



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Análisis de las propiedades electrónicas de Indacenoditiofeno
(IDT) para el armado de Diodos Emisores de Luz Orgánicos
(OLEDs)

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. FERNANDO TORRES PÉREZ

TUTORA PRINCIPAL: DRA. MARÍA DEL PILAR CARREÓN CASTRO
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO, FEBRERO 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Análisis de las propiedades electrónicas de Indacenoditiofeno (IDT) para el armado de Diodos Emisores de Luz Orgánicos (OLEDs)

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Fernando Torres Pérez

Tutora Principal: Dra. María del Pilar Carreón Castro
Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM



Ciudad de México, Febrero 2023.

Dedicatoria

A Fernanda Muñoz, Marion Moreno y Maryam Moreno, mis personas favoritas que me han motivado a seguir y cumplir mis sueños.

Agradecimientos

Agradezco a la **Universidad Nacional Autónoma de México**, al **Instituto de Ciencias Nucleares** y al **Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas UNAM** por permitirme continuar mi formación académica y profesional en el área de la Química.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**) por el apoyo económico a lo largo de mis estudios de maestría, a través de la beca nacional (CVU: 814791).

Agradezco al **Centro de Investigaciones en Óptica**, por la infraestructura e instalaciones para llevar a cabo mi experimentación, así como al **Dr. José Luis Maldonado** por los conocimientos y experiencias compartida a mi investigación, así como agradezco al **Dr. Wilson Bernal** por el acompañamiento puntual dentro del proceso experimental.

Agradezco a la **Dra. Violeta Álvarez Venicio** por el seguimiento otorgado, síntesis de compuestos y revisiones del manuscrito durante este periodo de tiempo.

Y un agradecimiento especial a la **Dra. Pilar Carreón** por su apoyo en todo momento, escucha activa y motivación para este proceso académico.

Jurado asignado por el Comité Académico para la evaluación del proyecto de investigación de maestría.

Presidente Dra. Lioudmila Fomina Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

Vocal Dr. José Luis Maldonado Rivera Centro de Investigaciones en Óptica, A.C.

Vocal Dr. Alejandro Cordero Vargas Instituto de Química, UNAM

Vocal Dr. Mariano Sánchez Castellanos Facultad de Química, UNAM

Secretario Dr. Diego Solís Ibarra Instituto de Investigaciones de Materiales, UNAM

Contenido

Introducción.....	1
<i>Materiales, construcción y caracterización de un OLED.....</i>	2
• <i>Ánodo.....</i>	2
• <i>Cátodo.....</i>	2
• <i>Capa transportadora de huecos HTL.....</i>	2
• <i>Capa emisiva EML.....</i>	3
• <i>Derivados de Indacenoditiofenos (IDT).....</i>	4
• <i>Armado de OLEDs por métodos en solución por spin coating.....</i>	6
• <i>Caracterización de un OLED.....</i>	6
Objetivo general	6
<i>Objetivos específicos.....</i>	7
Desarrollo experimental	7
<i>Síntesis del IDT-CB.....</i>	7
<i>Estudios sobre película delgada.....</i>	8
• <i>UV-Vis y Fotoluminiscencia (PL) de películas delgadas.....</i>	8
• <i>Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) de películas delgadas.....</i>	9
<i>Voltamperometría cíclica (VC).....</i>	9
<i>Construcción del OLED.....</i>	9
<i>Determinación de propiedades de OLED.....</i>	10
• <i>Curva J-V-L.....</i>	10
• <i>Electroluminiscencia (EL) y coordenadas CIE.....</i>	11
Análisis de resultados	11
<i>Estudios ópticos en películas delgadas y solución.....</i>	11
<i>Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).....</i>	13
<i>Determinación del Band Gap.....</i>	14
• <i>Métodos ópticos.....</i>	14
• <i>Métodos voltamperométricos.....</i>	15
<i>Construcción y caracterización del OLED.....</i>	17
Conclusiones.....	20
Referencias	21

Introducción

OLED significa *Organic Light Emitting Diode* o *Diodo Orgánico Emisor de Luz*, estos dispositivos son emisores de luz que, en la actualidad, son ampliamente utilizados en displays ópticos, i.e., pantallas de teléfonos celulares, tabletas, monitores de pantallas para televisores, etc. Su principal componente es una capa o película constituida por compuestos orgánicos, la cual funciona como *capa emisora (EML)*, dispuesta a manera de *sándwich* entre un cátodo y un ánodo transparente, cuyo principio básico de emisión es la *Electroluminiscencia (EL)* [1]. El desarrollo de estos dispositivos, cuyo gasto eléctrico más eficiente, entre otras importantes características, justifica la presente investigación. Asimismo, tienen mejores ángulos de vista, calidad de color, nitidez, así como pudiendo ser flexibles y semi-transparentes [2].

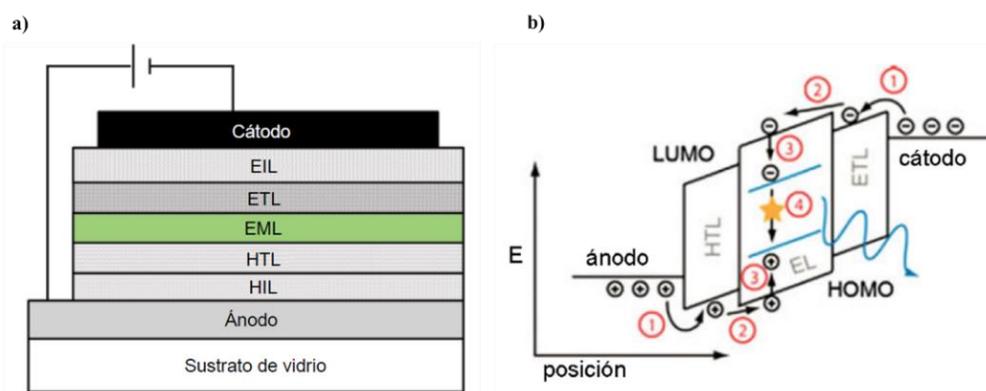


Figura 1. a) Ilustración esquemática de un OLED [3]. b) Mecanismo de Electroluminiscencia en diagrama de energía simple [3].

De forma específica, la estructura de un OLED, consiste en un ensamble de varias capas, cada una con diferentes funcionalidades [4]. En la Figura 1a, se muestra el esquema de un OLED en dónde se puede observar que hay dos capas transportadoras de carga, la capa de Inyección de Huecos o *Hole Injector Layer (HIL)*, la capa transportadora de huecos o *Hole Transport Layer (HTL)*, la capa encargada de inyectar electrones o *Electron Injector Layer (EIL)* y la capa encargada de transportar electrones o *Electron Transport Layer (ETL)*, que transportan la carga a la capa emisora *EML*, sitio donde ocurre la recombinación de carga (figura 1b). El

sitio de recombinación de los acarreadores de carga en la molécula emisora para la creación de un estado excitado, donde se encuentra un hueco y un electrón, se llama *excitón*, donde decae el electrón provocando la emisión de fotones, este proceso se conoce como *Electroluminiscencia*. Para la obtención de una alta eficiencia, las barreras de baja energía en las interfaces de *electrodo-película orgánica* son deseables, y para una inyección de carga eficiente [3].

Materiales, construcción y caracterización de un OLED

- ***Ánodo***

Generalmente el ánodo viene unido al sustrato, que puede ser de vidrio o en algunos casos se utilizan materiales flexibles como polímeros. Ambos, el ánodo y el sustrato, son transparentes permitiendo el paso de luz de la *EML* [5]. Uno de los materiales más elegidos como ánodo es el óxido de indio y estaño (*ITO*), debido a su baja rugosidad, transparencia (90%), conductividad, adherencia y alta función trabajo ($\phi_w=4.5$ a 5.1 eV), suficiente como para inyectar huecos en los orbitales HOMO de compuestos orgánicos [1]. Así como es altamente conductivo para lograr un dispositivo con alto rendimiento y eficiencia [6].

- ***Cátodo***

Los cátodos utilizados para los OLED deben inyectar electrones de manera eficiente y tener una baja función de trabajo ($\phi_w \approx 2,9$ a $4,0$ eV) para minimizar la barrera de inyección de electrones y garantizar un voltaje de umbral bajo. Esta investigación se trabaja con el Field's Metal, que es una aleación eutéctica de Bi:In:Sn (32,5:51:16,5%) con un punto de fusión de 63 °C. Este metal se deposita fácilmente por fundición en un área controlada [7], mediante la metodología por goteo o *drop casting*, y cuya función trabajo es 4.2 eV [8].

- ***Capa transportadora de huecos HTL***

Las *capas transportadoras de huecos* transportan huecos con carga positiva dentro del nivel HOMO, esto mediante un potencial de ionización bajo, baja afinidad electrónica y una alta movilidad [9]. Uno de los *HTL* más usados, es el poli(3,4-

etilendioxtifeno):poly(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS) cuyos valores HOMO-LUMO se encuentran entre 4.9 y 5.2. [10]

- **Capa emisiva EML**

En la actualidad, muchos de los dispositivos electrónicos que se usan de manera cotidiana están hechos con materiales semiconductores orgánicos, es decir, a base de carbono. Un semiconductor orgánico posee la capacidad de transportar portadores de carga a través de su estructura debido a que contienen sistemas π - π conjugados. Para un OLED, la capa responsable de la emisión de luz es la EML, la cual entra en la categoría de semiconductor orgánico. Esta capa debe ser un buen emisor de fotones visibles, así como debe ser un material hecho de moléculas de tipo polimérico, dendrímeros o moléculas pequeñas (*Small Molecules SM*, con pesos menores las 1000 umas) [11]. Así como cumplir con características como lo son alta eficiencia, vida útil, pureza de color y una alta temperatura de transición vítrea [1].

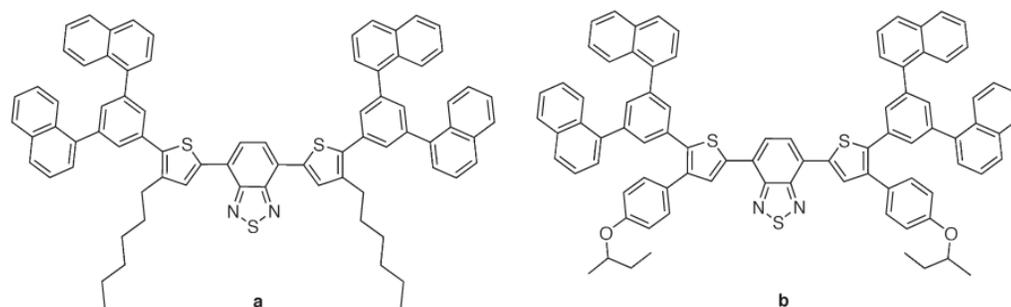


Figura 2. Modificación estructural de una SM a) para su uso en métodos por evaporación y b) para su uso en métodos en solución por spin coating [12].

Dependiendo del color requerido, se pueden seleccionar materiales, tales que la brecha de energía HOMO-LUMO, sea tal que la energía liberada durante la recombinación esté dentro de la longitud de onda deseada, para el caso de nuestra investigación dentro del rango del color verde (526-606 nm) [1]. Las SM se han caracterizado por el uso de equipos de evaporación al vacío para el armado de OLEDs, pero la tendencia del uso de métodos en solución (ej. por *spin coating*), inició la modificación, introducción o reemplazo de grupos sustituyentes en las SM para el

aumento de solubilidad en solventes orgánicos (ver figura 2) [12], tal es el caso del uso de los derivados del indacenoditiofeno, usados en el presente trabajo.

- **Derivados de Indacenoditiofenos (IDT)**

El compuesto indaceno[1,2-b:5,6-b']ditiófeno (*IDT*) es un sistema donante orgánico conjugado [13]. Esta molécula se caracteriza por ser una estructura policíclica con tres anillos aromáticos y un átomo de carbono como “puente” que fija la coplanaridad entre ellos, maximizando la superposición de orbitales π . Así como el fragmento de tiofeno provoca que sea un sistema π -excedente, haciéndolo buen donador de electrones (ver figura 3). Esta rigidez coplanar estructural facilita su buen empaquetamiento con interacciones π - π fuertes [14,15].

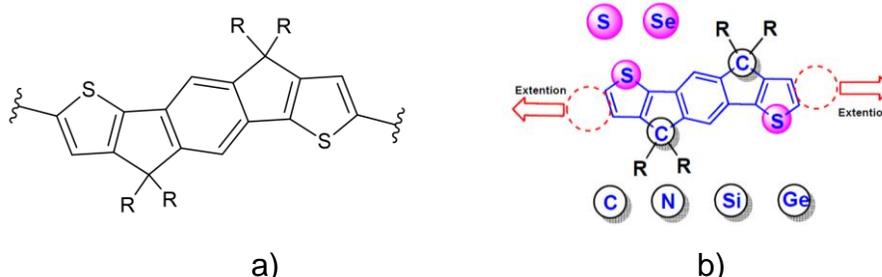


Figura 3. Fragmento de a) Indacenoditiofeno (*IDT*), así como sus posibles variaciones en b) como bloque de construcción en la ingeniería de materiales [15].

El *IDT* por sí mismo tiene la capacidad de absorber luz del UV cercano hasta 700 nm, se puede lograr una fuerte absorción en la región de baja energía del espectro visible variando la contraparte deficiente en electrones [15] y con ello llegando a los 425 nm para el derivado de *IDT* estudiado.



Figura 4. Diagrama esquemático de una molécula A-D-A [16].

Estas estructuras, como la sintetizada para los estudios de la presente investigación, son de tipo *push-pull*, en específico A-D-A, que contienen una unidad donadora de

electrones (D) como bloque de construcción central, una unidad aceptora de electrones (A) como grupo final y un puente de conjugación π (ver figura 4) [16]. El tipo de arquitectura de este tipo de moléculas, en referencia a la extensión de la conjugación del grupo de tiofeno con los bloques de construcción centrales y los grupos finales, pueden cambiar la longitud de la absorción, acoplar efectivamente los niveles de HOMO y LUMO y reducir el *band gap* (E_g) (ver figura 5). Esto se ha estudiado para Celdas Solares Orgánicas [17] y OLEDs [18].

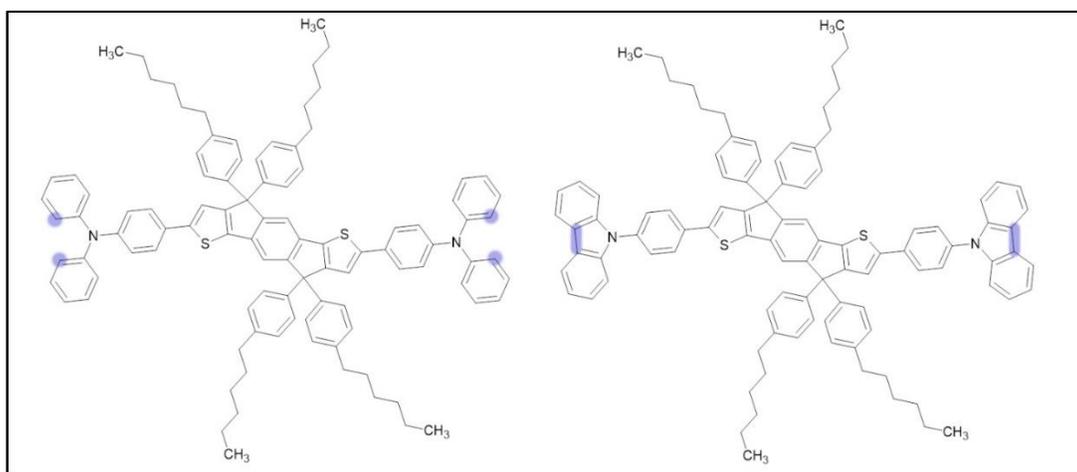


Figura 5. A la izquierda a) Estructura del IDT-DPA y a la derecha b) IDT-CB, se muestra la principal modificación estructural que se estudia.

En nuestro grupo de trabajo se lleva a cabo la síntesis, caracterización y el estudio de las potenciales aplicaciones de compuestos semiconductores orgánicos, en donde se busca la optimización de las propiedades electrónicas de los diversos compuestos sintetizados, así como la disminución del *band gap*, el aumento de la conjugación y la planaridad de las moléculas, además se determinaron algunas propiedades optoelectrónicas con perspectivas de aplicación en dispositivos electrónicos orgánicos, como OLEDs [19]. En el presente trabajo se estudió el compuesto 9,9'-((4,4,9,9-tetrakis(4-hexylphenyl)-4,9-dihydro-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene-2,7-diyl)bis(4,1-phenylene))bis(9H-carbazole) (*IDT-CB*) [14] el cual tiene la particularidad de que se diferencia al compuesto químico *IDT-DPA*, sintetizado anteriormente, solamente dos enlaces (uno de cada extremo) C-C entre los anillos aromáticos de la difenilnilina, pasando de una anilina a un carbazol. Este cambio busca la optimización y mejoramiento de propiedades del *IDT*, mediante la

extensión de la planaridad y la conjugación de la molécula en general, por lo que se espera un desplazamiento batocrómico, en términos de absorción y emisión, así como la disminución del *Band Gap* y con ello poner a prueba las propiedades optoelectrónicas en general, para el armado de un OLED.

- ***Armado de OLEDs por métodos en solución por spin coating***

Es un proceso de recubrimiento por giro, para depositar películas delgadas uniformes de las moléculas orgánicas sobre sustratos planos (por ejemplo, Vidrio/ITO). Utilizando un proceso de goteo y rotación de las diferentes capas, usando un *spinner* o *spin-coater*. El grosor y rugosidad de las capas depende de varios factores, como la concentración de la solución, velocidad de rotación, volatilidad del solvente, temperatura, estructura, tensión superficial, etc [5].

- ***Caracterización de un OLED***

Para la caracterización de un OLED, comúnmente se utilizan las pruebas de densidad de corriente-voltaje-luminancia (J-V-L), espectro de electroluminiscencia (EL), así como las coordenadas de la *Commission International de l'Eclairage (CIE)* [20]. Esta medida caracteriza los colores por un parámetro de luminancia y dos puntos de color (x,y), las cuales se especifican sobre el diagrama de cromaticidad [21]. La luminancia se define como la cantidad de luz emitida (o reflejada) desde una superficie particular desde un ángulo sólido medida en candela/metros cuadrados (cd/m²) [22]. Para la generación de la curva J-V, al OLED se le aplica un voltaje creciente y se mide la corriente generada por éste. Esta medición corroborará el voltaje de encendido del OLED, el cual típicamente coincide con el observado en la curva J-V y la luminancia [20].

Objetivo general

Llevar a cabo la fabricación y caracterización de un OLED usando como capa emisora (EML) al compuesto *IDT-CB*, mediante el método de formación de películas

spin coating, así como estudiar y realizar la medición de las propiedades optoelectrónicas del dispositivo OLED formado.

Objetivos específicos

- Obtener los valores HOMO-LUMO de *IDT-CB* por métodos voltamperométricos y el método Tauc por UV-Vis, para construir el diagrama de energía del OLED.
- Optimizar condiciones de armado del OLED con capa emisora *IDT-CB*, por *spin coating*.
- Medir las propiedades del OLED fabricado como: Curva J-V-L, voltaje de encendido, color de emisión, coordenadas *CIE* y electroluminiscencia. Así como realizar el estudio de espesores y rugosidades mediante Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).

Desarrollo experimental

Síntesis del *IDT-CB*

El compuesto 9,9'-((4,4,9,9-tetrakis(4-hexylphenyl)-4,9-dihydro-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene-2,7-diyl)bis(4,1-phenylene))bis(9H-carbazole) *IDT-CB* (PM: 1390 g/mol), se sintetizó mediante una reacción de acoplamiento Suzuki, como se muestra en la Figura 6 [14].

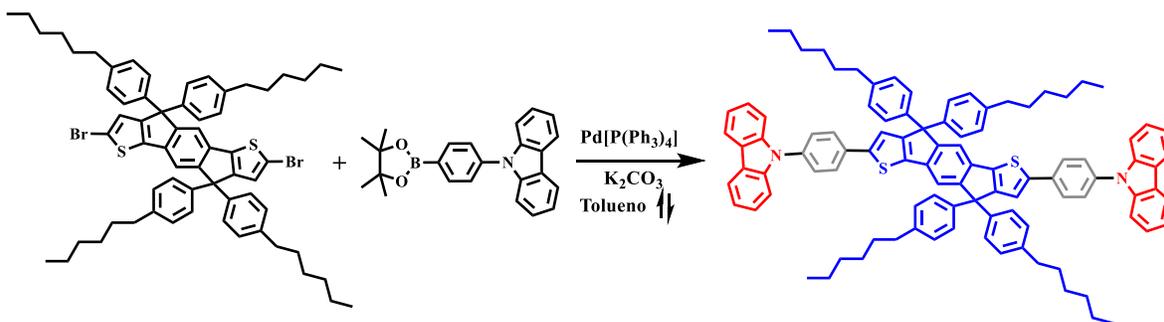


Figura 6. Reacción de acoplamiento Suzuki, para la síntesis del *IDT-CB*, usado para el armado de OLEDs.

Dicho compuesto, cuya estructura A-D-A se muestra en la Figura 7 [15], se desarrolló en el laboratorio de Nanopelículas del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, para su posterior trabajo en el Laboratorio del Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia (GPOM) a cargo del Dr. José Luis Maldonado, en el Centro de Investigaciones en Óptica (CIO).

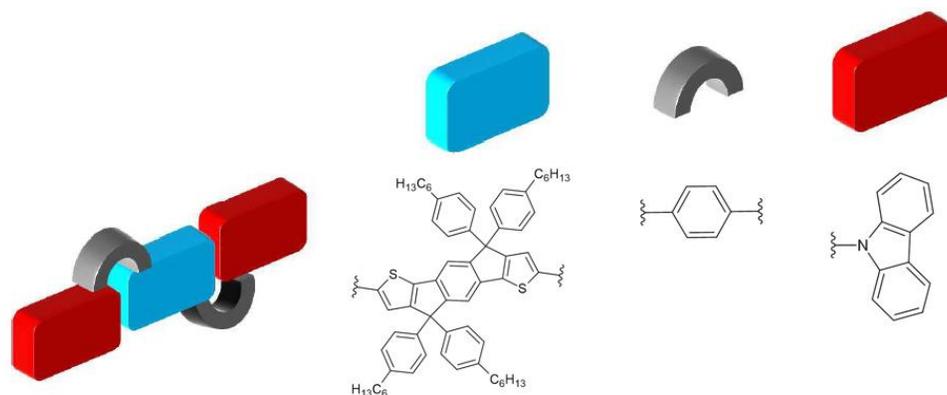


Figura 7. Esquema aplicado a la molécula IDT-CB, mostrando sus unidades básicas en un sistema A-D-A para una SM. Siendo el azul, unidad central de donación; gris, puente π conjugado y rojo unidad terminal aceptora.

Estudios sobre película delgada

Los estudios se realizaron en portaobjetos de vidrio de tamaño 1x2 cm, estos usados como sustratos, se limpiaron con etanol al 70% en baño ultrasónico por 10 minutos y tratamiento de ionización de plasma de oxígeno por 15 minutos, en un equipo *Femto Electronic diener-Plasma Surface Technology* con vacío a 0.4 mbar. Se preparó una disolución del compuesto IDT-CB a una concentración de 5 mg/mL en THF para su posterior depósito mediante *spin coating* a 1500 rpm sobre el sustrato empleando una cantidad de 50 μ L. Una vez obtenida la película se sometió a un secado en placa de calentamiento a 80°C por 10 min.

- **UV-Vis y Fotoluminiscencia (PL) de películas delgadas**

El espectro de absorción de películas delgadas se obtuvo con un equipo *Perkin-Elmer Lambda 900* con una ventana espectral de 300 a 800 nm. El espectro de Fotoluminiscencia de estas películas se obtuvo con un equipo portable *Ocean Optics*

USB4000 con toma por fibra óptica, cuya emisión se obtuvo con una fuente UV a longitud de onda de excitación de 365 nm, con una lámpara *Spectroline ENF280C*. El espectro fue obtenido mediante el software *OceanOptics Spectral Suite v. 1.4.2_09*.

- ***Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) de películas delgadas***

Para el análisis de las rugosidades y espesores del *IDT-CB*, se determinaron sobre sustrato de vidrio tratado con las mismas condiciones antes mencionadas, con el microscopio de fuerza atómica *NanoSurf EasyScan 2*, operado en modo de contacto bajo condiciones ambientales. El espesor de capa se determinó mediante el corte transversal de la capa delgada usando una navaja y la medición de las diferencias de alturas usando el equipo AFM.

Voltamperometría cíclica (VC)

Para la VC la muestra de *IDT-CB* fue medida en el equipo *PARSTAT 2273* modelo potentiostat utilizando una celda electroquímica de tres electrodos con una velocidad de escaneo de 100mV/s, usando como electrodo de trabajo sustrato ITO/vidrio, contraelectrodo alambre de Pt y como electrodo de referencia Ag/AgNO₃ en acetonitrilo. Todos los potenciales presentados se tomaron como referencia el potencial Fc⁺/Fc (ferroceno). Para el depósito sobre el electrodo de trabajo, este se realizó mediante las mismas condiciones de depósito sobre sustrato de vidrio, ajustado a un sustrato vidrio/ITO de 0.5x1 cm.

Construcción del OLED

Para la construcción del OLED se usó como ánodo un soporte de vidrio con una capa de ITO, con placas de tamaño de 1x2 cm, cuya función trabajo es de 4.7 eV, el cual recibió un proceso de limpieza con etanol al 70% en un baño ultrasónico por 10 min. Se finalizó con la limpieza con ionización de plasma de oxígeno por 15 minutos, en un equipo *Femto Electronic diener-Plasma Surface Technology* con vacío a 0.4 mbar. Posterior a esto, se colocó como capa transportadora de huecos (*HTL*)

PEDOT:PSS (*CLEVIOS PVO A14083*), previo al depósito, el PEDOT:PSS se le hace un tratamiento en baño ultrasónico por 15 min y filtración para eliminar aglomeraciones [23]. Este material se depositó por el método de *spin coating* a 2000 rpm empleando una cantidad de 50 μL por cada sustrato, y se deja sobre una placa de calentamiento a 80°C por 10 minutos (40 nm espesor). Posteriormente, sobre éste se deposita la capa emitiva *EML* (compuesto *IDT-CB*), se usa una disolución de 5 mg/mL en THF. Se deposita 50 μL por cada sustrato a 1500 rpm durante 60 segundos, y se evapora el solvente remanente en placa de calentamiento a 80°C por un tiempo de 10 minutos (52 nm de espesor).

Se genera un patrón de OLEDs sobre el sustrato, usando cinta ScotchMagicTape® y perforadora con un diámetro de 0.3 mm, colocando así 3 OLEDs por sustrato. Posterior a ello, como cátodo se usó Field's Metal (*FM*), mediante deposición por goteo (*drop casting*) a 90°C sobre la placa del patrón del OLED. La estructura final del OLED fue ITO/PEDOT:PSS/IDT-CB/FM (ver figura 8).

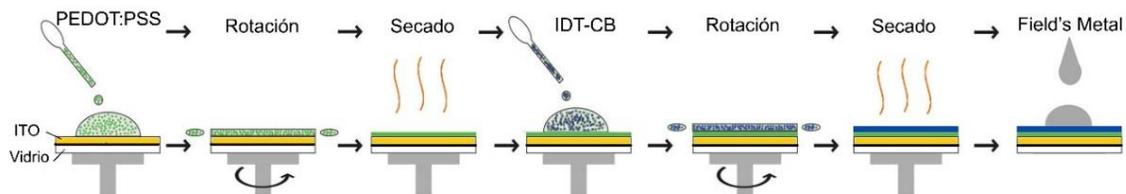


Figura 8. Proceso general de armado OLED con arquitectura: ITO/PEDOT:PSS/IDT-CB/FM.

Determinación de propiedades de OLED

- **Curva J-V-L**

Para la determinación de la curva de densidad de corriente vs voltaje y luminancia vs voltaje, se usó como fuente de *voltaje-corriente* un dispositivo *Keithley 2400*, con un sistema acoplado a un fotodiodo a una distancia fija y un sistema de medición de diseño propio del *GPOM-CIO*, previamente calibrado [20,24]. Estos valores obtenidos determinan la curva J-V-L.

- **Electroluminiscencia (EL) y coordenadas CIE**

El espectro de electroluminiscencia se obtuvo con un equipo portable, espectrómetro *Ocean Optics USB4000* con toma por fibra óptica, con un voltaje de emisión del OLED a 9V. El espectro fue obtenido mediante el software *OceanOptics Spectral Suite v. 1.4.2_09*. Usando este espectro de *EL*, se calculan las coordenadas CIE de espacio de color y cromaticidad, para la determinación del color observado a 9V, usando el procedimiento reportado por Bernal, W. [23].

Análisis de resultados

Estudios ópticos en películas delgadas y solución

El estudio de las propiedades ópticas juega un rol importante en el entendimiento de la naturaleza de las propiedades optoelectrónicas de los materiales. Estas propiedades pueden ser interpretadas en términos de interacción entre los fotones incidentes y las películas semiconductoras. Estos estudios ópticos constituyen un camino simple para la obtención de la energía de *band gap* óptico y así explicar la estructura de bandas de los semiconductores de materiales no metálicos [25].

El espectro de absorción y fluorescencia en película delgada del IDT-CB, se muestra en la *Figura 9*, con una longitud máxima de absorción de $\lambda_{max}^{abs} = 425$ nm que corresponde a las transiciones $\pi-\pi^*$, así como un espectro de fluorescencia con un pico máximo de $\lambda_{max}^{PL} = 567$ nm. Estos estudios de absorbancia y fluorescencia se pueden contrastar con los resultados en disolución en THF, los cuales se muestran también en la *Figura 9*.

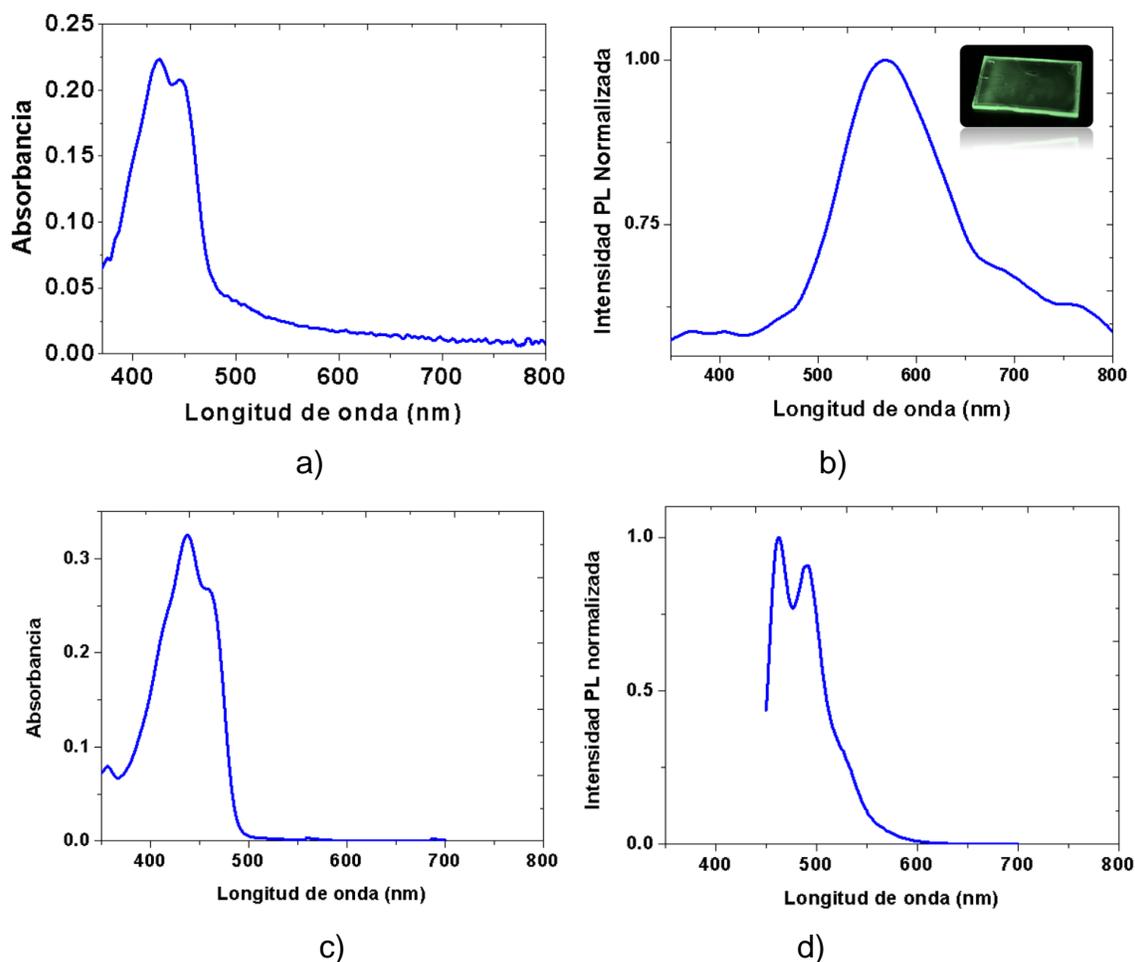


Figura 9. a) Espectro de absorción de IDT-CB en película delgada, b) espectro de fotoluminiscencia sobre película delgada, así como imagen de la emisión del compuesto IDT-CB sobre sustrato de vidrio. Propiedades ópticas de IDT-CB en solución THF c) Absorbancia, d) Fluorescencia ($\lambda_{exc}=420$ nm).

En la *Tabla 1* se presentan los resultados de absorbancia y fotoluminiscencia para el compuesto *IDT-CB*, tanto en película delgada como en solución para compararlos.

De acuerdo a los valores obtenidos se observa un desplazamiento batocrómico de 77 nm de las propiedades de fotoluminiscencia *PL* del compuesto una vez depositado sobre película delgada.

Tabla 1*Propiedades ópticas determinadas para IDT-CB.*

Compuesto	λ_{1max}^{abs} (nm)	λ_{2max}^{abs} (nm)	λ_{1max}^{PL} (nm)	λ_{2max}^{PL} (nm)
IDT-CB (disolución)	437	458	462	490
IDT-CB (película delgada)	425	446	-	567

Nota: La concentración del compuesto IDT-CB (disolución) para estos estudios fue de 1×10^{-5} M.

Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

La *AFM* es una herramienta excelente para el estudio de la morfología y textura de las películas usadas en optoelectrónica orgánica, así como los parámetros de espesor y rugosidad tienen un papel importante en el desempeño de los dispositivos [26]. Para conocer la morfología de las películas delgadas obtenidas con el compuesto *IDT-CB*, se eligieron zonas de estudio de 5 μm y 10 μm , en las micrografías obtenidas se observa que la rugosidad media cuadrática $Sq = 4$ nm, lo cual representa un valor uniforme [27]. Así como el espesor de capa del *IDT-CB* es de 52 nm.

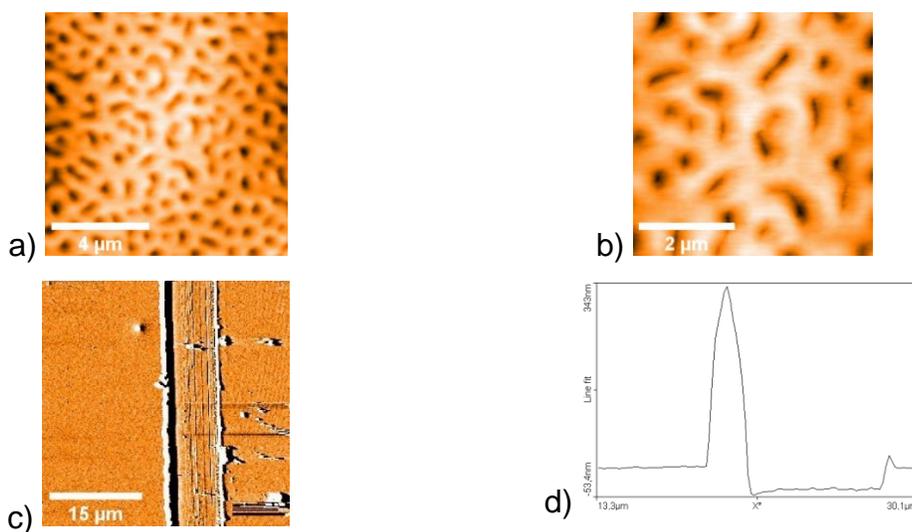


Figura 10. Imágenes en AFM de la capa depositada por spin coating de IDT-CB, a) imagen a 10 μm , b) imagen a 5 μm , c) Imagen de corte transversal generada por cuchilla de afeitar, d) gráfica de distancias de corte transversal para determinación de espesor de 52 nm.

Determinación del Band Gap

- **Métodos ópticos**

La ecuación de Tauc se usó para determinar el *band gap* óptico E_g , usando la siguiente ecuación [28]:

$$\alpha = (Ah\nu - E_g)^n$$

Donde A es una constante que depende del límite de la banda del espectro, $h\nu$ es la energía de la luz incidente, E_g es la energía de banda prohibida de la muestra y n puede ser 1/2, 2, 3/2 o 3, que describe la transición directa permitida, indirectamente permitida, directa prohibida o indirectamente prohibida, respectivamente [29]. La extrapolación de la parte lineal de la curva $(ah\nu)^{1/n}$ vs. $(h\nu)$ hasta cruzar el eje x se usa para determinar el valor de E_g . Para ello, primero se procede a calcular el coeficiente de absorción lineal con el siguiente método y configuración [26]:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha l}$$

$$A = \alpha l [\log e]$$

$$\log \frac{I_0}{I} = \log(e^{-\alpha l})$$

$$\alpha = \frac{A}{l \log e}$$

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

$$\alpha = \frac{A}{l(0.4343)}$$

$$-\log \frac{I_0}{I} = \alpha l [\log e]$$

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{l}$$

Donde A es el valor de la absorbancia y l es el espesor de capa determinado por AFM.

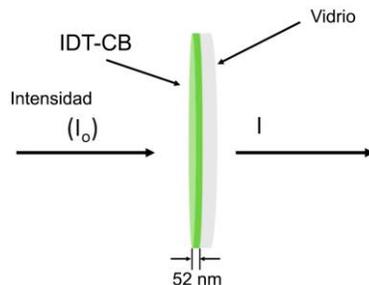


Figura 11. Arreglo experimental para la determinación de Band Gap óptico.

Para el desarrollo de la gráfica se usó la ecuación de Tauc y los valores del coeficiente de absorción lineal calculados:

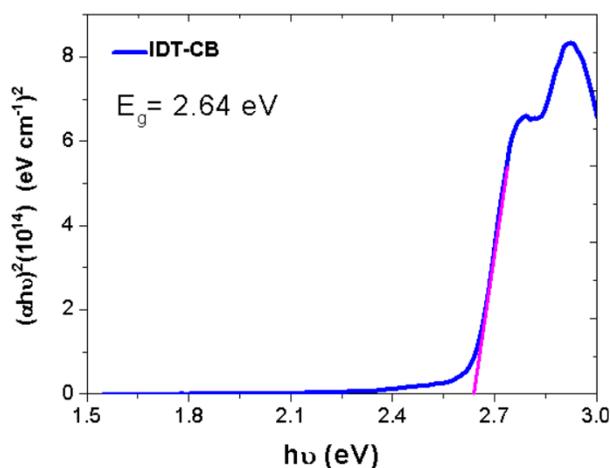


Figura 12. Gráfica de Tauc para IDT-CB con extrapolación de la gráfica en el eje x con valor de Band Gap óptico de 2.64 eV.

Estos estudios, cuyo valor de *band gap* es de 2.64 eV mostrado en la Figura 12, se pueden contrastar con los resultados de disolución en cloroformo del IDT-CB, obtenidos por Gómez Márquez, B. [14] cuyo valor calculado es de 2.66 eV.

- **Métodos voltamperométricos**

La curva de Voltamperometría Cíclica (VC) de IDT-CB se muestran en la Figura 13, así como los valores obtenidos en la Tabla 2. Para los valores de HOMO, el potencial de oxidación onset (E_{onset}^{ox}), referido a ferroceno/ferricinio (Fc/Fc⁺) se calculó en base a la ecuación $E_{HOMO} = -(E_{onset}^{ox} + 5.1)(eV)$ y los valores LUMO se

calcularon con el potencial de reducción onset (E_{onset}^{red}), en base a la ecuación siguiente $E_{LUMO} = -(E_{onset}^{red} + 5.1)(eV)$ [31].

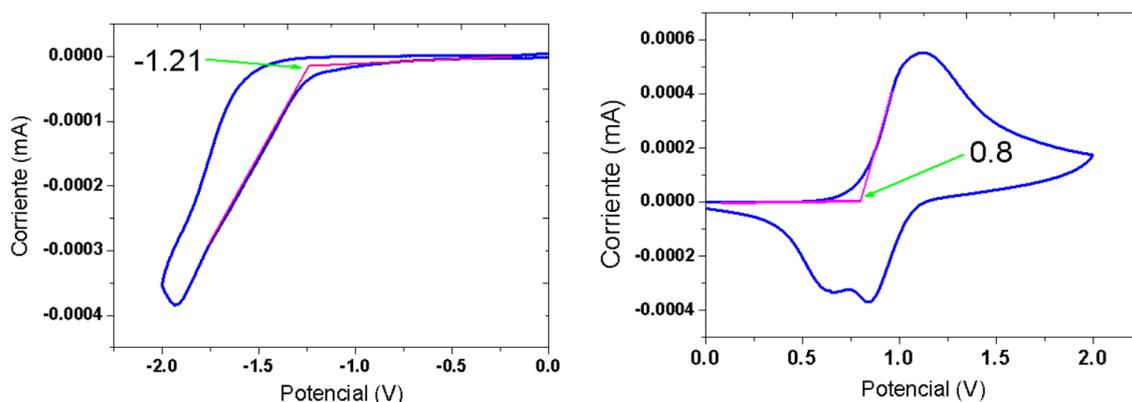


Figura 13. Voltamperogramas a (100 mVs^{-1}) a) zona de reducción y b) zona de oxidación, para determinación de valores HOMO-LUMO.

Tabla 3

Niveles de energía experimentales de HOMO-LUMO para IDT-CB determinados por Voltamperometría Cíclica.

	E_{ox} (eV)	HOMO (eV)	E_{red} (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)
IDT-CB	0.8	-5.9	-1.21	-3.89	2.01

Con ello es posible contrastar las mediciones experimentales determinadas para IDT-CB en dos técnicas diferentes, cuya diferencia entre el *band gap* óptico y el electroquímico es de 0.63 eV, estos valores difieren uno del otro porque las pruebas ópticas se determinaron usando las muestras disueltas y depositadas en película delgada, así como se sabe que los disolventes influyen en los valores del *band gap*. Sin embargo, los valores obtenidos mediante CV son más significativos, ya que corresponde directamente a la excitación de un electrón desde el nivel HOMO al LUMO [32].

Estos resultados son comparables con moléculas de la familia IDT, con arquitecturas A-D-A y siendo SM, usados en electrónica orgánica. Como reportados por Ko, Eun

Yi, *et al* (2017) [33], mostrando valores similares a los obtenidos en el band gap, niveles HOMO-LUMO (2.16 eV). Así como, más recientemente, la familia de compuestos descritos en Schweda, B., *et al* (2021) [34], cuyos valores de band gap rondan de los 1.5 eV a los 2 eV dependiendo de las modificaciones estructurales de los grupos laterales del IDT.

Construcción y caracterización del OLED

Se muestran los resultados de la fabricación del OLED, con cuya estructura final fue ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/IDT-CB(52 nm)/FM y en la Figura 14 se muestra el diagrama de niveles energéticos de todas las capas del OLED.

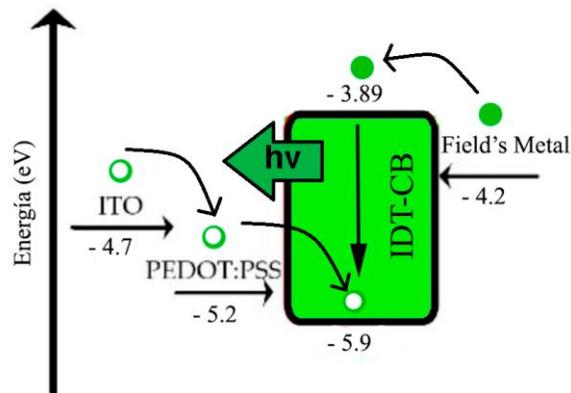


Figura 14. Diagrama esquemático de energía del OLED con estructura ITO/PEDOT:PSS/IDT-CB/FM.

El espectro de Electroluminiscencia (*EL*) se muestra en la Figura 17, con una longitud de onda máxima de emisión en $\lambda_{max}^{EL} = 556 \text{ nm}$, que corresponde a un color amarillo-verdoso, al cual le corresponden las coordenadas CIE de (0.38, 0.51), mostrado en la Figura 15.

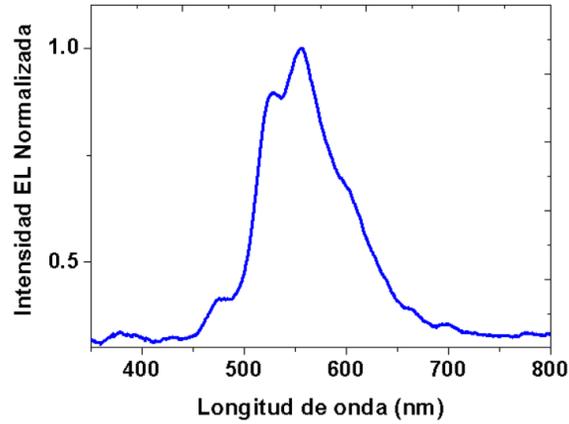


Figura 15. Espectro de electroluminiscencia (EL) del OLED con estructura ITO/PEDOT:PSS/IDT-CB/FM.

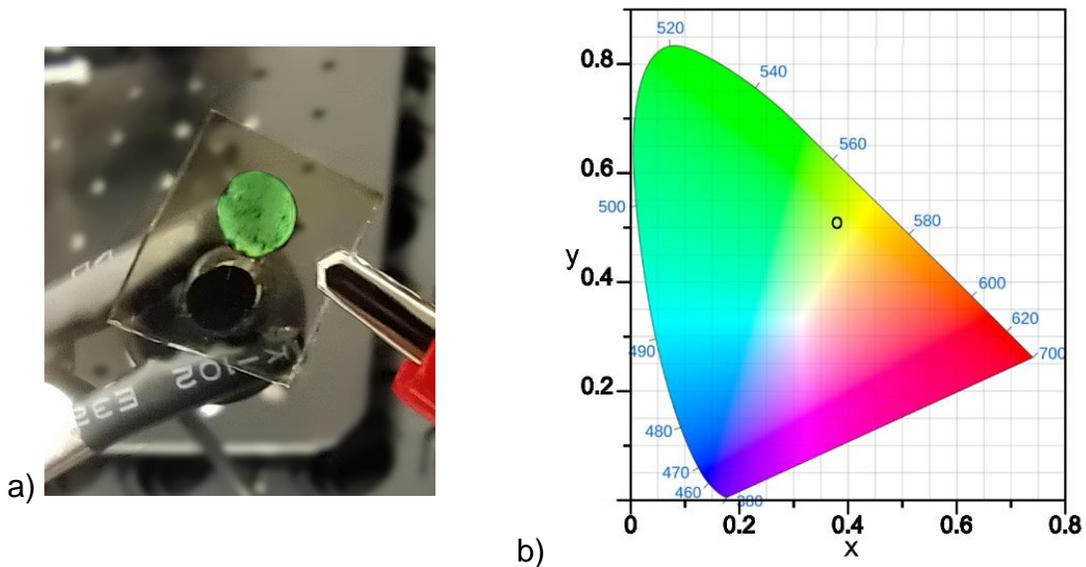


Figura 16. a) Fotografía de emisión del OLED, con IDT-CB como capa emisora y b) ubicación del color en el diagrama CIE, diagrama tomado de [35].

Así como se determinó la curva de Voltaje, Densidad de Corriente y Luminancia, J-V-L, el cual se muestra en la figura 17, con la cual se determina el voltaje de encendido, y la luminancia máxima observada a 9 V.

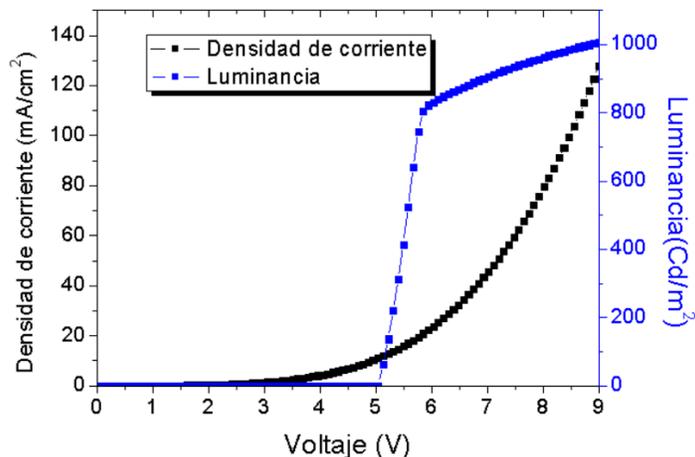


Figura 17. Curva J-V-L del OLED.

En la *Tabla 2* se resumen los resultados del dispositivo generado en esta investigación.

Tabla 2

Resumen de resultados del dispositivo OLED generado con la estructura ITO/PEDOT:PSS/IDT-CB/FM.

	Voltaje de encendido (V)	L_{max} (Cd/m²)	λ_{1max}^{EL} (nm)	λ_{2max}^{EL} (nm)	CIE (x,y)	Color de emisión
OLED	5 V	1000 a 9V	527	556	(0.38, 0.51)	Amarillo-verdoso

También, es importante resaltar que este compuesto químico (*IDT-CB*), forma parte de la familia de moléculas pequeñas, con una dificultad relativa para depositarse vía métodos en solución como *spin coating*, ya que lo habitual es hacerlo en cámara de evaporación al vacío para la formación de películas delgadas [36,37]. Pero actualmente, vía ingeniería de materiales aplicada en esta etapa experimental, fue posible hacerlo por el proceso vía solución para la formación de películas en estado sólido mediante *spin coating* [24,36,38].

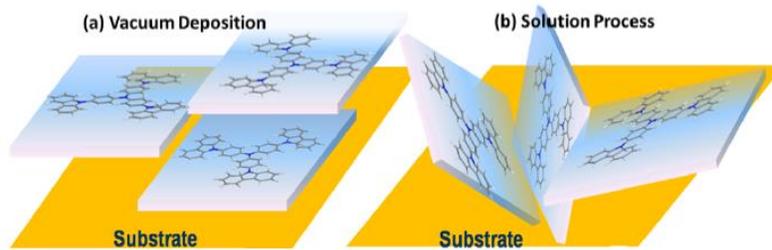


Figura 18. Proceso de apilamiento molecular en a) deposición al vacío y b) deposición vía spin coating [39].

Los procesos vía solución son un método prometedor y una estrategia de fabricación de OLEDs de bajo costo, así como ventajosos debido a que son fáciles, rápidos de fabricar y cubren áreas relativamente grandes [38,39,40]. Una de las principales diferencias físicas/químicas entre ambos procesos es el apilamiento face-to-face π - π , que implica una mayor orientación y cristalinidad en el proceso de evaporación al vacío, ya que mediante el proceso vía solución las capas están isotópicamente distribuidas de forma similar a una fase amorfa [39].

Conclusiones

Se logró el armado de un dispositivo OLED, usando el compuesto *IDT-CB* como capa emisora, con arquitectura A-D-A, mediante un método en solución por *spin coating*, lo cual hace replicable este experimento. Así como cabe destacar que este compuesto entra en la categoría de moléculas pequeñas *SM*,

Se logró el estudio complementario de las propiedades del compuesto *IDT-CB* sobre película delgada (absorbancia y fotoluminiscencia), determinación de rugosidad y espesor por AFM, así como la determinación del *band gap* óptico y por métodos voltamperométricos. Para posterior armado del OLED con estructura ITO/PEDOT:PSS/*IDT-CB*/FM y determinación de propiedades como curva J-V-L, voltaje de encendido, color de emisión, coordenadas CIE y electroluminiscencia.

Este dispositivo generado muestra un color amarillo-verdoso con voltaje de encendido a 5 V, longitud de onda máxima de emisión en $\lambda_{max}^{EL} = 556 \text{ nm}$, luminancia máxima a 9 V de 1,000 Cd/m² y coordenadas CIE (0.38, 0.51).

Ya que este compuesto muestra resultados interesantes con métodos simples en solución por *spin coating*, se perfila como un compuesto prometedor dentro del área de los OLEDs, para la búsqueda del mejoramiento de eficiencias y aplicaciones adicionales, como lo es dentro de la electrónica orgánica y celdas solares. Esto se puede lograr mediante estudios complementarios usando componentes como la Capa Transportadora de Electrones (o *Electron Transport Layer ETL*), así como el depósito del compuesto *IDT-CB* por métodos de evaporación al vacío, mediante el uso de atmósfera controlada y caja de guantes, además como el uso de cátodos distintos, sistemas anfitrión-huésped (*guest-host*), etcétera.

Referencias

- [1] Kalyani, T., Swart, H., & Dhoble, S. J. (2017). *Principles and Applications of Organic Light Emitting Diodes (OLEDs)*. (Woodhead Publishing (ed.)). ELSEVIER.
- [2] C., A., Pahlevani, M., & Welch, G. C. (2021). Organic light emitting diodes (OLEDs) with slot-die coated functional layers. *Materials Advances*, 2(2), 628–645. <https://doi.org/10.1039/D0MA00903B>
- [3] Ma, D., & Chen, Y. (2016). *Organic semiconductor heterojunction and its application in organic light-emitting diodes* (Springer Series in Materials Science (ed.)). Springer. <https://doi.org/10.1117/12.2239059>
- [4] Tang, C. W., & VanSlyke, S. A. (1987). *Organic electroluminescent diodes*. *Applied Physics Letters*, 51(12), 913–915. <https://doi.org/10.1063/1.98799>
- [5] Correcher Sánchez, M. (2012). *Estudio e Implementación De La Tecnología Oled* [Universidad Politécnica de Valencia]. <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/29012/Memoria.pdf>
- [6] Kim, J. S., Granström, M., Friend, R. H., Johansson, N., Salaneck, W. R., Daik, R., Feast, W. J., & Cacialli, F. (1998). *Indium–tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode*

- physical, chemical, and morphological properties and the device performance.* Journal of Applied Physics, 84(12), 6859–6870. <https://doi.org/10.1063/1.368981>
- [7] Basilio, C., Oliva, J., Lopez-Luke, T., Pu, Y., Rodriguez, C.E., de la Rosa, E. (2017). *Luminance enhancement in Quantum dot Light-emitting Diodes Fabricated with Field's Metal as Cathode.* Journal of Physics D: Applied Physics, 50(9). <https://doi.org/https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa5604>
- [8] Basilio Ortiz, J. C. (2015). *Desarrollo y Caracterización de Diodos Emisores de Luz Orgánicos y Orgánicos-Puntos Cuánticos.* Centro de Investigaciones en Óptica.
- [9] Lai, S. L., Tao, S. L., Chan, M. Y., Ng, T. W., Lo, M. F., Lee, C. S., Zhang, X. H., & Lee, S. T. (2010). *Efficient white organic light-emitting devices based on phosphorescent iridium complexes.* Organic Electronics, 11(9), 1511–1515. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2010.06.011>
- [10] Dong-Ho, K. (2019). *Electrodos Conductores Transparentes Basados en Tintas Poliméricas de PEDOT:PSS.* UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA.
- [11] Sekine, C., Tsubata, Y., Yamada, T., Kitano, M., & Doi, S. (2014). *Recent progress of high performance polymer OLED and OPV materials for organic printed electronics.* Science and Technology of Advanced Materials, 15(3). <https://doi.org/10.1088/1468-6996/15/3/034203>
- [12] Huang, J., Liu, Q., Zou, J.-H., Zhu, X.-H., Li, A.-Y., Li, J.-W., Wu, S., Peng, J., Cao, Y., Xia, R., Bradley, D. D. C., & Roncali, J. (2009). *Electroluminescence and Laser Emission of Soluble Pure Red Fluorescent Molecular Glasses Based on Dithienylbenzothiadiazole.* Advanced Functional Materials, 19(18), 2978–2986. <https://doi.org/10.1002/adfm.200900365>
- [13] Zhang, Z., Zhu, J., Lv, Y., Lan, A., Lu, H., Chen, F., & Huang, W. (2021). *Explore fused-ring core incorporated A- π -D- π -A type acceptors and their application in organic solar cells: Insight into molecular conformation, optical and electrochemical properties, film morphology, and energy loss.* Dyes and Pigments, 196(June), 109572. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109572>
- [14] Gómez Máquez, B. (2022). *Síntesis y caracterización de compuestos semiconductores orgánicos con aplicaciones optoelectrónicas.* UNAM.
- [15] Li, Y., Gu, M., Pan, Z., Zhang, B., Yang, X., Gu, J., & Chen, Y. (2017). *Indacenodithiophene: A promising building block for high performance polymer solar*

cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(22), 10798–10814.
<https://doi.org/10.1039/c7ta02562a>

[16] Ni, W., Wan, X., Li, M., Wang, Y., & Chen, Y. (2015). *A–D–A small molecules for solution-processed organic photovoltaic cells*. *Chemical Communications*, 51(24), 4936–4950. <https://doi.org/10.1039/C4CC09758K>

[17] Bai, H., Wang, Y., Cheng, P., Li, Y., Zhu, D., & Zhan, X. (2014). *Acceptor-donor-acceptor small molecules based on indacenodithiophene for efficient organic solar cells*. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(11), 8426–8433.
<https://doi.org/10.1021/am501316y>

[18] Duan, L., Qiao, J., Sun, Y., & Qiu, Y. (2011). *Strategies to design bipolar small molecules for OLEDs: Donor-acceptor structure and non-donor-acceptor structure*. *Advanced Materials*, 23(9), 1137–1144. <https://doi.org/10.1002/adma.201003816>

[19] Alvarez-Venicio, V., Arcos-Ramos, R. O., Hernández-Rojas, J. A., Guerra-Pulido, J. O., Basiuk, V. A., Rivera, M., & Carreón-Castro, M. del P. (2019). *Preparation and Characterization of a Novel Organic Semiconductor Indacenedithiophene Derivative and the Corresponding Langmuir-Blodgett Thin Films*. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19(11), 7244–7250.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2019.17129>

[20] Lozano-Hernández, L.-A. (2016). *Development of efficient OLEDs based on low molecular weight molecules by using evaporated cathodes under N₂ atmosphere*. Tesis de Maestría, Centro de Investigaciones en Óptica AC.

[21] M Olmo, R. N. (2016). *Sistema de Color C.I.E*. HyperPhysics. Georgia State University. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/vision/cie.html#c4>

[22] KONICA MINOLTA. (2022). *Luminancia vs. Iluminancia*. <https://sensing.konicaminolta.us/mx/blog/luminancia-vs-iluminancia/>

[23] Bernal, W. E. (2016). *Fabricación y Caracterización de Diodo Emisor de Luz Blanca Orgánico Basado en Estados Excíplex*. Tesis de Maestría. Centro de Investigaciones en Óptica AC.

[24] Lozano-Hernández, L.-A., Maldonado, J.-L., Garcias-Morales, C., Espinosa Roa, A., Barbosa-García, O., Rodríguez, M., & Pérez-Gutiérrez, E. (2018). *Efficient OLEDs Fabricated by Solution Process Based on Carbazole and*

Thienopyrrolediones Derivatives. *Molecules*, 23(2), 280.

<https://doi.org/10.3390/molecules23020280>

[25] Hassanien, A. S., & Akl, A. A. (2015). *Influence of composition on optical and dispersion parameters of thermally evaporated non-crystalline Cd₅₀S₅₀-xSex thin films*. *Journal of Alloys and Compounds*, 648, 280–290.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.231>

[26] Kumar, B. R., & Rao, T. S. (2012). *AFM STUDIES ON SURFACE MORPHOLOGY, TOPOGRAPHY AND TEXTURE OF NANOSTRUCTURED ZINC ALUMINUM OXIDE THIN FILMS*. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 7(4), 1881–1889.

[27] Yang, Y., Huang, Q., Metz, A. W., Ni, J., Jin, S., Marks, T. J., Madsen, M. E., DiVenere, A., & Ho, S.-T. (2004). *High-Performance Organic Light-Emitting Diodes Using ITO Anodes Grown on Plastic by Room-Temperature Ion-Assisted Deposition*. *Advanced Materials*, 16(4), 321–324.

<https://doi.org/10.1002/adma.200305727>

[28] Mahjabin, S., Mahfuzul Haque, M., Khan, S., Selvanathan, V., Jamal, M. S., Bashar, M. S., Alkhamash, H. I., Ismail Hossain, M., Shahiduzzaman, M., Amin, N., Sopian, K., & Akhtaruzzaman, M. (2021). *Effects of oxygen concentration variation on the structural and optical properties of reactive sputtered WO_x thin film*.

Solar Energy, 222(May), 202–211. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.05.031>

[29] Pankove, J. I., & Kiewit, D. A. (1972). *Optical Processes in Semiconductors*. *Journal of The Electrochemical Society*, 119(5), 156C.

<https://doi.org/10.1149/1.2404256>

[30] Gaury, J., Kelder, E. M., Bychkov, E., & Biskos, G. (2013). *Characterization of Nb-doped WO₃ thin films produced by Electrostatic Spray Deposition*. *Thin Solid Films*, 534, 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.01.080>

[31] Shan, B., & Miao, Q. (2017). *Molecular design of n-type organic semiconductors for high-performance thin film transistors*. *Tetrahedron Letters*, 58(20), 1903–1911.

<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2017.04.023>

[32] Duvenhage, M.-M., Ntwaeaborwa, M., Visser, H. G., Swarts, P. J., Swarts, J. C., & Swart, H. C. (2015). *Determination of the optical band gap of Alq₃ and its derivatives for the use in two-layer OLEDs*. *Optical Materials*, 42, 193–198.

- [33] Ko, E. Y., Park, G. E., Lee, J. H., Kim, H. J., Lee, D. H., Ahn, H., Uddin, M. A., Woo, H. Y., Cho, M. J., & Choi, D. H. (2017). *Excellent Long-Term Stability of Power Conversion Efficiency in Non-Fullerene-Based Polymer Solar Cells Bearing Tricyanovinylene-Functionalized n-Type Small Molecules*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(10), 8838–8847. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b15707>
- [34] Schweda, B., Reinfelds, M., Hofstadler, P., Trimmel, G., & Rath, T. (2021). *Recent Progress in the Design of Fused-Ring Non-Fullerene Acceptors-Relations between Molecular Structure and Optical, Electronic, and Photovoltaic Properties*. *ACS Applied Energy Materials*, 4(11), 11899–11981.
- [35] Hasabeldaim, E. H. H. (2021). *CIE chromaticity diagram 1931*. <https://sciapps.sci-sim.com/CIE1931.html>
- [36] Thejo Kalyani, N., & Dhoble, S. J. (2015). *Novel materials for fabrication and encapsulation of OLEDs*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44, 319–347. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.070>
- [37] Lozano-Hernández, L. A., Maldonado, J. L., Hernández-Cruz, O., Nicasio-Collazo, J., Rodríguez, M., Barbosa-García, O., Ramos-Ortíz, G., Zolotukhin, M. G., & Scherf, U. (2020). *Structurally simple OLEDs based on a new fluorinated poly(oxindolylidenearylene)*. *Dyes and Pigments*, 173(173), 107989. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107989>
- [38] Han, T.-H., Choi, M.-R., Jeon, C.-W., Kim, Y.-H., Kwon, S.-K., & Lee, T.-W. (2016). *Ultrahigh-efficiency solution-processed simplified small-molecule organic light-emitting diodes using universal host materials*. *Science Advances*, 2(10). <https://doi.org/10.1126/sciadv.1601428>
- [39] Xing, X., Zhong, L., Zhang, L., Chen, Z., Qu, B., Chen, E., Xiao, L., & Gong, Q. (2013). *Essential differences of organic films at the molecular level via vacuum deposition and solution processes for organic light-emitting diodes*. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(48), 25405–25408. <https://doi.org/10.1021/jp410547w>
- [40] Shibata, M., Sakai, Y., & Yokoyama, D. (2015). *Advantages and disadvantages of vacuum-deposited and spin-coated amorphous organic semiconductor films for organic light-emitting diodes*. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(42), 11178–11191. <https://doi.org/10.1039/C5TC01911G>