos barriendo las longitudes de onda de la fuente desde 350 nm hasta 410 nm. El resultado (plasmado en la tabla 4.1) no tiene concordancia con la teoría clásica de la fluorescencia por dos situaciones. La primera

(a) (b)

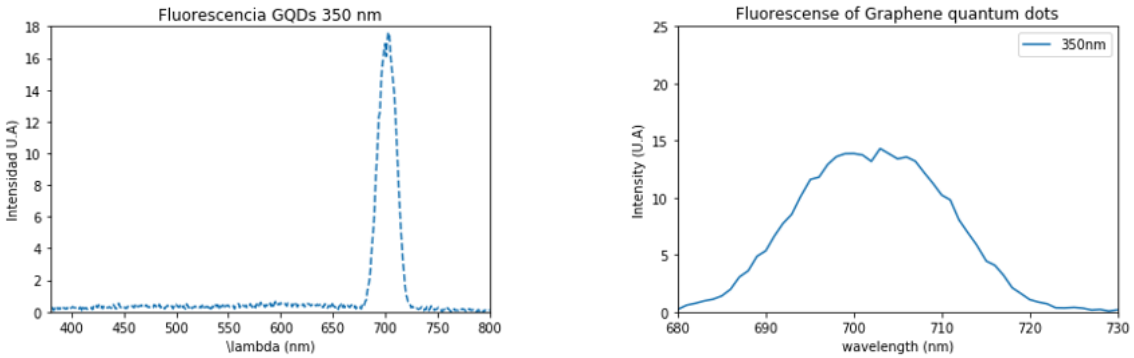



Figura 4.7: Respuesta de fluorescencia de GQDs a 350nm de excitación

de ellas la dependencia de la longitud de respuesta con respecto a la longitud de excitación 4.8a.La literatura advierte que el espectro de emisión se encuentra alrededor de una longitud de onda fija[55] a consecuencia de que el tamaño de los nanodiscos no es suficientemente variable como para que se emitan fotones con longitud de onda entre 700nm y 820nm. La intensidad del pico además presentaba una distribución semejante a la figura 4.6.

| $\lambda_{exc}$ | 350 | 360 | 370 | 380 | 390 | 400 | 410 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\lambda_{em}$ | 700 | 720 | 740 | 760 | 780 | 800 | 820 |
| $\Delta\lambda$ | 350 | 360 | 370 | 380 | 390 | 400 | 410 |

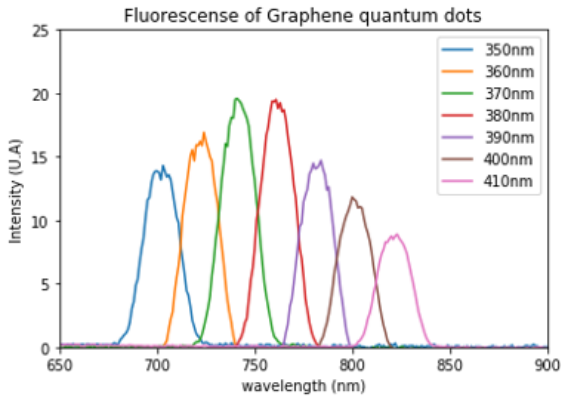
Cuadro 4.1: Longitudes de excitación y emisión en fluoroescencia de los GQDs

Al analizar la distribución de los picos es compatible con la distribución de tamaño, sugiriendo una relación directa entre la respuesta y el tamaño de los GQDs, sin embargo es necesario refinar más el DLS para poder establecer un modelo matemático entre ambos.

Por otro lado, al analizar la tabla 4.1 y graficar la emisión de respuesta en términos de la excitación se presenta un fenómeno de doblamiento de la longitud de onda. Debido a la particularidad de la fluorescencia se realizó con otra muestra completamente distinta (realizada usando inclusive otra muestra de grafeno) y los resultados fueron reproducibles. La figura 4.9 muestra lo descrito anteriormente.

Adicionalmente, las longitudes de onda de los fotones emitidos preservan la energía.

(a)




(b)

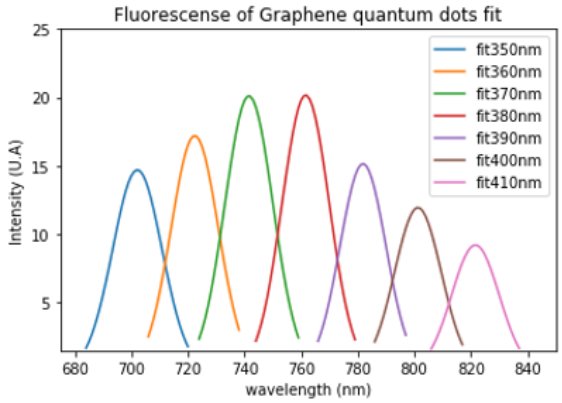



Figura 4.8: Respuesta de fluorescencia original (a) y modelada como una gaussiana

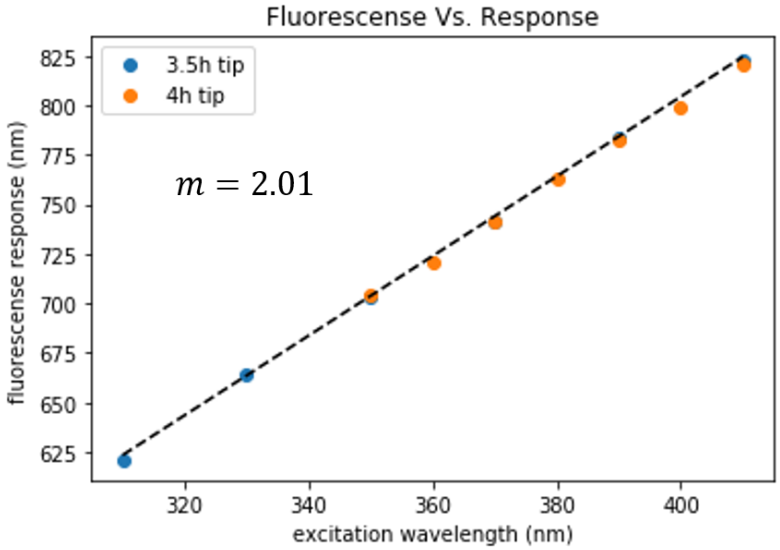



Figura 4.9: Distribución de tamaños de GQDs.

Los nanodiscos se encuentran en una región de segundo orden, específicamente en amplificación óptica paramétrica. Como se discutió anteriormente solamente puede coexistir este orden si no hay centrosimetría, y fue realizado por la exfoliación mecánica.

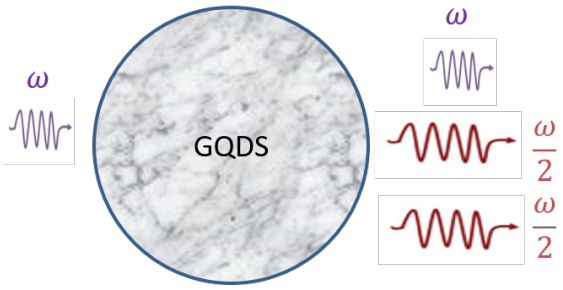



Figura 4.10: Respuesta no lineal en GQDs.

Son varias las aplicaciones que se abren campo ante esta característica: La no centrosimetría permite realizar piezoeléctricos, debido a la acumulación de huecos o electrones de manera asimétrica en el cuerpo geométrico, que al aplicar tensión mecánica originan movimientos electrónicos. Además de ello, La ampliación óptica paramétrica permite emitir un mayor número de fotones con un flujo determinado, y específicamente para este caso se pueden emitir longitudes de onda deseadas.

## 4.2. OLEDS

Aunque se realizaron 28 dispositivos LED intentando seguir los pasos descritos en la metodología, ninguno tuvo una respuesta luminiscente. Por otro lado se realizó un estudio de la absorción de la capa de PEDOT:PSS.

Diferentes problemas fueron encontrados y resueltos a medida de que se fabricaban los OLEDs. El primer contratiempo se presentó en la deposición del PEDOT:PSS, en 10 dispositivos se identificaron situaciones con este material. La falta de activación del ITO disminuía la posibilidad de éxito y en algunos casos es crucial, pues cuando no se hace un recubrimiento total de la superficie en la evaporación térmica habrá mayor posibilidad de que se presenten cortos entre la plata y el ITO. Para solucionar esto se estandarizó un proceso de limpieza para retirar impurezas.

La aglomeración de PEDOT:PSS fue otra situación a evitar. A pesar de filtrar el material con una jeringa varias veces, la deposición podía tener cúmulos del que impedían el recubrimiento total del ITO porque en la cara externa (hacia el radio mayor) de la aglomeración quedan espacios sin material. Además de ello, cuando se deposita la siguiente capa va a presentar muchas irregularidades en ese punto.

En cuanto a la deposición del F8BT, la cantidad del material es importante. Inicialmente se utilizó un volumen en un orden de magnitud mayor a la usada en la literatura usualmente, lo que desbalanceaba los portadores de carga y probablemente las recombinaciones necesarias para emitir de manera notoria no se daban.

Inicialmente se se utilizó pintura de plata para contactar. Innegablemente el espesor de la capa excedía los micrómetros y en el momento de medir la curva $J - V$ entre pines se formaban cortos.

Para la deposición de plata se debía tener cuidado con la rata de corriente que se utilizaba y en varias muestras se suministró una muy alta que terminó por realizar un corto entre la plata y el ITO.

La tabla 4.2 sintetiza los problemas identificados en los dispositivos fabricados.

| Dispositivo | Capa | Contratiempo |
|---|---|---|
| $A_1$ | ITO | No hubo adherencia del PEDOT:PSS |
| $A_2$ | ITO | No hubo adherencia del PEDOT:PSS |
| $A_3$ | PEDOT:PSS | Se presentaron aglomeraciones |
| $A_4$ | PEDOT:PSS | Se presentaron aglomeraciones |
| $B_1$ | PEDOT:PSS | Se presentaron aglomeraciones |
| $B_2$ | PEDOT:PSS | Se presentaron aglomeraciones |
| $B_3$ | PEDOT:PSS | Se presentaron aglomeraciones |
| $B_4$ | PEDOT:PSS | Se presentaron aglomeraciones |
| $B_5$ | PEDOT:PSS | Se presentaron aglomeraciones |
| $B_6$ | PEDOT:PSS | Se presentaron aglomeraciones |
| $C_1$ | PEDOT:PSS | Se presentaron aglomeraciones |
| $C_2$ | PEDOT:PSS | Se presentaron aglomeraciones |
| $C_3$ | PEDOT:PSS | Se presentaron aglomeraciones |
| $C_4$ | PEDOT:PSS | Se presentaron aglomeraciones |
| $C_5$ | F8BT | Exceso de material |
| $C_6$ | F8BT | Exceso de material |
| $D_1$ | Medición | Se movió el dispositivo antes de aplicar la máscara. |
| $D_2$ | Medición | Se movió el dispositivo antes de aplicar la máscara. |
| $D_3$ | Medición | Se movió el dispositivo antes de aplicar la máscara. |
| $D_4$ | Plata | Exceso de corriente |
| $E_1$ | Plata | Se utilizó pintura de plata |
| $E_2$ | Plata | Se utilizó pintura de plata |
| $F_1$ | Plata | Exceso de corriente |
| $F_2$ | Plata | Exceso de corriente |
| $F_3$ | Plata | Exceso de corriente |
| $F_4$ | Plata | Exceso de corriente |
| $G_1$ | NA | No identificado |
| $G_2$ | NA | No identificado |

Cuadro 4.2: Contratiempo para cada dispositivo fabricado.

# Capítulo 5

# Conclusiones

En este proyecto fue posible obtener nanodiscos de grafeno a partir de de láminas de grafito mediante exfoliación electroquímica para producir tintas de EEG y posteriormente exfoliación mecánica para producir nanoestructura s en forma de disco con dimensiones aproximadas de 100nm de diámetro y entre 0 y 4nm de ancho.

Para caracterizar los nanodiscos se utilizaron técnicas de AFM, espectrofotometría UV-vis y espectroscopía Raman que rectificaron el tamaño de los mismos. Dicho tamaño se encuentra en un intervalo de fenómenos posibles por el confinamiento cuántico.

En el proceso de caracterización se obtuvo respuesta no lineal en fluorescencia, específicamente amplificación óptica paramétrica. En particular se identificó una longitud de respuesta correspondiente al doble de la longitud de excitación. Por otro lado, la respuesta para una sola longitud de onda presenta una distribución simétrica, algo no esperado según la literatura.

Se relacionó la distribución de máximos para diferentes longitudes de onda en el fenómeno no óptico con la distribución de tamaño de los nanodiscos y mediante dispersión de luz dinámica se encontró que puede haber una relación directa entre ambos, a pesar de no ser posible fiarse de los valores numéricos arrojados por DLS por la asumción en el coeficiente de refracción de los nanodiscos.

Se fabricaron 28 dispositivos OLEDs que no presentaron respuesta luminiscente, aunque se pudo identificar el porqué de su disfuncionalidad en 26 de ellos. El paso crítico

en la realización de ellos es la deposición de los electrodos mediante evaporación térmica.

## 5.1. Trabajo futuro

Se propone continuar con la caracterización topográfica mediante técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Caracterizar además la no centrosimetría mediante la técnica de microscopía de fuerza piezorespuesta (PFM).

En cuanto a la fluorescencia, es necesario realizar nuevamente medidas con diferentes intensidades y realizar medidas de fotoluminiscencia (PL). Ambos pueden dar luces en los fenómenos ópticos no lineales. También es interesante poder entender el porqué del doble de la longitud de onda es siempre la respuesta, de manera que encontrar una teoría que lo sustente nos ayudaría a entender la estructura de los GQDs. Para hallar la relación entre la distribución de tamaño y la fluorescencia es necesario realizar pruebas de elipsometría para hallar el índice de refracción. Para la fluorescencia se sugiere medir la respuesta en función de la intensidad de excitación.

Sería muy interesante poder acceder a un equipo de ultracentrifugación con más potencia que permita realiza centrifugaciones a 20000RPM. Caracterizar el tamaño promedio a diferentes velocidades posibilitaría estandarizar el método en el laboratorio.

Finalmente, el proyecto tiene como objetivo determinar también una manera estandar para realizar OLEDs como una aplicación, por eso es imprescindible entender qué se realizó incorrectamente para que no funcionaran los dipositivos. Después de ello, fabricar los dispositivos con las dos arquitecturas propuestas aquí y analizar las diferencias en la emisión.

# Apéndice A

| Estructura | Clase | Entradas distintas a 0 |
|---|---|---|
| Triclínica | $C_1$ | Todos los elementos son independientes y diferentes a 0. |
| | $S_2$ | Todos los elementos son 0 |
| Monoclínica | $C_2$ | $xyz$, $xzy$, $xxy$, $xyx$, $yxx$, $yyy$, $yzz$, $yzx$, $yxz$, $zyz$, $zzy$, $zxy$, $zyx$ |
| | $C_{1h}$ | $xxx$, $xyy$, $xzz$, $xzx$, $xxz$, $yyz$, $yzy$, $yxy$, $yyx$, $zxx$, $zyy$, $zzz$, $zzx$, $zxz$ |
| | $C_{2h}$ | Todos los elemntos son 0 |
| Ortorrómbica | $D_2$ | $xyz$, $xzy$, $yzx$, $yxz$, $zxy$, $zyx$ |
| | $C_{2v}$ | $xzx$, $xxz$, $yyz$, $yzy$, $zxx$, $zyy$, $zzz$ |
| | $D_{2h}$ | Todos los elementos son 0 |
| Tetragonal | $C_4$ | $xyz = -yxz$, $xzy = -yzx$, $xzx = yzy$, $xxz = yyz$, $zxx = zyy$, $zzz$, $zxy = -zyx$ |
| | $S_4$ | $xyz = yxz$, $xzy = yzx$, $xzx = -yzy$, $xxz = -yyz$, $zxx = -zyy$, $zxy = zyx$ |
| | $D_4$ | $xyz = -yxz$, $xzy = -yzx$, $zxy = -zyx$ |
| | $C_{4v}$ | $xzx = yzy$, $xxz = yyz$, $zxx = zyy$, $zzz$ |
| | $D_{2d}$ | $xyz = yxz$, $xzy = yzx$, $zxy = zyx$ |
| | $C_{4h}$ | Todos los elementos son 0 |
| | $D_{4h}$ | Todos los elementos son 0 |
| Cúbica | $O$ | $xyz = -xzy = yzx = -yxz = zxy = -zyx$ |
| | $T_d$ | $xyz = xzy = yzx = yxz = zxy = zyx$ |
| | $T$ | $xyz = yzx = zxy, xzy = yxz = zyx$ |
| | $O_h$ | Todos los elementos son 0 |
| Triagonal | $C_3$ | $xxx = -xyy = -yyz = -yxy$, $xyz = -yxz, xzy = -yzx$, $xzx = yzy$, $xxz = yyz$, $yyy = -yxx = -xxy = -xyx$, $zxx = zyy$, $zzz, zxy = -zyx$ |
| | $D_3$ | $xxx = -xyy = -yyx = -yxy$, $xyz = -yxz$, $xzy = -yzx$, $zxy = -zyx$ |
| | $C_{3v}$ | $xzx = yzy$, $xxz = yyz$, $zxx = zyy$, $zzz$, $yyy = -yxx = -xxy = -xyx$ |
| | $D_{3d}$ | Todos los elementos son 0 |
| Hexagonal | $C_6$ | $xyz = -yxz$, $xzy = -yzx$, $xzx = yzy$, $xxz = yyz$, $zxx = zyy$, $zzz$, $zxy = -zyx$ |
| | $C_{3h}$ | $xxx = -xyy = -yxy = -yyx$, $yyy = -yxx = -xyx = -xxy$ |
| | $D_6$ | $xyz = -yxz, xzy = -yxz$, $zxy = -zyx$ |
| | $C_{6v}$ | $xzx = yzy$, $xxz = yyz$, $zxx = zyy$, $zzz$ |
| | $D_{3h}$ | $yyy = -yxx = -xxy = -xyx$ |
| | $C_{6h}$ | Todos los elementos son 0 |
| | $D_{6h}$ | Todos los elementos son 0 |

Cuadro A.1: Propiedades del tensor $\chi^{(2)}$ para cada uno de las 32 clases de cristal.

# References


[1] Z. Wang, H. Zeng y L. Sun, «Graphene quantum dots: versatile photoluminescence for energy, biomedical, and environmental applications», en, *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 3, n.º 6, págs. 1157-1165, ene. de 2015, Publisher: The Royal Society of Chemistry, ISSN: 2050-7534. DOI: 10.1039/C4TC02536A. dirección: https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/tc/c4tc02536a (visitado 7 de jul. de 2020) (vid. pág. 1).

[2] P. Tian, L. Tang, K. Teng y S. Lau, «Graphene quantum dots from chemistry to applications», en, *Materials Today Chemistry*, vol. 10, págs. 221-258, dic. de 2018, ISSN: 24685194. DOI: 10.1016/j.mtchem.2018.09.007. dirección: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2468519418301228 (visitado 2 de jun. de 2020) (vid. págs. 1, 5, 7).

[3] G. Ruess y F. Vogt, «Höchstlamellarer Kohlenstoff aus Graphitoxyhydroxyd.», de, *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, vol. 78, n.º 3, págs. 222-242, mayo de 1948, ISSN: 1434-4475. DOI: 10.1007/BF01141527. dirección: https://doi.org/10.1007/BF01141527 (visitado 2 de jun. de 2020) (vid. págs. 1, 2).

[4] P. R. Wallace, «The Band Theory of Graphite», *Physical Review*, vol. 71, n.º 9, págs. 622-634, mayo de 1947, Publisher: American Physical Society. DOI: 10.1103/PhysRev.71.622. dirección: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.71.622 (visitado 2 de jun. de 2020) (vid. pág. 1).

[5] H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer y U. Hofmann, «Das Adsorptionsverhalten sehr dünner Kohlenstoff-Folien», de, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 316, n.º 3-4, págs. 119-127, 1962, _eprint: https://onlinelibrary.wiley.com/ ISSN: 1521-3749. DOI: 10.1002/zaac.19623160303. dirección: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/zaac.19623160303 (visitado 2 de jun. de 2020) (vid. pág. 2).

[6] W. S. Hummers y R. E. Offeman, «Preparation of Graphitic Oxide», *Journal of the American Chemical Society*, mar. de 1958, Publisher: American Chemical Society (ACS), ISSN: 1520-5126. DOI: 10.1021/ja01539a017. dirección: https://www.scienceopen.com/document?vid=5e0f30ad-2577-4f6b-9eb1-30e340f38b21 (visitado 2 de jun. de 2020) (vid. pág. 2).

[7] J. A. Schouten, «Dirac Equations in General Relativity: 1. Four Dimensional Theory», en, *Journal of Mathematics and Physics*, vol. 10, n.º 1-4, págs. 239-271, 1931, _eprint: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/sapm1931101239,

ISSN: 1467-9590. DOI: 10.1002/sapm1931101239. dirección: http://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sapm1931101239 (visitado 2 de jun. de 2020) (vid. pág. 2).

[8] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl y R. E. Smalley, «C 60 : Buckminsterfullerene», en, *Nature*, vol. 318, n.º 6042, págs. 162-163, nov. de 1985, Number: 6042 Publisher: Nature Publishing Group, ISSN: 1476-4687. DOI: 10.1038/318162a0. dirección: https://www.nature.com/articles/318162a0 (visitado 2 de jun. de 2020) (vid. pág. 2).

[9] S. Mouras, A. Hamm, D. Djurado y J. C. Cousseins, «Synthesis of first stage graphite intercalation compounds with fluorides.», 1987. DOI: 10.1002/chin.198831024 (vid. pág. 2).

[10] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva y A. A. Firsov, «Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films», en, *Science*, vol. 306, n.º 5696, págs. 666-669, oct. de 2004, Publisher: American Association for the Advancement of Science Section: Report, ISSN: 0036-8075, 1095-9203. DOI: 10.1126/science.1102896. dirección: http://science.sciencemag.org/content/306/5696/666 (visitado 10 de jun. de 2020) (vid. pág. 2).

[11] *Graphene Bioelectronics*, en. Elsevier, 2018, ISBN: 978-0-12-813349-1. DOI: 10.1016/C2016-0-04334-6. dirección: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/C20160043346 (visitado 2 de jun. de 2020) (vid. pág. 3).

[12] L. A. Ponomarenko, F. Schedin, M. I. Katsnelson, R. Yang, E. W. Hill, K. S. Novoselov y A. K. Geim, «Chaotic Dirac Billiard in Graphene Quantum Dots», en, *Science*, vol. 320, n.º 5874, págs. 356-358, abr. de 2008, Publisher: American Association for the Advancement of Science Section: Report, ISSN: 0036-8075, 1095-9203. DOI: 10.1126/science.1154663. dirección: https://science.sciencemag.org/content/320/5874/356 (visitado 3 de jun. de 2020) (vid. pág. 3).

[13] X. Xu, R. Ray, Y. Gu, H. J. Ploehn, L. Gearheart, K. Raker y W. A. Scrivens, «Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, n.º 40, págs. 12 736-12 737, oct. de 2004, Publisher: American Chemical Society, ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja040082h. dirección: https://doi.org/10.1021/ja040082h (visitado 3 de jun. de 2020) (vid. pág. 3).

[14] S. Sagbas y N. Sahiner, «22 - Carbon dots: preparation, properties, and application», en, en *Nanocarbon and its Composites*, ép. Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, A. Khan, M. Jawaid, Inamuddin y A. M. Asiri, eds., Woodhead Publishing, ene. de 2019, págs. 651-676, ISBN: 978-0-08-102509-3. DOI: 10.1016/B978-0-08-102509-3.00022-5. dirección: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081025093000225 (visitado 3 de jun. de 2020) (vid. pág. 3).

[15] D. Pan, J. Zhang, Z. Li y M. Wu, «Hydrothermal Route for Cutting Graphene Sheets into Blue-Luminescent Graphene Quantum Dots», *Advanced Materials*, vol. 22, n.º 6, págs. 734-738, 2010, _eprint: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/a ISSN: 1521-4095. DOI: 10.1002/adma.200902825. dirección: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.200902825 (visitado 3 de jun. de 2020) (vid. págs. 3, 5, 6).

[16] Y. Dong, J. Shao, C. Chen, H. Li, R. Wang, Y. Chi, X. Lin y G. Chen, «Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid», en, *Carbon*, vol. 50, n.º 12, págs. 4738-4743, oct. de 2012, ISSN: 0008-6223. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.06.002. dirección: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622312005088 (visitado 5 de jun. de 2020) (vid. págs. 4, 5).

[17] M. Yousaf, H. Huang, P. Li, C. Wang e Y. Yang, «Fluorine Functionalized Graphene Quantum Dots as Inhibitor against hIAPP Amyloid Aggregation», *ACS Chemical Neuroscience*, vol. 8, n.º 6, págs. 1368-1377, jun. de 2017, Publisher: American Chemical Society. DOI: 10.1021/acschemneuro.7b00015. dirección: https://doi.org/10.1021/acschemneuro.7b00015 (visitado 5 de jun. de 2020) (vid. págs. 4, 5).

[18] R. Liu, D. Wu, X. Feng y K. Müllen, «Bottom-Up Fabrication of Photoluminescent Graphene Quantum Dots with Uniform Morphology», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, n.º 39, págs. 15 221-15 223, oct. de 2011, Publisher: American Chemical Society, ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja204953k. dirección: https://doi.org/10.1021/ja204953k (visitado 5 de jun. de 2020) (vid. págs. 4, 5).

[19] S. Kang, J. H. Ryu, B. Lee, K. H. Jung, K. B. Shim, H. Han y K. M. Kim, «Laser wavelength modulated pulsed laser ablation for selective and efficient production of graphene quantum dots», en, *RSC Advances*, vol. 9, n.º 24, págs. 13 658-13 663, abr. de 2019, Publisher: The Royal Society of Chemistry, ISSN: 2046-2069. DOI: 10.1039/C9RA02087J. dirección: https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/ra/c9ra02087j (visitado 6 de jun. de 2020) (vid. págs. 6, 7).

[20] Y. Chen, Y. Dong, H. Wu, C. Chen, Y. Chi y G. Chen, «Electrochemiluminescence sensor for hexavalent chromium based on the graphene quantum dots/peroxodisulfate system», en, *Electrochimica Acta*, vol. 151, págs. 552-557, ene. de 2015, ISSN: 0013-4686. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.11.068. dirección: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468614022762 (visitado 10 de jun. de 2020) (vid. págs. 6, 7).

[21] S. Zhuo, M. Shao y S.-T. Lee, «Upconversion and Downconversion Fluorescent Graphene Quantum Dots: Ultrasonic Preparation and Photocatalysis», *ACS Nano*, vol. 6, n.º 2, págs. 1059-1064, feb. de 2012, Publisher: American Chemical Society, ISSN: 1936-0851. DOI: 10.1021/nn2040395. dirección: https://doi.org/10.1021/nn2040395 (visitado 10 de jun. de 2020) (vid. págs. 6, 7).

[22] «OLED Devices», en, en *OLED Display Fundamentals and Applications*, Section: 2 _eprint: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9781119187493.ch2, John Wiley & Sons, Ltd, 2017, págs. 7-59, ISBN: 978-1-119-18749-3. DOI: 10.1002/9781119187493.ch2. dirección: http://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9781119187493.ch2 (visitado 17 de jun. de 2020) (vid. págs. 9, 21).

[23] H. Li, X. He, Y. Liu, H. Huang, S. Lian, S.-T. Lee y Z. Kang, «One-step ultrasonic synthesis of water-soluble carbon nanoparticles with excellent photoluminescent properties», en, *Carbon*, vol. 49, n.º 2, págs. 605-609, feb. de 2011, ISSN: 0008-6223. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.10.004. dirección: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622310007141 (visitado 10 de jun. de 2020) (vid. págs. 10, 11).

[24] P. Wu, W. Li, Q. Wu, Y. Liu y S. Liu, «Hydrothermal synthesis of nitrogen-doped carbon quantum dots from microcrystalline cellulose for the detection of Fe3+ ions in an acidic environment», en, *RSC Advances*, vol. 7, n.º 70, págs. 44 144-44 153, sep. de 2017, Publisher: The Royal Society of Chemistry, ISSN: 2046-2069. DOI: 10.1039/C7RA08400E. dirección: https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/ra/c7ra08400e (visitado 15 de jun. de 2020) (vid. pág. 10).

[25] Z. H. Khan, *Recent Trends in Nanomaterials: Synthesis and Properties*, en. Springer, jul. de 2017, Google-Books-ID: tb0tDwAAQBAJ, ISBN: 978-981-10-3842-6 (vid. pág. 10).

[26] D. Sumanth Kumar, B. Jai Kumar y H. Mahesh, «Quantum Nanostructures (QDs): An Overview», en, en *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, Elsevier, 2018, págs. 59-88, ISBN: 978-0-08-101975-7. DOI: 10.1016/B978-0-08-101975-7.00003-8. dirección: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081019757000038 (visitado 17 de jun. de 2020) (vid. págs. 11, 12).

[27] A. A. Sorokin, S. V. Bobashev, T. Feigl, K. Tiedtke, H. Wabnitz y M. Richter, «Photoelectric Effect at Ultrahigh Intensities», *Physical Review Letters*, vol. 99, n.º 21, pág. 213 002, nov. de 2007, Publisher: American Physical Society. DOI: 10.1103/PhysRevLett.99.213002. dirección: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.99.213002 (visitado 21 de jun. de 2020) (vid. pág. 11).

[28] M. Singh, M. Goyal y K. Devlal, «Size and shape effects on the band gap of semiconductor compound nanomaterials», en, *Journal of Taibah University for Science*, vol. 12, n.º 4, págs. 470-475, jul. de 2018, ISSN: 1658-3655. DOI: 10.1080/16583655.2018.1473946. dirección: https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/16583655.2018.1473946 (visitado 15 de jun. de 2020) (vid. pág. 13).

[29] R. Ye, Z. Peng, A. Metzger, J. Lin, J. A. Mann, K. Huang, C. Xiang, X. Fan, E. L. G. Samuel, L. B. Alemany, A. A. Martí y J. M. Tour, «Bandgap Engi-

neering of Coal-Derived Graphene Quantum Dots», *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, n.º 12, págs. 7041-7048, abr. de 2015, Publisher: American Chemical Society, ISSN: 1944-8244. DOI: 10.1021/acsami.5b01419. dirección: https://doi.org/10.1021/acsami.5b01419 (visitado 15 de jun. de 2020) (vid. pág. 13).

[30] H. Ding, S.-B. Yu, J.-S. Wei y H.-M. Xiong, «Full-Color Light-Emitting Carbon Dots with a Surface-State-Controlled Luminescence Mechanism», *ACS Nano*, vol. 10, n.º 1, págs. 484-491, ene. de 2016, Publisher: American Chemical Society, ISSN: 1936-0851. DOI: 10.1021/acsnano.5b05406. dirección: https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05406 (visitado 17 de jun. de 2020) (vid. pág. 14).

[31] H. Tetsuka, A. Nagoya, T. Fukusumi y T. Matsui, «Molecularly Designed, Nitrogen-Functionalized Graphene Quantum Dots for Optoelectronic Devices», *Advanced Materials*, vol. 28, n.º 23, págs. 4632-4638, 2016, _eprint: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.201600058, ISSN: 1521-4095. DOI: 10.1002/adma.201600058. dirección: http://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201600058 (visitado 17 de jun. de 2020) (vid. pág. 14).

[32] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, English. San Diego, CA: Academic Press, 2003, vol. 2nd ed, ISBN: 978-0-12-121682-5. dirección: https://ezproxy.uniandes.edu.co:8443/login?url=http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=nlebk&AN=196111&lang=es&site=ehost-live (visitado 19 de jun. de 2020) (vid. pág. 14).

[33] F. Zernike y J. E. Midwinter, *Applied nonlinear optics*, en. Wiley, 1973, Google-Books-ID: kR5RAAAAMAAJ, ISBN: 978-0-471-98212-8 (vid. pág. 20).

[34] *OLED Displays and Lighting | Wiley*, en-us, Library Catalog: www.wiley.com. dirección: https://www.wiley.com/en-us/OLED+Displays+and+Lighting-p-9781119040453 (visitado 20 de jun. de 2020) (vid. págs. 21, 22).

[35] D. K. Shin y J. W. Park, «OLED lightings with optical feedback for luminance difference compensation», en, *Semiconductor Science and Technology*, vol. 28, n.º 12, pág. 125 009, oct. de 2013, Publisher: IOP Publishing, ISSN: 0268-1242. DOI: 10.1088/0268-1242/28/12/125009. dirección: https://doi.org/10.1088%2F0268-1242%2F28%2F12%2F125009 (visitado 21 de jun. de 2020) (vid. pág. 23).

[36] B. Perucco, N. A. Reinke, D. Rezzonico, M. Moos y B. Ruhstaller, «Analysis of the emission profile in organic light-emitting devices», en, *Optics Express*, vol. 18, n.º S2, A246, jun. de 2010, ISSN: 1094-4087. DOI: 10.1364/OE.18.00A246. dirección: https://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?uri=oe-18-S2-A246 (visitado 21 de jun. de 2020) (vid. pág. 23).

[37] K. Parvez, R. Li, S. R. Puniredd, Y. Hernandez, F. Hinkel, S. Wang, X. Feng y K. Müllen, «Electrochemically Exfoliated Graphene as Solution-Processable,

Highly Conductive Electrodes for Organic Electronics», *ACS Nano*, vol. 7, n.º 4, págs. 3598-3606, abr. de 2013, Publisher: American Chemical Society, ISSN: 1936-0851. DOI: 10.1021/nn400576v. dirección: https://doi.org/10.1021/nn400576v (visitado 21 de jun. de 2020) (vid. pág. 26).

[38] A. A, «Producción de puntos cuánticos de grafeno», Tesis de mtría., Universidad de los Andes, 2019 (vid. pág. 26).

[39] X. Sun, D. Luo, J. Liu y D. G. Evans, «Monodisperse Chemically Modified Graphene Obtained by Density Gradient Ultracentrifugal Rate Separation», *ACS Nano*, vol. 4, n.º 6, págs. 3381-3389, jun. de 2010, Publisher: American Chemical Society, ISSN: 1936-0851. DOI: 10.1021/nn1000386. dirección: https://doi.org/10.1021/nn1000386 (visitado 21 de jun. de 2020) (vid. pág. 27).

[40] B. Voigtländer, «Introduction», en, en *Atomic Force Microscopy*, ép. NanoScience and Technology, B. Voigtländer, ed., Cham: Springer International Publishing, 2019, págs. 1-13, ISBN: 978-3-030-13654-3. DOI: 10.1007/978-3-030-13654-3_1. dirección: https://doi.org/10.1007/978-3-030-13654-3_1 (visitado 21 de jun. de 2020) (vid. pág. 28).

[41] M. Ghomi y IOS Press, *Applications of Raman Spectroscopy to Biology : From Basic Studies to Disease Diagnosis*, English, ép. Advances in Biomedical Spectroscopy. Amsterdam: IOS Press, 2012, Issue: v.5, ISBN: 978-1-60750-999-8. dirección: https://ezproxy.uniandes.edu.co:8443/login?url=http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=nlebk&AN=446065&lang=es&site=ehost-live (visitado 21 de jun. de 2020) (vid. pág. 29).

[42] L. D. S. Yadav, «Raman Spectroscopy», en, en *Organic Spectroscopy*, L. D. S. Yadav, ed., Dordrecht: Springer Netherlands, 2005, págs. 107-132, ISBN: 978-1-4020-2575-4. DOI: 10.1007/978-1-4020-2575-4_4. dirección: https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2575-4_4 (visitado 22 de jun. de 2020) (vid. pág. 29).

[43] P. Zakharov y F. Scheffold, «Advances in dynamic light scattering techniques», en, en *Light Scattering Reviews 4: Single Light Scattering and Radiative Transfer*, ép. Springer Praxis Books, A. A. Kokhanovsky, ed., Berlin, Heidelberg: Springer, 2009, págs. 433-467, ISBN: 978-3-540-74276-0. DOI: 10.1007/978-3-540-74276-0_8. dirección: https://doi.org/10.1007/978-3-540-74276-0_8 (visitado 22 de jun. de 2020) (vid. pág. 29).

[44] K. Sugiyama, H. Ishii, Y. Ouchi y K. Seki, «Dependence of indium–tin–oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies», *Journal of Applied Physics*, vol. 87, n.º 1, págs. 295-298, dic. de 1999, Publisher: American Institute of Physics, ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.371859. dirección: https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.371859 (visitado 21 de jun. de 2020) (vid. pág. 30).

[45] W. F. Quirós-Solano, N. Gaio, C. Silvestri, G. Pandraud y P. M. Sarro, «PEDOT:PSS: A Conductive and Flexible Polymer for Sensor Integration in Organ-on-Chip Platforms», en, *Procedia Engineering*, Proceedings of the 30th anniversary Eurosensors Conference – Eurosensors 2016, 4-7. Sepember 2016, Budapest, Hungary, vol. 168, págs. 1184-1187, ene. de 2016, ISSN: 1877-7058. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.11.401. dirección: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705816337158 (visitado 21 de jun. de 2020) (vid. pág. 31).

[46] *OPV and OLED Fabrication | How to Make Organic Solar Cells*, en, Library Catalog: www.ossila.com. dirección: https://www.ossila.com/pages/organic-photovoltaic-opv-and-organic-light-emitting-diode-oled-fabrication-manual (visitado 21 de jun. de 2020) (vid. pág. 31).

[47] D. de Azevedo, J. N. Freitas, R. A. Domingues, M. M. Faleiros y T. D. Z. Atvars, «Correlation between the PL and EL emissions of polyfluorene-based diodes using bilayers or polymer blends», en, *Synthetic Metals*, vol. 233, págs. 28-34, nov. de 2017, ISSN: 0379-6779. DOI: 10.1016/j.synthmet.2017.08.015. dirección: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677917302369 (visitado 21 de jun. de 2020) (vid. pág. 31).

[48] J. T. R. Moreno, «Thermal evaporator», Universidad de los Andes, https://nanomaterials.uni inf. téc., 2020 (vid. pág. 32).

[49] V. A. Chhabra, R. Kaur, N. Kumar, A. Deep, C. Rajesh y K.-H. Kim, «Synthesis and spectroscopic studies of functionalized graphene quantum dots with diverse fluorescence characteristics», en, *RSC Advances*, vol. 8, n.º 21, págs. 11 446-11 454, mar. de 2018, Publisher: The Royal Society of Chemistry, ISSN: 2046-2069. DOI: 10.1039/C8RA01148F. dirección: https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/ra/c8ra01148f (visitado 22 de jun. de 2020) (vid. pág. 34).

[50] P. N. Joshi, S. Kundu, S. K. Sanghi y D. Sarkar, «Graphene Quantum Dots - From Emergence to Nanotheranostic Applications», en, *Smart Drug Delivery System*, feb. de 2016, Publisher: IntechOpen. DOI: 10.5772/61932. dirección: https://www.intechopen.com/books/smart-drug-delivery-system/graphene-quantum-dots-from-emergence-to-nanotheranostic-applications (visitado 22 de jun. de 2020) (vid. pág. 34).

[51] T. W. Lee, *Graphene for Flexible Lighting and Displays*, en. Woodhead Publishing, nov. de 2019, ISBN: 978-0-08-102483-6 (vid. pág. 34).

[52] A. Escobedo-Morales, I. I. Ruiz-López, M. d. Ruiz-Peralta, L. Tepech-Carrillo, M. Sánchez-Cantú y J. E. Moreno-Orea, «Automated method for the determination of the band gap energy of pure and mixed powder samples using diffuse reflectance spectroscopy», en, *Heliyon*, vol. 5, n.º 4, e01505, abr. de 2019, ISSN: 2405-8440. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e01505. dirección: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405844018380794 (visitado 22 de jun. de 2020) (vid. pág. 34).

[53] C. Thomsen y S. Reich, «Double Resonant Raman Scattering in Graphite», en, *Physical Review Letters*, vol. 85, n.º 24, págs. 5214-5217, dic. de 2000, ISSN: 0031-9007, 1079-7114. DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.5214. dirección: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.85.5214 (visitado 22 de jun. de 2020) (vid. pág. 34).

[54] R. R. Nair, W. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V. G. Kravets, L. Britnell, P. Blake, F. Schedin, A. S. Mayorov, S. Yuan, M. I. Katsnelson, H. M. Cheng, W. Strupinski, L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, I. V. Grigorieva, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov y A. K. Geim, «Fluorographene: A two-dimensional counterpart of Teflon», English, *Small*, vol. 6, n.º 24, págs. 2877-2884, dic. de 2010, Publisher: John Wiley & Sons Ltd, ISSN: 1613-6810. DOI: 10.1002/smll.201001555. dirección: https://www.research.manchester.ac.uk/portal/en/publications/fluorographene-a-twodimensional-counterpart-of-teflon(674642dc-30c6-4f72-97b2-a0e2d1317d59)/export.html (visitado 22 de jun. de 2020) (vid. pág. 35).

[55] Z. Li, R. Sun, Y. Ni y S. Kokot, «A novel fluorescent probe involving a graphene quantum dot–enzyme hybrid system for the analysis of hydroquinone in the presence of toxic resorcinol and catechol», en, *Analytical Methods*, vol. 6, n.º 18, págs. 7420-7425, ago. de 2014, Publisher: The Royal Society of Chemistry, ISSN: 1759-9679. DOI: 10.1039/C4AY01222D. dirección: https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/ay/c4ay01222d (visitado 22 de jun. de 2020) (vid. pág. 38).