



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**CONSTRUCCIÓN DE OLEDs UTILIZANDO COMPUESTOS
DE COORDINACIÓN DE LANTÁNIDOS CON LIGANTES
DERIVADOS DE CUMARINA**

TESIS PROFESIONAL



QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICA

PRESENTA:

ZANDALIE DAYANARA SANTUARIO MANRIQUE



Instituto de
Investigaciones
en Materiales

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX., MAYO 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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dra. Laura Gasque Silva

VOCAL: Dr. Baldomero Gómez Reyes

SECRETARIO: M.C. Alan Ulises Mendieta Martínez

1er. SUPLENTE: Dr. Diego Solís Ibarra

2do. SUPLENTE: Dr. Alfonso Ramón García Márquez

SITIOS DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

- 1) **LABORATORIO 216**, Departamento de Química Inorgánica y nuclear, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM.
- 2) **LABORATORIO E-008**, Instituto de Investigaciones en Materiales, Departamento de polímeros, UNAM.
- 3) **LABORATORIO 215**, Departamento de Química Inorgánica y nuclear, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM.

Dra. Laura María Gasque Silva
Asesor del Tema

Dr. Diego Solís Ibarra
Supervisor Técnico

Zandalie Dayanara Santuario Manrique
Sustentante

A composite image featuring a glowing, ethereal nebula in shades of blue and white, with a bright yellow and white star or planet in the upper right. The background is a dark, starry space.

“Somos polvo de estrellas que piensa acerca de las estrellas. Somos el medio para que el cosmos se conozca a sí mismo”.

Carl Sagan

DEDICATORIAS

Dedico con gran orgullo y satisfacción, este trabajo a mis padres, abuelos y hermanas por el apoyo incondicional que me brindaron para hacer posible que este sueño se cumpliera. Por todo su amor, su confianza, su admiración y reconocimiento que me mantuvieron a flote. Esto es por y para ustedes, pues ningún logro sería igual sino los hubiera tenido a mi lado.

A mi abuelita Emma López Juan porque sin escatimar esfuerzo alguno sacrificó varios años de su vida para formarme y jamás podré pagar todas sus desmañanadas con tal de que no saliera de la casa con el estómago vacío. Con amor hasta el cielo.

Al I.Q. Fernando Santiago Gómez Martínez por ser un excelente profesor, amigo, consejero y mentor. Le agradezco por ser la luz en la oscuridad de mis días. Por enseñarme que si fijas tus objetivos puedes llegar muy lejos. Por fomentar mi educación espiritual y emocional; pero sobre todo por brindarme su gran, sincero y valioso cariño que me fortaleció en los momentos de crisis más duros de la carrera.

Al Dr. Rolando Javier Bernal Pérez por impulsarme fuera de mi zona de confort para aprender de manera multidisciplinaria, en especial por enfrentarme a mis grandes miedos.

A todos mis amigos de la vida, de ex-grupos 10, POP Movement, BOOTCAMP-FQ, BOOTCAMP-ITAM y de la carrera por su cariño y compañía a lo largo de este proceso, por lo que cada uno aportó a mi vida para que se enriqueciera e iluminara en todo momento. No puedo dejar de mencionar a: Eliud Badillo, Aldo Azpeitia, Ángeles Ortega, Dafne Ortega, Laura Cuellar, Samantha Salazar, Jorge Ruvalcaba y Gabriela Ibarra. Especialmente a mi familia por elección de Hidrones: Yovana, Pablo y Héctor pues me enseñaron el lado divertido y arriesgado que tiene la vida tanto en la tierra como en el agua, pero sobre todo por fortalecer mi temperamento con cada palabra, pregunta y consejo que me daban, “calabacitas” jamás los voy a olvidar.

Una dedicatoria especial a todos aquellos que no creyeron en mí, porque gracias a ellos llegué más lejos.

Sin más, sabré que hice las cosas en excelencia el día que mis pequeñas hermanas: Gabriela y Brenda ocupen mi lugar cumpliendo sus propios sueños, objetivos y metas.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, al Colegio de Ciencias y Humanidades Plantel Oriente y a la Facultad de Química por brindarme el honor de ser parte de su comunidad, por proporcionarme una formación de calidad en excelencia. Por contribuir a mí desarrollo personal, cultural, deportivo y profesional con sus maravillosas instalaciones.

A la **DGAPA-UNAM** y al programa de Apoyo a Proyectos de Investigación Tecnológica DGAPA-PAPIIT, por el financiamiento otorgado a través de los proyectos **IN-217518 y IN-219321**.

A la Dra. Laura Gasque por confiar en mis capacidades y otorgarme un lugar dentro de su selecto grupo de investigación, por su apoyo, cariño y asesoría en el desarrollo de este proyecto. En especial por haber sido una gran asesora al preocuparse siempre por el progreso y bienestar de sus alumnos.

Al Dr. Diego Solís por abrirme las puertas de su laboratorio para la culminación de este proyecto, también por su apoyo, comprensión, consejos y enseñanzas, en especial por conservar el interés en la ciencia aplicada.

Al. Dr. Víctor Ugalde por compartirme su exigencia, conocimiento, experiencia e infraestructura para adentrarme en el mundo de las técnicas electroquímicas. En especial por siempre tener la disposición, el tiempo y la paciencia de enseñarme los grandes detalles de esta área para poder cumplir con mis objetivos.

A los miembros del jurado asignado por sus importantes y valiosas aportaciones a este trabajo.

Le agradezco a todos aquellos profesores que me formaron durante mi proceso educativo en cada ciclo escolar, pues cada uno a su manera me proporcionó herramientas para completar mi formación académica. En especial al Dr. Carlos Cosío Castañeda (**Chino**) por su infinito apoyo en la resolución de dudas, su amistad y su asesoría a lo largo de mi carrera. Sobre todo, por brindarme su tiempo, conocimiento, motivación y sabiduría cada vez que yo acudía a su ventana.

A la M.C. Paulina Carmona Monroy por haber sido mi guía y amiga durante el desarrollo de este proyecto. En especial por compartir su conocimiento en construcción de LEDs.

A la Dra. Brenda Cassandra Vargas Rocha por haber sido mi amiga, mentora, apoyo constante y guía en el entendimiento de los procesos involucrados en los dispositivos, por compartirme sus ideas, sus tips, sus observaciones, sus opiniones y comentarios llenos de conocimiento que siempre enriquecían mi trabajo. En especial por enseñarme y apoyarme durante el manejo de diversos equipos para la obtención de muchos de los resultados reportados.

A la M.C. Claudia Carina Pareja Rivera por convertirse en mi fotógrafa oficial en la toma de imágenes de los dispositivos encendidos y las películas fabricadas. Así como por compartir sus tips para la edición de esta tesis.

A la M.C Priscila Ivette Román Román por haberme brindado su linda amistad y su incondicional apoyo desde el primer día, por sus consejos, pláticas, chocolates, dulces, abrazos, risas, comentarios y observaciones que siempre me hacían ver las cosas desde un ángulo diferente. En especial por todas las veces que me sacó de apuros con su increíble habilidad para persuadir a las personas.

Al laboratorista Alberto Huerta por la facilitación del equipo de infrarrojo.

A todos mis compañeros del laboratorio 216 del Posgrado de la Facultad de Química por ser partícipes en el desarrollo de este trabajo. En especial a Carla Tenorio y Luis Vázquez por compartirme sus ideas, darme su apoyo y compartir su conocimiento adquirido siempre que lo necesité.

A todo el personal del IIM, en especial al Dr. Omar Novelo por su apoyo para la obtención de las imágenes de microscopía electrónica de barrido, al Q. Miguel Canseco por el préstamo del equipo de espectroscopia UV-Visible. A Eriseth Reyes por su apoyo para realizar los análisis termogravimétricos.

También agradezco al personal de vigilancia y limpieza no solo del Instituto de Investigaciones en Materiales sino también del Posgrado de la Facultad de Química por su apoyo, comprensión y atención durante mis días de trabajo.

Tabla de contenido

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS.....	10
ÍNDICE DE FIGURAS	12
ÍNDICE DE TABLAS	16
RESUMEN	17
ABSTRACT	19
INTRODUCCIÓN.....	21
OPTOELECTRÓNICA E ILUMINACIÓN	24
ESTADO DEL ARTE.....	25
Importancia de la iluminación ecológica.....	25
Contaminación lumínica.....	25
Tecnología OLED	26
ESPACIO DE COLOR CIE 1931	29
CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES.....	32
LANTÁNIDOS, COLOR Y LUMINISCENCIA.....	33
Generalidades de los lantánidos	33
Química de coordinación de los iones lantánidos	36
Estructura electrónica de los iones lantánidos.....	38
Propiedades luminiscentes	42
Eficiencia de la luminiscencia	55
Mecanismos que desactivan la luminiscencia.....	56
Aplicaciones de los compuestos de coordinación con iones lantánidos	58
Complejos desarrollados en el grupo de investigación.....	59
Breve historia del Terbio (Tb^{3+}), el lantánido de este trabajo.....	64
OLEDs (<i>Organic Light Emitting Diodes</i>), diodos orgánicos emisores de luz.....	65
Generalidades de los Diodos.....	65
Generalidades de los diodos orgánicos emisores de luz (<i>Organic Light-emitting diodes</i> , OLEDs).....	69
Configuración de un OLED	70
Principio de operación de un OLED.....	73
Eficiencia de un OLED	76
<i>Aproximación electroquímica para la determinación de los valores de energía de los niveles HOMO-LUMO.</i>	77
CAPÍTULO 2 OBJETIVOS	79
☐ Objetivo General	80

☒ Objetivos Particulares	80
CAPÍTULO 3 HIPÓTESIS	81
CAPÍTULO 4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	83
Consideraciones Generales	84
Equipos	85
Síntesis	87
Prueba cualitativa de solubilidad	90
Optimización de condiciones de depósito para las capas de los OLEDs.	91
Construcción de los dispositivos OLEDs.	93
Procedimiento general.....	93
Fabricación de películas delgadas de la capa emisiva.	95
Ensamblaje de los dispositivos.....	95
Medición de dispositivos para comportamiento de DIODO y encendido.....	96
CAPITULO 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	97
Síntesis.	98
Análisis elemental de los compuestos de coordinación.....	98
Espectroscopia vibracional.....	98
Ligantes	98
☒ Hcum.....	98
☒ Acetilcetona	99
☒ 1,10-Fenantrolina.....	100
Compuestos de coordinación	101
☒ [Tb(acac) ₃].....	101
☒ [Tb(acac) ₃ (fen)]	102
☒ [Tb(cum) ₃ (S ₂)]	103
☒ [Tb(cum) ₃ (fen)].....	103
Análisis termogravimétrico (TGA).	104
Prueba cualitativa de solubilidad para [Tb(acac) ₃ (fen)]......	105
Optimización de condiciones de depósito.	106
☒ Fabricación de películas delgadas.....	106
Construcción de dispositivos	111
Caracterización de los dispositivos	113
Curvas J vs. V	113
Dispositivos con ITO	113

Dispositivos con FTO	114
Morfología de las películas de la capa emisiva.	115
Dispositivos sin capas transportadoras (HIL, HTL, EIL, ETL)	116
Dispositivos con HIL y HTL.....	116
Dispositivos con HIL, HTL, EIL y ETL.....	117
Dispositivos encendidos.....	118
Coordenadas de color CIE.....	122
Caracterizaciones electroquímicas de los [CC].....	123
Diagramas de alineación de bandas para los dispositivos encendidos	126
CAPITULO 6 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	127
☒ Conclusiones.....	128
☒ Perspectivas.....	129
REFERENCIAS	132
INFORMACIÓN SUPLEMENTARIA (SI)	143
S.I.1 Espectro de RMN-H1 del ligante HCum.....	144
S.I.2. Curvas JV para la arquitectura 1 sobre ITO (izquierda) y FTO (derecha).	144
S.I.3 Curvas JV para la arquitectura 3 sobre ITO (izquierda) y FTO (derecha).	145
S.I.4 Curvas JV para la arquitectura 4 sobre ITO (izquierda) y FTO (derecha).	145
S.I.5 Curvas JV para la arquitectura 5 sobre ITO (izquierda) y FTO (derecha).	146
S.I.6 Curvas JV para la arquitectura 6 sobre ITO (izquierda) y FTO (derecha).	146
S.I.7 Curvas JV para la arquitectura 8 sobre ITO (izquierda) y FTO (derecha).	147
S.I.8 Curvas JV para la arquitectura 9 sobre ITO (izquierda) y FTO (derecha).	147
S.I.9 Curvas JV para la arquitectura 10 sobre ITO (izquierda) y FTO (derecha).....	148
S.I.10 Curvas JV para la arquitectura 12 sobre ITO (izquierda) y FTO (derecha).....	148
S.I.11 Curvas JV para la arquitectura 13 sobre ITO (izquierda) y FTO (derecha).....	149
S.I.12 Curvas JV para la arquitectura 14 sobre ITO (izquierda) y FTO (derecha).....	149
S.I.13 Curvas JV para la arquitectura 15 sobre ITO (izquierda) y FTO (derecha).....	150
S.I.14 Curvas JV para la arquitectura 17 sobre ITO.....	150
S.I.15 Curvas JV para la arquitectura 18 sobre ITO	151
S.I.16 Tabla del compilado de los V_k y V_{on}.....	151
S.I.17 Espectros de fotoluminiscencia en disolución para los compuestos [Tb(acac)₃(Fen)] y [Tb(Cum)₃(Fen)]	152
S.I.18 Voltamperogramas obtenidos en sentido catódico (A) y en sentido anódico (B) para el ligante Cumarina.....	152

S.I.19 Valores de gap electroquímico (Eg) determinados para los compuestos y el ligante.....	153
---	------------

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS	
SIGLAS	SIGNIFICADO
Generales	
[CC]	Compuesto(s) de coordinación
HCum / Cum	Ligante (3-acetil-4-hidroxi-2H-cromen-2-ona)
HAcac / Acac	Ligante Acetilacetona/acetilacetato
Fen	Ligante auxiliar (1,10-fenantrolina)
[]	Esfera de coordinación
DMF	N,N-dimetilformamida
Ln³⁺	Iones lantánidos (III)
lm	lumen
W	Watt
Construcción de OLEDs	
OLED	Organic Light Emitting Diode (<i>Diodo orgánico emisor de luz</i>)
LED	Light Emitting Diode (<i>Diodo emisor de luz</i>)
Spin Coating	Recubrimiento por centrifugación
SEM	Scanning Electron Microscopy (<i>Microscopía electrónica de barrido</i>)
CIE	Commission Internationale de l'Éclairage (<i>Comisión internacional de iluminación</i>)
PEDOT: PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate
PVK	Poly(9-vinylcarbazole)
TPBi	2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole)
BPhen	Bathophenanthroline (<i>Batofenentrolina</i>)
ITO	Indium Tin Oxide (<i>Óxido de indio y estaño</i>)
FTO	Fluorine-doped Tin Oxide (<i>Óxido de estaño dopado con flúor</i>)
FM	Fields Metal (<i>Aleación de Field</i>)
h⁺	Hueco
e⁻	Electrón
ETL	Electron Transport Layer (<i>Capa transportadora de electrones</i>)
HTL	Hole Transport Layer (<i>capa transportadora de huecos</i>)
EML	Emitting Layer (<i>capa emisiva o activa</i>)
EIL	Electron Injection Layer (<i>Capa inyectora de electrones</i>)
HIL	Hole Injection Layer

	<i>(capa inyectora de huecos)</i>		
rpm	revoluciones por minuto		
JV	Densidad de corriente vs Diferencia de potencial		
V	Volts		
V_k	V_{on}	Voltaje umbral	Voltaje de encendido
Caracterización electroquímica			
$\Delta_{LUMO}^{HOMO} E$	Diferencia energética HOMO-LUMO. Para simplicidad en el texto, este valor será nombrado "gap" y se denotará con el símbolo E_g		
E_g^{eq}	Energía del gap electroquímico		
E_{ox}^{onset}	Potencial onset (inicio) del proceso oxidativo		
E_{red}^{onset}	Potencial onset (inicio) del proceso reductivo		
SHE	Electrodo estándar de hidrógeno		
ES	Electrolito soporte		
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía		
LUMO	Orbital molecular ocupado de menor energía		
eV	Electrón-volt		
$E_{Fc^+ - Fc^0}^{SHE}$	Diferencia de potencial entre el electrodo de hidrógeno y el par ferricinio/ferroceno.		
E_{SHE}^{Ref}	Energía absoluta del electrodo normal de hidrógeno		
Fc⁺-Fc⁰	Par ferricinio-ferroceno		

Tabla 1: Abreviaturas y acrónimos

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mapa mundial y nacional de las zonas de contaminación lumínica ²⁶	26
Figura 2. Ejemplo de cómo dirigir la luz artificial y su efecto en el brillo celeste ²⁶	26
Figura 3. Productos de iluminación con varios tipos de paneles OLED diseñados por LG Display ³⁰	27
Figura 4. Comparación de las estructuras comerciales de un LED y un OLED ³⁰	27
Figura 5. Esquemas de la distribución de luz LED y OLED ³⁰	28
Figura 6. Funciones de concordancia de color CIE 1931 XYZ ³⁴	30
Figura 7. Diagrama de cromaticidad CIE 1931 ³⁴	31
Figura 8. Configuraciones electrónicas de los iones lantánidos acordes a sus estados de oxidación más comunes ³⁸	33
Figura 9. Distribución radial relativista (líneas sólidas) y no relativista (líneas punteadas) calculada para los orbitales 4f, 5d, 6s y 6p del samario (Sm) ⁴⁰	34
Figura 10. Variación en el radio metálico (línea roja) e iónico de los lantánidos (línea azul, contracción lantánida) ⁴¹	35
Figura 11. Tendencias para las primeras cuatro energías de ionización de los iones lantánidos ⁴¹	36
Figura 12. Ejemplos de compuestos de coordinación de iones lantánidos (III) con números de coordinación de dos a doce ⁴⁸	38
Figura 13. Distribución espacial de los orbitales f.....	39
Figura 14. Desdoblamiento energético de los orbitales f provocado por las diferentes interacciones ⁴⁶	40
Figura 15. Diagrama de Dieke para los principales niveles energéticos de los iones lantánidos (III) ⁵³	41
Figura 16. Diagrama esquemático del mecanismo de emisión de singulete para la luminiscencia en compuestos orgánicos convencionales. Donde VR es vibrational relaxation (relajación vibracional), IC es internal conversion (conversión interna), F es fluorescence (fluorescencia) y NR es non radiative relaxation (relajación no radiativa) ¹³⁰	44
Figura 17. Diagrama esquemático del mecanismo de aniquilación triplete-triplete (TTA). Donde VR es vibrational relaxation (relajación vibracional), IC es internal conversion (conversión interna), F es fluorescence (fluorescencia), DF es (delayed fluorescence) fluorescencia retardada, ISC es intersystem crossing (entrecruzamiento de sistemas) y NR es non radiative relaxation (relajación no radiativa) ¹³⁰	44
Figura 18. Diagrama de Jablonski para ilustrar el proceso de la luminiscencia en una molécula orgánica ⁴⁶	46
Figura 19. Diagramas energéticos comparativos del proceso de emisión entre una molécula orgánica y un ion Lantánido ⁵¹	47
Figura 20. Espectros de emisión para diferentes iones lantánidos (III) ⁴⁸	48
Figura 21. Esquema de la transferencia de energía al ion lantánido vía efecto antena ⁶²	50
Figura 22. Diagrama del proceso de transferencia de energía por una molécula orgánica a un ion lantánido mediante el efecto antena ⁷⁰	51
Figura 23. Mecanismos de transferencia de energía de un donador a un aceptor ³⁶	53

Figura 24. Desactivación no radiativa de los estados excitados de Eu (III) y Tb (III) por osciladores O-H ⁴⁰	57
Figura 25. Compilado de los principales campos de aplicación de las propiedades ópticas de los iones lantánidos ^{84,86}	59
Figura 26. Estructura del ligante original (HCum/Cum) utilizado en los diversos proyectos del grupo de investigación.....	60
Figura 27. Diagrama de Dieke acoplado con el diagrama de Jablonski a partir de los resultados obtenidos de la fotoluminiscencia en disolución y de los cálculos teóricos TD-DFT para el ligante HCum reportados en Guzmán et al. ⁴⁶	61
Figura 28. Espectros de emisión de los compuestos de la forma [Ln(Cum) ₃ (N-N)] reportados en Tenorio et al ⁴⁰	62
Figura 29. Diagrama del proceso fotofísico de los compuestos de la forma [Ln(Cum) ₃ (N-N)] reportados en Tenorio et al. ⁴⁰	63
Figura 30. Transiciones emisivas y niveles de energía del ion Tb ³⁺	64
Figura 31. Símbolo de un diodo, donde el sentido permitido de la corriente es de ánodo (a) a cátodo (k). Donde v _D es la diferencia de potencial aplicada e i _D representa la corriente generada.....	65
Figura 32. A) Esquema del comportamiento de un diodo ideal ante diferentes polarizaciones. Cuadrante superior derecho (diferencia de potencial positiva, polarización directa), cuadrante inferior izquierdo (diferencia de potencial negativa, polarización inversa), B) Curva IV característica de un diodo ideal.....	66
Figura 33. Características del diodo semiconductor de silicio. La curva A) representa el comportamiento del diodo ideal, mientras que la curva B) muestra el comportamiento de un diodo real ¹⁰⁷	68
Figura 34. Esquema general de la constitución y el funcionamiento de un LED	69
Figura 35. Esquema general de la distribución de capas en la estructura de un OLED... ..	71
Figura 36. Estructura química del Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli (estireno sulfonato), generalmente conocido como PEDOT: PSS y de la 1) 4,7-difenil-1,10-fenantrolina, generalmente conocida como Bphen.	72
Figura 37. Estructura química del A) Polivinilcarbazol, generalmente conocido como PVK y del B) 2,2',2'-(1,3,5-benzinetriil)-tris(1-fenil-1-H-benzimidazol), generalmente conocido comoTPBi.....	72
Figura 38. Mecanismo general de emisión de luz en un OLED multicapa ¹²⁹	74
Figura 39. Esquema representativo de las especies involucradas en el funcionamiento de un OLED.....	75
Figura 40. Esquema de la situación energética favorable en un OLED.....	75
Figura 41. Representación de las aproximaciones experimentales que se pueden emplear para determinar los valores de energía de los niveles HOMO y LUMO en un compuesto. Donde A) el compuesto en su estado basal, B) el compuesto en su estado excitado, C) y D) los productos de la reducción y oxidación respectivamente que sufre un compuesto, los cuales se pueden determinar a través de voltamperometría cíclica ⁹⁶	77
Figura 42. Esquema gráfico de la determinación del valor de potencial on-set de reducción descrito por el grupo de López-Mayorga en el que se identifica la primera reducción para determinar el valor del potencial que se asocia con el valor de energía del nivel LUMO ⁹⁸	78

Figura 43. Esquema de reacción para la síntesis del ligante Hcum (1)	87
Figura 44. Esquema de reacción general para representar la síntesis del [CC] [Tb(acac) ₃]	88
Figura 45. Esquema de reacción general para representar la síntesis del [CC] [Tb(acac) ₃ fen]	89
Figura 46. Esquema de reacción general para la síntesis del [CC] [Ln(cum) ₃ (S ₂)]	89
Figura 47. Esquema de reacción general para la síntesis del [CC] [Tb(cum) ₃ (fen)]	90
Figura 48. Placa de porcelana utilizada	90
Figura 49. Esquema de la metodología seguida para la construcción de OLEDs	94
Figura. 50 Esquema del montaje de los dispositivos para la medición de curvas JV (3) y prueba de encendido (4)	96
Figura 51. Polvos de los [CC] bajo la luz UV: (A) [Tb(acac) ₃], (B) [Tb(acac) ₃ (fen)], (C) [Tb(cum) ₃ (S ₂)] y (D) [Tb(cum) ₃ (fen)]	98
Figura 52. Espectro vibracional del ligante HCum	99
Figura 53. Espectro vibracional del ligante acetilacetona	100
Figura 54. Espectro vibracional de la fenantrolina	101
Figura 55. Espectro vibracional de [Tb(acac) ₃ (fen)] y [Tb(acac) ₃]	102
Figura 56. Espectros vibracionales de los [CC] correspondientes al ligante Cum con el ion Tb ³⁺	103
Figura 57. Termogramas de (a) [Tb(cum) ₃ (fen)] y (b) [Tb(acac) ₃]	105
Figura 58. Primeras películas obtenidas para algunas concentraciones en la optimización del método de depósito para [Tb(acac) ₃ (fen)]	107
Figura 59. Ejemplo de películas cristalizadas al momento del depósito del compuesto [Tb(acac) ₃ (fen)]	107
Figura 60. Primera película homogénea obtenida para [Tb(acac) ₃ (fen)]	108
Figura 61. Algunos defectos formados en las películas de [Tb(acac) ₃ (fen)]	109
Figura 62. Algunas películas obtenidas para PVK durante las pruebas de depósito	110
Figura 63. Primera película homogénea obtenida para PVK	110
Figura 64. Películas obtenidas para las capas (a) ETL-Bphen y (b) EIL-TPBi bajo la luz UV	111
Figura 65. Imágenes de SEM para la morfología de las capas de los diferentes [CC]	115
Figura 66. Representación del ensamblaje de capas y la alineación de niveles para la Arq. 13	116
Figura 67. Representación del ensamblaje de capas y la alineación de niveles para las Arq. 1 y 14.	116
Figura 68. Representación del ensamblaje de capas y la alineación de niveles para las Arq. 4 y 15.	117
Figura 69. Representación del ensamblaje de capas para las Arq. 5,6,12 y 3.	117
Figura 70. Representación del ensamblaje de capas y alineación de los niveles para la Arq. 8.	118
Figura 71. Representación del ensamblaje de capas para las Arq. 9 y 10.	118
Figura 72. Esquema de la arquitectura más adecuada de los dispositivos OLEDs fabricados utilizando como capa emisiva los [CC] (1A) [Tb(cum) ₃ (fen)], (1B) [Tb(acac) ₃ (fen)], (C) fotografía de un OLED ensamblado completamente. (2A) Fotografía del OLED 1A encendido, (2B) Fotografía del OLED 1B encendido.	119

Figura 73. Representación del ensamblaje de capas y alineación de sus niveles para la Arq. 18	120
Figura 74. Representación del ensamblaje de capas y la alineación de niveles para la Arq. 16.	120
Figura 75. Curvas JV experimentales y ajustadas para las arquitecturas 2, 16 y 17 utilizando como capa emisiva el compuesto de coordinación [Tb(acac)₃(fen)]	120
Figura 76. Curvas JV experimentales y ajustadas para los dispositivos 1 A y 1 B ensamblados siguiendo la arquitectura 2 utilizando como capa emisiva los compuestos de coordinación [Tb(cum)₃(fen)] y [Tb(acac)₃(fen)] respectivamente.....	122
Figura 77. Coordenadas CIE de la luz emitida por los materiales emisivos [Tb(cum)₃(fen)] y [Tb(acac)₃(fen)]......	123
Figura 78. Dominio de electroactividad medido para DMF	124
Figura 79. Voltamperograma normalizado correspondientes al material de referencia (Ferroceno) adquiridos a una velocidad de 0.3 V/s.....	124
Figura 80. A) Voltamperogramas en sentido catódico a partir de los que se determinaron los valores E_{onset}^{red} para cada compuesto, B) Voltamperogramas en sentido anódico a partir de los que se determinaron los valores E_{onset}^{ox} para cada compuesto..	125
Figura 81. Diagrama de alineación de bandas acoplado al esquema de la arquitectura 2 para el dispositivo con [Tb(cum)₃(fen)] como capa emisiva (izquierda) y diagrama de alineación de bandas acoplado al esquema de la arquitectura 2 para el dispositivo con [Tb(acac)₃(fen)] como capa emisiva (derecha).....	126
Figura 82. Representación de los valores de función trabajo para diferentes cátodos.	129
Figura 83. Diagrama de alineación de bandas para la propuesta de arquitectura utilizando el compuesto [Eu(cum)₃(fen)] como capa emisiva.....	129
Figura 84. Diagrama de alineación de bandas para las arquitecturas propuestas en el inciso 3.....	130
Figura 85. Diagrama de alineación de bandas para la propuesta de arquitectura utilizando el compuesto de la forma [Ln(cum)₃(Bphen)] como capa emisiva.....	131

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Abreviaturas y acrónimos	11
Tabla 2. Comparación de ventajas y limitaciones de fuentes de iluminación artificiales³¹.	29
Tabla 3. Formas de nombrar los estados electrónicos de acuerdo al valor de S^{57}.	45
Tabla 4. Rendimientos cuánticos en disolución de los mejores 5 compuestos sintetizados.	60
Tabla 5. Rendimientos cuánticos de los compuestos de coordinación sintetizados⁴⁰.	63
Tabla 6. Datos comerciales de las sustancias utilizadas para la parte experimental	84
Tabla 7. Resultados de la prueba de solubilidad para el [CC] [Tb(acac)₃(fen)].	91
Tabla 8. Conjunto de variables para la optimización del depósito en la fabricación de películas delgadas y homogéneas del compuesto [Tb(acac)₃(fen)]	92
Tabla 9. Conjunto de variables en la optimización del depósito de la fabricación de películas delgadas y homogéneas de PVK	92
Tabla 10. Datos de la preparación de disoluciones de los [CC] para implementarse como EL	95
Tabla 11. Orden de depósito de las diferentes capas que conforman la estructura exitosa para los OLEDs construidos con los compuestos de coordinación de iones lantánidos.	96
Tabla 12. Parámetros establecidos en la fuente de poder durante la medición de las curvas JV	96
Tabla 13. Valores calculados (Calc.) y experimentales (Exp.) del análisis elemental de los [CC].	98
Tabla 14. Principales vibraciones y flexiones encontradas en los espectros vibracionales del ligante HCum y de los [CC].	104
Tabla 15. Principales señales encontradas en los espectros vibracionales del ligante acac y de los [CC].	104
Tabla 16. Principales señales encontradas en los espectros vibracionales del ligante fen en los [CC].	104
Tabla 17. Conjunto de arquitecturas para los OLEDs utilizando [Tb(acac)₃(fen)] como EL.	112
Tabla 18. Desempeño del OLED de [Tb(acac)₃(fen)] encendido en 5.5 V	119
Tabla 19. Resultados de los valores de energía para los niveles HOMO y LUMO determinados por la aproximación on-set para los compuestos	125

RESUMEN

Los iones lantánidos trivalentes han tomado gran importancia en los últimos años debido a que sus propiedades luminiscentes se pueden aplicar en diversos campos tanto tecnológicos como de la vida cotidiana.

Por lo anterior el presente trabajo de tesis se enfocó en construir dispositivos OLEDs, empleando como capa emisiva los compuestos de coordinación con fórmula general **[Tb(L)₃(fen)]** donde *L= cum (3-acetil-4-hidroxi-2H-cromen-2-ona) o acac (Acetilacetona) y fen= 1,10-fenantrolina*. Estos emiten luz verde con **coordenadas (x= 0.2677, y=0.7168) y (x=0.2726, y=0.7178)** respectivamente y tienen un voltaje de encendido entre **4.5 V. -5.0 V** implementado **[Tb(cum)₃(fen)]** como capa emisiva y de **5.5 V-6.0 V** si esta se cambia por **[Tb(acac)₃(fen)]**.

En primera instancia se sintetizaron dos compuestos de coordinación de la forma **[Tb(acac)₃]** y **[Tb(acac)₃(fen)]** para comenzar con pruebas de solubilidad y de depósito en solución (*spin coating*).

Cuando se encontraron las condiciones óptimas que permitieron obtener películas delgadas y homogéneas, se construyeron los dispositivos. En este punto se probaron diferentes combinaciones de componentes, siguiendo una arquitectura tipo sándwich (multicapa) al mismo tiempo que se graficaban las curvas de intensidad vs. diferencia de potencial (IV) para comprobar que en efecto tenían un comportamiento de diodo, así como para hallar su voltaje de encendido.

Con base en la numerosa cantidad de experimentos realizados, se corroboró que la construcción de estos OLEDs mediante el método de depósito empleado es reproducible y se logró encontrar que la mejor arquitectura para este caso es la de **FTO/PEDOT:PSS/PVK/[CC]/FM**, donde *FTO= Óxido de estaño dopado con flúor, PEDOT:PSS= Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato), PVK= Poli(9-vinilcarbazol) y [CC]= compuesto de coordinación*.

Posteriormente se sintetizaron otros dos compuestos de coordinación con iones lantánidos (III) de la forma **[Tb(cum)₃(S₂)]** y **[Tb(cum)₃(fen)]**. Todos los compuestos

implementados como capa emisiva en un OLED se caracterizaron por medio de análisis elemental, espectroscopia vibracional (IR) y análisis termogravimétrico (TGA). Los dispositivos encendidos fueron caracterizados mediante su curva de intensidad-voltaje y por microscopia electrónica.

Además, se realizó un meticuloso análisis electroquímico de los compuestos implementados como capa emisiva en los OLEDs. Los resultados de la voltamperometría cíclica (CV) permitieron obtener los valores numéricos correspondientes a los niveles **HOMO-LUMO** de dichos compuestos.

Finalmente, a partir de todos los resultados experimentales obtenidos se propuso un diagrama de alineación de bandas para explicar por qué la arquitectura seleccionada logró ser eficiente para la aplicación de estos compuestos en OLEDs.

ABSTRACT

The trivalent lanthanide ions have taken on great importance in recent years because their luminescent properties can be applied in various fields both technologically and daily life.

Therefore, the present thesis focused on building OLEDs devices, using emissive layer coordination compounds with general formula **[Tb(L)₃(fen)]** where *L=cum (3-acetyl-4-hidroxi-2H-cromen-2-ona) o acac (acetylacetone) y fen= 1,10-fenantroline*. These emit green light and have a turn-on voltage between 4.5 V-5 V using [Tb(cum)₃(fen)] as the emissive layer and 5.5 V-6 V using the compound [Tb(acac)₃(fen)].

In the first instance, two shape coordination compounds [Tb(acac)₃] and [Tb(acac)₃(fen)] were synthesized to begin solubility and solution deposit tests (*spin coating*).

When the optimal conditions were found, that allowed obtain thin and homogeneous films, the devices were built. At this point different combinations of components were tested, following a sandwich-type architecture also at the same time the intensity-voltage curves were plotted to verify that they did indeed have a diode behavior, as well as to find its turn-on voltage.

Based on the numerous experiments carried out, it was confirmed that the construction of these OLEDs using the deposit method is reproducible. Furthermore, it was found that the best architecture for this case is that of **FTO/PEDOT: PSS/PVK/[CC]/FM**, where *FTO=fluorine doped tin oxide, PEDOT:PSS= Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate, PVK= Poly(9-vinylcarbazole) and [CC]=coordination compound*.

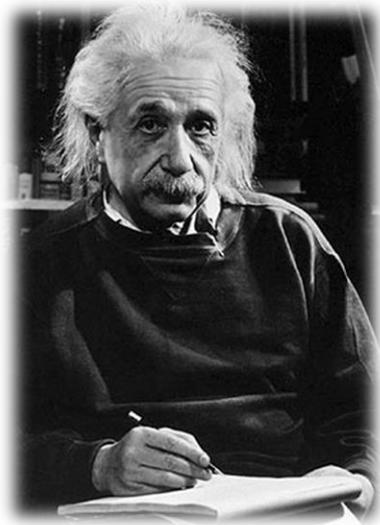
Subsequently, two other coordination compounds were synthesized with lanthanide ions (III) of the form **[Tb(cum)₃(S₂)]** and **[Tb(cum)₃(fen)]**. All compounds implemented as emissive layer in one OLED were characterized by elemental analysis, vibrational spectroscopy (IR) and thermogravimetric analysis (TGA). The turned-on

devices were characterized by their intensity-voltage curves and by electron microscopy.

In addition, a meticulous electrochemical analysis of the compounds implemented as emissive layer in the OLEDs was carried out. The results of cyclic voltammetry (CV) allowed to obtain the numerical values corresponding to the **HOMO-LUMO** levels of these compounds.

Finally, with all the experimental results obtained, a photophysical mechanism and an energy bands diagram were proposed to try to explain why the selected architecture managed to be efficient for the application of these compounds in OLEDs.

INTRODUCCIÓN



*“Si quieres vivir una vida feliz, ácala a una meta,
no a una persona o a un objeto”.*

-Albert Einstein

El hombre por naturaleza siempre busca mejorar el entorno en el que vive para satisfacer sus necesidades. La tecnología es una de las principales herramientas que ha utilizado la humanidad para cumplir dicho objetivo. En el campo de la iluminación, la meta principal es reemplazar las fuentes de luz convencionales (incandescente y fluorescente) por fuentes más eficientes en términos energéticos¹.

Por lo anterior desde principios de la década de los 80 y hasta el día de hoy, las investigaciones en dispositivos optoelectrónicos han sido de gran interés, ya que son componentes clave dentro de un amplio sector de aplicaciones, por ejemplo: telecomunicaciones, informática, iluminación, sistemas de seguridad, instrumentos médicos, láseres, entre otros². Al principio en la tecnología optoelectrónica predominaban los materiales inorgánicos implementados en LEDs, a los cuales se les atribuyó un alto grado de eficiencia debido a su alta capacidad para mover portadores de carga, sin embargo, con el paso de los años se han encontrado algunos inconvenientes para estos, tales como: alto costo de fabricación, alta dificultad de mecanismos flexibles y la necesidad de sustratos cuyas constantes de red sean similares a las de las capas adyacentes³.

Durante la última década, los temas centrales de la investigación y el desarrollo de tecnología optoelectrónica se han enfocado en diodos más prometedores utilizando materiales orgánicos, los cuales se conocen como **OLEDs**. Estos tienen como particularidad el no necesitar una fuente luminosa extra puesto que el mismo diodo emite la luz, lo que disminuye considerablemente el consumo de energía, además tienen una vida útil más larga que disminuye el impacto al medio ambiente⁴⁻⁷. Estos dispositivos proporcionan un enfoque novedoso para desarrollar principalmente mejores pantallas digitales y fuentes de iluminación de estado sólido que tienen como extra la formación de películas flexibles de alto contraste, respuesta rápida y conversión eficiente de electricidad en luz ⁸⁻¹¹.

El progreso para los OLEDs ha sido rápido desde sus inicios en 1963 con investigaciones acerca de la electroluminiscencia en semiconductores orgánicos (antraceno) realizadas por Pope et al. ¹² y posteriormente con el reporte sobre un dispositivo de película delgada basado en Alq₃ (tris(8-hidroxiquinolinato) Aluminio(III)), junto con N,N'-

difenil-N,N'-bis(3-metilfenil)-1,1'-bifenilo-4,4'-diamina (TPD) en 1987 por Tang y Vanskye¹³, donde comenzaron a indagar en la intensidad de la emisión de luz a bajos valores de diferencia de potencial.

Gracias al creciente interés en mejorar el desempeño de los dispositivos optoelectrónicos, se han abierto nuevas oportunidades para la química de coordinación aplicada, específicamente para los **complejos de iones lantánidos (III)** cuya luminiscencia se caracteriza por una **emisión nítida** con largos tiempos de vida y alta **pureza de color** que son resultado de la protección de sus orbitales f por los electrones en los orbitales s y p más externos¹⁴. Otra característica importante de este tipo de compuestos es que las transiciones electrónicas de los iones lantánidos están prohibidas por paridad, lo que implica la necesidad de una sensibilización de forma indirecta, utilizando un **cromóforo orgánico** con alto coeficiente de absorptividad molar por medio del mecanismo conocido como **efecto antena**¹⁵. Unos de los cromóforos más estudiados durante los últimos años son las β -dicetonas que al coordinarse con los iones lantánidos forman complejos termodinámicamente estables y altamente luminiscentes, requisitos indispensables al momento de implementar compuestos en la fabricación de un OLED^{16,17}.

Los complejos que forman las β -dicetonas con los iones lantánidos pueden ser principalmente de dos tipos¹⁸:

- a) **Coordinadamente insaturados**: Los cuales contienen moléculas de disolvente en la esfera de coordinación, por lo que son susceptibles a coordinarse nuevamente con un ligante auxiliar que contenga átomos donadores de nitrógeno u oxígeno para completarla.
- b) **Coordinadamente saturados**: Cuya capacidad de coordinación se encuentra completamente ocupada por las moléculas del cromóforo y el ligante auxiliar, aumentando en la mayoría de los casos la luminiscencia de los complejos.

Dentro de esta línea de investigación en el 2002 Rodríguez-Ubis et al. informaron la síntesis de un ligante derivado de **cumarina**, cuyo núcleo resultó ser un **nuevo potencial cromóforo** por sus propiedades fotofísicas y fotoquímicas. Hasta ese

momento en la literatura solo se encontraban diversos artículos donde sintetizaban diferentes compuestos de coordinación en los cuales la **cumarina** no se coordinaba al ion lantánido (III). En estos también se reportaban estudios de sus propiedades fotoluminiscentes y electroluminiscentes con los cuales concluían que este tipo de **ligantes derivados de cumarina** sustituidos adecuadamente eran capaces de sensibilizar a los iones lantánidos (III) formando complejos termodinámicamente estables y altamente luminiscentes²⁰.

Por lo anterior, la obtención del ligante derivado de **cumarina (3-acetil-4-hidroxi-2H-cromen-2-ona)** y la exitosa coordinación directa de la misma a casi todos los iones de la serie lantánida por **Óscar Guzmán en el 2018**⁴⁶ dentro de nuestro grupo de investigación es de gran importancia ya que antes de eso no había información de compuestos donde la cumarina se coordinara directamente al metal.

Cabe destacar que este tipo de resultados resaltan la necesidad de implementar compuestos de coordinación con iones lantánidos como materiales emisivos en dispositivos optoelectrónicos ya que el color de la emisión de luz suele ser intenso y monocromático. Además, en esta familia de compuestos el color de la emisión es fácil de modificar al intercambiar el ion lantánido que se esté coordinando en el complejo.

OPTOELECTRÓNICA E ILUMINACIÓN

La **optoelectrónica** es una disciplina que engloba los conocimientos de la óptica y la electrónica para estudiar, diseñar y fabricar dispositivos que conviertan la energía eléctrica en luz o viceversa a través de materiales semiconductores. Por lo general estos dispositivos se fabrican sobre materiales sólidos transparentes para facilitar el paso de la luz²¹. Algunas de las principales clasificaciones para estos dispositivos son: fotodiodos, celdas solares, optoaisladores, **diodos emisores** y láseres²².

Las nuevas fuentes de luz contienen dispositivos optoelectrónicos, los cuales tienen una región ópticamente activa, por lo general en forma rectangular denominada píxel o chip. Para su fabricación se sobreponen tres de estos, los cuales deben encontrarse en el valor correspondiente a su línea espectral de emisión (roja, verde y azul), esto

permite que durante la operación del dispositivo las diferentes distribuciones espectrales se superpongan, dando como resultado una emisión de luz en color blanco. Esto representa una ventaja sobre las fuentes de luz convencionales ya que se disminuyen las pérdidas de intensidad en la emisión y esta se proporciona de forma más homogénea, reduciendo así la cantidad de dispositivos que se deben colocar al construir el producto final, aminorando el consumo de energía y alargando su vida útil^{23,24}.

La investigación en optoelectrónica se encuentra en una etapa de expansión acelerada debido a las demandas de los consumidores a nivel global, de acuerdo con el Market Insight Reports²⁵ se espera que el mercado de la optoelectrónica crezca a una tasa compuesta anual del 10,25 % durante el período 2019-2024, debido a que los dispositivos optoelectrónicos constituyen una parte importante del mercado mundial de semiconductores en diversos sectores industriales.

ESTADO DEL ARTE

Importancia de la iluminación ecológica

El consumo de energía eléctrica por parte de los sistemas de iluminación artificial es alrededor del 33% y guarda una estrecha relación con la problemática medioambiental, específicamente con la contaminación lumínica la cual es consecuencia del derroche energético propiciado por el estilo de vida urbana actual³¹.

Contaminación lumínica

La **contaminación lumínica** se define como el exceso de flujo luminoso proveniente de las fuentes de luz artificiales que provoca un aumento en el brillo del cielo nocturno, disminuyendo la visibilidad de los cuerpos celestes. En una ciudad proviene de los servicios públicos y privados, señalamientos, semáforos, centros comerciales, alumbrado público, entre otros²⁶. Sin embargo, el problema es más grave de lo que parece ya que esta contaminación no solo afecta la observación de los cuerpos celestes sino también la regularidad de los procesos biológicos tanto en seres humanos como en animales y plantas. Tan solo en México el consumo energético anual de la iluminación

pública es de 37 mil millones de pesos y aproximadamente un 40% de su radiación se desperdicia, esto se traduce en 14 mil millones de pesos al año.²⁷

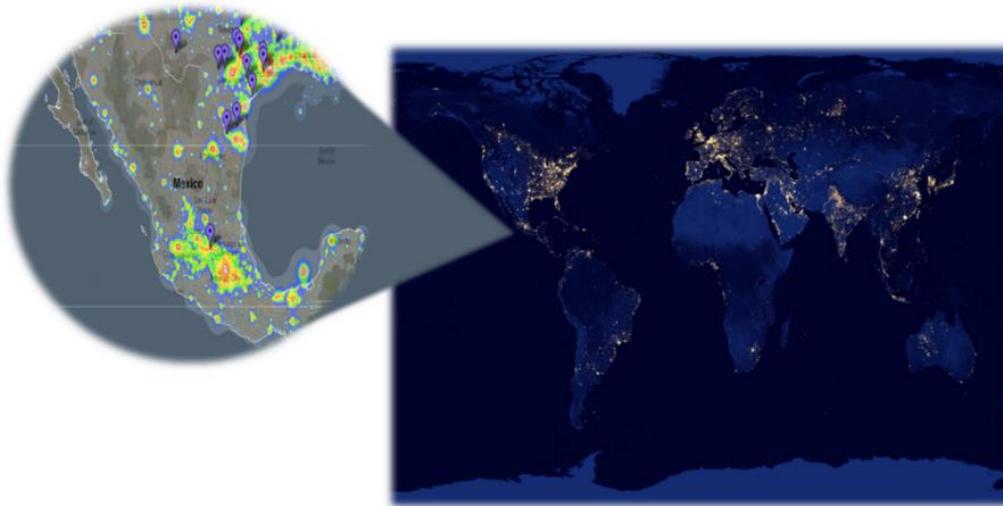


Figura 1. Mapa mundial y nacional de las zonas de contaminación lumínica ²⁶

Para contrarrestar este problema se deben utilizar lámparas que permitan dirigir la luz hacia el suelo, evitando que se disperse en otras direcciones tal como se aprecia en la figura 2.

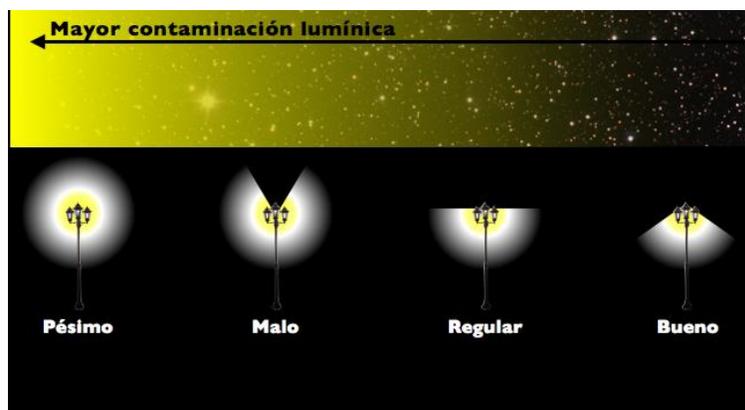


Figura 2. Ejemplo de cómo dirigir la luz artificial y su efecto en el brillo celeste²⁶

En este sentido, múltiples corporaciones e instituciones académicas llevan varios años invirtiendo recursos en el desarrollo de fuentes de luz con una visión ecológica para redireccionar el enfoque del consumo energético²⁸.

Tecnología OLED

Hace varios años la tecnología LED se perfilaba como la opción más adecuada frente a otros sistemas de iluminación existentes, sin embargo, recientemente apareció otra solución que es la iluminación basada en **tecnología OLED**, la cual de acuerdo con

estudios, investigaciones y proyecciones promete ser la mejor opción para iluminar espacios en el futuro por sus características técnicas y especialmente por su eficiencia energética. No se debe entender al OLED como un sucesor del LED sino como una alternativa que permite beneficiar tanto al medioambiente como a los consumidores²⁹.

El interés por la tecnología OLED en la iluminación tiene que ver principalmente con el hecho de que las capas que lo componen son más ligeras, lo que permite que el sustrato sea flexible, además su baja temperatura de operación permite que se puedan integrar a muebles o paredes como se muestra en la figura 3.



Figura 3. Productos de iluminación con varios tipos de paneles OLED diseñados por LG Display³⁰

La duración de un OLED es 15 veces superior a las lámparas incandescentes y se componen prácticamente de puro cristal como se ilustra en la figura 4 por lo que son fácilmente reciclables al final de su vida útil³⁰.

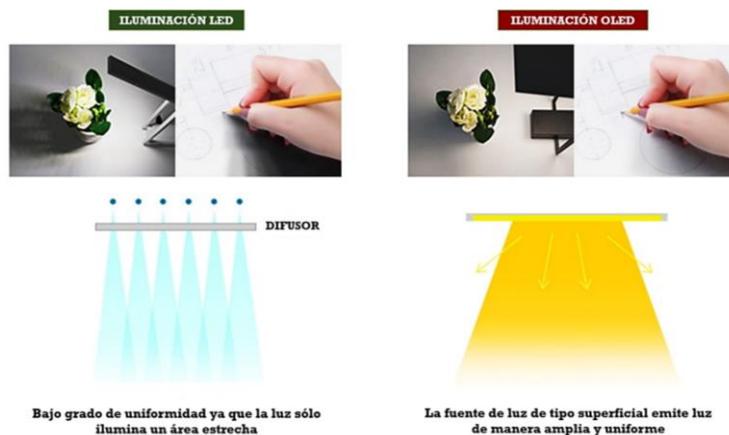


Figura 4. Comparación de las estructuras comerciales de un LED y un OLED³⁰

Como fuente de iluminación en paneles emisores de diversas áreas, los OLEDs ofrecen una alta eficiencia acompañada de una luz ecológica, con mejor calidad en su distribución para cualquier entorno sin necesidad de integrar más píxeles en una placa base como se hace en los LEDs ³¹ (ver figura 5). La eficiencia es primordial para que exista un ahorro de energía; la mayoría de los paneles de iluminación que contienen esta tecnología han presentado una eficiencia energética de 15 a 50 lm W⁻¹ con un costo de fabricación bajo en comparación con lo que cuesta aplicar otras tecnologías ³².



Figura 5. Esquemas de la distribución de luz LED y OLED ³⁰

Estas ventajas son consecuencia de sus características intrínsecas, como un bajo voltaje de conducción, alta resolución y brillo, grán ángulo de iluminación, amplia gama de colores en alto contraste, menos peso y tamaño, entre otras, por lo que también se pueden aplicar en pantallas planas³². Sin embargo como toda tecnología, tiene ciertas características que la proveen de ventajas y limitaciones, estas se han recabado en la tabla 2 para comparar la tecnología OLED con las otras opciones existentes.

	Bombillas incandescentes	Lamparas fluorescentes lineales	Lamparas fluorescentes compactas	LED	OLED
Principio de emisión de luz	Incandescencia	Fluorescencia	Fluorescencia	Electroluminiscencia	Electroluminiscencia
CARACTERÍSTICAS					
Potencia	60 W	40-60 W	13-15 W	6-8 W	0.01-3 W
Eficiencia energética	12-18 lm W ⁻¹	80-100 lm W ⁻¹	70 lm W ⁻¹	28-150 lm W ⁻¹	85-170 lm W ⁻¹
Flujo luminoso	1200 lm	3400 lm	-	1000 lm	-
CIE (x,y)	(0.44, 0.40)	(0.37,0.36)	(0.37,0.36)	(0.34, 0.35)	(0.33, 0.36)
CRI	100	74-90	89	70	92
CCT	2700-500 K	3600 K	4080 K	2540-10.000 K	5410 K
Tiempo de vida	750-1200 h	7000-10.000h	8000 h	35.000-50.000 h	>50.000 h
Área de iluminación	pequeña	moderada	moderada	Pequeña (punto de origen)	Grande (superficie de origen)
Ventajas	-Apreciable toda la vida. -Buen color. -Sin materiales tóxicos para desechar. -Opera a voltajes normales.	-Eficiencia ~50% -Tiempos de vida largos	-Consume menos energía -Tiempos de vida largos	-Ecológico -Energía eficiente -Tiempos de vida largos -Versátil -Económico -Banda espectral estrecha	-Ecológico -Respuesta rápida -Amplios ángulos de visión -Contraste excepcional y niveles de brillo altos -Energía eficiente -Baja generación de calor -Delgado y ligero -Flexible
Limitaciones	-Poca eficiencia de conversión -Alto consumo de energía -Alta generación de calor.	-Contiene mercurio (tóxico)	-Quebradizo -Contiene mercurio (tóxico) -Rendimiento de operación óptimo ~20° C	-Puntos de origen pequeños. -No flexible -Problemas relacionados con autocalentamiento	-Aún es tecnología en desarrollo por lo que algunas aplicaciones tienen altos costos de fabricación
Usos	-Iluminación fotográfica. -Espacios cotidianos	-Iluminación domestica	-Espacios cotidianos	-Iluminación indirecta (espacios públicos)	-Espacios cotidianos. - Fines decorativos -Iluminación de interiores en automoviles. -Iluminación indirecta

Tabla 2. Comparación de ventajas y limitaciones de fuentes de iluminación artificiales³¹.

ESPACIO DE COLOR CIE 1931

Hablar sobre el **color** es hablar sobre una percepción visual de la luz que llega a la retina del ojo humano al momento de observar un objeto colorido. Esta genera un estímulo en el cerebro que se traduce en una sensación, sin embargo, dicha percepción depende tanto del entorno del observador como de las características de la luz que se esté

recibiendo. Las principales propiedades del color distinguibles para el ojo humano son: **el tono, la saturación y el brillo.**

Hoy en día se sabe que cada uno de los colores del arcoíris se asocian a una longitud de onda dentro de la región visible del **espectro electromagnético** (380 nm - 740 nm), no obstante, esta correlación solo es válida para fuentes de luz monocromáticas puesto que la mayoría de los objetos coloridos emiten una gama de longitudes de onda que convergen para que el observador perciba un solo color. Por lo tanto, se vuelve fundamental considerar al color como una propiedad inherente del objeto en cuestión basada en mediciones objetivas en conjunto con diversas operaciones físicas³³.

En este contexto la Comisión Internationale de l'Éclairage (Comisión internacional de la Iluminación, **CIE**, por sus siglas en francés) en 1931 implementó un sistema que permite duplicar el estímulo cromático que se genera en un observador estándar por la combinación de 3 colores primarios (denominados **valores triestímulo X, Y, Z**).

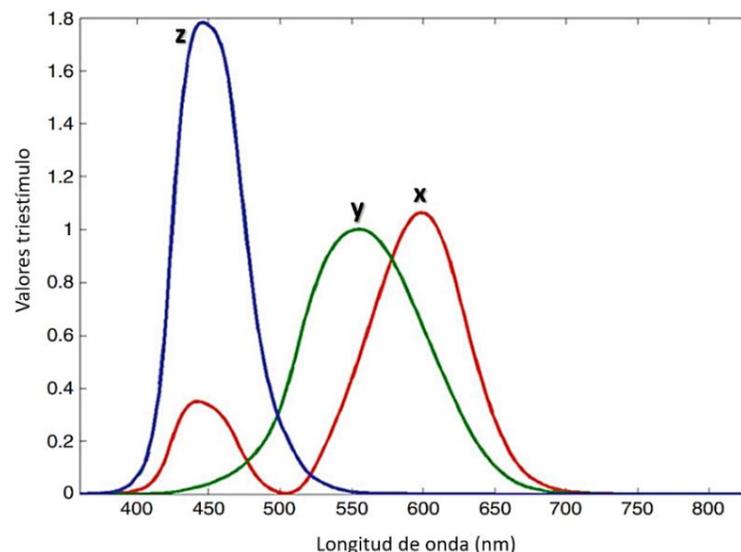


Figura 6. Funciones de concordancia de color CIE 1931 XYZ³⁴.

Para lograr esto se basaron en los resultados de una serie de experimentos diseñados acorde con dos principios clave: **la mezcla aditiva de colores y las leyes de Grassman.** Los cuales establecen la forma sistemática de obtener un color (generalmente el blanco) a través de la combinación lineal de otros tres colores³⁴.

En los experimentos participaron distintos individuos a los cuales se les pidió que indicaran la proporción adecuada de los valores triestímulo acordes a una longitud de

onda para obtener un estímulo cromático en específico y así obtener una definición para cada uno de los colores que percibimos en el espectro visible. Para representar estos resultados dentro de un diagrama fue creado el **espacio de color CIE 1931** simultáneamente a las **coordenadas de cromaticidad CIE 1931**^{33,34}.

Estas coordenadas se utilizan principalmente para evaluar la calidad del color de la luz emitida por diversas fuentes de luz; para el caso particular de los dispositivos construidos en este trabajo se espera que la **luz verde** se encuentre dentro de los intervalos de coordenadas ($x= 0.27-0.38$, $y= 0.51-0.62$), los cuales se determinaron con la recopilación de los resultados presentados en diversos artículos que se citan en la referencia 35.

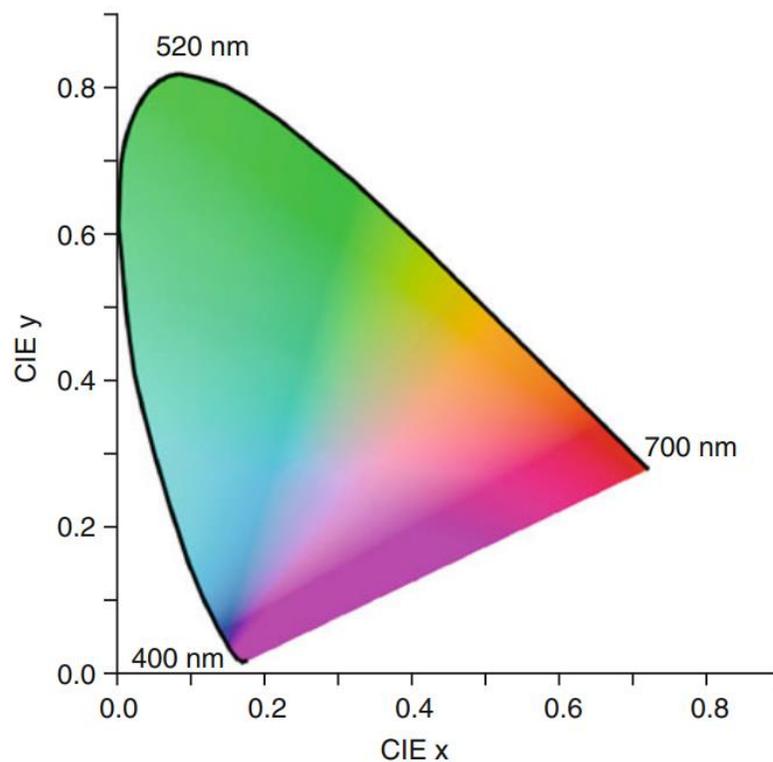


Figura 7. Diagrama de cromaticidad CIE 1931³⁴.



CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES



*“Queda prohibido no sonreír a los problemas,
no luchar por lo que quieres,
abandonarlo todo por miedo,
no convertir en realidad tus sueños”.*

-Pablo Neruda

LANTÁNIDOS, COLOR Y LUMINISCENCIA

Generalidades de los lantánidos

La serie de los metales denominados *lantánidos* o *lantanoïdes* se encuentra conformada por quince elementos químicos, los cuales van desde el lantano hasta el lutecio y se encuentran ubicados en el primer periodo del bloque f de la tabla periódica. Son comúnmente llamados “tierras raras” debido a que en los inicios de su hallazgo se consideraban poco abundantes, difíciles de extraer y de poca utilidad. Actualmente se sabe que su abundancia es relativamente alta, por ejemplo, en China se encuentran las reservas más grandes del mundo; estos suelen encontrarse en forma de minerales como: carbonatos, fosfatos, óxidos y silicatos. También se conocen como metales de transición interna debido a que sus orbitales f se encuentran protegidos del entorno químico por las densidades electrónicas pertenecientes a los orbitales 5d y 6s, razón por la cual sus propiedades químicas, espectroscópicas y magnéticas difieren tanto de las de los elementos pertenecientes al bloque d³⁶.

	Átomo	Ln ³⁺	Ln ⁴⁺	Ln ²⁺
La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe]		
Ce	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹	[Xe]	
Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²	[Xe] 4f ¹	
Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³	[Xe] 4f ²	[Xe] 4f ⁴
Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴		
Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵		[Xe] 4f ⁶
Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶		[Xe] 4f ⁷
Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷		
Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸	[Xe] 4f ⁷	
Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹	[Xe] 4f ⁸	[Xe] 4f ¹⁰
Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰		
Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹		
Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²		[Xe] 4f ¹³
Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³		[Xe] 4f ¹⁴
Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴		

Figura 8. Configuraciones electrónicas de los iones lantánidos acordes a sus estados de oxidación más comunes³⁸.

La fórmula general de su configuración electrónica es $[54\text{Xe}]4f^n6s^2$ (donde n=1-14) a excepción del cerio, gadolinio y lutecio cuya configuración cambia a $[54\text{Xe}]4f^n5d^16s^2$. El estado de oxidación más común para estos elementos es el 3⁺, en dicho estado la configuración electrónica característica es $[54\text{Xe}]4f^n$. Estas reflejan la pérdida de los electrones ubicados en los orbitales 6s y 5d, no obstante, en presencia de fuertes

agentes oxidantes es posible encontrar otros estados de oxidación en algunos de los lantánidos gracias a la estabilización, según sea el caso, de capa llena o semillena^{37,38}.

Del mismo modo que para todos los lantánidos sus configuraciones electrónicas tienen similitudes, las propiedades fisicoquímicas que los compuestos de coordinación con iones lantánidos presentan, como puntos de fusión, entalpías de formación y energías de red se caracterizan por ser bastantes semejantes también, y las ligeras variaciones que se llegan a presentar radican en la naturaleza de sus **orbitales 4f** y se pueden explicar a través de sus tendencias de grupo, de las cuales se destacan:

- **Contracción lantánida y radio iónico.**

A pesar de que en cualquier periodo de la tabla periódica hay una reducción en el tamaño de los radios atómicos e iónicos de los elementos que lo conformen, para la serie lantánida el porcentaje de reducción es apenas del **15%** mientras que en la primera serie de transición es del **49%**. Dichos porcentajes reflejan el efecto total de la contracción de los orbitales más cercanos al núcleo vs. la expansión de los orbitales f y d respectivamente. Esto indica que la contracción es particularmente menor para la serie lantánida, volviendo dicho fenómeno algo característico de estos elementos a tal grado de denominarlo “**contracción lantánida**”³⁹. Esta contracción se atribuye a diversos factores, uno de ellos es el efecto pantalla de un electrón hacia otro en el mismo subnivel electrónico ya que a diferencia de los orbitales 5d, 6s y 6p, los orbitales 4f se caracterizan por ser más internos, poco apantallantes y menos penetrantes como se observa en la figura 9.

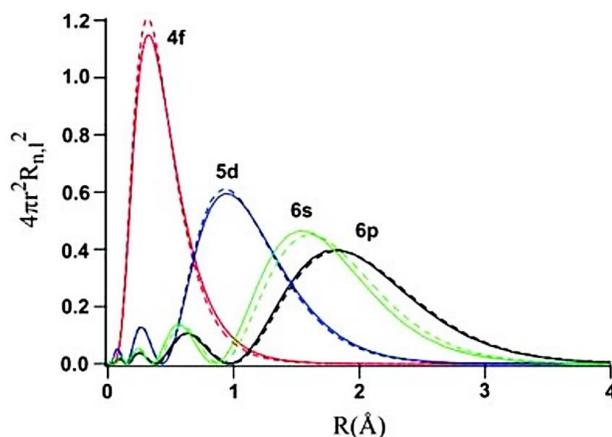


Figura 9. Distribución radial relativista (líneas sólidas) y no relativista (líneas punteadas) calculada para los orbitales 4f, 5d, 6s y 6p del samario (Sm)⁴⁰.

En vista de que los orbitales más externos (5d, 6s y 6p) tienen mayor capacidad de penetración en comparación con los 4f, sus electrones experimentan en menor medida el fenómeno de apantallamiento por parte de los electrones de los orbitales f, los cuales son sensibles al aumento de la carga nuclear efectiva que se genera a medida que se van agregando electrones a este subnivel electrónico, lo que propicia una reducción en el tamaño de estos orbitales, la cual se refleja en las disminuciones sucesivas de los radios iónicos a lo largo de toda la serie lantánida⁴¹ (ver figura. 10).

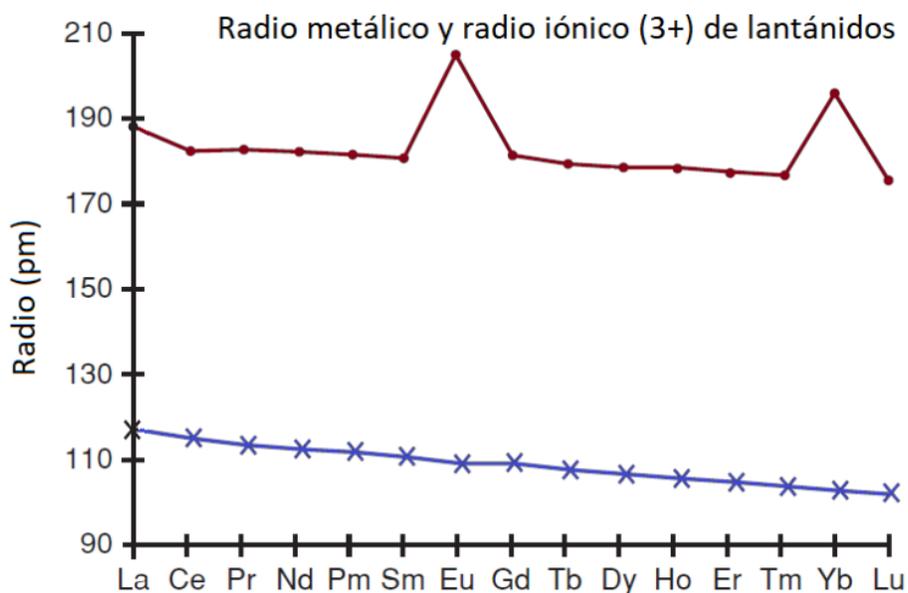


Figura 10. Variación en el radio metálico (línea roja) y iónico de los lantánidos (línea azul, contracción lantánida)⁴¹.

Otra manera de explicarla es considerando los efectos relativistas, ya que el hecho de tener un núcleo altamente cargado provoca que los electrones más internos se encuentren sumamente atraídos por éste y requieran aumentar su velocidad a tal grado de alcanzar valores cercanos a la velocidad de la luz, esto para evitar un colapso con el núcleo ya que los electrones se ven obligados a moverse en un espacio cada vez más pequeño, y a soportar continuamente una mayor fuerza de atracción nuclear⁴¹.

- **Energía de Ionización**

La **energía de ionización** es la mínima cantidad de energía que se requiere para retirar un mol de electrones de un mol de átomos en estado gaseoso y está directamente relacionada con la fuerza de atracción del electrón al núcleo del átomo, por lo tanto, su incremento se da en el mismo sentido que el aumento de la carga nuclear efectiva (de izquierda a derecha). Las dos primeras energías de ionización muestran una tendencia estable, mientras que a partir de la tercera energía de ionización se presentan algunas anomalías, estas se deben a la estabilidad de las configuraciones de capa llena y semillena para gadolinio y lutecio, respectivamente³⁶ (ver figura 11).

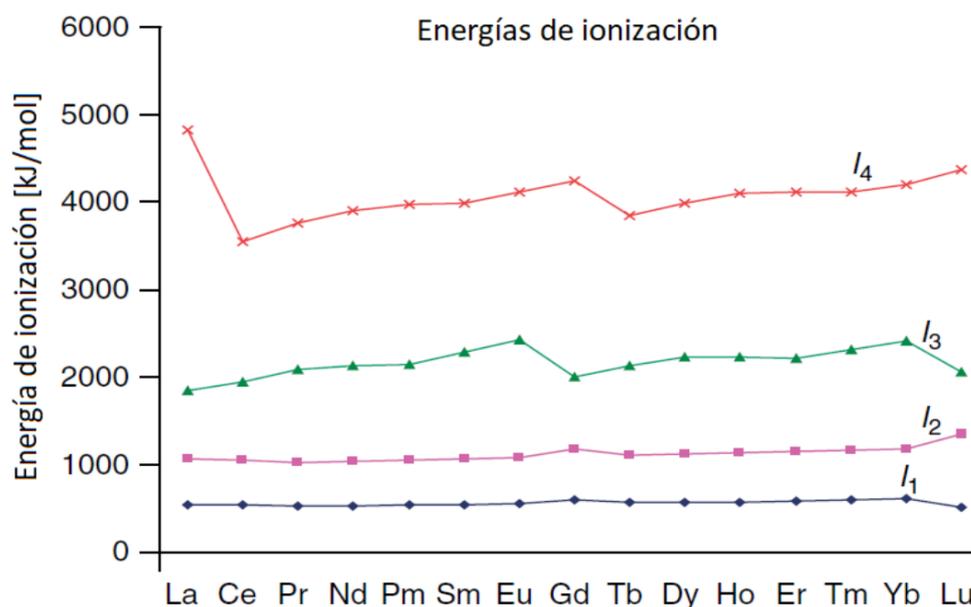


Figura 11. Tendencias para las primeras cuatro energías de ionización de los iones lantánidos⁴¹.

Química de coordinación de los iones lantánidos

Aunque los orbitales 4f son los orbitales de valencia para los lantánidos, estos se encuentran protegidos del entorno químico que los rodea por los orbitales 5s y 5p. Esta protección repercute significativamente al momento que los **iones lantánidos (III), (Ln^{3+})** se disponen a interactuar con los **ligantes** para formar **compuestos de coordinación**. Cuando esto sucede, la perturbación en los orbitales de los iones Ln^{3+} resulta ser mínima puesto que no se lleva a cabo un acoplamiento significativo con los

orbitales de los ligantes. El hecho de que el traslape entre ambos orbitales sea escaso permite considerar esta interacción **predominantemente de carácter iónico**, y es bajo este modelo de enlace químico que se suelen describir los compuestos de coordinación con iones lantánidos³⁶. Esto posibilita que algunas propiedades fisicoquímicas de los compuestos de coordinación con diferentes iones Ln^{3+} como centros metálicos sean muy parecidas entre sí.

Como consecuencia del alto **carácter iónico** de los enlaces metal-ligante en estos complejos, los iones Ln^{3+} no presentan preferencias por geometrías típicas como es el caso de los iones pertenecientes a la primera serie de transición, sino que el tipo de geometría que adoptan se rige por efectos estéricos, ya que los ligantes que coordinan al ion lantánido suelen minimizar las repulsiones ligante-ligante⁴². Ahora bien, pudiera ser que el desdoblamiento de campo cristalino influyera en la geometría y el número de coordinación de los compuestos con iones lantánidos, sin embargo, esto no es así ya que el desdoblamiento de campo cristalino que presentan los iones lantánidos es sumamente bajo, en comparación al que presentan los iones de la primera serie de transición (el desdoblamiento de los iones lantánidos es aproximadamente 1/100 con respecto al de los metales de transición)^{41,45}.

De acuerdo con la literatura cuando los compuestos de coordinación de los iones Ln^{3+} se encuentran en estado sólido presentan números de coordinación entre **6 y 12**, siendo los más comunes **8 y 9**, sin embargo, se han reportado algunos compuestos con números de coordinación 2, 3 y 4. Mientras que, en disolución, los números de coordinación son más difíciles de identificar porque los iones lantánidos acostumbran a completar sus esferas de coordinación con moléculas de disolvente y/o agua⁴².

Acorde con la teoría de ácidos y bases de Pearson y Parr, los iones lantánidos son considerados como **ácidos duros**, de modo que forman enlaces fuertes con bases duras, es decir, tienen preferencia por **ligantes donadores por oxígeno** (particularmente agua e hidróxido). Y en disolventes no acuosos por ligantes donadores por nitrógeno³⁶.

Cabe destacar que los compuestos de coordinación que se forman en disolución acuosa con ligantes que contienen átomos de oxígeno con carga negativa son resistentes a la

hidrólisis. Por otro lado, en disolventes anhidros los ligandos donadores por nitrógeno llegan a coordinar al ion lantánido con mayor fuerza^{43,44}.

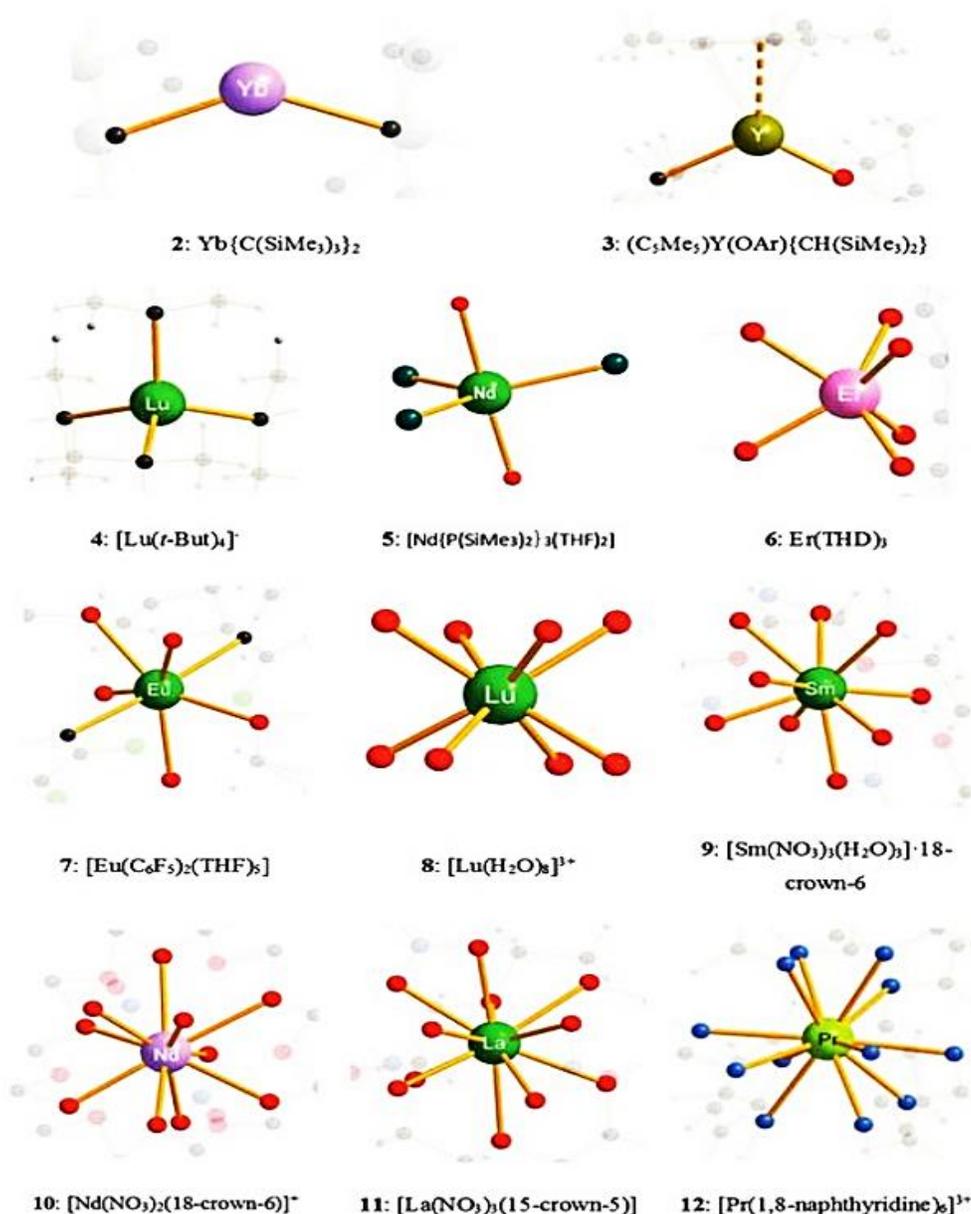


Figura 12. Ejemplos de compuestos de coordinación de iones lantánidos (III) con números de coordinación de dos a doce⁴⁸.

Estructura electrónica de los iones lantánidos

La estructura electrónica de los iones lantánidos se integra a partir de los diversos arreglos electrónicos que pueden adquirir los electrones que se encuentran distribuidos en sus siete **orbitales f** (ver figura 13), esto se debe a que la configuración

electrónica general $[\text{Xe}]4f^n$ de estos iones presenta un inmenso número de **microestados**. No obstante, como consecuencia de la repulsión electrónica que sufren los electrones de la capa **4f** entre ellos mismos, los microestados pierden parcialmente su degeneración y originan lo que se conoce como **términos espectroscópicos**. Los términos espectroscópicos se denotan como $^{(2S+1)}L_J$, donde **S** es el espín total, **L** representa el momento orbital angular y **J** es el momento angular total ($L \pm S$), y cada uno de estos términos tiene $(2L+1)(2S+1)$ microestados^{36,47}.

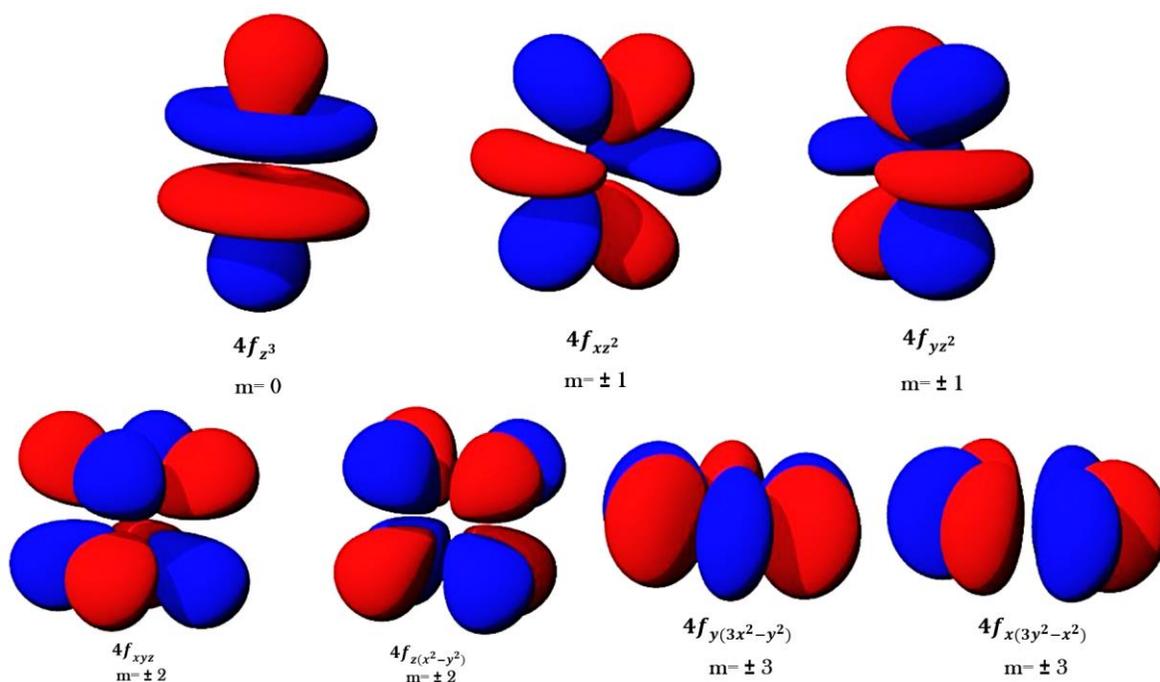


Figura 13. Distribución espacial de los orbitales f

Los términos espectroscópicos pueden entenderse como una descripción abreviada de la energía, el momento angular y la multiplicidad del espín pertenecientes a un átomo en un estado particular. Por otro lado, entre los electrones de una **capa semillena** (de valencia) y los de una **capa llena** (de Kernel) no existen interacciones, solo experimentan el apantallamiento de la carga nuclear efectiva que estos últimos ejercen sobre los primeros. Sin embargo, los electrones que conforman la capa parcialmente llena de un ion libre, como es el caso de los electrones pertenecientes a la capa 4f de los iones lantánidos (excepto para Lu (III)), están sujetos a dos principales perturbaciones. Primeramente, la **interacción coulombica** que desdobra la energía generando una

separación de términos, posteriormente cada uno de estos términos espectroscópicos es separado nuevamente por las **interacciones espín-órbita**. Las interacciones espín-órbita son provocadas por la interacción entre el campo magnético asociado al espín de cada electrón y el campo magnético que se forma tras el giro del electrón alrededor del núcleo atómico (ver figura 14). El acoplamiento espín-órbita da origen a los **niveles J** de los términos espectroscópicos $^{(2S+1)}L_J$, cada uno de estos niveles se caracteriza por el número cuántico de momento angular total J y presenta $2J+1$ microestados ^{42,48}.

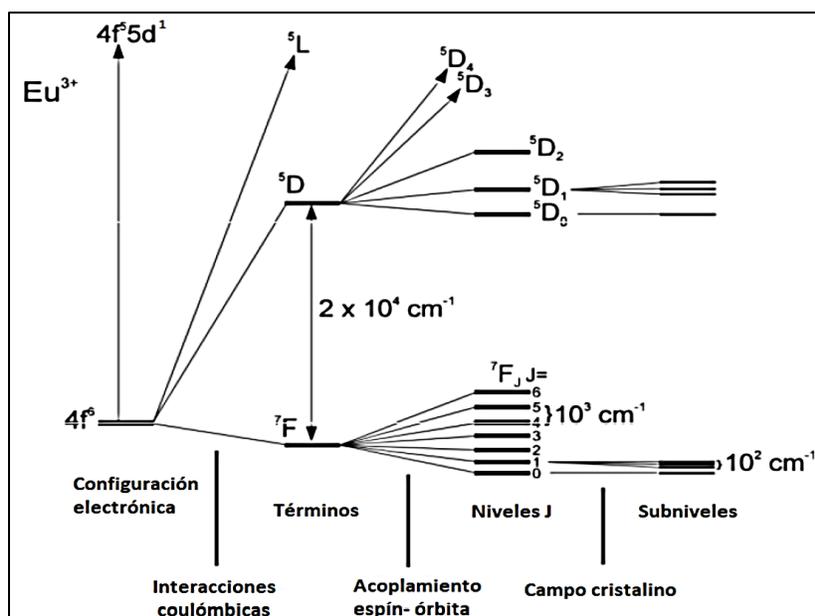


Figura 14. Desdoblamiento energético de los orbitales f provocado por las diferentes interacciones⁴⁶.

Ahora que, si el ion lantánido forma parte de un compuesto de coordinación, por **efecto de campo cristalino** se rompe la **degeneración de los niveles J** originando subniveles. Estos **subniveles** dependen de la simetría del compuesto, ya que a menor simetría del compuesto mayor será el número de subniveles que se obtengan. Si se compara el efecto de campo cristalino con las 2 interacciones anteriores (**coulombica y espín-órbita**) esta es muy débil, por lo que no propicia cambios significativos en las propiedades espectroscópicas de los iones lantánidos; sin embargo, los espectros de emisión pueden brindar información acerca de los **niveles de energía** presentes en el compuesto y en consecuencia de su simetría^{49,50,51}.

Finalmente, el término correspondiente al **estado basal** será aquel que de acuerdo con la **regla de Hund** presente la mayor multiplicidad de espín total (S) y de momento orbital angular (L), es decir los valores más grandes de los números cuánticos L y S. En cuanto al número J, sus valores se encuentran dentro del intervalo $L-S \leq J \leq L+S$ ^{44,49}.

- **Diagrama de Dieke**

Como se mencionó anteriormente el desdoblamiento de los **niveles de energía** es mayormente influenciado por las interacciones espín-órbita. Esto indica que los **espectros ópticos** (emisión y absorción) de un ion aislado y de un ion dentro de un ambiente químico serán prácticamente los mismos. Para estudiar y corroborar dicha inferencia, durante la década de los 60's el físico alemán **Gerhard Dieke** realizó una serie de experimentos de espectroscopía óptica a bajas temperaturas y determinó los niveles de energía de todos los iones lantánidos trivalentes en cristales con cloruros^{46,52}.

Toda la información que obtuvo la resumió en un diagrama, el cual se continúa utilizando para comprender la fotofísica y las posibles transiciones electrónicas en diversos compuestos con iones lantánidos. En el **diagrama de Dieke**, se muestra la energía de los términos espectroscópicos, se señalan los **estados basales** (Líneas azules) y los **estados emisivos** (Líneas rojas), es decir los estados más probables desde donde puede ocurrir una transición electrónica, el ancho de las líneas indica cuantos modos vibraciones poseen⁵³.

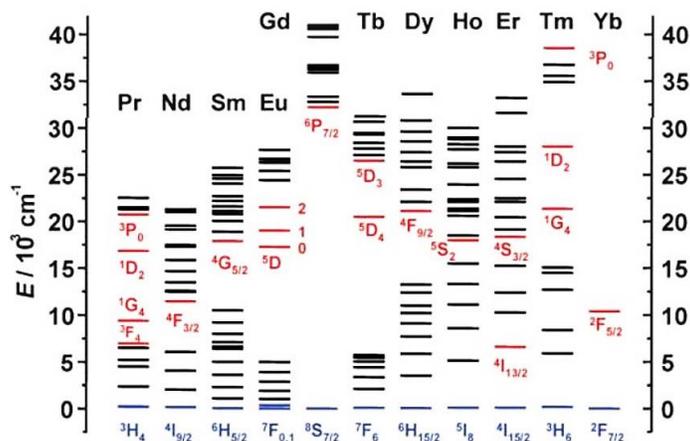


Figura 15. Diagrama de Dieke para los principales niveles energéticos de los iones lantánidos (III)⁵³.

Propiedades luminiscentes

- **Luminiscencia**

Una de las propiedades más interesantes y estudiadas de los iones lantánidos trivalentes es la **luminiscencia**, la cual es una consecuencia más de la protección de sus orbitales f. El término luminiscencia hace referencia al proceso espontáneo de **emisión de luz** (radiación electromagnética), cuyo origen radica en la **excitación electrónica** de la materia; es decir que, al excitar una molécula o un átomo, los electrones son promovidos de su nivel de mínima energía (**estado basal**) a niveles de mayor energía (**estados excitados**) y para regresar a su nivel fundamental pierden dicho exceso de energía emitiendo un haz de luz.

La luminiscencia se puede clasificar de dos maneras, de acuerdo con la fuente de excitación y respecto a la duración de la emisión después de la excitación. Esta última tiene que ver con el mecanismo mediante el cual los electrones vuelven a su estado basal luego de haber sido excitados, ya que durante este proceso puede existir un cambio del estado de espín. En este contexto, la luminiscencia puede ser catalogada como **fluorescencia** o **fosforescencia**. En el caso de la fluorescencia, la transición no tiene asociado un cambio de espín ($\Delta S=0$), mientras que la fosforescencia si tiene un cambio de espín asociado a la transición ($\Delta S \neq 0$)⁵⁶.

En cambio, con base en la fuente de excitación se le denomina como: **fotoluminiscencia** (por radiación electromagnética), **electroluminiscencia** (por un campo eléctrico), quimioluminiscencia (por una reacción química), triboluminiscencia (por una tensión mecánica), entre otras⁵⁴. A continuación, se enfatiza la descripción de las dos primeras denominaciones, debido a su relevancia en este trabajo.

- **Fotoluminiscencia**

La fotoluminiscencia ocurre cuando un material **absorbe fotones** y sus electrones son excitados, posteriormente esos electrones regresan al estado basal por medio de un **proceso radiativo**, lo que permite observar la emisión de luz. De acuerdo con la mecánica cuántica, para que este fenómeno se lleve a cabo es necesario que la energía del fotón absorbido sea igual a la diferencia de energía entre los estados energéticos

involucrados (estado basal y estado excitado), ya que de esta forma se producen las bandas ópticas características de los elementos químicos de cada material. Dicha energía es conocida como **ancho de banda prohibida o gap (Eg)**⁴⁸.

- **Electroluminiscencia +**

La electroluminiscencia es un fenómeno óptico y eléctrico en el cual se genera energía luminosa a partir de una corriente eléctrica que atraviesa un material. La **emisión de fotones** surge por la recombinación de **portadores de carga** negativas y positivas (electrones y huecos) los cuales se encuentran en el material emisor, al recombinarse dan lugar a la formación de **excitones**; los cuales liberan el exceso de energía en forma de fotones. Esta recombinación es provocada por la aplicación de un **campo eléctrico** sobre el material. La electroluminiscencia de los materiales orgánicos se conoce desde la década de 1960⁵⁵. La primera demostración de electroluminiscencia fue utilizando derivados de cetocumarina en 1990. En 1999, se logró una electroluminiscencia eficiente casi del 100% utilizando compuestos con fenilpiridina e iridio, lo cual era evidencia convincente de que la tecnología OLED tenía futuro¹³⁰. Actualmente se cree que la recombinación de los electrones y los huecos y la subsiguiente emisión de un fotón ocurren a través de la **formación y aniquilación de excitones**¹³³.

Cabe destacar que existen **dos tipos de excitones**, los excitones que se generan en los estados excitados singuletes, S₁ (**excitón singulete**^I) y los excitones que se generan en los estados excitados triplete, T₁ (**excitón triplete**^{II}), los cuales se forman en una proporción de **1:3** respectivamente a medida que se inyectan los portadores de carga y de acuerdo con el límite estadístico de espín.

Los OLEDs que utilizan un emisor orgánico fluorescente convencional presentan una eficiencia alrededor del 25% debido a la descomposición radiativa de los excitones singuletes y a la descomposición no radiativa de los excitones triplete, tal como se muestra en la figura 16¹³⁰.

^I Excitón singulete¹²⁶, S=0

^{II} Excitón triplete¹²⁶, S= 1

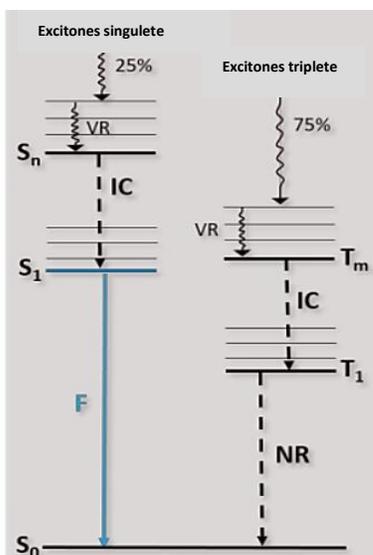


Figura 16. Diagrama esquemático del mecanismo de emisión de singlete para la luminiscencia en compuestos orgánicos convencionales. Donde VR es *vibrational relaxation* (relajación vibracional), IC es *internal conversion* (conversión interna), F es *fluorescence* (fluorescencia) y NR es *non radiative relaxation* (relajación no radiativa)¹³⁰.

Pero cuando este mecanismo ocurre en compuestos de coordinación con iones lantánidos (III) la eficiencia puede aumentar cuando dos excitones tripletes se combinan para formar un excitón singlete a través de la denominada “**aniquilación triplete-triplete**” (TTA, por sus siglas en inglés) que se muestra en la figura 17¹³⁰.

La TTA, también se conoce como fusión triplete (TF), es un proceso en el que dos excitones triplete se aniquilan y producen un triplete de mayor energía o un excitón singlete. En las moléculas fluorescentes, el TF conduce a la formación de excitones singlete y, por lo tanto, a la **electrofluorescencia**, también conocida como fluorescencia retardada de tipo P, que se debe a la vida útil mucho más larga de los excitones tripletes en comparación con los excitones singlete¹⁴⁰.

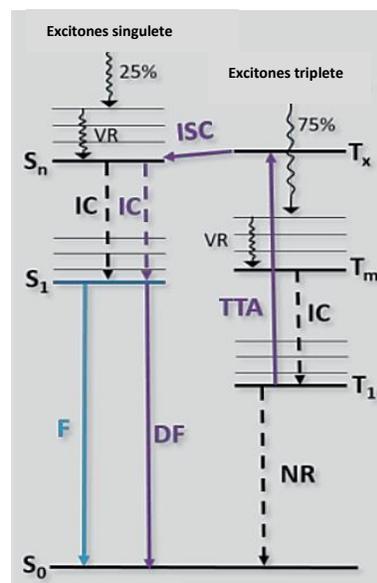
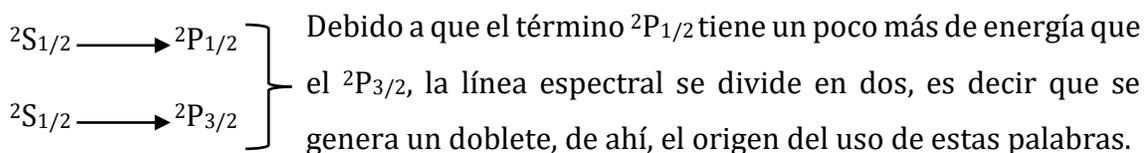


Figura 17. Diagrama esquemático del mecanismo de aniquilación triplete-triplete (TTA). Donde VR es *vibrational relaxation* (relajación vibracional), IC es *internal conversion* (conversión interna), F es *fluorescence* (fluorescencia), DF es (*delayed fluorescence*) fluorescencia retardada, ISC es *intersystem crossing* (entrecruzamiento de sistemas) y NR es *non radiative relaxation* (relajación no radiativa)¹³⁰.

- **Diagrama de Jablonski**

En 1930 el físico polaco Aleksander Jablonski (1898-1980) diseñó una herramienta gráfica conocida como el **diagrama de Jablonski**. Este diagrama fotofísico representa los procesos de **absorción y emisión** que puede experimentar una molécula orgánica, por lo que actualmente se sigue utilizando para explicar los detalles del proceso de la luminiscencia. En él se esquematizan los estados electrónicos de la molécula $S_1, S_2, \dots, S_n, \dots, T_n$, los cuales se denotan así debido al valor de S (ver tabla 3)^{57,58}. Por ejemplo, si consideramos las transiciones de un orbital 1s a uno 2p en el átomo de hidrógeno, los términos de estas transiciones serían:



S	0	1/2	1	1 _{1/2}	2	2 _{1/2}
	singulete	doblete	triplete	cuarteto	quinteto	sexteto

Tabla 3. Formas de nombrar los estados electrónicos de acuerdo al valor de S⁵⁷.

A continuación, se describen los procesos fotofísicos que puede experimentar una molécula orgánica durante el fenómeno de la **luminiscencia**^{57,39}(figura18):

1. La molécula **absorbe energía** y pasa de su estado basal (S_0) a algún estado excitado (S_1 o S_2). Para que esto suceda, el valor de dicha energía debe ser igual a la diferencia de energía entre el estado singulete basal y el estado singulete excitado.
- 2.-De acuerdo con la regla de Kasha, ocurre una **pérdida de energía**, primero por relajación vibracional y luego por conversión interna del estado excitado S_{1V1} al primer estado vibracional del primer estado excitado S_{1V1} en un tiempo aproximado de 10^{-12} s.
- 3.-Una vez que los electrones se encuentran en el estado S_{1V1} , los procesos radiativos de desactivación que pueden acontecer son los siguientes:

3.1.- La **fluorescencia**, que ocurre en un tiempo aproximado de 10^{-8} s justo después de que la molécula haya absorbido la energía y consiste en decaer a algún estado vibracional del estado electrónico basal. Es decir, este proceso es de singulete a singulete (transición de spin permitida porque los estados energéticos final e inicial poseen la misma multiplicidad).

3.2.- La **fosforescencia**, a diferencia de la fluorescencia sufre un entrecruzamiento de sistemas entre dos estados vibracionales isoenergéticos (S_1 y T_1), seguido de la emisión al estado S_0 . Sin embargo, esta emisión está prohibida por la regla de selección de espín, la cual establece que las transiciones electrónicas permitidas son aquellas cuyo $\Delta S=0$. Por lo tanto, para que ocurra la transición del estado triplete al singulete el electrón es sometido a un cambio en el momento angular de espín, dicho cambio hace al proceso 100 veces más lento respecto a la fluorescencia (aproximadamente 10^{-6} s).

La luminiscencia es entonces, el resultado de la competencia de las **vías radiativa y no radiativa**. En donde los procesos de esta última incluyen: la **relajación vibracional** (desactivación del estado excitado, desde un nivel vibracional superior al inferior del correspondiente estado electrónico), la **conversión interna** (desactivación desde un estado electrónico superior al inferior) y el **entrecruzamiento de sistemas** (singulete-triplete), proceso por el cual, un electrón se transfiere desde un estado excitado singulete a un estado excitado triplete de menor energía¹⁵.

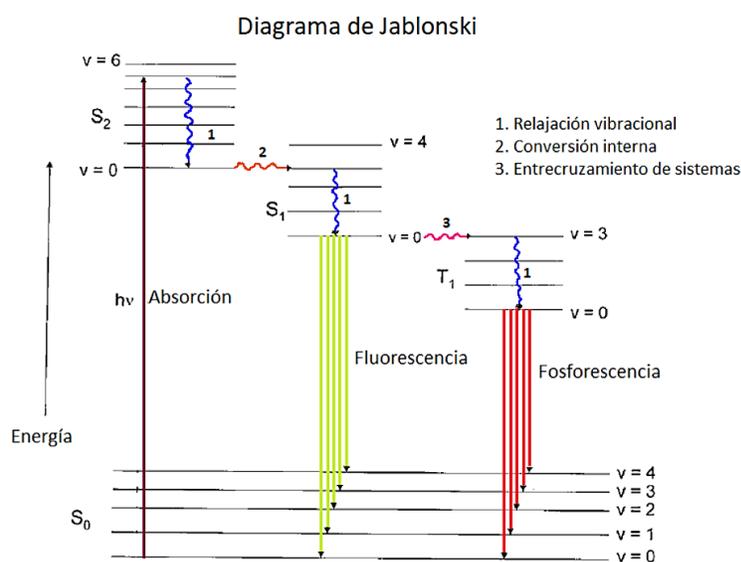


Figura 18. Diagrama de Jablonski para ilustrar el proceso de la luminiscencia en una molécula orgánica⁴⁶.

- **Desplazamiento de Stokes**

El **desplazamiento de Stokes** no es más que la diferencia de los máximos de longitud de onda entre el espectro de emisión y el espectro de absorción. Este desplazamiento suele relacionarse con el grado de distorsión de la molécula en el estado excitado⁵⁶.

Ahora bien, las bandas emisivas correspondientes a las **transiciones $f \rightarrow f$** de los iones lantánidos se distinguen por ser delgadas. Esta característica es resultado de la eficiente protección de **los orbitales 4f** por los **orbitales 5s y 5p**, ya que gracias a esta no sufren efectos por la interacción con los ligantes del ambiente químico que los rodee. Por lo tanto, los iones lantánidos a pesar de formar compuestos de coordinación logran conservar en gran medida, las **propiedades espectroscópicas de iones libres**; además su orden de enlace no varía entre la geometría de sus compuestos en el estado basal y el estado excitado. Esto provoca que el desplazamiento a menores longitudes de onda de su espectro de emisión respecto al de absorción sea pequeño en comparación con el que se observa en especies orgánicas, donde la excitación frecuentemente provoca cambios considerables en la energía produciendo deformaciones de la geometría de los compuestos y, en consecuencia, grandes desplazamientos de Stokes (figura 19)⁵¹.

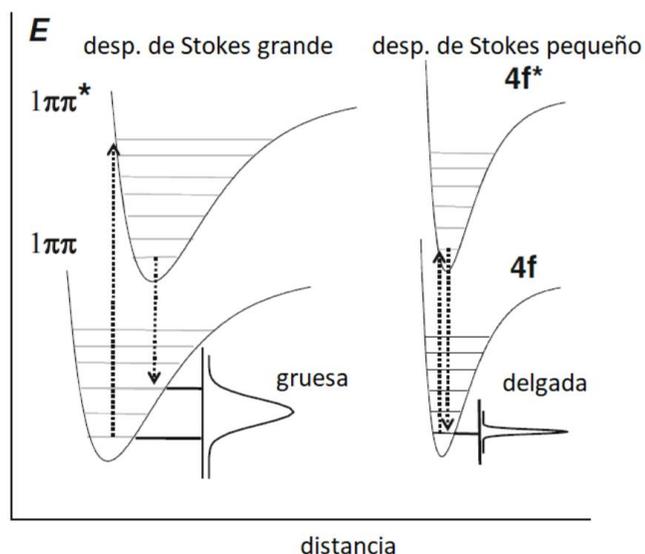


Figura 19. Diagramas energéticos comparativos del proceso de emisión entre una molécula orgánica y un ion Lantánido⁵¹.

El hecho de que el **efecto del desdoblamiento del campo cristalino** sea de menor magnitud que el efecto generado por el **acoplamiento espín órbita**, provoca que los espectros emisivos de los iones lantánidos sean prácticamente **iguales independientemente del ligante** con el que se coordinen. Sin embargo, existen unas bandas denominadas “**hipersensitivas**”, las cuales sí son sensibles tanto a los cambios en el ambiente químico como a la simetría del compuesto. Estas aumentan su intensidad en medida que se reduce la simetría del compuesto de coordinación, pero sin modificar la longitud de onda donde aparecen y se caracterizan por ser las bandas de mayor intensidad en su respectivo espectro de emisión^{46,47}. Cabe destacar que esta banda es la responsable de que las emisiones de los iones lantánidos cubran en gran medida el espectro electromagnético, ya que los colores que se observen para cada ion en la región visible dependen de la longitud de onda donde aparezca esta banda: azul para Tm (III), rosa para Sm (III), rojo para Eu (III), **verde para Tb (III)** y amarillo para Dy (III). Mientras que en la región ultravioleta se encuentra el Gd (III) y en la región infrarroja el Nd (III), el Yb (III) y el Er (III)⁴⁸.

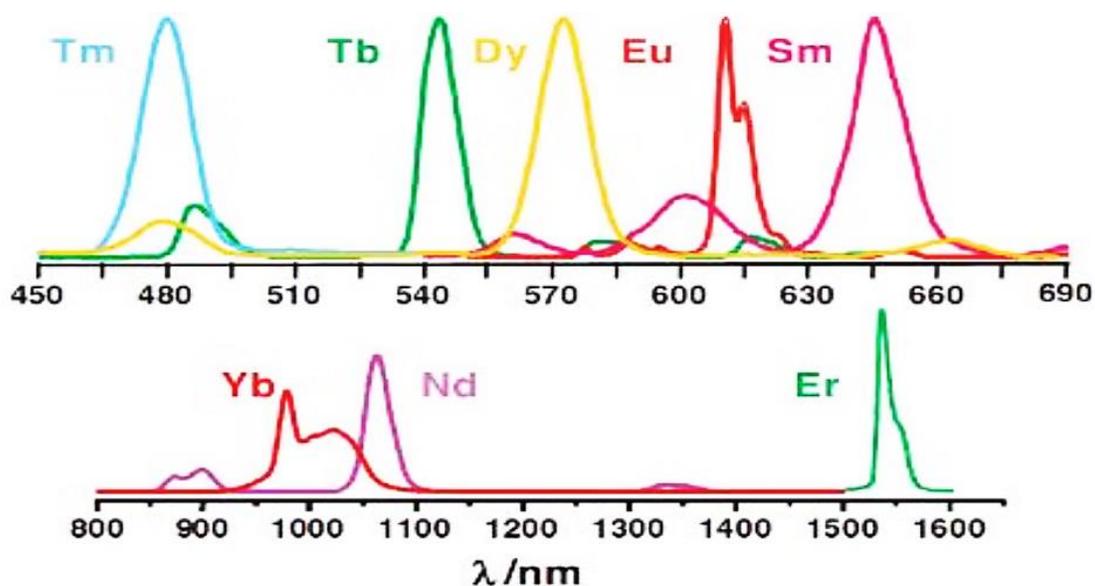


Figura 20. Espectros de emisión para diferentes iones lantánidos (III)⁴⁸.

- **Principios de la luminiscencia en los lantánidos**

La luz puede entenderse como una onda constituida por un campo eléctrico y un campo magnético que oscilan en el tiempo siendo perpendiculares entre sí. Dichos campos son los responsables de la forma en la que un átomo puede absorber o emitir fotones, ya que las **transiciones** dependen del campo con el que sus electrones interactúen, es decir, si interaccionan con el **campo eléctrico** de la luz, la transición se llevará a cabo por medio de un **dipolo eléctrico**, en cambio sí interacciona con el **campo magnético**, esta ocurre por medio de un **dipolo magnético**⁵¹.

Aunque en principio las transiciones $f \rightarrow f$ de los lantánidos también pueden llevarse a cabo por cualquiera de las dos interacciones anteriores, esto no sucede así, debido a una regla que prohíbe las transiciones por dipolo eléctrico entre orbitales que tienen la misma simetría en compuestos centrosimétricos (**regla de Laporte o regla de paridad**)⁴⁸. Por otro lado, las transiciones por dipolo magnético generan muy poca intensidad de emisión a pesar de ser permitidas, y la absorción de las transiciones $f \rightarrow f$ (transiciones intraconfiguracionales) en los iones lantánidos es muy baja, tal que presentan coeficientes de absorción molar muy pequeños ($\epsilon \approx 10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), esto respecto a los de las moléculas orgánicas cuyas transiciones ocurran entre orbitales de diferente simetría ($\epsilon \approx 100,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)^{47,59}. No obstante, cuando el ion lantánido se encuentra coordinado, las interacciones no-centrosimétricas y el acoplamiento vibracional **relajan las reglas de selección** induciendo parcialmente las transiciones por dipolo eléctrico, sin embargo, la absorción molar de los iones lantánidos sigue siendo muy baja ($\epsilon \approx 1-10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), a tal grado que para promover sus electrones y generar fluorescencia es necesario recurrir a otros **métodos de sensibilización**⁴⁰.

- **Efecto antena**

Aun cuando la naturaleza prohibida de las transiciones $f \rightarrow f$ hace que la excitación directa de los iones lantánidos sea difícil, existe una vía alterna que permite obtener materiales altamente luminiscentes. Esta consiste en **sensibilizar de manera indirecta** a los iones lantánidos (III) por medio de un ligante que actúe como “**antena**” para la transferencia de energía⁶⁰.

El **efecto antena** fue descubierto y descrito por Weissman en 1941 mientras estudiaba complejos de Eu (III) con diferentes ligantes orgánicos, en especial salicilaldehído. Durante su investigación notó que algunos ligantes orgánicos (después denominados **cromóforos**) al ser irradiados con luz en el intervalo de longitud de onda adecuada para que estos absorbieran, podían transferir **intramolecularmente** la energía absorbida hacia los iones lantánidos para sensibilizar sus transiciones $f \rightarrow f$ de emisión. Estas observaciones lo llevaron a deducir que la excitación del sistema interno del europio era provocada indirectamente por una absorción de luz proveniente de una región externa, que a su vez facilitaba el llenado de los niveles emisores del mismo⁶¹.

Los **cromóforos** suelen ser moléculas orgánicas aromáticas o hetero-aromáticas altamente **π -conjugadas** con grandes coeficientes de absorción, generalmente en la región ultravioleta del espectro, voluminosos y muchas veces asimétricos⁶³. La elección del cromóforo es muy importante ya que repercute en la intensidad de emisión del compuesto de coordinación que se sintetice, puesto que la mayor eficacia de absorción y transferencia de energía de la antena permite aumentar la intensidad de la luminiscencia del centro metálico. Cabe destacar que la protección del ion lantánido dentro del compuesto de coordinación evita fenómenos de desactivación no radiativa, generando un efecto multiplicador en las propiedades emisivas del mismo⁶¹.

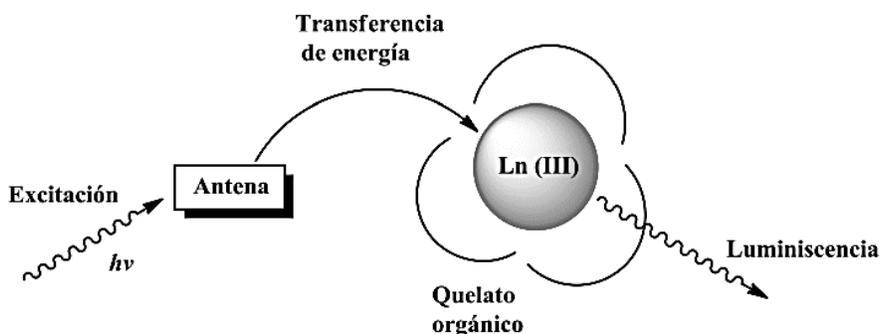


Figura 21. Esquema de la transferencia de energía al ion lantánido vía efecto antena ⁶².

El proceso de este mecanismo de sensibilización se explica mejor con el **diagrama de Jablonski** (figura 22). La primera etapa ocurre luego de la excitación del ligante orgánico del complejo de iones lantánidos, este absorbe la energía (por ejemplo, de la luz ultravioleta). Lo que provoca que uno de sus electrones sea promovido del **estado**

basal (S_0) al **estado singulete excitado (S_1)**, el cual puede desactivarse radiativamente volviendo al estado basal (fluorescencia del ligante, $S_1 \rightarrow S_0$) o bien, sufre un entrecruzamiento de sistemas (conversión interna, proceso no radiativo) tal que la energía se transfiere desde el estado S_1 al estado T_1 . Llegado al **estado triplete (T_1)**, de nuevo el electrón del ligante tiene dos vías para tomar; puede desactivarse volviendo al estado basal, lo que implica una **transición de espín prohibida ($T_1 \rightarrow S_0$, fosforescencia del ligante)**, o puede someterse a una transición no radiativa para transferir su energía desde su estado triplete (T_1) a uno de los **estados excitados 4f** perteneciente al ion lantánido involucrado, del cual finalmente se libera la energía de dicho estado excitado al estado basal del ion mediante la emisión de luz (luminiscencia)^{70,71}.

Cabe destacar que, si bien en un compuesto de coordinación la transferencia de energía también puede ocurrir desde el estado S_1 del ligante orgánico hacia el estado 4f del ion lantánido, experimentalmente se ha demostrado que en la mayoría de los casos la transferencia de energía ocurre por parte del **estado triplete** ya que tiene mayores tiempos de vida en comparación con el estado singulete^{47,59}. Además, los altos acoplamiento espín-órbita favorecen el mecanismo de entrecruzamiento de sistemas (por efecto de átomo pesado) el cual puebla el estado triplete del ligante coordinado y se transfiere la energía a los niveles 4f del ion lantánido⁷².

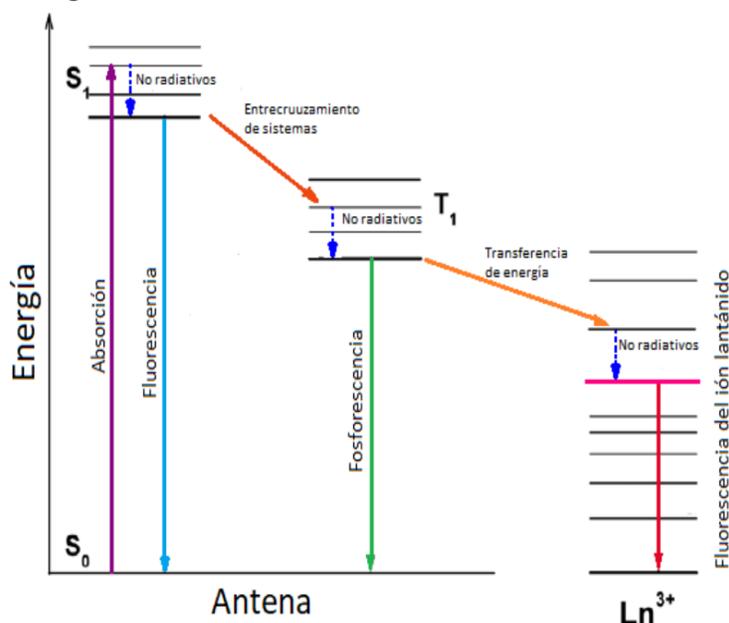


Figura 22. Diagrama del proceso de transferencia de energía por una molécula orgánica a un ion lantánido mediante el efecto antena ⁷⁰.

Por lo anterior, generalmente se asume que la **transferencia de energía** en compuestos de coordinación de iones lantánidos ocurre desde el **estado triplete del ligante orgánico**, sin embargo, existen otros factores que repercuten en la efectividad de este proceso, tales como la energía del estado triplete del ligante y la distancia entre la antena y el ion lantánido. De acuerdo con los estudios de Latva⁷³, la diferencia de energía óptima entre el nivel energético donador y el nivel energético receptor se encuentra aproximadamente entre 2000 y 4000 cm^{-1} . Esto es importante porque si la **diferencia de energía entre estos niveles es muy grande**, la transferencia energética pierde eficiencia debido a que el solapamiento entre ambos disminuye. Y en consecuencia se favorece el decaimiento a través de procesos no radiativos, obteniendo solo la emisión del compuesto orgánico. En cambio, **si la diferencia es muy pequeña**, se favorece la transferencia energética inversa (*back transfer energy*), es decir que la energía transferida al lantánido se regresa al estado triplete del ligante. Pero si el estado donador se encuentra por debajo del estado emisivo, no se genera ningún tipo de transferencia^{59,47,57,70}.

Para explicar el proceso de la transferencia de energía del ligante al ion lantánido existen dos mecanismos (ver figura 23)^{36,59}:

El **Dexter**, también conocido como mecanismo de intercambio, involucra una transferencia doble de electrones; es decir que cuando el electrón que se encuentra en el nivel donador de la antena es transferido al estado receptor del ion lantánido al mismo tiempo que el electrón del estado basal del ion lantánido es transferido al estado basal del ligante.

El **Förster**, también conocido como mecanismo de intercambio dipolo-dipolo, ya que involucra el acoplamiento de los momentos dipolares del ligante y el ion lantánido en el estado excitado, es decir que al momento en que el electrón del nivel donador del ligante regresa al estado basal, un electrón del estado basal del ion lantánido es promovido a un estado excitado, esto se logra gracias a una interacción coulombica y a un acoplamiento dipolo-dipolo.

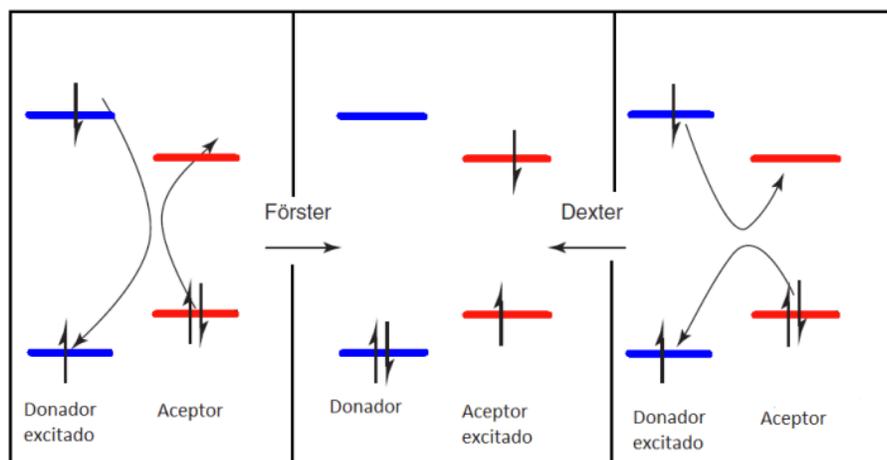


Figura 23. Mecanismos de transferencia de energía de un donador a un aceptor³⁶.

A pesar de que ambos mecanismos requieren de un solapamiento entre los estados del ligante y del ion lantánido, así como también de la distancia que exista entre ellos ya que, a mayor distancia, la transferencia de energía es menos eficiente. Sin embargo, de los dos el mecanismo Dexter es más sensible a estos puntos, además de que las interacciones entre el ion lantánido y el ligante son de origen coulóbico por lo que el mecanismo **Förster**, es aceptado como el más favorable para llevar a cabo la sensibilización de iones lantánidos que permite generar los procesos de luminiscencia.

Hay un tercer mecanismo, aunque es menos común, este consiste en una transferencia de carga, similar al Dexter, pero aquí ocurre **una reducción del metal acompañada de una oxidación del ligante**, provocando que la mayoría de las veces regresen a su estado inicial ya que hay una transferencia de electrones^{59,60}.

En resumen, la luminiscencia observada para un **compuesto de coordinación de iones lantánidos** es una función sensible a la **energía del estado triplete más bajo** de todo el complejo en relación con el **estado excitado del ion lantánido involucrado**. Dado que la posición del estado triplete depende del tipo de ligante, es posible controlar la intensidad de luminiscencia observada para un ion lantánido dado mediante la variación de este ⁷⁴.

Cabe destacar que todo el proceso detrás de la fotoluminiscencia y los principios de las transiciones $f \rightarrow f$ en los compuestos de coordinación con iones lantánidos han continuado analizándose detalladamente a través de los años y actualmente se han

resumido por **S. V. Eliseeva y J.-C. G. Bünzli** ⁶⁴ entre otros recientes investigadores ⁵⁹, ⁶⁵. En todos los trabajos reportan diversas rutas de transferencia de energía, pero siempre destaca aquella que va desde el **estado triplete excitado del ligante hasta el estado excitado del ion central** ⁶⁶. Adicionalmente en la literatura también se reportan tres fenómenos más, la transferencia de energía desde el estado singulete ⁶⁷, ***the intra ligand charge transfer*** (transferencia de carga intraligante, **ILCT**, por sus siglas en inglés) y ***the ligand-metal charge transfer*** (transferencia de carga ligante-metal, **LMCT**, por sus siglas en inglés) ⁶⁸.

Toda la información relacionada con los diferentes mecanismos involucrados en la luminiscencia, especialmente cuando se trata de compuestos de coordinación con iones lantánidos es relevante para el campo de la optoelectrónica ya que es lo que les permitió esbozar las atractivas características de los **OLEDs**, las cuales hoy en día son una realidad gracias a la implementación de estas familias de compuestos de coordinación como capas emisivas en este tipo de dispositivos. A continuación, se abordan las principales⁶⁹:

- 1) Alta pureza de color:** Para pantallas de alta calidad. Como se ha mencionado anteriormente, los orbitales f-f de los iones lantánidos se encuentran eficientemente protegidos por lo que conservan, en gran medida, sus propiedades espectroscópicas de iones libres y en consecuencia su **ancho de banda o full width at half maximum** (FWHM, por sus siglas en inglés) suele ser menor en comparación con otro tipo de materiales fluorescentes o fosforescentes cuyo FMWH oscila entre los 50 y 100 nm.
- 2) Alta eficiencia teórica^{69,131,138}:** Uno de los límites fundamentales de la eficiencia de un OLED es la formación de excitones singulete ya que son los que emiten. Estadísticamente, se estiman que solo el 25% de los excitones formados son singuletes, sin embargo, en los compuestos de coordinación de iones lantánido se considera que la eficiencia aumente al 100%, ya que la energía de excitación se puede transferir tanto de un estado singulete excitado como de un estado triplete excitado del ligante hacia el estado excitado del ion lantánido (transferencia de energía intramolecular). Esto es importante porque indica que

tanto los excitones singuletes como los excitones triplete están involucrados en el proceso de luminiscencia de este tipo de compuestos por medio del entrecruzamiento de sistemas, lo que los hace excelentes candidatos para su implementación en dispositivos OLEDs.

- 3) Longitud de onda de emisión fija:** El hecho de que los orbitales f de los iones lantánidos se vean poco afectados por el ambiente químico que los rodee, provoca que independientemente del ligante con el que se coordinen, sus longitudes de onda de emisión van a ser prácticamente idénticas, preservando así la **calidad del color emitido** y permitiendo poner énfasis en otros factores que afecten las propiedades electroluminiscentes de los dispositivos, tales como, **la estabilidad, el tiempo de vida, la movilidad de las cargas y el PLQY** (*photoluminescence quantum yield*). Esto en contraste con los compuestos de metales de transición luminiscentes no ocurre, ya que sus colores de emisión suelen ser muy sensibles a la estructura química que los conforma.

Eficiencia de la luminiscencia

El interés en el desarrollo de nuevos compuestos de coordinación luminiscentes con iones lantánidos tiene que ver con los resultados de **dos parámetros** que permiten cuantificar la eficiencia de su comportamiento fotofísico al transformar la energía que reciben en emisión de luz⁴⁹:

1. El **rendimiento cuántico** que relaciona el número de fotones emitidos respecto al número de fotones absorbidos por el complejo, lo anterior se expresa con la ecuación 1. Este parámetro también toma en cuenta la rapidez con la que son “despoblados” los estados excitados, o bien la rapidez con la cual ocurren los procesos radiativos (fluorescencia, fosforescencia) y no radiativos (modos vibracionales, procesos de transferencia electrónica, etc.) mediante los cuales se disipa la energía^{36,51}.

$$\phi = \frac{\text{No. de fotones emitidos}}{\text{No. de fotones absorbidos}} = \frac{K_{\text{fluorescencia}}}{\sum K_{\text{radiativos}} + \sum K_{\text{no radiativos}}}$$

Ecuación 1. Algoritmo matemático para calcular el rendimiento cuántico de fluorescencia

Su medición se puede realizar de dos maneras; con una esfera de integración introducida en el compartimiento de muestras del fluorímetro. Cuyo interior se encuentra recubierto de un material altamente dispersante, para que la luz se disperse y se dirija al detector, permitiendo determinar directamente el valor del rendimiento cuántico. Para el segundo caso, se utiliza una **referencia** que deberá emitir en la misma región que el ion lantánido de interés, la mayoría de estas referencias son compuestos orgánicos que muestran bandas anchas en sus espectros de emisión, por ejemplo, para Tb (III) se puede utilizar Rodamina 6G.

2. El **tiempo de vida media** que se define en función del tiempo promedio que la molécula persiste en el estado excitado antes de regresar al estado fundamental. Y como se expresa en la ecuación 2, está dado por la suma de las velocidades de cada uno de los procesos de relajación involucrados (radiativos y no radiativos) respecto al tiempo que duraría en presencia únicamente de fluorescencia⁷⁷.

$$\varphi = \frac{\tau^1}{\tau_0^1}$$

Ecuación 2: Algoritmo para calcular el tiempo de vida media de fluorescencia

Donde $\tau^1 = k_{total}^{-1}$ y $\tau_0^1 = k_{fluorescencia}^{-1}$ con k_{total} = la suma de las constantes de todos los procesos de relajación del estado excitado y k_f = la constante de fluorescencia.

Su determinación experimental se realiza a partir de los espectros de emisión y absorción. Los tiempos de vida de los estados excitados en los iones lantánidos van desde los nanosegundos, hasta los milisegundos o incluso microsegundos⁷⁵

Mecanismos que desactivan la luminiscencia

En vista de que los procesos **no radiativos** también participan en la disipación de la energía, la eficiencia de la luminiscencia se ve afectada por su presencia. Los factores que suelen alterar el rendimiento cuántico de compuestos de coordinación con iones lantánidos son muy diversos debido a la complejidad de cada sistema. Sin embargo, en términos generales, para maximizar la luminiscencia de estos complejos se busca que el **entorno del centro metálico absorba mucha energía** y que las pérdidas durante

la transferencia de energía en conjunto con los decaimientos no radiativos del estado excitado del metal sean minimizados⁵⁹.

Existen varios caminos no radiativos que conducen al apagamiento (en inglés, **quenching**) de la fluorescencia, uno de los más importantes es la **desactivación por acoplamiento vibracionales**. Esta última es consecuencia del alto grado de acoplamiento dipolo-dipolo de **osciladores de alta energía**, tales como **O-H**, **N-H** y en menor medida **C-H**. Lo anterior ocurre porque existe una gran similitud entre las energías correspondientes a los estados emisivos de los iones lantánidos y las de estos osciladores. Por tanto, cuando el compuesto de coordinación se encuentra en disolución o bien, tiene coordinadas moléculas de agua o disolvente (como el etanol), la disipación de energía ocurre por medio de los **niveles vibracionales** de dichas moléculas y no a través del mecanismo de la luminiscencia^{49,81}.

En la figura 24 se muestra el proceso de desactivación para complejos de **Eu(III)** y **Tb(III)** a través de la **relajación vibracional** generada por moléculas que contienen el grupo O-H (oscilador de alta energía).

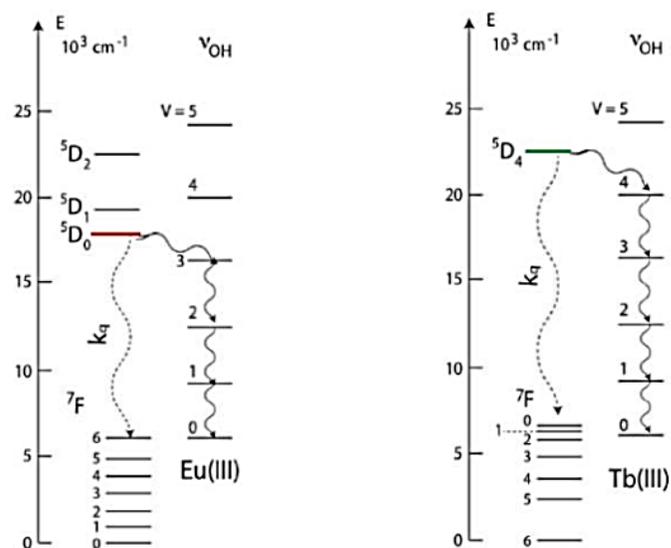


Figura 24. Desactivación no radiativa de los estados excitados de Eu (III) y Tb (III) por osciladores O-H⁴⁰.

Para contrarrestar o minimizar dicho efecto se han encontrado varias alternativas, por ejemplo, la **remoción de moléculas de agua de la esfera de coordinación** en complejos de iones lantánidos utilizando ligantes multidentados y voluminosos que

saturen la esfera de coordinación del ion lantánido para alejar lo más posible las moléculas de disolvente del centro metálico o bien, desplazarlas por completo. También funciona utilizar disolventes deuterados, pero por su elevado costo es menos común. Otra alternativa es modificar los ligantes con el fin de cambiar los enlaces CH por CF cuyas transiciones vibracionales son de menor energía^{59,82}.

Justo en este punto es donde se hace uso de la gran variedad de **sensibilizadores** que funcionan como antenas en los complejos con los iones lantánidos. La mayoría de estas son **polidentadas** para poder aislar el centro metálico de su entorno químico encapsulándolo, por ejemplo, las bases de Schiff, criptatos, macrocilos, podatos, ligantes organometálicos y los betadiconatos, que son pioneros y populares en el efecto antena por su efectividad desde 1941^{82,83}.

Aplicaciones de los compuestos de coordinación con iones lantánidos

La aplicación de los iones lantánidos se encuentra en muchos sectores industriales debido a que las cantidades en las que se requieren suelen ser muy pequeñas en comparación con otros elementos que presentan fenómenos de absorción y emisión de luz. La mayor utilidad de los iones lantánidos y sus compuestos de coordinación se basa principalmente en la **luminiscencia** que presentan, aunque también sus **propiedades electrónicas, ópticas** y magnéticas son atractivas. Estos elementos son imprescindibles en todos los campos de la **electrónica avanzada** y en el desarrollo de las energías renovables, cámaras digitales, teléfonos inteligentes, electroimanes, memorias de computadores, paneles fotovoltaicos, baterías recargables, drones, televisores LED, **OLED, QLED**, entre otros⁸⁴.

De forma individual, los lantánidos se emplean como agentes de contraste en investigaciones médicas de imágenes por resonancia magnética y sirven como pieza clave en los láseres comerciales. Por otro lado, cuando los lantánidos forman compuestos de coordinación, las aplicaciones se expanden a numerosas áreas, ya sea en materiales o en disolución. El área de mayor interés es la **luminiscencia** en la **región visible** del espectro electromagnético, en la cual los iones **Eu (III)** y **Tb (III)** suelen ser

los favoritos, aunque también hay emisores en el infrarrojo cercano como Sm, Dy, Pr, Ho, Yb, Nd y Er, los cuales son más compatibles con sistemas biológicos⁸⁵.

En la figura 25 se resumen los principales **campos de aplicación** antes mencionados, haciendo énfasis en sus **propiedades ópticas**. En esta se puede apreciar que el desarrollo de compuestos de coordinación con iones lantánidos es de gran relevancia en la actualidad no solo para la industria tecnológica sino también para la academia.

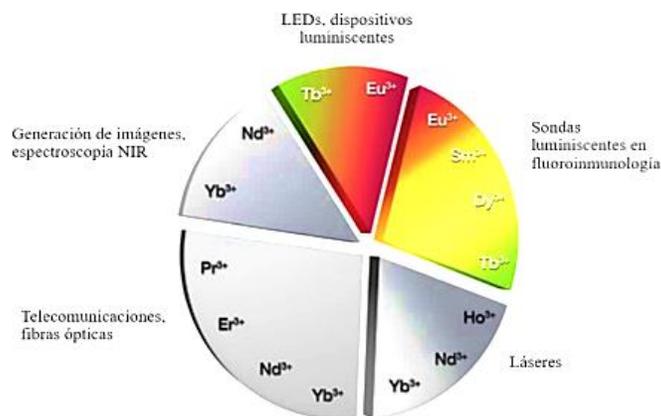


Figura 25. Compilado de los principales campos de aplicación de las propiedades ópticas de los iones lantánidos ^{84,86}.

Complejos desarrollados en el grupo de investigación

En los últimos años han aumentado significativamente las publicaciones acerca del estudio de las propiedades luminiscentes de materiales basados en iones lantánidos, especialmente aquellos que buscan **incrementar** la intensidad de la **emisión** de estos iones. Para cumplir dicho objetivo se enfocan en que la transferencia de energía en los compuestos de coordinación sea rápida, diseñando estructuras en las cuales la distancia entre la antena y el catión Ln^{3+} sea lo **más corta** posible, dado que, los mejores resultados pueden obtenerse cuando la antena está **directamente coordinada** al centro metálico. Lo anterior ha sido estudiado principalmente con cromóforos que contienen sitios de unión directos para el ion Ln^{3+} , tales como: azo-compuestos aromáticos (bipiridina, fenantrolina, azatrifenileno, terpiridina) o compuestos aromáticos fenolato [2-hidroxiisoftalamida] (IAM), 1-hidroxipiridin-2-ona (1,2-HOPO)]⁸⁶.

Dentro de este contexto, en el **2018** nuestro grupo de investigación reportó nuevos compuestos de coordinación con un ligante original de nombre **3-acetil-4-hidroxicumarina (HCum/Cum)**, una molécula orgánica perteneciente a la familia de las 1,2-benzopironas que presenta altos coeficientes de absorción molar y de luminiscencia. En el trabajo de **Óscar Guzmán et al.** ⁴⁶, se sintetizaron **13** compuestos de la forma **[Ln (Cum)₃(S)(H₂O)]**, tal que S= EtOH, MeOH con toda la serie lantánida (excepto prometio). Diez de estos presentaron la luminiscencia característica del ion lantánido en cuestión, gracias a la transferencia de energía (**efecto antena**) proveniente de la molécula orgánica. Cabe destacar que antes de estos compuestos, el uso de derivados de **cumarina** como sensibilizadores directos de los iones lantánidos era escaso.

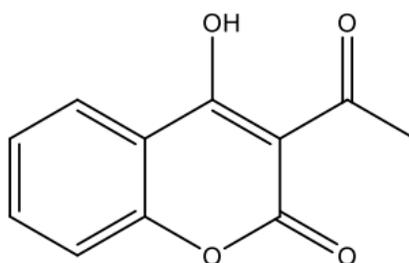


Figura 26. Estructura del ligante original (HCum/Cum) utilizado en los diversos proyectos del grupo de investigación.

Cinco de los compuestos sintetizados presentaron luminiscencia con muy buenos rendimientos cuánticos (ver tabla 4) a pesar de estar disueltos en etanol y tener directamente coordinadas al centro metálico moléculas apagadoras de la luminiscencia (agua y disolvente), lo que resaltó el excelente efecto antena ejecutado por la cumarina.

Compuesto	QY (%)
Sm(Cum) ₃	0.49
Eu(Cum) ₃	11.59
Tb(Cum)₃	29.15
Dy(Cum) ₃	21.96
Tm(Cum) ₃	0.56

Tabla 4. Rendimientos cuánticos en disolución de los mejores 5 compuestos sintetizados.

El conjunto de espectros de absorción y emisión correspondientes a la cumarina y los compuestos, complementado con cálculos computacionales para el ligante, permitió generar una **propuesta fotofísica**. La cual establece que la **cumarina** absorbe energía alrededor de 300 y 320 nm, mediante conversión interna, luego de un entrecruzamiento de sistemas llega al estado **T₁** y es a partir de éste que se transfiere la energía a algún estado excitado del ion lantánido en cuestión; finalmente las transiciones que acontecen entre sus orbitales f son las que se observan en el espectro de emisión del compuesto (en algunos casos, junto con la luminiscencia de la molécula orgánica, puesto que no toda la energía que se absorbe es transferida al centro metálico, tal como se muestra en la figura 27)⁴⁶.

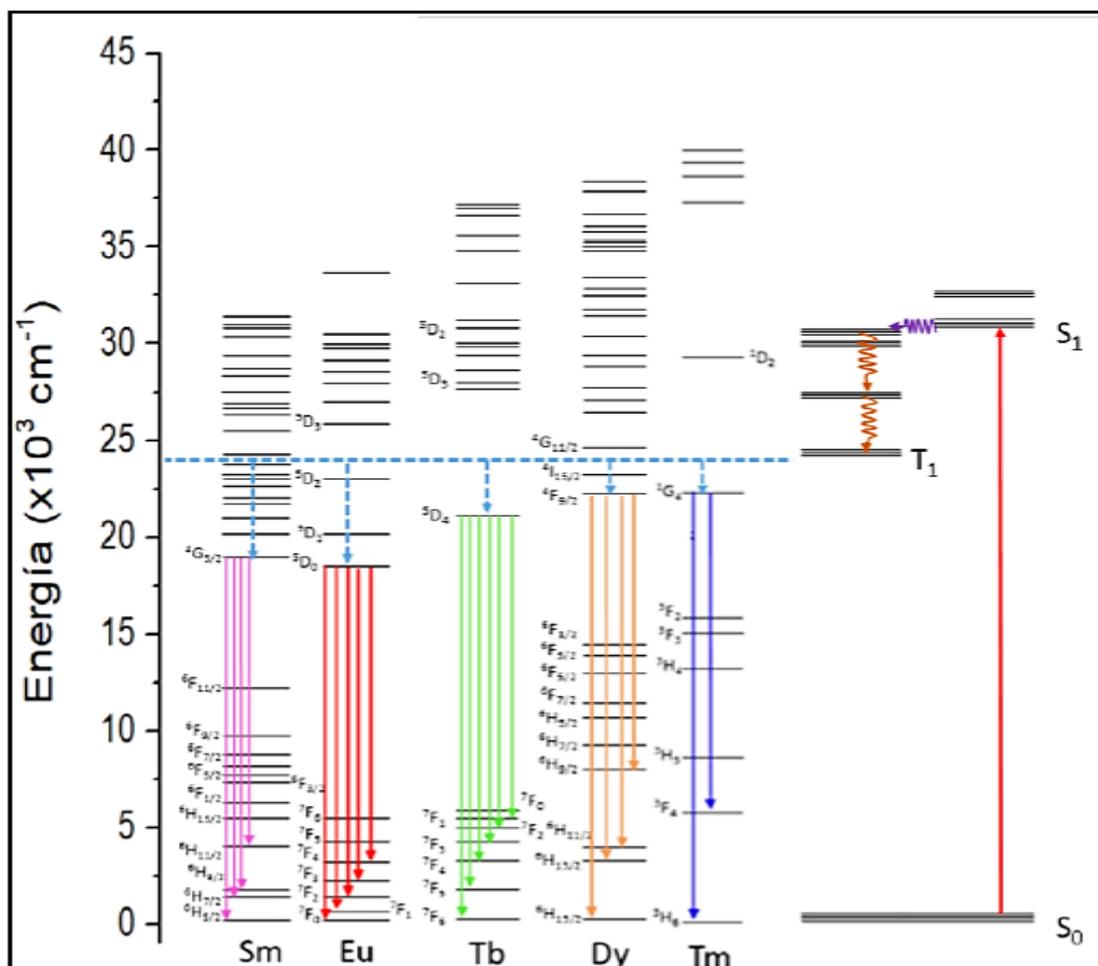


Figura 27. Diagrama de Dieke acoplado con el diagrama de Jablonski a partir de los resultados obtenidos de la fotoluminiscencia en disolución y de los cálculos teóricos TD-DFT para el ligante HCum reportados en Guzmán et al.⁴⁶.

En el 2020, como segunda etapa del proyecto se decidió utilizar **ligantes auxiliares** en los compuestos de coordinación, con el fin de eliminar las moléculas de agua y disolvente coordinadas al centro metálico que favorecen el apagamiento de la fluorescencia. Se reportaron **ocho** nuevos compuestos de la forma **[Ln(Cum)₃(N-N)]**, tal que Ln= Tb, Eu, Tm, Dy y (N-N)= fenantrolina (Fen) o batofenantrolina (Bato), cabe destacar que **(N-N)** resultó ser un excelente ligante auxiliar **donador por nitrógeno** que **sustituyó exitosamente** a las moléculas de agua y disolvente presentes en la familia de compuestos anteriores. Sin embargo, también se observó que la presencia de un **ligante auxiliar** no siempre es garantía de mejora en la luminiscencia de los compuestos de coordinación, ya que los compuestos con tulio presentaron menores rendimientos cuánticos. Mientras que los compuestos con **terbio** y europio si aumentaron la eficiencia de su luminiscencia (ver figura 28)⁴⁰.

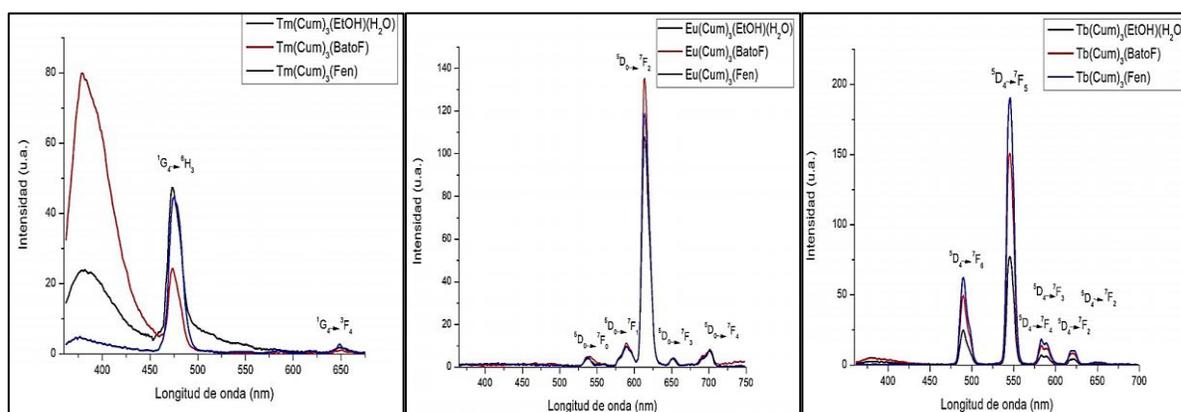


Figura 28. Espectros de emisión de los compuestos de la forma [Ln(Cum)₃(N-N)] reportados en Tenorio et al⁴⁰.

En el trabajo de **Arauzo et al.**⁴⁰ se concluyó que dicho fenómeno estaba relacionado con la energía correspondiente a los estados **tripletes de Fen y Bato**, debido a que son de menor energía respecto al estado **triplete de la cumarina**. Como se muestra en la figura 29, en los compuestos con **terbio** y europio los tripletes del ligante auxiliar se encuentran más cerca del estado emisor del lantánido, por lo que favorecen la transferencia de energía (la diferencia de energía “ideal” entre el triplete de la antena y el emisor del lantánido suele ser entre 5000-2000 cm⁻¹). Por el contrario, para **tulio**, estos estados están demasiado cerca (con un ΔE_{L-Ln} menor a 1000cm⁻¹) o por debajo del estado emisor del ion, lo que provoca una **retrodonación** del estado emisor del

lantánido al estado triplete del ligante auxiliar provocando que la energía se pierda por otro tipo de decaimientos (como la luminiscencia de la cumarina y la relajación vibracional) o en su defecto, no ocurre la transferencia de energía de la antena al ion.

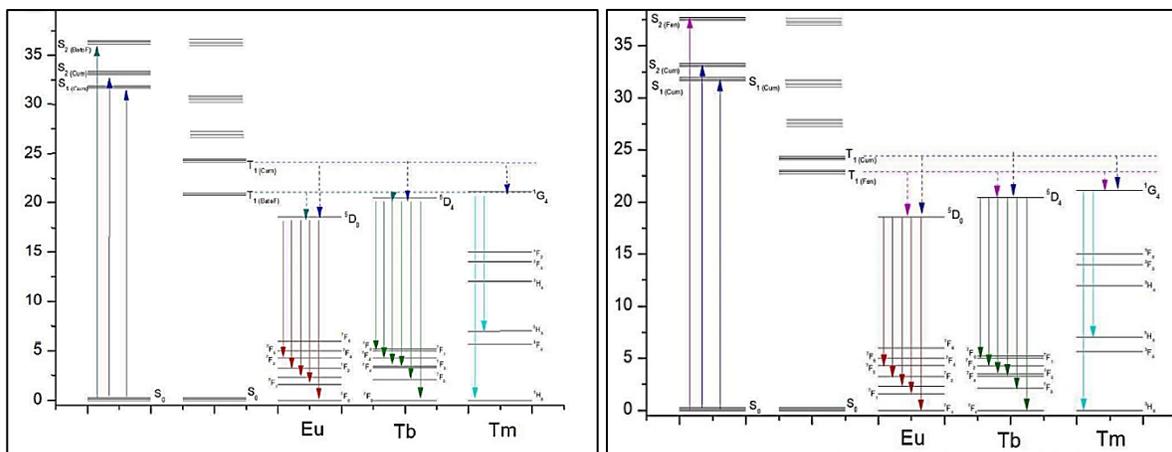


Figura 29. Diagrama del proceso foto físico de los compuestos de la forma $[Ln(Cum)_3(N-N)]$ reportados en Tenorio et al. ⁴⁰.

En la Tabla 5 reportada por Arauzo et al⁴⁰. en el 2020 se muestran los valores de rendimientos cuánticos obtenidos para los diversos compuestos sintetizados, cabe destacar que esta vez no solo se midieron en solución sino también en estado sólido y los resultados fueron muy buenos.

Compuesto	QY (%)
[Tb(Cum)₃(S₂)] (solución)	29.2
[Tb(Cum)₃(S₂)]	65
[Tb(Cum)₃(fen)]	76
[Tb(cum)₃(batoF)]	58
[Dy(Cum) ₃ (fen)]	1
[Dy(Cum) ₃ (batoF)]	0
[Eu(Cum) ₃ (S ₂) (solución)]	11.6
[Eu(Cum) ₃ (S ₂) (estimado)]	26
[Eu(Cum) ₃ (fen)]	45
[Eu(cum) ₃ (batoF)]	40
[Tm(Cum) ₃ (fen)]	0
[Tm(Cum) ₃ (batoF)]	0

Tabla 5. Rendimientos cuánticos de los compuestos de coordinación sintetizados⁴⁰.

Breve historia del Terbio (Tb^{3+}), el lantánido de este trabajo.

Fue descubierto por C.G. Mosander en 1842 mientras caracterizaba muestras de óxidos de itrio pertenecientes a una zona minera de Suecia, llamada Ytterby. De los lantánidos fue el tercero en ser identificado. Como catión trivalente (Tb^{3+}) forma compuestos de elevado número de coordinación, particularmente entre 6 y 12 átomos en su primera esfera de coordinación⁷⁸.

Durante los años ochenta, se estudiaba el uso de **Tb (III)** en compuestos que permitían identificar sitios de unión de ciertas proteínas a través de su luminiscencia. En décadas posteriores, los compuestos de este elemento se enfocaron en el ámbito de **componentes electrónicos**, específicamente en el dopaje de materiales en dispositivos de estado sólido como el fluoruro de calcio, y también en el dopaje de otros materiales para fabricar dispositivos luminiscentes, por ejemplo, el óxido de terbio (Tb_2O_3) utilizado en tubos luminiscentes verdes de los televisores a color, o el borato de sodio dopado con Tb (III) utilizado como láser verde⁷⁹.

En cuanto a sus propiedades ópticas, en la figura 30 se resumen las transiciones electrónicas emisivas con sus respectivas energías. Cabe destacar que todas estas transiciones se encuentran en la región visible del espectro electromagnético. Razón por la cual **el Tb (III)** es empleado en el desarrollo de láseres de luz verde, como componente para generar la luz blanca en **dispositivos de iluminación** y como amplificador de la señal en fibra óptica⁸⁰.

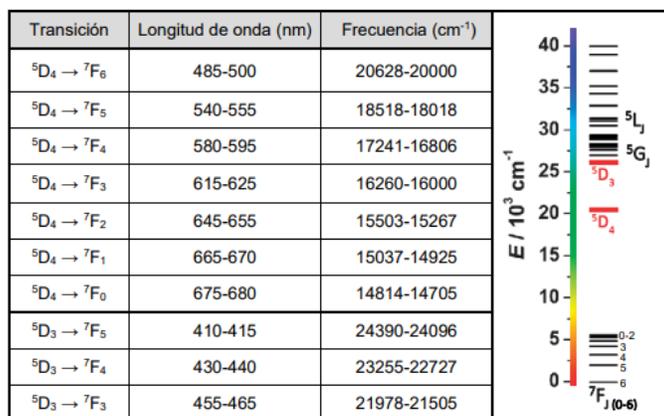


Figura 30. Transiciones emisivas y niveles de energía del ion Tb^{3+}

OLEDs (Organic Light Emitting Diodes), diodos orgánicos emisores de luz.

En la ciencia de los materiales siempre es un desafío desarrollar nuevos compuestos luminiscentes que sirvan de componentes en dispositivos electrónicos, como pantallas, LEDs y **OLEDs**. Inspirados por los resultados obtenidos en el grupo de investigación durante el periodo 2017-2020, surgió el proyecto que se desarrolló en este trabajo, la fabricación de OLEDs aplicando como **capa emisiva los compuestos de coordinación de iones lantánidos (III)** que presentaron los mejores rendimientos cuánticos y luminiscencias en los trabajos de compañeros anteriores del grupo. Dichos compuestos prometen ser buenos candidatos por la saturación de color observada en sus respectivas bandas de luminiscencia y de acuerdo con D.S. Koshelev et al.⁸⁷ son capaces de recolectar excitones de triplete para generar la emisión de luz.

Generalidades de los Diodos

Un **diodo semiconductor**^{III} es un componente electrónico que se encarga de conducir corriente eléctrica en una dirección, pero no en la otra, el símbolo de un diodo se muestra en la figura 31. Los más comunes se elaboran con cristales de silicio o germanio que contienen impurezas en ellos para crear dos regiones, una que tenga **portadores de carga negativa (electrones)** y otra que contenga **portadores de carga positiva (huecos)**, las cuales se denominan semiconductor tipo n y tipo p respectivamente. A la unión de los dos materiales se le conoce como unión o juntura PN.

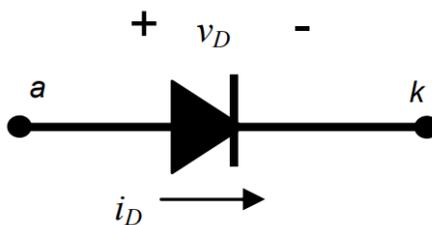


Figura 31. Símbolo de un diodo, donde el sentido permitido de la corriente es de ánodo (a) a cátodo (k). Donde v_D es la diferencia de potencial aplicada e i_D representa la corriente generada.

^{III} En electrónica un semiconductor es un material que puede conducir o no la corriente eléctrica. También puede ser aquel material que solo lo haga al recibir una señal eléctrica, óptica o de otra fuente. Además, su conductividad eléctrica puede ser modificada mediante variaciones de temperatura o alguna impureza agregada¹⁰⁷.

En la literatura suele utilizarse el término **diodo ideal**, este hace referencia a un dispositivo que funciona como interruptor^{IV} y que posee las características que se ilustran en la figura 32. En esta se observa, que de forma ideal un diodo conduce la corriente en la dirección que indica la flecha en cada símbolo, y ante cualquier intento por establecer una corriente en dirección opuesta actuará como un circuito abierto¹⁰⁷.

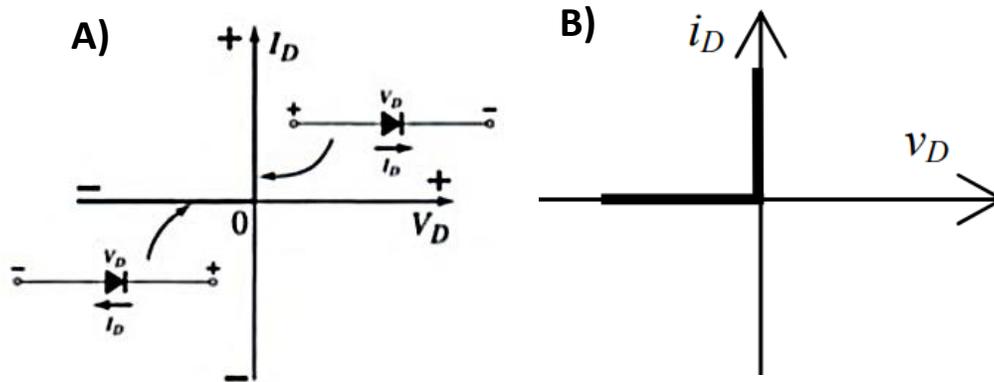


Figura 32. A) Esquema del comportamiento de un diodo ideal ante diferentes polarizaciones^V. Cuadrante superior derecho (diferencia de potencial positiva, polarización directa), cuadrante inferior izquierdo (diferencia de potencial negativa, polarización inversa), B) Curva IV característica de un diodo ideal.

Para que un diodo “encienda” se debe aplicar una polarización directa, ya que esto obliga a los electrones del material tipo n y a los huecos del material tipo p a recombinarse con los iones cercanos a la unión P-N. A medida que aumenta la diferencia de potencial aplicada, la región de la unión P-N va disminuyendo hasta que los electrones puedan atravesarla, generando así un incremento exponencial de la corriente que fluye a través del diodo¹⁰⁷.

Sin embargo, en la práctica los diodos ideales presentan algunas desviaciones. Para entenderlas existen modelos matemáticos y **curvas características** que representan el funcionamiento de los diodos en sus diferentes aplicaciones.

^{IV} Interruptor que sólo permite la conducción de corriente en una sola dirección¹⁰⁷.

^V Polarización, orientación, viene de la palabra griega *POLOS*. Término utilizado para describir la dirección de propagación de la luz u otra radiación electromagnética¹⁰⁸.

- **Curvas características I-V y J-V**

Las **curvas de corriente-voltaje (curvas I-V)** de un dispositivo se utilizan para caracterizar su funcionamiento, estas representan la relación que existe entre la corriente que fluye a través de un dispositivo y la diferencia de potencial aplicada en sus terminales. Por otra parte, las **curvas de densidad de corriente-voltaje (J-V)** complementan la información al representar el flujo de corriente y la diferencia de potencial en un área específica del dispositivo^{109,110}. Ambas curvas se consideran una herramienta para determinar y comprender los parámetros básicos de un diodo, como por ejemplo el voltaje umbral^{VI} (**V_k**) y el voltaje de encendido (**V_{on}**).

El fundamento de estas curvas características se deriva de la **ecuación de Shockley**^{VII}, la cual se muestra a continuación¹⁰⁹:

$$I_D = I_s (T) \left(e^{\frac{V_D}{nV_T}} - 1 \right) \dots \dots \dots \text{Ecuación 3.}$$

Donde **I_D** es la intensidad de corriente que atraviesa el diodo, **I_s** representa la corriente de saturación dependiente de la temperatura de juntura ($I_s(T) \approx 10^{-12} \dots 10^{-6} \text{ A}$), **V_D** es la diferencia de potencial en sus terminales, **n** es el coeficiente de emisión, dependiente del proceso de fabricación del diodo y que suele adoptar valores entre 1 y 2. Por último, **V_T** representa la tensión de juntura $V_T = \frac{K_B \cdot T}{q} \approx 25 \text{ mV a } 20 \text{ }^\circ\text{C}$, T es la temperatura absoluta de juntura, **K_B** es la constante de Boltzmann, **q** es la carga elemental del electrón.

En la figura 33 se puede observar la forma típica que suelen presentar estas curvas para los diodos.

^{VI} Voltaje umbral (V_k): Valor de diferencia de potencial al cual la corriente eléctrica empieza a incrementarse rápidamente¹⁰⁷.
^{VII} Nombrada así en honor a William Bradford Shockley

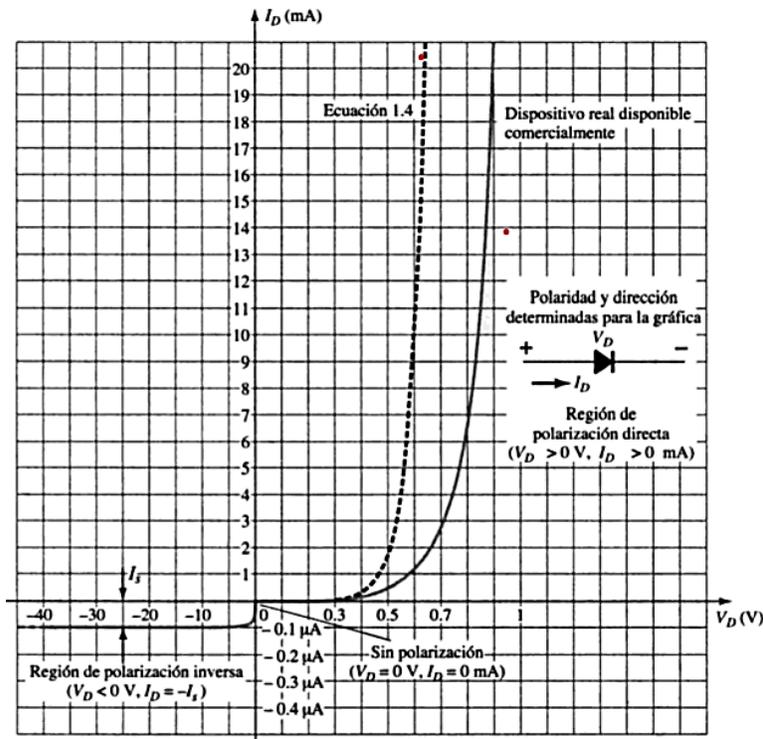


Figura 33. Características del diodo semiconductor de silicio. La curva A) representa el comportamiento del diodo ideal, mientras que la curva B) muestra el comportamiento de un diodo real¹⁰⁷.

En el caso de la **curva JV** solo se hace una conversión de los datos de intensidad de corriente obtenidos con la medición experimental de la **curva IV** a densidad de corriente, resolviendo la ecuación 4.

$$J = \frac{I}{A} \dots \dots \dots \text{Ecuación 4.}$$

Donde **J** representa la densidad de corriente eléctrica por unidad de área, **I** es la corriente que fluye a través del dispositivo y **A** es el área del material semiconductor.

- **Diodos emisores de luz (Light-emitting diode, LEDs)**

Los **LEDs** son dispositivos de estado sólido que transforman la corriente eléctrica en luz, este fenómeno ocurre cuando se les aplica una polarización directa para que fluya una corriente eléctrica a través de ellos. Las características de la luz emitida dependerán del o los materiales con el que se haya fabricado el diodo. Generalmente, un LED está constituido por semiconductores inorgánicos de tipo p y tipo n. Los **huecos** con carga positiva (+Q_o) predominantes en el material tipo p y los **electrones** con carga negativa (-Q_o) predominantes en el material tipo n son dirigidos a la **unión p-n** bajo la

influencia del campo eléctrico (\vec{E}) generado. Los electrones y los huecos se recombinan en esta unión p-n formando un excitón, el cual al liberar el exceso de energía emite radiación visible o infrarroja^{111,112}.

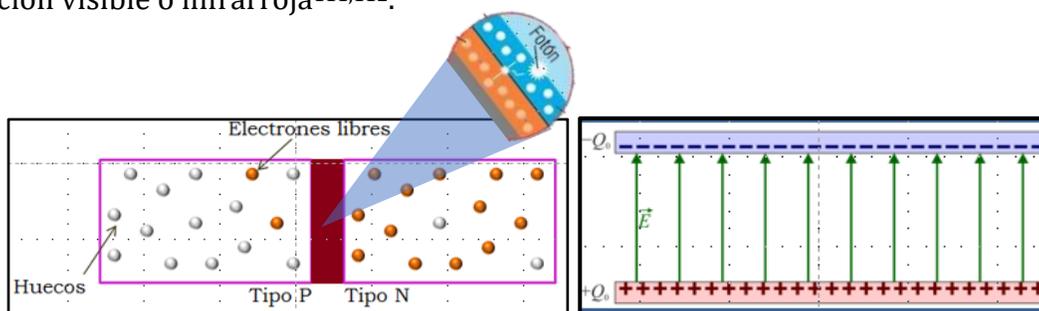


Figura 34. Esquema general de la constitución y el funcionamiento de un LED

Generalidades de los diodos orgánicos emisores de luz (*Organic Light-emitting diodes, OLEDs*)

Durante algunos años, los compuestos orgánicos fueron considerados aislantes eléctricos, pero las investigaciones a finales de los años 50 sobre **sistemas π -conjugados** lograron cambiar esa perspectiva introduciendo el término “**semiconductor orgánico**”¹⁰⁵. Sus propiedades semiconductoras se deben a los electrones π deslocalizados que se pueden mover a lo largo de la cadena conjugada de la molécula en cuestión. Aunado a esto la superposición de los orbitales moleculares π (**enlace**) y π^* (**antienlace**) forman funciones de onda que proporcionan un **sistema continuo de densidad de electrones** a lo largo de la cadena conjugada, por lo que son capaces de soportar la movilidad de los portadores de carga típicos de un semiconductor inorgánico (hueco y electrón).

La forma en la que se describen las propiedades electrónicas de los compuestos orgánicos es a través de los **niveles energéticos** correspondientes a los orbitales moleculares (**HOMO^{VIII}** y **LUMO^{IX}**) en lugar de las bandas de energía (conducción y valencia) características de los semiconductores inorgánicos, es decir, los niveles HOMO y LUMO del semiconductor orgánico se consideran análogos a las bandas de

^{VIII} HOMO, de sus siglas en inglés Highest Occupied Molecular Orbital. Orbital molecular ocupado de mayor energía²⁸.

^{IX} LUMO, de sus siglas en inglés Lowest Unoccupied Molecular Orbital. Orbital molecular desocupado de menor energía²⁸.

valencia y conducción respectivamente, de un semiconductor inorgánico, aunque aún se considera una aproximación poco rigurosa. Esto hace diferente la forma en la que los materiales van a reaccionar ante un estímulo eléctrico, es decir, en los semiconductores inorgánicos la transición de los electrones se hace de banda a banda, pero en los **semiconductores orgánicos** se genera **un estado excitado en una molécula**¹²⁷. En conclusión, los **procesos de operación** involucrados en dispositivos optoelectrónicos orgánicos, como los **OLEDs** se deben entender en términos de niveles energéticos de los orbitales moleculares y no con bandas de energía como en los dispositivos inorgánicos (LEDs)¹¹⁸.

En los **OLEDs** los componentes activos son materiales conformados en su mayoría por moléculas orgánicas en lugar de los semiconductores inorgánicos. Los OLEDs son diodos que tienen una capa de **material electroluminiscente**^x (denominada **Emissive layer, EML**) que reacciona a una estimulación eléctrica, generando y emitiendo luz por sí mismo. El fundamento de este mecanismo se conoce como **electroluminiscencia**¹¹².

Existen diferentes tipos de OLEDs, los cuales se clasifican de acuerdo con el material orgánico empleado en la capa emisiva, algunos de ellos son: **SMOLED** (*Small Molecule Organic Light Emitting Diode*), **TOLED** (*Transparent Organic Light Emitting Diode*), **POLED** (*Polymer Organic Light Emitting Diode*) y **SOLED** (*Stack Organic Light Emitting Diode*)¹⁰⁵.

Configuración de un OLED

Como se muestra en la figura 35 un **OLED** se construye sobre un sustrato (generalmente transparente) apilando varias capas de materiales orgánicos entre dos electrodos (**ánodo y cátodo**). Dichas capas se caracterizan por ser muy finas y se pueden depositar mediante diversas técnicas, por ejemplo, deposición al vacío, deposición de plasma o revestimiento por rotación a partir de una solución (**spin-coating**). En estos dispositivos, los **electrones** se inyectan a la capa emisiva desde el **cátodo** y los **huecos**

^x Los materiales electroluminiscentes son aquellos que emiten una luz al paso de una corriente eléctrica.

desde el **ánodo**. Generalmente el espesor final del dispositivo completo es menor a los 500 nm ^{112,119}.

El **cátodo** suele ser una capa de metales puros con una **función trabajo^{XI} baja**, por ejemplo, aluminio, magnesio o una **aleación metálica** con la misma característica. Para el **ánodo** se usan los típicos **óxidos conductores transparentes** (*transparent conductive oxide*, **TCO**) como el ITO, ATO, AZO y el **FTO**, entre otros. Estos suelen ser semiconductores tipo p y n, se caracterizan por ser dopados extrínsecamente^{XII} para tener alta conductividad, además poseen estabilidad térmica y química^{112,120}.

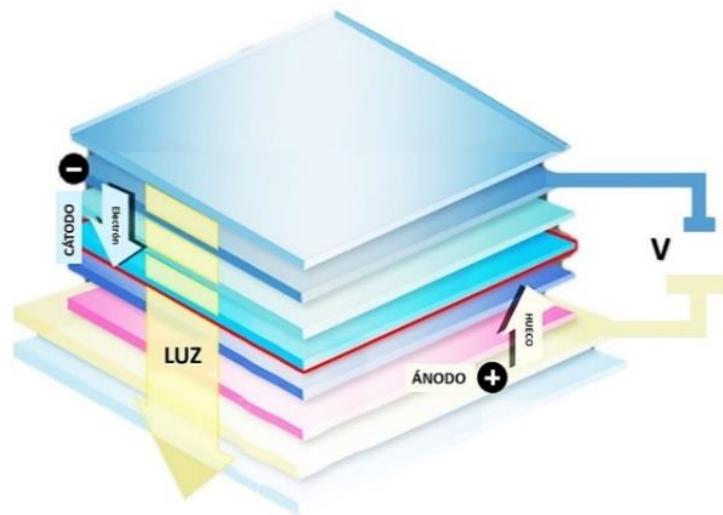


Figura 35. Esquema general de la distribución de capas en la estructura de un OLED.

Algunos autores mencionan que agregar otras capas de materiales orgánicos a la arquitectura principal de este tipo de dispositivos puede ayudar a mejorar su eficiencia de emisión de luz, por lo que el ensamblaje de la arquitectura en cuestión puede ser desde monocapa hasta multicapa. Cabe destacar que estos materiales en ocasiones son necesarios para alcanzar una inyección de cargas equilibrada y hacer coincidir los niveles HOMO y LUMO de la capa emisiva con las funciones trabajo de los electrodos. Los materiales que se utilizan en dichas capas se denominan conforme al rol que desempeñan en el OLED y a sus siglas en inglés como^{124,125,126,128}:

^{XI} Función trabajo: Es esencialmente el nivel de fermi referenciado al nivel de vacío, se puede considerar como el potencial de ionización menos el nivel de fermi¹²³.

^{XII} Dopaje extrínseco es el proceso de introducir átomos de otros elementos a fin de que el material inicial pierda su pureza y dependiendo del tipo de impureza se denomina tipo p o tipo n¹²².

HIL (*Hole Injection Layer*), por ejemplo, el PEDOT: PSS y **EIL** (*Electron Injection Layer*), por ejemplo, la Bphen (figura 36). Ambas se encargan de facilitar la inyección de huecos y electrones desde el ánodo y cátodo respectivamente.

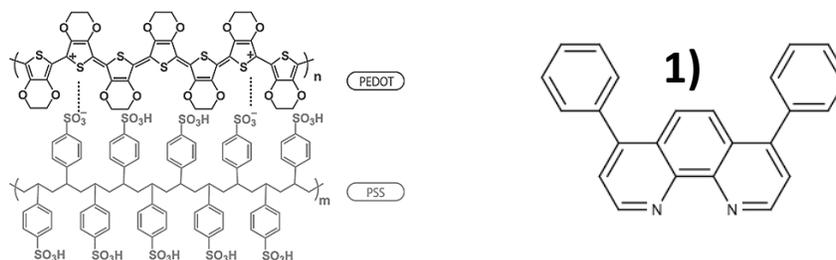


Figura 36. Estructura química del Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli (estireno sulfonato), generalmente conocido como PEDOT: PSS y de la 1) 4,7-difenil-1,10-fenantrolina, generalmente conocida como Bphen.

HTL (*Hole Transport Layer*), por ejemplo, el PVK y **ETL** (*Electron Transport Layer*), por ejemplo, el TPBi (figura 37). Ambas son responsables del transporte de los portadores de carga de cada subcapa hacia la capa emisiva (**EML**). La HTL también llega a fungir como capa de bloqueo de electrones para que estos no se desplacen hacia el ánodo y se mantengan en la zona de recombinación. De forma similar la ETL sirve como capa de bloqueo de huecos para evitar que estos lleguen hasta el cátodo.

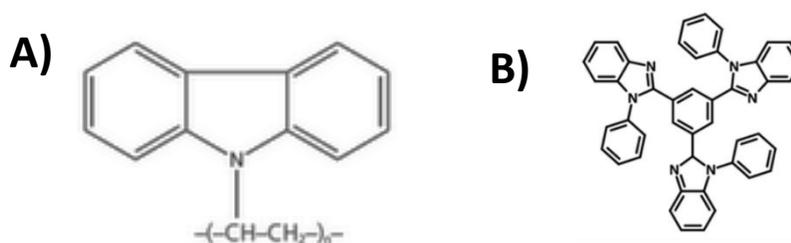


Figura 37. Estructura química del A) Polivinilcarbazol, generalmente conocido como PVK y del B) 2,2',2''-(1,3,5-benzinetriil)-tris(1-fenil-1-H-benzimidazol), generalmente conocido como TPBi.

Al momento de diseñar un dispositivo la elección de los materiales orgánicos considerando los valores de sus niveles energéticos, solubilidad y estabilidad térmica. Así como la arquitectura y el ensamblaje de las capas seleccionadas son **piezas clave** para **impulsar la inyección y el transporte de cargas**. Puesto que el conjunto de estos factores determina las características del funcionamiento del dispositivo, por ejemplo, el color de emisión, al tiempo de vida, la estabilidad y la eficiencia energética¹³⁰.

Algunas recomendaciones para lograr una buena estructura son^{126,132}:

- La capa **HIL** debe facilitar la inyección de huecos desde el ánodo hacia la capa **HTL**. Esto se logra cuando el nivel **HOMO** de la capa **HIL** se encuentra entre el **HOMO** de la **HTL** y la **función trabajo** del **ánodo**.
- Buscar que el nivel **HOMO** de la capa **HTL** sea de un valor igual o un poco más bajo que el nivel **HOMO** de la capa **EML** para **contener efectivamente los huecos** en la capa EML.
- Procurar que el nivel **LUMO** de la capa **ETL** sea de un valor igual o un poco más bajo que el nivel **LUMO** de la capa **EML** para **contener efectivamente los electrones** en la capa EML.
- Que exista un buen equilibrio de huecos y electrones en el dispositivo para que se genere una recombinación radiativa eficiente en la capa emisiva.

Cabe destacar que en los OLEDs la corriente de inyección tanto de huecos como de electrones está fuertemente influenciada por la presencia de “trampas” debido a las interacciones metal-ligante presentes en los compuestos implementados.

Principio de operación de un OLED

El proceso general de **operación de un OLED** comienza cuando se **aplica una diferencia de potencial** que polariza positivamente el dispositivo, es decir que la corriente eléctrica que fluye a través del dispositivo va de cátodo a ánodo, de esta forma se garantiza que el **cátodo inyecte electrones** y el **ánodo** los sustraiga (esto es equivalente a **inyectar huecos**). Ambos portadores de carga recorren las películas de materiales orgánicos adyacentes a los electrodos hasta llegar a la capa emisiva donde se recombinan formando un **excitón**, el cual al relajarse pasando de su estado excitado a su estado basal genera una emisión de luz^{129,137}.

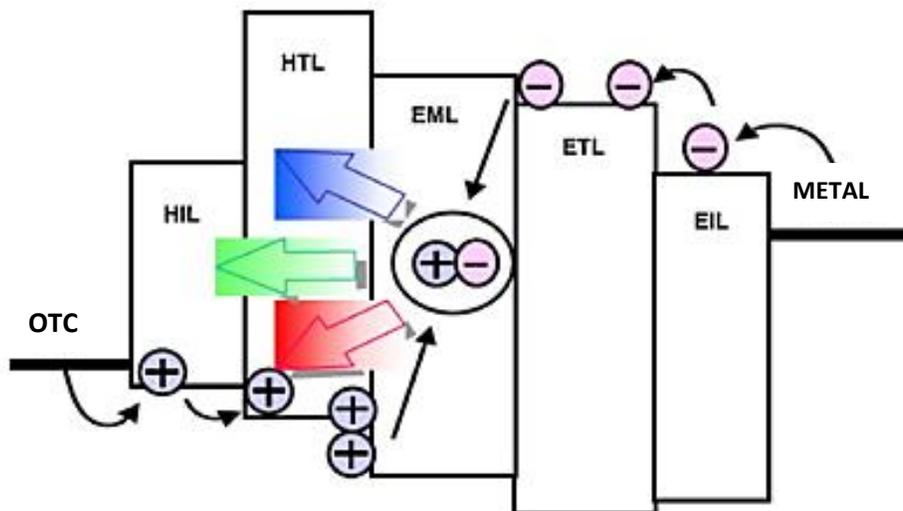


Figura 38. Mecanismo general de emisión de luz en un OLED multicapa ¹²⁹.

Como se mencionó antes para explicar el funcionamiento de los dispositivos se recurre a **la teoría de orbitales moleculares**. En donde el LUMO y el HOMO se relacionan con el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción respectivamente. Usualmente el HOMO es rico en electrones y el LUMO es deficiente de electrones.

A continuación, se detallan los pasos del **modelo de operación de un OLED** mediante la inyección de electrones desde el cátodo y la inyección de huecos desde el ánodo hacia la capa emisiva, donde se considera que la recombinación de ambos portadores de carga ocurre cerca de la **interfaz HTL/EML**^{133,136,139}:

1. **Inyección de portadores de carga de los electrodos:** Aquí los electrones se inyectan desde el cátodo hacia la capa EIL y ocupan el nivel LUMO del material en cuestión, mientras que los huecos se inyectan por el ánodo hacia la capa HIL, lo que corresponde a la pérdida de un electrón ubicado en el HOMO de la molécula HIL.
2. **Transporte de portadores de carga a la capa de emisión:** Para que los electrones y huecos puedan llegar hacia la capa EML se desplazan a través de los LUMOS y HOMOS de las subcapas correspondientes.

3. **Recombinación de portadores de carga (electrones y huecos):** Esta recombinación da paso a la formación de **excitones** (singletes y tripletes), los cuales posteriormente emiten energía. Esta energía la transfieren a otros estados o se desactivan de forma no radiativa. Tras su formación, los excitones triplete y singlete tienen la misma energía degenerada que es igual a la energía del band gap, y a medida que los huecos y los electrones se acercan entre sí, los niveles de energía triplete y singlete se separan.

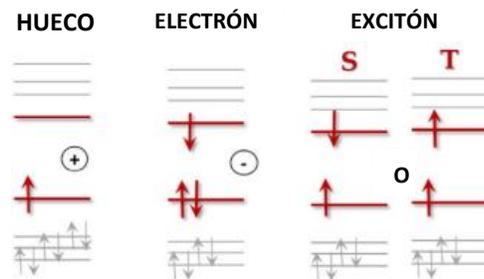


Figura 39. Esquema representativo de las especies involucradas en el funcionamiento de un OLED.

4. **Emisión de luz:** Cuando los excitones se relajan radiativamente (caen en un nivel de energía del átomo en que está faltando un electrón), generan los fotones que permiten ver la emisión de luz en el dispositivo cuando los componentes emiten en el intervalo visible del espectro electromagnético.

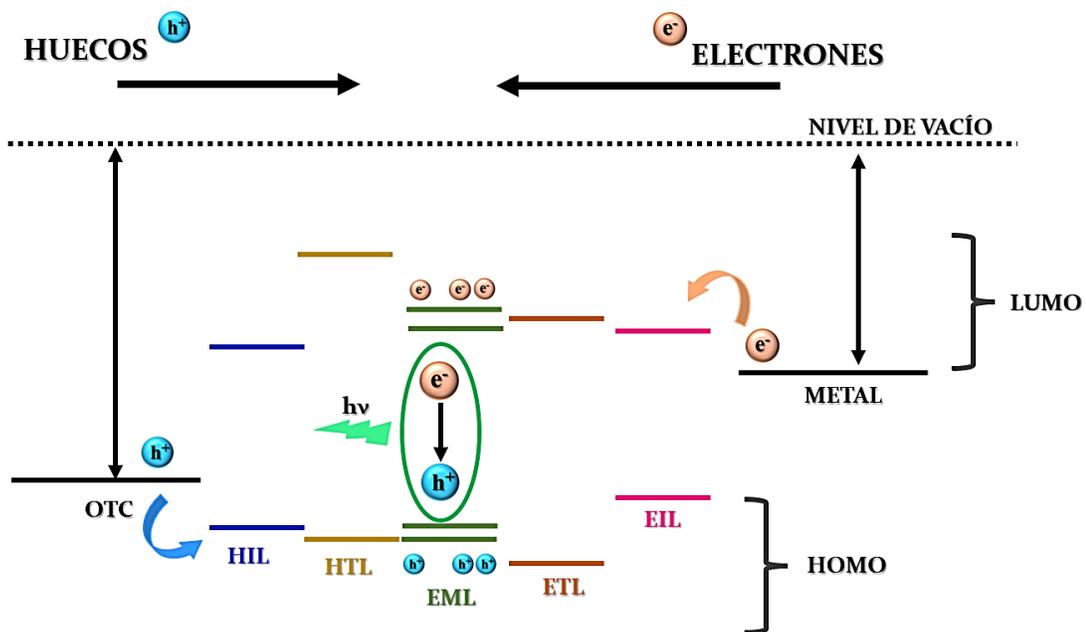


Figura 40. Esquema de la situación energética favorable en un OLED.

Eficiencia de un OLED

La inyección efectiva de portadores de carga en las distintas interfaces y las movilidades de estos para llegar a la capa emisiva, determinan el desempeño del dispositivo. A continuación, se describen los dos parámetros principales que se utilizan para medir dicho desempeño^{134,135}:

En primer lugar, se encuentra la eficiencia cuántica externa (**External Quantum Efficiency, EQE**), que de acuerdo con la ecuación 5, se define como la **relación** entre el número fotones emitidos y el número de portadores de carga.

$$EQE = \frac{N_{photon}}{N_{electron}} \times 100\% = \frac{\int \int \frac{2\pi E(\lambda, \theta)}{hc/\lambda} \sin \theta d\theta d\lambda}{I/e} \times 100\% \quad \text{.....Ecuación 5.}$$

Donde λ es la longitud de onda (nm), θ es el ángulo del sólido, h es la constante de Planck, C es la velocidad de la luz en el vacío, I es la corriente eléctrica (A) y e es la carga del electrón.

Por otra parte, la **eficiencia energética**, que de acuerdo con la ecuación 6 se considera la relación entre el flujo luminoso emitido por el OLED y la energía eléctrica consumida.

$$EQE = \gamma \times \eta_r \times PLQY \times \eta_{out} \quad \text{.....Ecuación 6.}$$

Donde γ es la eficiencia de recombinación de portadores de carga en la capa de emisión, que está determinada por las propiedades eléctricas del dispositivo; η_r es la fracción teórica de excitones que participan en la electroluminiscencia (25% para materiales fluorescentes, si sólo está implicado el estado singulete, y 100% si están implicados tanto los excitones singuletes como los excitones tripletes), **PLQY** es el rendimiento cuántico de fotoluminiscencia y η_{out} es la eficiencia del desacoplamiento de la luz del dispositivo (para los OLED más simples está en el intervalo de 20-30%). Teniendo en cuenta la eficiencia del desacoplamiento de la luz, el límite del rendimiento cuántico de la electroluminiscencia para los fluoróforos convencionales es del 7.5% y para los materiales que involucran **excitones tripletes** en el proceso es del **30%**.

Aproximación electroquímica para la determinación de los valores de energía de los niveles HOMO-LUMO.

Los valores de energía asociados a los niveles **HOMO-LUMO** de los compuestos **[Tb(cum)₃(S₂)]** y **[Tb(cum)₃(fen)]** no habían sido determinados en el grupo de investigación, por lo que para complementar la información del diagrama de alineación de bandas que explica el funcionamiento de un OLED se decidió aplicar una **aproximación a partir de mediciones electroquímicas.**

De acuerdo con el trabajo de L.D. Sifuentes-Vázquez et. al.⁹⁶, en la figura 30 se muestra que es posible aproximar el estado que una molécula adquiere luego de absorber un fotón (B) a partir de la excitación luminosa (A) o bien, a partir de medir la energía del compuesto en su **estado reducido (C) o en su estado oxidado (D)**. La técnica de **voltamperometría cíclica** permite determinar el valor energético de los dos últimos estados, los cuales por aproximación se asocian con los niveles LUMO y HOMO respectivamente. Aunado a lo anterior, se identifican las señales donde ocurre **la primera reducción y oxidación** para determinar en estas los valores de **potencial on-set**. Cabe destacar que esta técnica solo permite medir una diferencia de potencial, por lo que dicho valor debe ser descrito frente a una **sustancia de referencia**; la más utilizada en disolventes no acuosos es **el par ferroceno-ferricinio**. Una vez que se obtiene dicha diferencia de potencial, con base en las ecuaciones **7 y 8** se determinan los valores energéticos de los niveles LUMO y HOMO.

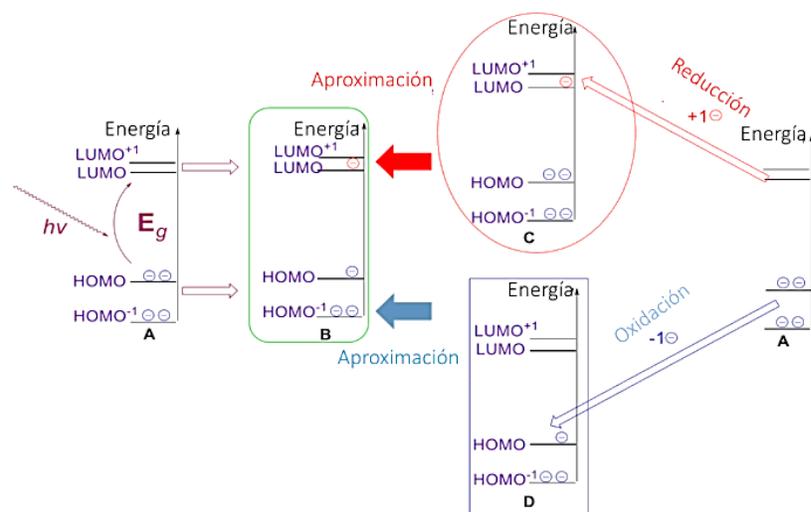


Figura 41. Representación de las aproximaciones experimentales que se pueden emplear para determinar los valores de energía de los niveles HOMO y LUMO en un compuesto. Donde A) el compuesto en su estado basal, B) el compuesto en su estado excitado, C) y D) los productos de la reducción y oxidación respectivamente que sufre un compuesto, los cuales se pueden determinar a través de voltamperometría cíclica⁹⁶.

A continuación, se presentan las ecuaciones que se emplean en esta aproximación:

$$HOMO (eV) = E_{ox}^{on-set} - E_{Fc^+-Fc^0}^{Ref} \dots\dots\dots Ecuación 7$$

$$LUMO (eV) = E_{red}^{on-set} - E_{Fc^+-Fc^0}^{Ref} \dots\dots\dots Ecuación 8.$$

Donde E_{ox}^{on-set} es el potencial **on-set de oxidación** identificado en el voltamperograma obtenido en **sentido anódico**, E_{red}^{on-set} es el potencial **on-set de reducción** identificado en el voltamperograma obtenido en **sentido catódico** y $E_{Fc^+-Fc^0}^{Ref}$ representa el valor de la **energía absoluta** del par **ferricinio-ferroceno** que se obtiene resolviendo la ecuación 5.

$$E_{Fc^+-Fc^0}^{Ref} = E_{SHE}^{Ref} - E_{Fc^+-Fc^0}^{SHE} \dots\dots\dots Ecuación 9.$$

Donde E_{SHE}^{Ref} es la **energía absoluta** del electrodo estándar de hidrógeno determinada en cada disolvente y $E_{Fc^+-Fc^0}^{SHE}$ es el valor de la **diferencia de potencial** del par ferricinio-ferroceno en cada disolvente empleado con respecto al par H^+/H_2 , por ejemplo, en acetonitrilo se acepta como valor 0.624 V⁹⁷.

En la figura 42 se observa la forma en la que se puede determinar el valor del potencial **on-set** en un voltamperograma que se describió por el grupo López-Mayorga⁹⁸. En el cual se emplea el primer valor de reducción para resolver las ecuaciones previamente descritas y obtener el nivel LUMO del compuesto.

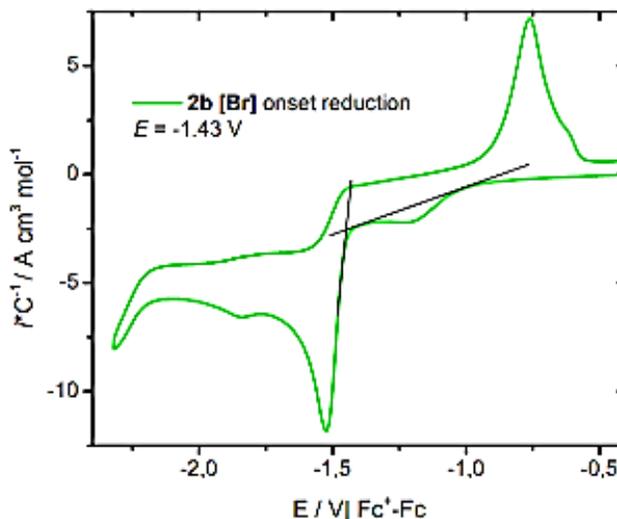


Figura 42. Esquema gráfico de la determinación del valor de potencial on-set de reducción descrito por el grupo de López-Mayorga en el que se identifica la primera reducción para determinar el valor del potencial que se asocia con el valor de energía del nivel LUMO⁹⁸.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS



“La ciencia se compone de errores, que a su vez son los pasos hacia la verdad”.

-Julio Verne

Objetivo General

Diseñar, construir y caracterizar un diodo orgánico emisor de luz, cuya capa emisiva sea un compuesto de coordinación de iones lantánidos (III) con fórmula [Tb(cum)₃(fen)].

Objetivos Particulares

1. Sintetizar y caracterizar estructuralmente los compuestos de coordinación con fórmula [Tb(L)₃(fen)], donde L= cumarina o acetilacetona.
2. Desarrollar condiciones óptimas para el depósito de películas delgadas del compuesto de coordinación con fórmula [Tb(cum)₃(fen)].
3. Diseñar una arquitectura adecuada para la incorporación del compuesto de coordinación [Tb(cum)₃(fen)] como capa emisiva en un diodo orgánico emisor de luz.
4. Construir diodos orgánicos emisores de luz utilizando como capa emisiva los compuestos de coordinación [Tb(L)₃(fen)], donde L= cumarina o acetilacetona
5. Caracterizar las películas fabricadas mediante microscopia electrónica de barrido.
6. Caracterizar los dispositivos obtenidos mediante: curvas IV y JV, microscopía electrónica de barrido y coordenadas de color CIE.
7. Determinar mediante voltamperometría cíclica los niveles de energía para los orbitales moleculares HOMO y LUMO de los compuestos de coordinación implementados como capas emisivas en dispositivos OLEDs.



CAPÍTULO 3

HIPÓTESIS

“El verdadero signo de la inteligencia no es el conocimiento, sino la imaginación”.

-Albert Einstein

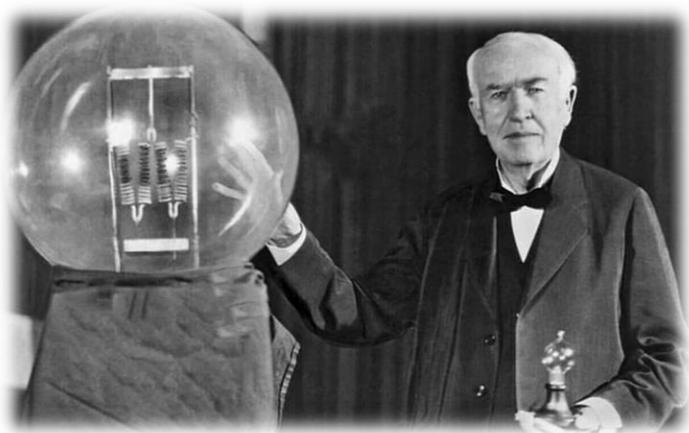
En primer lugar, las condiciones encontradas para la implementación dentro de un dispositivo OLED del compuesto: $[Tb(acac)_3(fen)]$ se podrán utilizar en compuestos análogos con el ligante cumarina, cuya fórmula general es $[Ln(cum)_3(fen)]$, cambiando el ion lantánido para obtener diferentes colores de emisión de luz.

Los compuestos de coordinación de la forma $[Ln(cum)_3(fen)]$ tendrán las propiedades necesarias (alta solubilidad y estabilidad térmica) para ser implementados como capa emisiva en forma de película delgada a diodos orgánicos emisores de luz, conocidos por sus siglas en inglés como OLEDs y funcionarán de forma estable. Este punto se complementa con la determinación de los valores energéticos de los orbitales moleculares HOMO-LUMO por medio de la técnica electroquímica conocida como voltamperometría cíclica.

Una vez que se hayan construidos los dispositivos se encontrará su voltaje umbral y su voltaje de encendido, los cuales se espera que sean valores bajos debido a las altas propiedades luminiscentes que presentan estos compuestos gracias a la eficiente transferencia de energía realizada por la ligante antena (cumarina) y la alineación de los niveles energéticos de las diferentes capas que los constituyen.

CAPÍTULO 4

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL



“No fracasé, solo descubrí 999 maneras de cómo no hacer una bombilla”.

-Thomas Edison

Consideraciones Generales

Todos los reactivos fueron adquiridos de proveedores comerciales y fueron utilizados sin ningún tratamiento previo. En la tabla 2 se dan las especificaciones de los materiales utilizados.

Síntesis de Ligante	Síntesis de C.C.	Construcción de dispositivos	Voltamperometría Cíclica
4-hidroxycumarina (Sigma Aldrich)	Sales Tb (NO ₃) ₃ •XH ₂ O (Sigma Aldrich)	N, N-dimetilformamida anhidra HPLC (Sigma Aldrich)	N, N-dimetilformamida anhidra HPLC (Sigma Aldrich)
Piridina (Sigma Aldrich)	Solución 0.5 M de metóxido de sodio (Sigma Aldrich)	Tolueno (C ₆ H ₅ CH ₃) anhidro 99.8% (JT Baker)	Electro de referencia Ag ^o /AgCl
anhidrido acético (Sigma Aldrich)	Etanol anhidro HPLC (Sigma Aldrich)	PEDOT: PSS en disolución acuosa CLEVICOST™ PVP AL 4083 (Heraeus)	Cloruro de tetrabutilamonio (Sigma Aldrich)
Piperidina (Sigma Aldrich)	Etanol grado reactivo (99.9%, J.T.Baker)	Vidrio recubierto con ITO (S111, Ossila)	Electrodo auxiliar Alambre de Cr-Ni
Etanol grado reactivo 99.9% (JT Baker)	1,10-fenantrolina (Sigma Aldrich)	Vidrio recubierto con FTO (S301 TEC 8, Ossila)	Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (Sigma Aldrich)
HCl concentrado (J.T.Baker)	Acetilacetona (Sigma Aldrich)	BPhen Mw= 332.40g/mol (Ossila)	Electrodo de trabajo Carbono vítreo
Carbon activado (Sigma Aldrich)	Solución 1 M de hidróxido de sodio (Sigma Aldrich)	TPBi Mw= 408.49g/mol (Ossila)	Solución de polvo de diamante de 1 y 5 micras
Agua destilada	Agua destilada	PVK (polivinilcarbazol) (Sigma Aldrich)	Agua desionizada
		Cloroformo anhidro 99.8% (JT Baker)	Referencia Interna Ferroceno
		Etanol grado reactivo 99.9% (JT Baker)	Nitrógeno gas
		Isopropanol grado reactivo 99.9% (JT Baker)	
		Metanol grado reactivo 99.9% (JT Baker)	
		Clorobenceno anhidro (99.8%, Sigma Aldrich)	

Tabla 6. Datos comerciales de las sustancias utilizadas para la parte experimental

Equipos

^ **Análisis elemental de compuestos de coordinación**

Analizador elemental Perkin 2400 para C, H, N, y S, Unidad de Servicios de Apoyo a la Industria e Investigación, Edificio H- (Mario Molina) , Facultad de Química, UNAM.

^ **Espectroscopía vibracional (IR)**

Espectrómetro FTIR Spectrum Two de Perkin Elmer, Laboratorio C-2, Edificio C, Facultad de Química, UNAM.

^ **Análisis termogravimétrico (TGA)**

Equipo modelo TGA Q5000IR de TA Instruments. Los termogramas fueron realizados bajo una atmósfera de N₂ y una rampa de calentamiento de 5°C/min., Edificio E, Laboratorio de análisis térmicos, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

^ **Depósito por *spin-coating* (recubrimiento por centrifugación)**

La fabricación de las películas delgadas se realizó con un *spin coater* marca *Laurell* modelo WS 650MZ 23NPP, en el Laboratorio E-008, Departamento de Polímeros, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

^ **Tratamiento de Plasma**

Para los sustratos se utilizó un Limpiador de Ozono UV marca Ossila, modelo E511, en el Laboratorio E-008, Departamento de Polímeros, Instituto Investigaciones en Materiales, UNAM.

^ **Medición de curvas JV**

Fuente de voltaje-corriente KEITHLEY-2450, en el Laboratorio E-008, Departamento de Polímeros, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

^ **Microscopia electrónica de barrido (SEM)**

Para analizar la morfología de las películas delgadas, se utilizó un microscopio electrónico de barrido SEM JEOL 7600, Laboratorio Universitario de Microscopia Electrónica (LUME), Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

⋈ **Fotoluminiscencia en disolución**

Espectrofotómetro de Fluorescencia Cary Eclipse de Agilent, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Unidad de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM.

Para este estudio se decidió preparar las disoluciones utilizando como disolvente el seleccionado para la fabricación de películas delgadas (DMF) de grado HPLC.

⋈ **Voltamperometría Cíclica**

Potenciostato-Galvanostato marca CH Instruments, modelo CHI760, Laboratorio 215, Departamento de Química Inorgánica y nuclear, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM.

Síntesis

Todos los compuestos de coordinación fueron sintetizados con Tb(III) como ion lantánido seleccionado.

Λ Ligante Hcum

Se llevó a cabo a partir de 6 g de 4-hidroxicumarina (0.0365 mol) añadiendo 3.42 mL de anhídrido acético (0.0365 mol). Utilizando 48 mL de piridina como disolvente y 6 gotas de piperidina como catalizador. El tiempo de reacción fue de 48 horas a 40°C con agitación constante y vigorosa. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, la mezcla de reacción se vertió en hielo y se le adicionó HCl concentrado gota a gota hasta llegar a pH=2, el precipitado se purificó mediante cristalización por par de disolventes (H₂O/EtOH), se filtró de nuevo en caliente y finalmente se dejó secar en la estufa a 80°C.

El punto de fusión experimental fue de 136-137 °C

Hcum: 4.7543 g. *Rendimiento:* 79.24%. *Fórmula mínima:* C₁₁H₈O₄. *RMN-H¹* (δ [ppm]): 8.05 (d,1H), 7.67 (t,1H), 7.32 (d,1H), 7.27 (t, 1H), 2.77 (s,1H). *Espectroscopia IR* [cm⁻¹): 1713 (νC=O lactona), 1607 (νC=O COCH₃), 1423 (δ_{as} CH₃), 1346 (δ_s CH₃).

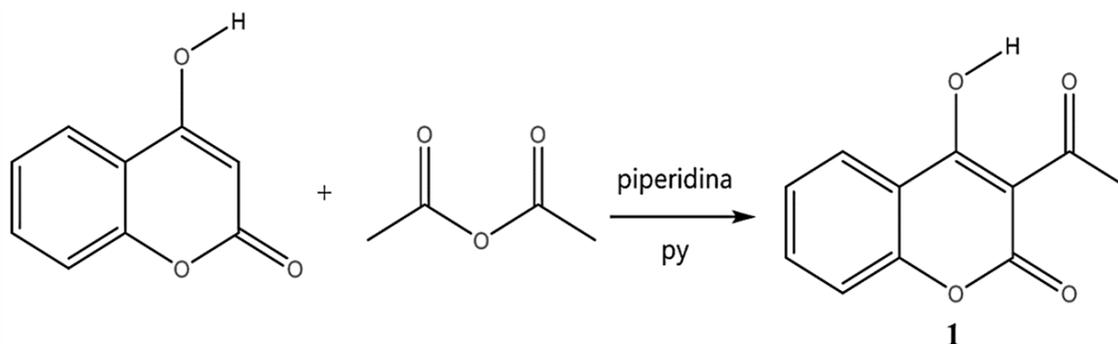


Figura 43. Esquema de reacción para la síntesis del ligante Hcum (1)

Λ Compuesto de coordinación de la forma [Tb(acac)₃]

En un vaso de precipitados con 50 mL de etanol se añadieron tres equivalentes del ligante acac (0.62 mL, 0.006 mol) y un equivalente del Tb (NO₃)₃•XH₂O previamente disuelto en agua destilada (1 g, 0.002 mol). Después de 5 min a la disolución anterior en agitación suave y constante se le agregaron gota a gota tres equivalentes de una disolución acuosa de hidróxido de sodio 1 molar (6 mL, 0.006 mol); el compuesto

comenzó a precipitar de manera inmediata en forma de un sólido color blanco. Una vez que terminó de precipitar, se dejó sedimentar por 15 min, finalmente se filtró y se secó.

[Tb(acac)₃]: 0.7542g. Rendimiento: 75.42 % *Fórmula mínima:* C₁₅H₂₁O₆Tb. *Análisis Elemental:* Calculado C=39.49%, H=4.64%. *Experimental* C=40.01%, H=4.24%
Espectroscopia IR [cm⁻¹]: (νC=O) 1619 y 1593, (δ C-Cs)1258, (δ_{as} CH₃) 1466, (δ_s CH₃) 1396.

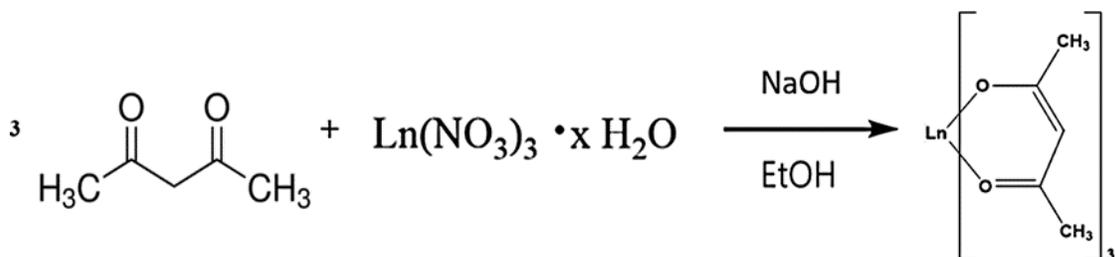


Figura 44. Esquema de reacción general para representar la síntesis del [CC] [Tb(acac)₃]

^ Compuesto de coordinación de la forma [Tb(acac)₃fen]

En un vaso de precipitados con 50 mL de etanol se añadieron tres equivalentes del ligante acac (0.62 mL, 0.006 mol), un equivalente del ligante fen (0.3604 g, 0.002 mol) y tres equivalentes de una solución acuosa de hidróxido de sodio 1 molar (6 mL, 0.006 mol). Después de 5 min a la disolución anterior en agitación suave y constante se le agregó gota a gota un equivalente del Tb (NO₃)₃·XH₂O previamente disuelto en agua destilada (1 g, 0.002 mol). El compuesto comenzó a precipitar de manera inmediata en forma de un sólido color blanco. Una vez que terminó de precipitar, se dejó sedimentar por 15 min, finalmente se filtró y se secó. Con los análisis elementales y los espectros de infrarrojo que se presentan más adelante se corrobora la incorporación de la fenantrolina en la esfera de coordinación.

[Tb(acac)₃(fen)]: 0.9129 g. Rendimiento: 91.29 % *Fórmula mínima:* C₂₇H₂₉N₂O₆Tb. *Análisis Elemental:* Calculado C=50.95%, H=4.59%, N=4.40%. *Experimental* C=47.44%,

$H=4.29\%$, $N=5.08\%$ Espectroscopia IR [cm^{-1}]: ($\nu\text{C}=\text{O}$) 1588 y 1517, ($\delta\text{C}-\text{Cs}$)1258, ($\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$) 1466, ($\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$) 1396, ($\delta\text{N}=\text{C}$) 732,853,840, 1258,1013 y 1396.

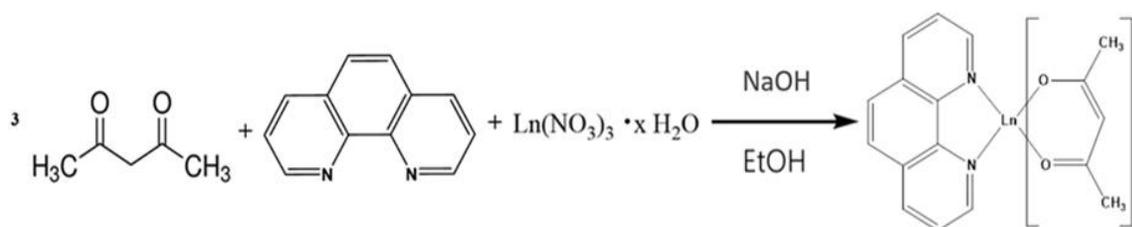


Figura 45. Esquema de reacción general para representar la síntesis del [CC] [Tb(acac)₃fen].

Δ Compuesto de coordinación de la forma [Tb(cum)₃(S)₂], S= EtOH, H₂O

Se disolvieron tres equivalentes del ligante HCum (1.4280 g, 0.007 mol) en 50 mL de etanol y se le añadieron tres equivalentes de una disolución metanólica de metóxido de sodio 0.5 molar (14 mL, 0.007 mol). Posteriormente se le agregó un equivalente del $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (1 g, 0.0023 mol) previamente disuelto en etanol. El tiempo de reacción fue de 24 horas a 60 °C con agitación constante. Después se evaporó el disolvente hasta 5 mL, a este sobrenadante se le agregaron 25 mL de agua destilada para que el compuesto precipitara. Finalmente se obtuvo un sólido color hueso que se filtró y se secó.

[Tb(cum)₃(S)₂]: 0.8931g. Rendimiento: 89.31% *Fórmula mínima: C₃₃H₂₁O₁₂Tb*. *Análisis Elemental: Calculado C=51.58%, H=2.76%. Experimental C=52.1%, H=2.85%*. *Espectroscopia IR [cm^{-1}]: 1678 ($\nu\text{C}=\text{O}$ lactona), 1607 ($\nu\text{C}=\text{O}$ COCH₃), 1467 ($\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$), 1391 ($\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$), 3369 ($\nu\text{O}-\text{H}$).*

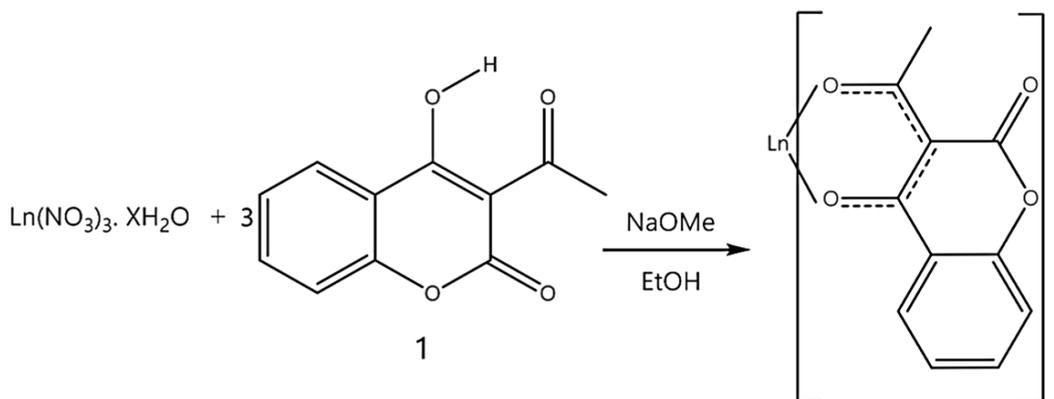


Figura 46. Esquema de reacción general para la síntesis del [CC] [Ln(cum)₃(S)₂]

⋈ **Compuesto de coordinación de la forma [Tb(cum)₃(fen)]**

En un matraz bola con 50 mL de etanol se disolvieron tres equivalentes del ligante HCum (1.4280 g, 0.007 mol) y un equivalente del ligante fen (0.3604 g, 0.0023 mol) y se le añadieron tres equivalentes de una solución metanólica de metóxido de sodio 0.5 mol/L (14 mL, 0.007 mol). Después de 30 min a la disolución anterior en agitación vigorosa y constante se le agregó gota a gota un equivalente Tb(NO₃)₃•XH₂O previamente disuelto en etanol (1 g, 0.0023 mol). El tiempo de reacción fue de 24 horas a 60 °C. Después se evaporó el disolvente hasta 5 mL, a este sobrenadante se le agregaron 25 mL de agua destilada para que el compuesto precipitara. Finalmente se obtuvo un sólido color hueso que se filtró y se secó.

[Tb(cum)₃(fen)]: 0.9315g. Rendimiento: 93.15 % *Fórmula mínima*: C₄₅H₃₁N₂O₁₂Tb
Análisis Elemental: Calculado C=56.85%, H=3.27%, N=2.95%. *Experimental* C=56.35%, H=3.05%, N=2.94% *Espectroscopia IR* [cm⁻¹]: 1708 (νC=O lactona), 1610 (νC=O COCH₃), 1467 (δ_{as} CH₃), 1383 (δ_s CH₃), 756 y 847 (anillos fen).

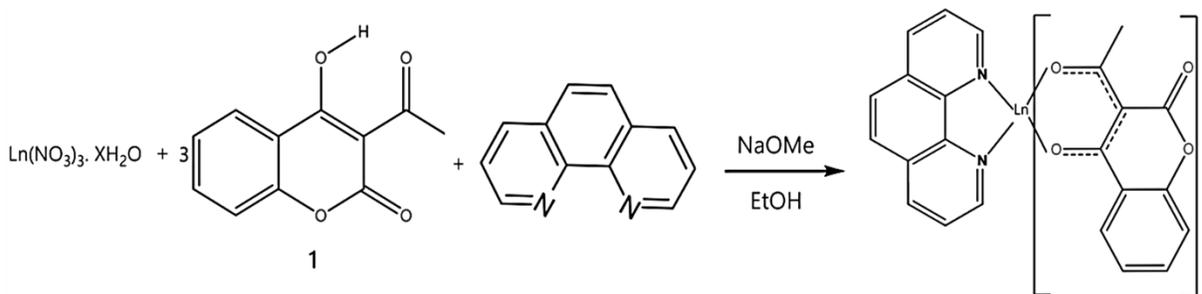


Figura 47. Esquema de reacción general para la síntesis del [CC] [Tb(cum)₃(fen)]

Prueba cualitativa de solubilidad

En cada orificio de una placa de porcelana (*Figura 48*) se colocaron 25 mg del compuesto [Tb(acac)₃(fen)]. Posteriormente de forma sistemática se les fue añadiendo 1 mL de los disolventes que se tenían en el laboratorio (*Tabla 6*); finalmente se les agitó para asegurar el resultado.

Figura 48. Placa de porcelana utilizada



Para considerar que era “soluble”, “parcialmente soluble” o “insoluble” en los disolventes se observaron los siguientes aspectos:

- ∧ **Soluble:** El compuesto desapareció de forma inmediata o gradual al agitar.
- ∧ **Parcialmente soluble:** Al agitar desaparecía casi todo el compuesto colocado.
- ∧ **Insoluble:** Si a pesar de la agitación persistía la presencia de partículas o cristales.

Prueba cualitativa de solubilidad para [Tb(acac) ₃ (fen)]				
Núm.	Disolvente ^{XIII}	Soluble	Parcialmente soluble	Insoluble
1	EtOH	X		
2	MeOH	X		
3	H ₂ O			X
4	Acetona	X		
5	Hexano		X	
6	Tolueno		X	
7	DMF	X		
8	Ciclohexano	X		
9	DMSO	X		
10	THF		X	
11	Dioxano	X		
12	1-propanol			X
13	2-propanol	X		
14	Acetonitrilo	X		
15	Cloroformo	X		
16	Diclorometano	X		
17	Acetato de Etilo	X		
18	Bromobenceno	X		
19	Benceno		X	
20	Clorobenceno	X		

Tabla 7. Resultados de la prueba de solubilidad para el [CC] [Tb(acac)₃(fen)].

Optimización de condiciones de depósito para las capas de los OLEDs.

Se utilizó el método de depósito en disolución por medio del método de *spin-coating* y en todos los casos se variaron 3 aspectos principales: **velocidad (rpm)**, **tiempo (min. o s.)** y **cantidad (μL)**. Se realizaron utilizando como sustrato vidrio el cual fue previamente cortado en un tamaño de ~1 cm².

^{XIII} Para esta prueba todos los disolventes utilizados fueron grado RA, algunos de la marca Sigma Aldrich y otros JT Baker.

^ [Tb(acac)₃(fen)]

Se establecieron 10 concentraciones diferentes para preparar las disoluciones usando como disolvente **DMF** (Tabla 7). Una vez que se encontraron las **condiciones óptimas** se hizo una prueba extra en la cual antes de depositar el compuesto se puso una capa de PEDOT: PSS, esto para asegurar que la película también saliera homogénea sobre este polímero ya que a veces no es así.

Pruebas para películas de [Tb(acac) ₃ (fen)]			
Concentración (mg/mL)	Velocidad (rpm)	Tiempo	Cantidad (μL)
5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55	2000	1 min	50 100 150 200
		30 s	
	2500	1 min	
		30 s	
	3000	1 min	
		30 s	
	3250	1 min	
		30 s	
	3500	1 min	
		30 s	
3750	1 min		
	30 s		
4000	1 min		
	30 s		

Tabla 8. Conjunto de variables para la optimización del depósito en la fabricación de películas delgadas y homogéneas del compuesto [Tb(acac)₃(fen)]

^ PVK

Se establecieron 5 concentraciones diferentes para preparar las disoluciones en tolueno (Tabla 8). Al encontrar las **condiciones óptimas** se añadió como capa al OLED.

Pruebas para películas de PVK			
Concentración (mg/mL)	Velocidad (rpm)	Tiempo	Cantidad (μL)
5 10 15 20 25	1000	1 min	50 100 150 200
		30 s	
	1500	1 min	
		30 s	
	2000	1 min	
		30 s	
	3000	1 min	
		30 s	
	4000	1 min	
		30 s	
4500	1 min		
	30 s		

Tabla 9. Conjunto de variables en la optimización del depósito de la fabricación de películas delgadas y homogéneas de PVK

^ **PEDOT y TPBi**

Para estas capas no fue necesario hacer pruebas ya que las condiciones de depósito fueron establecidas y reportadas anteriormente en el trabajo de Carmona P ⁽⁸⁸⁾.

Para el **PEDOT: PSS** se depositaron **100µL** de la disolución comercial (tabla 5) a **3000 rpm** durante **1** minuto.

Para el **TPBi** se preparó una disolución de **30 mg/mL** en cloroformo para depositar **100 µL** a **2000 rpm** durante **1** minuto.

^ **Bphen**

Para esta capa se combinaron las condiciones de depósito reportadas por Zhiyong et. al. y Teng Xiao et. al. ⁸⁹.

Se preparó una disolución de **20 mg/mL** en clorobenceno de la cual se depositaron **100 µL** a **2000 rpm** durante **40** segundos.

Construcción de los dispositivos OLEDs.

Procedimiento general

- 1.- Los sustratos^{XIV} fueron limpiados por ultra sonicación en **10 mL** de los siguientes disolventes: **metanol, etanol e isopropanol** durante **5** minutos cada uno.
- 2.- Se verificó el **lado conductor** del sustrato para identificar la capa del óxido conductor y se marcaron.
- 3.- Para eliminar partículas de polvo o pelusas se sacudieron con **nitrógeno gas**.
- 4.- Justo antes de usarse se sometieron a un **tratamiento de plasma UV** por **20** minutos para optimizar la mojabilidad y adherencia de la superficie.

^{XIV} Se usaron tres sustratos diferentes: Vidrio, ITO y FTO, todos se limpiaron de la misma forma.

5.- En este punto se depositaron una por una las disoluciones previamente preparadas en sus condiciones particulares de acuerdo con el método de *spin-coating*. Obteniendo las diferentes películas delgadas que conformaron a los dispositivos.

6.- Cada capa depositada en los sustratos pasó por un **tratamiento térmico** específico para eliminar el disolvente sobrenadante que pudiera dejar el método de *spin-coating*.

7.- Una vez que se colocó la última capa, los dispositivos se dejaron reposar hasta llegar a T ambiente. Se **enmascararon** con cinta Magic™ Tape, a la cual previamente se le hicieron 4 perforaciones circulares de ~3 mm de diámetro con una perforadora.

8.- Finalmente, se les colocó un **cátodo de aleación de Fields (FM)** por depósito de gota. Para esto, el FM se fundió por completo primero a 80°C y se le retiró la escoria. Simultáneamente se calentaron los dispositivos a la misma temperatura y se le colocaron **4 gotas de FM** a cada uno, las cuales, una vez frías dieron lugar a cuatro pixeles independientes por dispositivo.

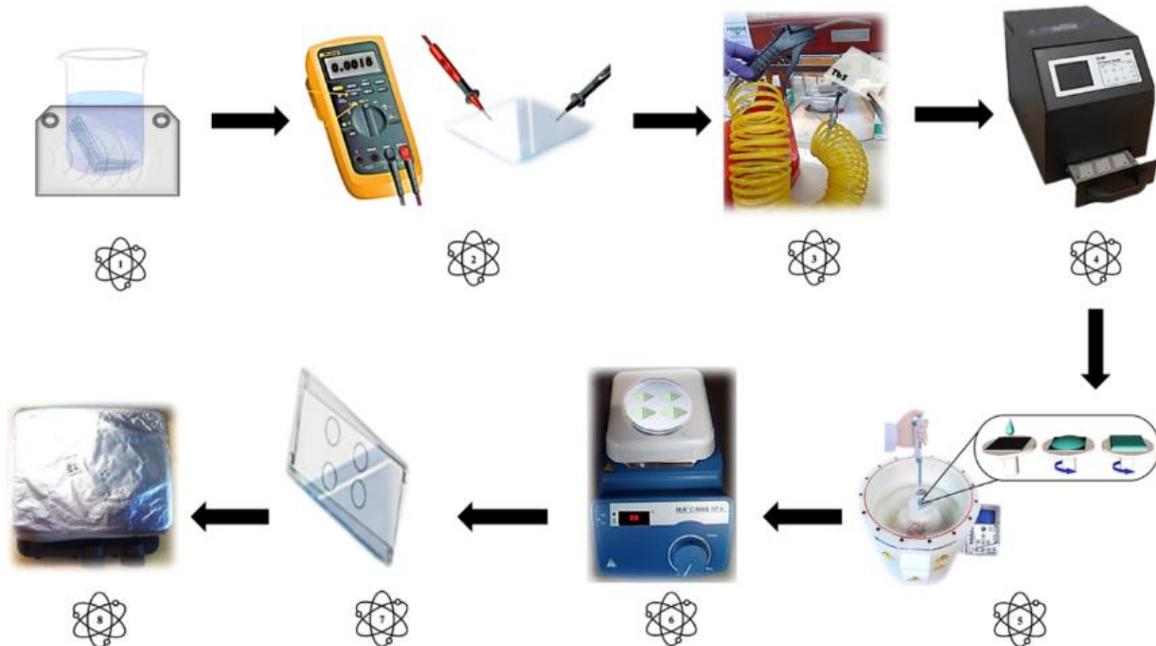


Figura 49. Esquema de la metodología seguida para la construcción de OLEDs

Fabricación de películas delgadas de la capa emisiva.

La determinación de las **condiciones óptimas de depósito** para preparar las películas de las **capas emisivas** se hizo variando directamente las concentraciones en **mg/mL** de las disoluciones, por lo que después se tuvieron que convertir a concentraciones molares (tabla 9) para poder preparar las disoluciones de los otros compuestos extrapolando dichas condiciones a su fabricación sin alterar esa variable.

Compuesto	Cantidad (mg)	Concentración	Volumen disolución.
[Tb(acac) ₃]	36.5	0.08 mol/ L	1 mL
[Tb(acac) ₃ (fen)]	50		
[Tb(cum) ₃ (S ₂)]	67		
[Tb(cum) ₃ (fen)]	75		

Tabla 10. Datos de la preparación de disoluciones de los [CC] para implementarse como EL

En este punto es importante mencionar las siguientes acotaciones:

- 1.-Los sustratos se sometieron previamente a un tratamiento térmico a **80°C** por **10** minutos con la finalidad de asegurar que estuviesen **calientes** a la hora de depositar la capa emisiva en la arquitectura del OLED.
- 2.-Previo al depósito, todas las disoluciones fueron **filtradas** y calentadas a **80°C** bajo agitación constante durante **30** minutos para evitar un choque térmico con el sustrato caliente.
- 3.-El depósito por *spin-coating* de las disoluciones en este apartado se realizaron con el disco de la base girando ya que de lo contrario los compuestos cristalizaban rápidamente formando algunos cristales macroscópicos en lugar de una película homogénea.

Ensamblaje de los dispositivos

El dispositivo se construyó utilizando como sustrato **FTO** y siguiendo una arquitectura tipo sándwich. Los diferentes componentes se depositaron uno por uno siguiendo el orden de la tabla 10. Para concluir, se colocó el **cátodo** de aleación de Fields (**FM**), el cual es una aleación compuesta por 51 % de indio, 32.5 % de bismuto y 16.5 % de estaño.

Orden de depósito	Nombre de la capa	Compuesto implementado
1	Inyectora de huecos	PEDOT:PSS
2	Transportadora de huecos	PVK
3	Emisiva	[Tb(acac) ₃ (fen)]
		[Tb(cum) ₃ (S ₂)]
		[Tb(cum) ₃ (fen)]

Tabla 11. Orden de depósito de las diferentes capas que conforman la estructura exitosa para los OLEDs construidos con los compuestos de coordinación de iones lantánidos.

Medición de dispositivos para comportamiento de DIODO y encendido.

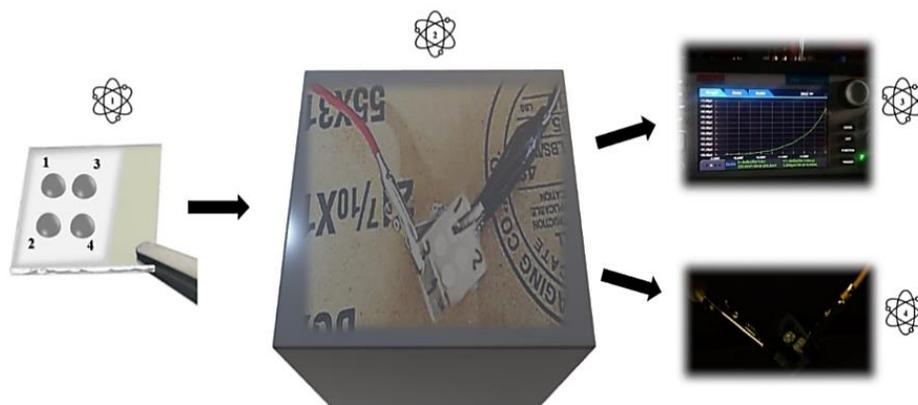
- 1.-Se retiró una parte del enmascaramiento del dispositivo para poder el sustrato y dejar expuesto el ánodo (FTO).
- 2.-Se conectaron los electrodos al dispositivo montando todo el sistema dentro de una caja obscura para poder medirlo.
- 3.-Antes de intentar prender los dispositivos se medía una **curva JV** (tabla 11) para ver su comportamiento. Si la curva marcaba un patrón de diodo ideal se procedía al punto 4, de lo contrario ya no se intentaba encender.

Parámetros de medición para curvas JV	
start	0V
stop	6 o 7V
step	100.0mV
Current limit	100mA

Tabla 12. Parámetros establecidos en la fuente de poder durante la medición de las curvas JV

- 4.-Se fijó una diferencia de potencial que se iba aplicando de manera ascendente comenzando en 0.5 V y terminando en 8 V con incrementos de 0.5 V hasta ver que el dispositivo encendía.

Figura. 50 Esquema del montaje de los dispositivos para la medición de curvas JV (3) y prueba de encendido (4).





CAPITULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

“Los resultados negativos son justo lo que quiero. Son tan valiosos para mí como los resultados positivos. No puedo encontrar lo que funciona mejor hasta que encuentro lo que no funciona”.

–Thomas Edison

Síntesis.

Se obtuvieron 4 lotes de compuestos de coordinación diferentes utilizando como ion lantánido Tb^{3+} con rendimientos mayores al 50% en todos los casos. Estos se muestran en la *figura 51*.

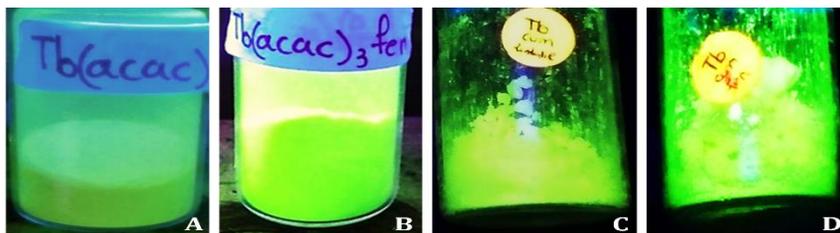


Figura 51. Polvos de los [CC] bajo la luz UV: (A) $[Tb(acac)_3]$, (B) $[Tb(acac)_3(fen)]$, (C) $[Tb(cum)_3(S_2)]$ y (D) $[Tb(cum)_3(fen)]$

Análisis elemental de los compuestos de coordinación

Con base en los porcentajes de composición de carbono, hidrógeno y nitrógeno, se hizo la propuesta de la composición de cada compuesto (Ver Tabla 12) las cuales se compararon con las fórmulas reportadas en los trabajos de Tenorio ⁴⁰, Guzmán ⁴⁶ y Singh et al.⁹¹

Fórmula propuesta	%C			%H			%N		
	Calc.	Exp.	%Error	Calc.	Exp.	%Error	Calc.	Exp.	%Error
$[Tb(acac)_3]$	39.40	40.01	1.53	4.64	4.24	9.44	/	/	/
$[Tb(acac)_3(fen)]$	50.95	47.44	7.39	4.59	4.29	6.99	4.40	5.08	13.38
$[Tb(cum)_3(S_2)]$	51.58	52.1	0.99	2.76	2.85	3.16	/	/	/
$[Tb(cum)_3(fen)]$	56.85	56.35	0.89	3.27	3.05	7.21	2.95	2.94	0.34

Tabla 13. Valores calculados (Calc.) y experimentales (Exp.) del análisis elemental de los [CC].

Espectroscopia vibracional.

Ligantes

\wedge Hcum

Se puede ver en 1607 cm^{-1} una banda característica del estiramiento $C=O$ en el grupo acetilo y otra en 1713 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo del éster cíclico (lactona). También se observan dos bandas de intensidad media que se asignaron a las

flexiones simétrica y asimétrica del metilo dentro del grupo aceto en 1352 cm^{-1} y 1423 cm^{-1} respectivamente. Finalmente se forma una banda muy poco intensa en 3074 cm^{-1} debido a las vibraciones del enlace C-H en el anillo aromático⁹⁰.

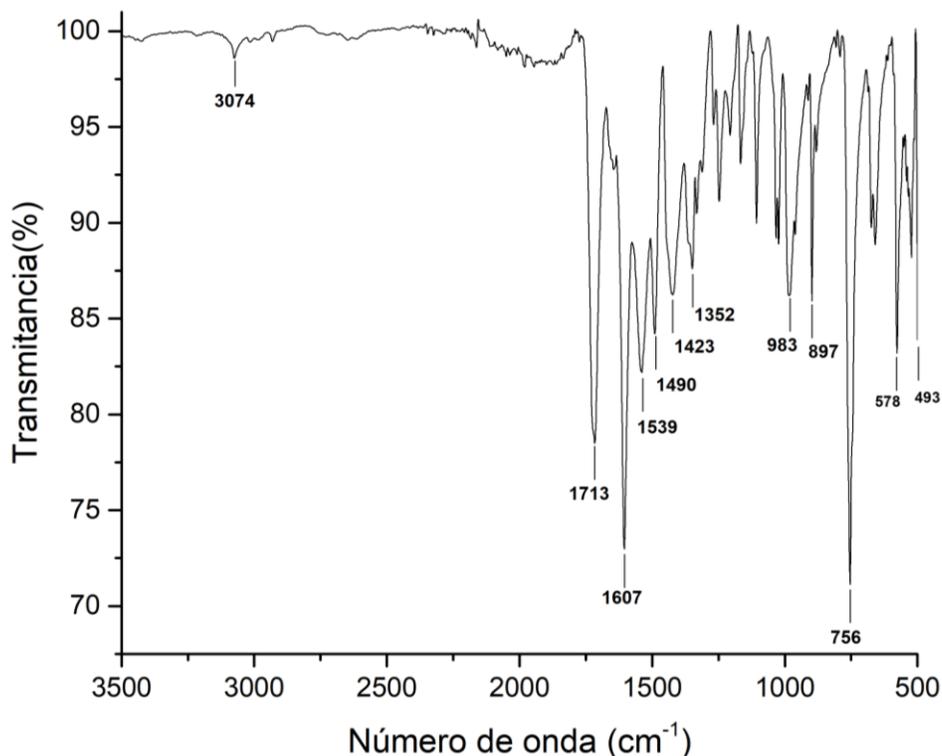


Figura 52. Espectro vibracional del ligante HCum

∧ Acetilacetona

Para este ligante se observan las bandas correspondientes a los estiramientos simétricos y asimétricos de la forma ceto en 1728 y 1706 cm^{-1} respectivamente; mientras que para la forma del enol tenemos una señal intensa y ancha en 1603 cm^{-1} , está aparece debido a que el oxígeno del carbonilo en dicha forma está unido al hidrógeno durante el equilibrio tautomérico lo que provoca un desplazamiento de la frecuencia por la resonancia de las vibraciones del estiramiento C=O. Las bandas en 1176 y 780 cm^{-1} resultan de las deformaciones de los hidrógenos dentro y fuera del plano. Los modos de flexión del OH aparecen en 1168 cm^{-1} ; también se observan dos bandas de intensidad media en 1359 y 1417 cm^{-1} correspondientes a las flexiones simétrica y asimétrica del CH_3 . Los picos de intensidad muy baja alrededor de 3003 cm^{-1} representan la región de los estiramientos del enlace C-H⁹².

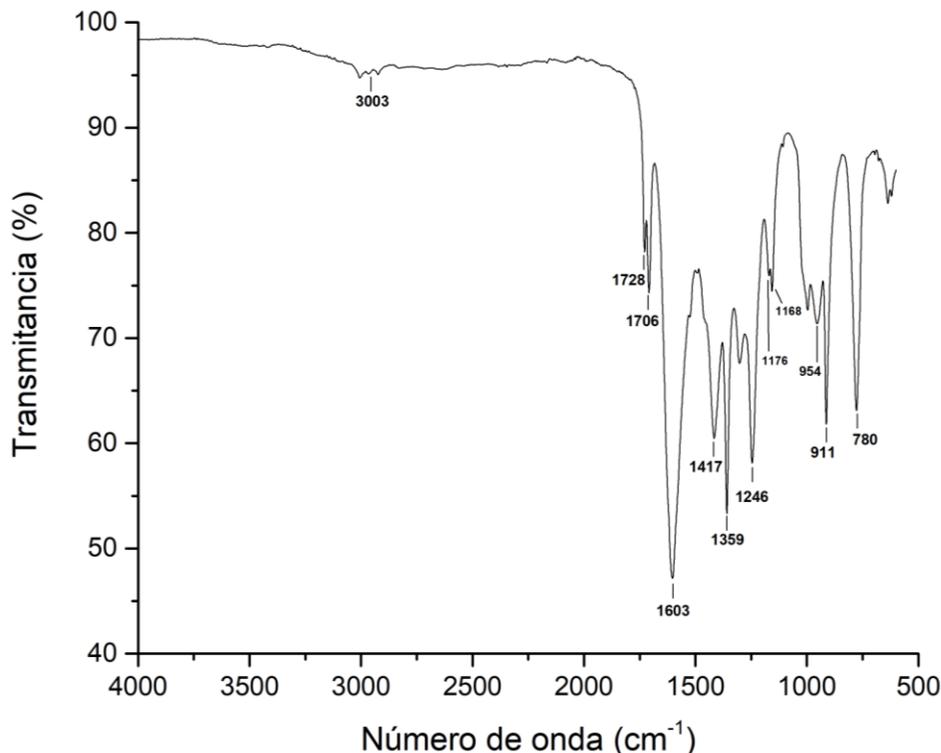


Figura 53. Espectro vibracional del ligante acetilacetona

^ 1,10-Fenantrolina

Para el ligante auxiliar empleado en ambos tipos de compuestos se observa la banda característica del estiramiento C=N en 1617 cm^{-1} , mientras que las bandas correspondientes al estiramiento C=C se encuentran en 1588 , 1561 , 1504 y 1421 cm^{-1} . Por otro lado, las dos bandas ubicadas en 1138 y 1092 cm^{-1} corresponden a las deformaciones de los hidrógenos fuera del plano que se dan en consecuencia a las vibraciones del anillo, para el movimiento de los hidrógenos hacia el centro aparece una banda en 850 cm^{-1} . Al tratarse de un anillo heterocíclico se puede apreciar la banda de 737 cm^{-1} correspondiente a los movimientos de los hidrógenos fuera del plano en dichos anillos⁴⁰. Las dos últimas bandas se usaron para detectar la presencia de la fenantrolina en los compuestos de coordinación por ser las de mayor intensidad.

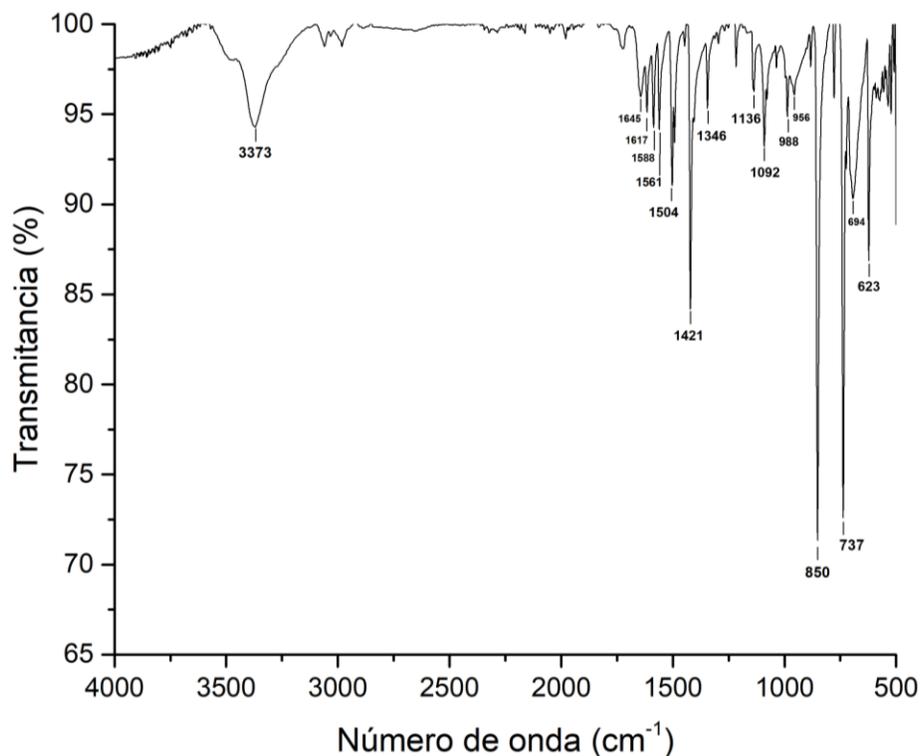


Figura 54. Espectro vibracional de la fenantrolina

Compuestos de coordinación

Δ [Tb(acac)₃]

Se observa un desplazamiento en las dos bandas asociadas a los tautómeros enol-ceto de la β-dicetona que corresponden a la vibración del estiramiento C = O de ceto y la vibración de estiramiento C = C de enol, las cuales aparecen en 1593 y 1619 cm⁻¹ respectivamente. Este desplazamiento confirma la participación del grupo carbonilo en la coordinación con el ion Tb (III)⁹⁹. También se observan dos bandas ubicadas en 1466 y 1396 cm⁻¹ que corresponden a las vibraciones de flexión de los estiramientos C-H. Además, como no se observan bandas de intensidad media alrededor de 3400-3500 cm⁻¹ se considera que ambos compuestos se encuentran anhidros¹⁰⁰. lo que concuerda con los porcentajes del análisis elemental.

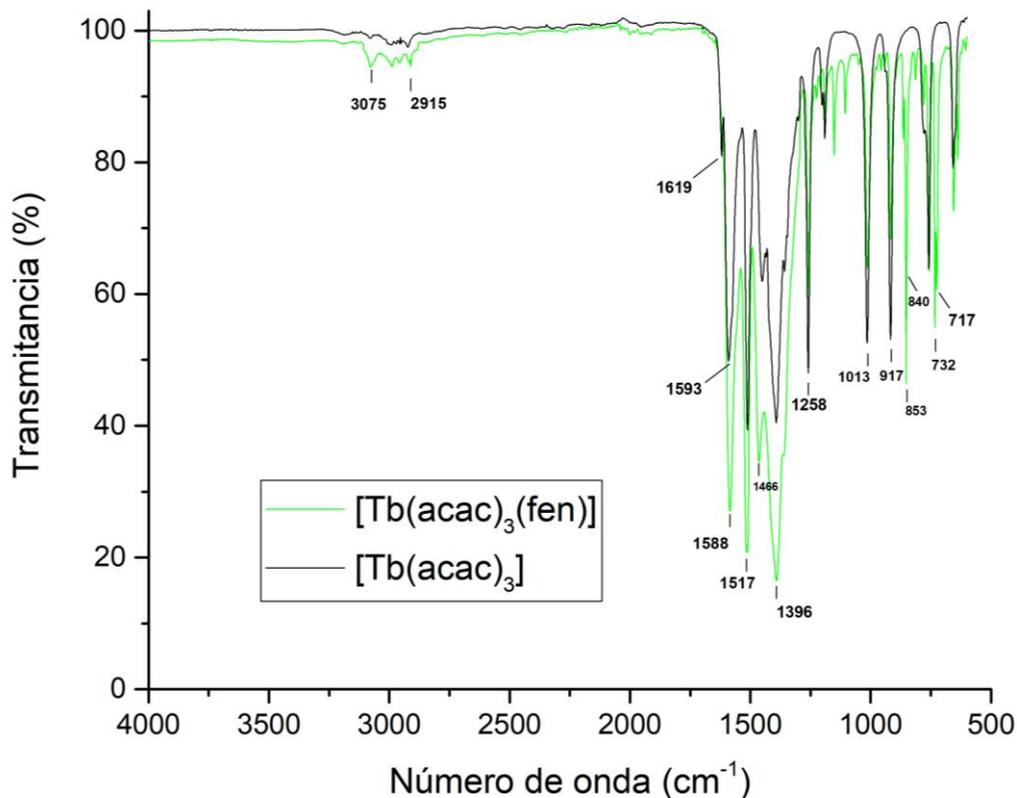


Figura 55. Espectro vibracional de $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{fen})]$ y $[\text{Tb}(\text{acac})_3]$

Δ $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{fen})]$

En comparación con los compuestos sin fenantrolina (tabla 11) los picos centrados de los tautómeros por la vibración del estiramiento C=O alrededor de 1619 y 1593 cm^{-1} ahora aparecen formando uno solo de mayor intensidad alrededor de 1588 cm^{-1} esto indica la presencia de la fenantrolina en la esfera de coordinación puesto que se traslapa con la banda intensa y fuerte que debería aparecer alrededor de 1590 cm^{-1} que se atribuye al estiramiento C=N de la misma, esto se corrobora con la aparición de las bandas intensas que corresponden a las vibraciones de los anillos de la fenantrolina en 840 y 717 cm^{-1} . Esto muestra que ocurrió la coordinación del ligante bidentado con el ion lantánido⁹⁴.

^ [Tb(cum)₃(S₂)]

Al comparar los espectros de los compuestos de coordinación con el del ligante HCum (tabla 13) se aprecia un desplazamiento mínimo a menor número de onda así como un aumento en la intensidad de las señales, esto debido a que el oxígeno del carbonilo del grupo aceto del ligante se coordina al ion lantánido con el oxígeno del enolato formando un anillo de seis miembros lo cual es análogo a un anillo quelato formado por un ligante acetilacetato, este ligero desplazamiento indica que la naturaleza de los enlaces entre el ligante orgánico y el ion Ln³⁺ es predominantemente iónica⁹³.

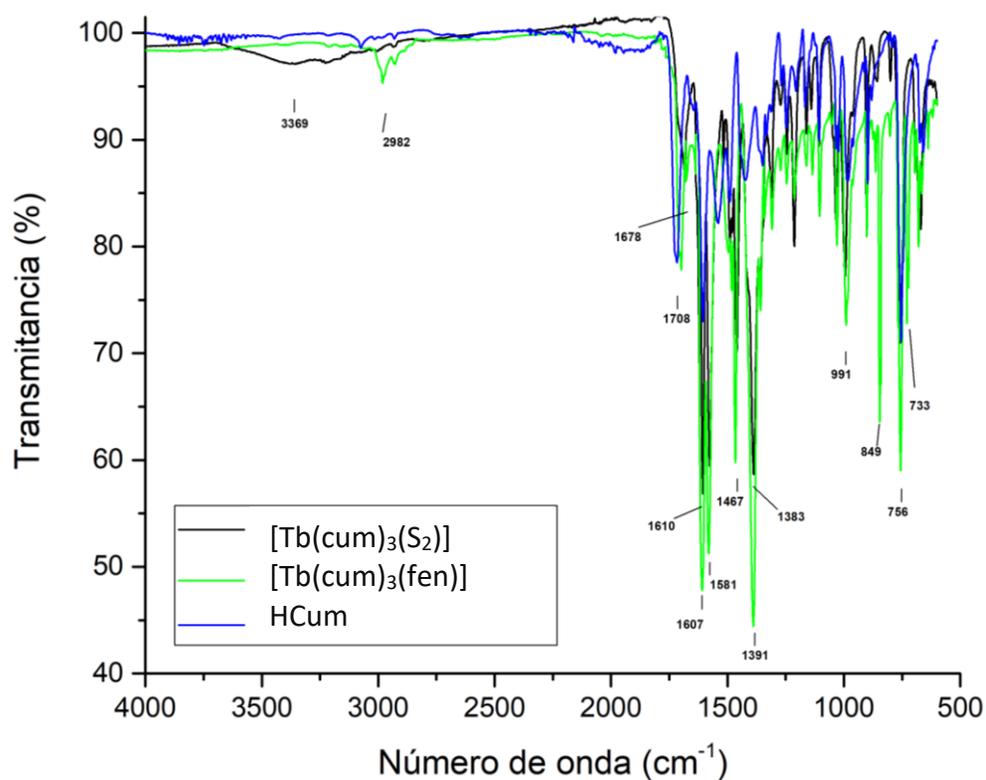


Figura 56. Espectros vibracionales de los [CC] correspondientes al ligante Cum con el ion Tb³⁺.

^ [Tb(cum)₃(fen)]

En todos los espectros se observan las bandas correspondientes al ligante HCum (tabla 13), en el caso de la señal asignada a la vibración C=O del grupo aceto se conserva el desplazamiento mínimo a menores longitudes de onda por la predominancia iónica del enlace entre el ligante orgánico y el ion Ln³⁺. Al comprar estos con sus análogos sin fenantrolina se puede observar la aparición de dos bandas en 732 y 853 cm⁻¹ correspondientes a las vibraciones de los anillos de la fenantrolina⁴⁰.

A continuación, se muestran algunas bandas de interés tanto en los ligantes como en los compuestos de coordinación.

Compuesto	$\nu\text{C=O}$ (lactona) (cm^{-1})	$\nu\text{C=O}$ (COCH_3) (cm^{-1})	$\nu\text{O-H}$ (cm^{-1})	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ (cm^{-1})	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ (cm^{-1})
HCum	1607	1713	/	1352	1423
[Tb(cum) ₃ (S ₂)]	1610	1708	3369	1383	1467
[Tb(cum) ₃ (fen)]	1607	1678	/	1391	1466

Tabla 14. Principales vibraciones y flexiones encontradas en los espectros vibracionales del ligante HCum y de los [CC].

Compuesto	$\nu\text{C=O}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ (cm^{-1})
acetilacetona	1637	3003	2785
[Tb(acac) ₃]	1619 y 1593	3066	2918
[Tb(acac) ₃ (fen)]	1588	3075	2915

Tabla 15. Principales señales encontradas en los espectros vibracionales del ligante acac y de los [CC].

Vibración	$\nu\text{H-C}$ (anillos)	$\nu\text{H-C}$ (heterociclo)
fenantrolina	737	850
[Tb(acac) ₃ (fen)]	732	853
[Tb(cum) ₃ (fen)]	733	849

Tabla 16. Principales señales encontradas en los espectros vibracionales del ligante fen en los [CC].

En general los resultados muestran que los números de onda para las vibraciones y/o flexiones son casi las mismas para todos los compuestos tanto de la forma [Tb(cum)₃(S₂)] y [Tb(acac)₃] como para sus análogos con fenantrolina independientemente del ion lantánido utilizado. Además, los espectros de los compuestos de las formas [Tb(cum)₃(S₂)] y [Tb(cum)₃(fen)] concuerdan con los datos reportados para los mismos materiales en los trabajos previos del grupo de investigación^{46, 40}.

Análisis termogravimétrico (TGA).

El análisis termogravimétrico muestra que los materiales [Tb(cum)₃(fen)] y [Tb(acac)₃] son estables en promedio hasta 175°C, después de este punto comienza una etapa de descomposición que termina en 400°C y 500°C respectivamente. En el caso de [Tb(cum)₃(fen)] el porcentaje total que se pierde es del 32%, dicha pérdida no

concuenda con la masa molecular de algún componente en específico del [CC], sin embargo, dentro de este porcentaje un 19% puede corresponder a la fenantrolina. Por otro lado, para $[\text{Tb}(\text{acac})_3]$ el porcentaje total que se pierde es $\sim 70\%$, este corresponde a la pérdida de los ligantes (65%) y lo que podría ser un agua de coordinación (4%).

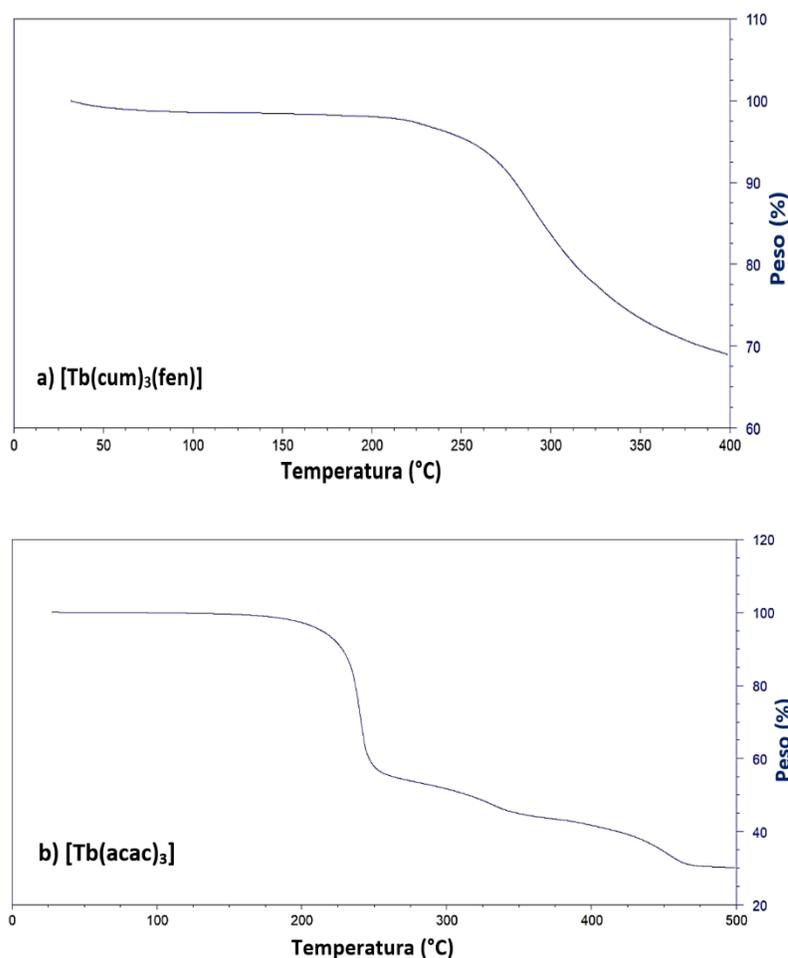


Figura 57. Termogramas de (a) $[\text{Tb}(\text{cum})_3(\text{fen})]$ y (b) $[\text{Tb}(\text{acac})_3]$

La finalidad de obtener este dato recae en la aplicación del material, ya que el tener una buena estabilidad térmica es necesario para poder incorporarlos en los dispositivos de forma eficiente.

Prueba cualitativa de solubilidad para $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{fen})]$.

La prueba de solubilidad fue muy importante al momento de construir los dispositivos porque permitió ver el comportamiento del compuesto en distintos medios de disolución, lo cual es crucial cuando se diseña la arquitectura de un OLED debido a que las capas transportadoras que se van colocando deben ser químicamente estables y

compatibles entre ellas, así como con la capa emisiva del dispositivo¹¹³. Además, si no se conocen los disolventes que las solubilizan existe la posibilidad de que a la hora de depositarlas una sobre otra, la capa superior diluya la capa inferior provocando que las películas de los electrodos se toquen generando un corto o bien que la alineación de las capas se modifique alterando el resultado del funcionamiento del dispositivo. También el tener una amplia gama de disolventes como opción permite ver la volatilidad de estos para elegir el o los menos volátiles con la finalidad de obtener películas de mejor calidad para los dispositivos durante el proceso de depósito.

Para el **[Tb(acac)₃(fen)]** se eligió usar **DMF** debido a que otros candidatos para disolventes que son comunes para depositar [CC] como el cloroformo, clorobenceno y hexano disuelven las capas transportadoras más utilizadas en estos dispositivos.

Para el **PVK** se eligió tolueno porque de todos los disolventes en los que es soluble este es el único en el que el material luminiscente **[Tb(acac)₃(fen)]** no lo es, lo que permite cambiar el orden de las capas sin afectar su morfología dentro del dispositivo.

Optimización de condiciones de depósito.

Un factor clave para los dispositivos OLEDs es el **diseño de su arquitectura** y la **preparación de las películas** de los componentes, por ello el estudiar diversas condiciones de depósito de la capa emisora y diferentes estructuras es lo destacable en este trabajo. Puesto que fueron estos experimentos los que permitieron ensamblar un **dispositivo completo** y probar su funcionamiento.

^ Fabricación de películas delgadas.

Se comenzó con las películas del material **[Tb(acac)₃(fen)]**, las cuales se depositaron por el método de *spin-coating*. Se realizaron varias pruebas a diferentes condiciones variando principalmente la **concentración** de las disoluciones en **DMF**, el tiempo de depósito, la velocidad de giro del *spin-coater* y el volumen depositado hasta encontrar las que resultaron adecuadas para obtener una película homogénea sobre toda la superficie del sustrato (ver tabla 7, figura 58). Las primeras películas se fabricaron sobre vidrio con un tratamiento de plasma para observar la adherencia del material al momento de formar las películas sobre el sustrato, sin embargo, el compuesto se

cristalizaba muy rápido cuando se formaba la película (ver figura 59) especialmente al utilizar concentraciones muy altas. En este punto no se podía reducir la concentración de la disolución porque ya se había detectado que el usar **50 mg/mL** permitía cubrir completamente toda la superficie del sustrato.

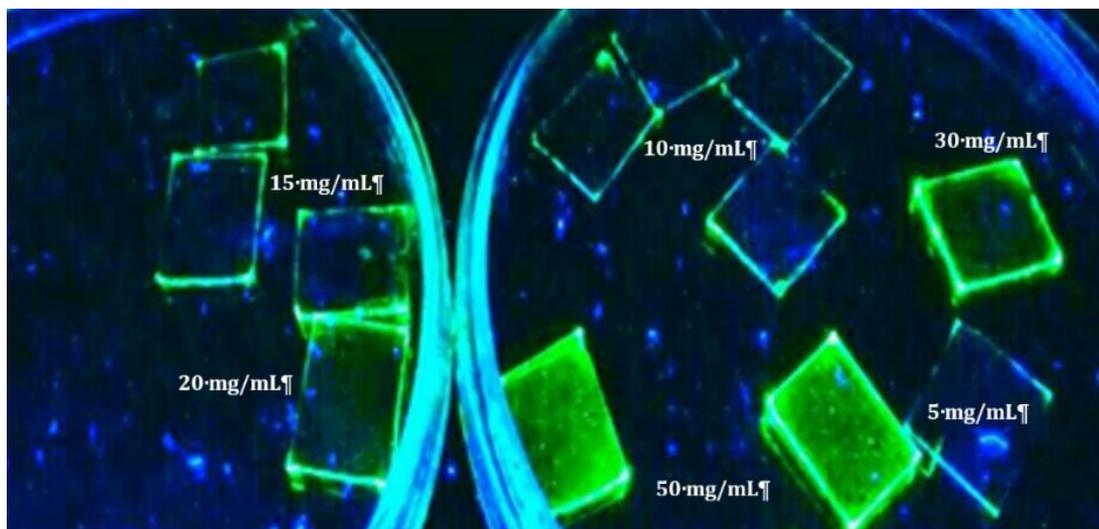


Figura 58. Primeras películas obtenidas para algunas concentraciones en la optimización del método de depósito para $[Tb(acac)_3(fen)]$

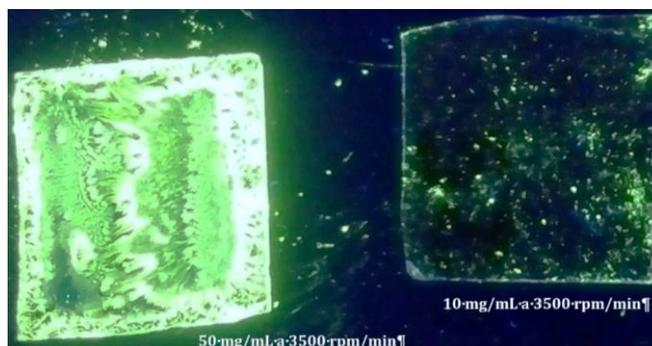


Figura 59. Ejemplo de películas cristalizadas al momento del depósito del compuesto $[Tb(acac)_3(fen)]$

Por lo tanto, se decidió modificar el procedimiento **calentando por 30 min a 80°C** la disolución antes de ser depositada. Este cambio favoreció la formación de la película, aunque no fue suficiente, puesto que aún se formaban algunos aglomerados de cristales por la **diferencia de temperaturas** entre la disolución y el sustrato, para corregirla, se decidió probar un tratamiento térmico previo en el sustrato para mejorar la morfología de las películas. Este precalentamiento se realizó durante **20 min a 80°C**, el cambio en las películas fue muy favorable. Por último, se hizo una prueba de depósito más para

abarcar la mayoría de las variables posibles, en la cual el suministro de la disolución sobre el sustrato se realizó de dos formas:

1.-Con la base del disco del *spin-coater* estática.

2.-Con la base del *spin-coater* girando.

Esta variación permitió observar que se formaban películas más homogéneas sobre casi toda la superficie del sustrato a simple vista bajo la luz UV (ver figura 60) si se mantenía **girando la base del *spin-coater*** durante el **suministro de la disolución**, además se corroboró que realizar los tratamientos térmicos previos al depósito favorece la dispersión del material. Esto puede deberse a que cuando ambos se calientan, se le da más tiempo al material para enfriarse y dispersarse sobre la superficie del sustrato de forma homogénea sin cristalizarse de golpe. Por ello se decidió que todas las películas de la **capa emisiva** serían depositadas con previo tratamiento térmico de los sustratos.

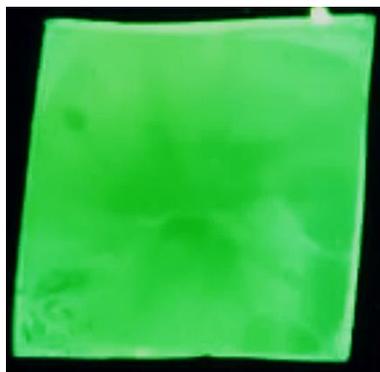


Figura 60. Primer película homogénea obtenida para $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{fen})]$

De acuerdo con los resultados anteriores, se concluyó que el método óptimo de depósito para obtener las películas lo más delgadas y homogéneas posibles del material $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{fen})]$ por el método de *spin-coating* es: **calentar a 80°C una disolución en DMF cuya concentración sea de 50 mg/mL y depositarla a 3500 rpm con la base del *spin-coater* girando durante 1 minuto sobre el sustrato previamente sometido a un tratamiento térmico de 20 min. a 80°C.**

Cabe destacar que durante la optimización de las condiciones de depósito del material llegan a presentarse **defectos en las películas** (ver figura 61), los cuales son propios de la técnica de *spin-coating*. Estos pueden ser: partes no recubiertas, marcas de

burbujas, patrones de rayas, picos o círculos de diferentes tamaños, los cuales se presentan principalmente si la velocidad con la que se deposita el fluido (tasa de dispensación) es demasiado alta o bien si la concentración de la disolución es demasiado baja o alta ⁹⁵. Otra causa es la existencia de **partículas suspendidas** en la disolución preparada, esta última, es la razón por la que las disoluciones se filtran para ser depositadas ya que en las primeras películas aparecían restos del papel filtro utilizado para recuperar el compuesto durante la síntesis.

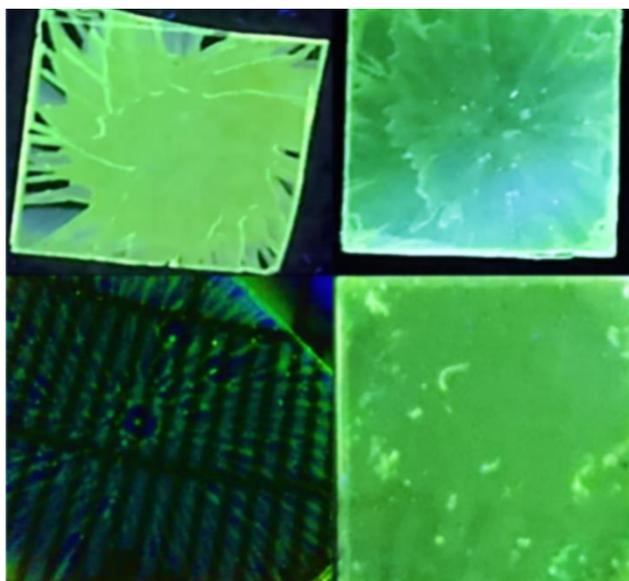


Figura 61. Algunos defectos formados en las películas de $[Tb(acac)_3(fen)]$

El siguiente paso fue elegir las posibles **capas transportadoras** que se añadirían en la arquitectura de los dispositivos ya que suelen mejorar su eficiencia. Se eligieron el **PEDOT:PSS** porque fue utilizado en un trabajo previo del grupo de investigación⁸⁸ y el **PVK** por ser un material relativamente barato en comparación de otros con la misma función y además en diversos artículos sobre OLEDs se utiliza como **HTL**¹¹⁵.

Para el PVK también se hicieron diferentes pruebas de depósito sobre vidrio con un tratamiento de plasma para encontrar las condiciones que generaban la película más homogénea, se manejaron diferentes concentraciones de las disoluciones en tolueno,

tiempos de depósito, velocidades de giro del *spin-coater* y cantidades depositadas en μL (ver tabla 8, figura 62).



Figura 62. Algunas películas obtenidas para PVK durante las pruebas de depósito

Primero se determinó que la concentración de **20 mg/mL** permitía cubrir la totalidad de la superficie del sustrato utilizando una velocidad de **4000 rpm** durante **30 segundos**, sin embargo, al igual que las películas anteriores no quedaban homogéneas puesto que se veía la formación de cristales. Además, la solubilidad del **PVK** a T ambiente es poca y dejar la disolución por 2 hr en agitación para que se disolviera bien quitaba mucho tiempo, por lo que se decidió hacer una prueba calentando la disolución a **90 °C** para aumentar su solubilidad y depositarla sobre el sustrato sometido previamente al mismo **tratamiento térmico** implementado para la **capa emisiva**. Sin embargo, el tiempo en el que se suministraba la disolución y se ponía a girar la base del *spin-coater* era demasiado, ya que se cristalizaba el PVK y de acuerdo con el trabajo de Chihaya et. al.¹¹⁶ la formación de cristales es uno de los factores de degradación más importantes. Para evitarlo, se probó hacer el depósito con la base girando, lo que nuevamente mejoró la formación de la película. Obteniendo así, las condiciones óptimas de depósito para fabricar películas homogéneas de PVK (ver figura 63) que consisten en: **calentar a 90 °C una disolución en tolueno cuya concentración sea de 20 mg/mL y depositarla a 4000 rpm con la base del *spin-coater* girando durante 30 segundos sobre el sustrato previamente sometido a un tratamiento térmico durante 20 min. a 80°C.**

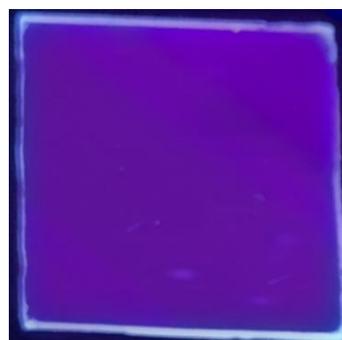


Figura 63. Primer película homogénea obtenida para PVK

Las películas fabricadas que se muestran en la figura 64 no se utilizaron durante el ensamblaje inicial de los dispositivos, sino que se añadieron después conforme se obtuvieron resultados sobre la arquitectura ideal para que estos encendieran:

- a) Película obtenida para la capa transportadora de electrones (**ETL**) constituida por el polímero conductor **Bphen**.
- b) Película obtenida para la capa inyectora de electrones (**EIL**) compuesta por el polímero conductor **TPBi**.

Ambas fueron depositadas en las condiciones descritas en el *capítulo 4: Metodología experimental*.

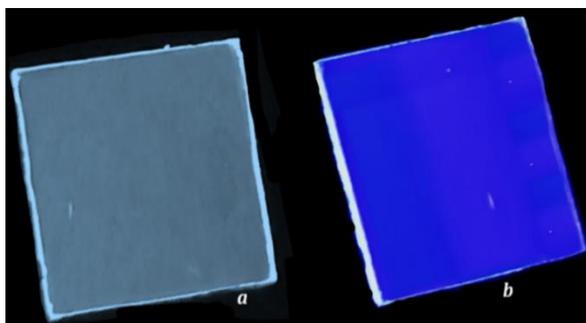


Figura 64. Películas obtenidas para las capas (a) ETL-Bphen y (b) EIL-TPBi bajo la luz UV.

Construcción de dispositivos

Los resultados de la optimización permitieron continuar con la construcción del OLED utilizando el compuesto de coordinación **[Tb(acac)₃(fen)]** como el primer material a implementar como capa emisiva. Cabe destacar que existen **múltiples formas de ensamblar OLEDs** por lo que se decidió comenzar a realizar experimentos desde la arquitectura más simple (**ánodo/HIL/EL/cátodo**). Conforme se obtuvieron resultados se fueron modificando las capas que se utilizaban, así como el orden de depósito de las mismas con el objetivo de encontrar la **arquitectura más adecuada** que permitiera **encender** de forma estable el dispositivo al aplicar una diferencia de potencial baja, ya que esta es una de las características más importantes de los OLEDs²⁸.

Se probaron **diferentes combinaciones de componentes** para la construcción de los dispositivos, siguiendo una **arquitectura tipo sándwich**, depositando una a una las diferentes capas sobre el sustrato para finalmente colocar el cátodo de **aleación de Fields (FM)** y formar **cuatro** contactos metálicos, a los que denominaremos pixeles

independientes. Se utilizó el **FM** por ser una aleación fácil de manipular debido a su bajo punto de fusión (**60 °C**) que permite fundirla sobre la última capa colocada en el OLED sin dañarla, además la **función trabajo del FM** se alinea bastante bien con las bandas de los niveles energéticos de los demás materiales. Para colocar estos pixeles, se funde el metal programando la parrilla a **80°C** (con la finalidad de que el sustrato donde se ensambló el dispositivo esté caliente al momento de colocar la gota de FM) y se le retiran las impurezas. Posteriormente, se vierte una gota del metal sobre el previo enmascaramiento, dando lugar a un **dispositivo completo** como el que se muestra en la **figura 60(C)**.

Se comenzó utilizando vidrio recubierto con **ITO** como sustrato y ánodo para el ensamblaje de los dispositivos porque su función trabajo se ajusta a muchas capas transportadoras de huecos y tiene una buena conductividad. Sin embargo, al avanzar en el proyecto y no lograr encender dispositivos con ninguna arquitectura construida sobre este material se decidió probar con otro óxido conductor como ánodo, **FTO**.

En la tabla 16 se resumen las **17 arquitecturas** que se fabricaron en este trabajo, cabe destacar que cada arquitectura se repitió **5 veces** en dispositivos completos para corroborar que la construcción de estos OLEDs por cada método de depósito (*spin-coating*) fuera reproducible. De estas arquitecturas se encontraron **tres** que encendieron los dispositivos utilizando exclusivamente **FTO** como **ánodo**.

S = FTO/ITO y [CC] = [Tb(acac)₃(fen)]			
#	Descripción	#	Descripción
1	S/PEDOT:PSS/[CC]/FM	11	S/[CC]/PVK/PEDOT:PSS/FM
2	S/PEDOT:PSS/PVK/[CC]/FM	12	S/[CC]/PEDOT:PSS/PVK/FM
3	S/PEDOT:PSS/PVK+[CC]/FM	13	S/[CC]/FM
4	S/PVK/[CC]/FM	14	S/[CC]/PEDOT:PSS/FM
5	S/PEDOT:PSS/[CC]/PVK/FM	15	S/[CC]/PVK/FM
6	S/PVK/[CC]/PEDOT:PSS/FM	16	S/PEDOT:PSS/PVK/[CC]/Bphen/FM
7	S/PVK/PEDOT:PSS/[CC]/FM	17	S/PEDOT:PSS/[CC]/Bphen/FM
8	S/PEDDOT:PSS/TPBi/[CC]/FM		
9	S/PEDOT:PSS/[CC]/TPBi/FM		
10	S/PEDOT:PSS/PVK/[CC]/TPBi/FM		

Tabla 17. Conjunto de arquitecturas para los OLEDs utilizando [Tb(acac)₃(fen)] como EL.

Caracterización de los dispositivos

Una de las principales dificultades al momento de construir los dispositivos es identificar aquellos que en primera instancia presenten **un comportamiento de diodo ideal**, ya que esto indica que tanto la selección de los materiales como el orden en el que se colocaron permiten la **transferencia de portadores de carga [huecos (h^+) y electrones (e^-)]** hacia la capa emisiva para recombinarse y poder emitir fotones en forma de luz visible¹⁰⁵. La dificultad de esto viene al momento en que los dispositivos no presentan este comportamiento puesto que hay que decidir qué variables modificar para mejorarlo, sin embargo, las causas de la desviación de este comportamiento pueden ser múltiples.

Curvas J vs. V

La primera forma de caracterización de los dispositivos se realizó midiendo las **curvas IV** de forma simultánea a la construcción de los OLEDs con la finalidad de corroborar que los dispositivos presentaran un comportamiento de diodo ideal, posteriormente se convierte a **curvas JV**. Estas curvas permiten medir la intensidad de corriente al aplicar una diferencia de potencial, y mediante un ajuste en la parte lineal de la curva calcular el **voltaje umbral (V_k)**. Lo primero que se observó fue que, en efecto, el ensamblaje completo de los dispositivos era reproducible puesto que el comportamiento de las curvas en las diferentes arquitecturas es muy semejante inclusive para los dispositivos que no encendieron. En la parte de información suplementaria (*S.I.2-S.I.15*) se presentan las curvas obtenidas para cada arquitectura fabricada con sus respectivas repeticiones.

Dispositivos con ITO

En general los dispositivos en los que se utilizó **ITO como ánodo** no mostraron electroluminiscencia, además en su mayoría (arquitecturas: **1, 3, 5, 8, 9, 10 y 12**) hicieron corto circuito porque hubo un contacto entre los electrodos (**ITO-FM**) debido a que la cobertura de la superficie del compuesto [**Tb(acac)₃(fen)**] en este sustrato es ineficiente. Por otro lado, para el conjunto de las arquitecturas: **6, 13, 14 y 15** los dispositivos mostraron tendencias de resistencia óhmica debido a que en esa dirección se encuentran muy separados los niveles **LUMO** de las capas **HIL y EL** del valor de la

función trabajo del ITO y del FM lo que dificulta la inyección de huecos y electrones para que se lleve a cabo una recombinación en la capa emisiva del OLED.

La arquitectura **4** presentó un comportamiento de diodo “no ideal” ya que la curva se voltea (ver figura S.I.4), dicho comportamiento puede atribuirse principalmente a la mala alineación de las bandas de los materiales que se colocaron, o bien, a la presencia de microcristales o defectos en las películas que provocan que la corriente no fluya de forma adecuada. Por último, la arquitectura **17** se comporta como diodo ideal, pero no presentó electroluminiscencia porque se comenzó a calentar a partir de 5 V.

En el caso particular de las arquitecturas **7 y 11** sin importar el ánodo utilizado no fue posible depositar la capa de **PEDOT:PSS** sobre la capa de **PVK**, ya que el PEDOT:PSS se encuentra en disolución acuosa y el PVK es **hidrofóbico** lo que evita que la gota se adhiera durante el depósito.

Dispositivos con FTO

Para acotar la información sobre los dispositivos fabricados utilizando **FTO** como ánodo, el análisis de las diferentes arquitecturas se divide en:

Dispositivos sin capas transportadoras o inyectoras (HIL, HTL, EIL, ETL)

Dispositivos con capas inyectoras y transportadoras de huecos (HIL/HTL)

Dispositivos con HIL, HTL, EIL y ETL.

Dispositivos encendidos

Cabe destacar que en **las curvas IV** de los dispositivos construidos sobre **FTO** se observó un mejor desempeño, puesto que ninguno se calentó y los valores de las intensidades fueron más altos para algunas arquitecturas en comparación con sus análogas sobre **ITO**. Además de que los resultados de **SEM** mostraron que la calidad de la película de **[Tb(acac)₃(fen)]** fabricada bajo las condiciones antes descritas sobre la superficie del ITO no es adecuada para su implementación en el caso particular de estos **OLEDs**.

Morfología de las películas de la capa emisiva.

En primer lugar, los **análisis de morfología por SEM** (figura 65) revelan que existe una diferencia significativa entre las muestras de los distintos compuestos sobre la cobertura de los sustratos. Esto permite entender el hecho de que los dispositivos **enciendan con FTO** y no con ITO, dado que en estos sustratos se deposita de forma homogénea mayor cantidad de material en la superficie, lo que genera una mejor cobertura del sustrato que, en consecuencia, da como resultado películas de mejor calidad. En cambio, utilizando ITO la adherencia de los materiales en general no es eficiente ya que solo se cubre ~ 50% de la superficie total del sustrato a pesar de que bajo la luz UV se observan “homogéneas”.

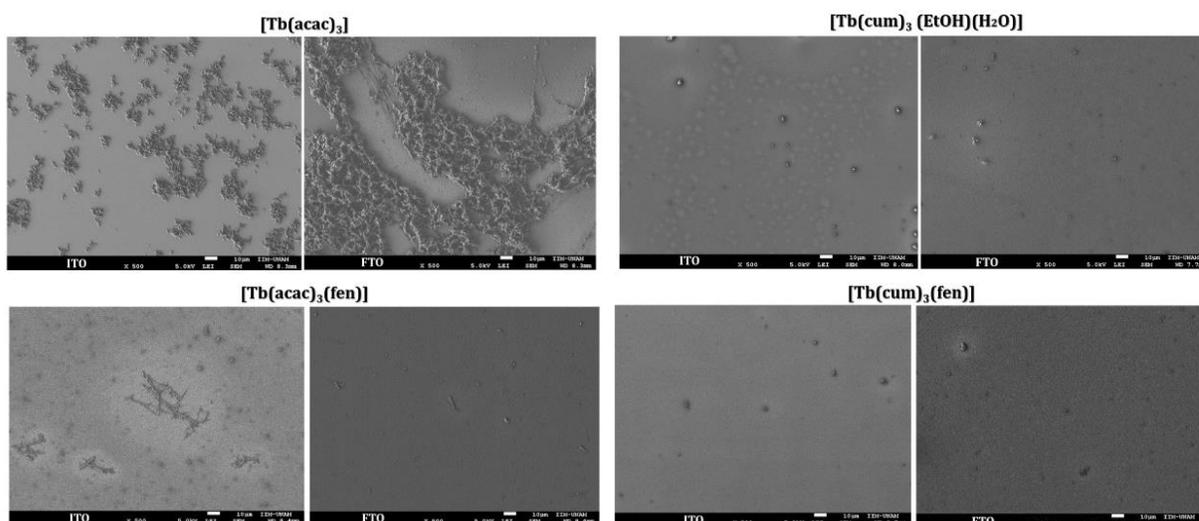


Figura 65. Imágenes de SEM para la morfología de las capas de los diferentes [CC]

Además, es posible distinguir claramente las zonas homogéneas donde hay material de la capa emisiva y aquellas donde se presentan solo aglomerados de cristales o bien, cristales en forma de aguja que se apilan unos sobre otros, y no una película uniforme. Esto se corroboró con el análisis elemental que se realizó a diferentes secciones de la película, en el cual se observó, que solo había presencia de **Tb** en esas zonas y no en las partes “lisas” del resto de la imagen. También se puede notar que la rugosidad de las películas es menor usando FTO en vez de ITO. Para los fines que se fabricaron las películas, se requiere la mayor homogeneidad y cobertura posible en estas, así que se quedó el FTO como sustrato.

Dispositivos sin capas transportadoras (HIL, HTL, EIL, ETL)

El dispositivo **13** (figura 66) muestra la arquitectura más simple y no presenta un comportamiento de diodo ideal, sino que sigue una tendencia característica de resistencia óhmica, lo cual puede atribuirse a que el nivel de energía **LUMO del [CC]** se encuentra demasiado lejos de la función trabajo del ánodo, lo que dificulta la inyección de huecos. Por lo anterior se comenzaron a añadir capas inyectoras y transportadoras con el fin de mejorar el desempeño de los dispositivos.

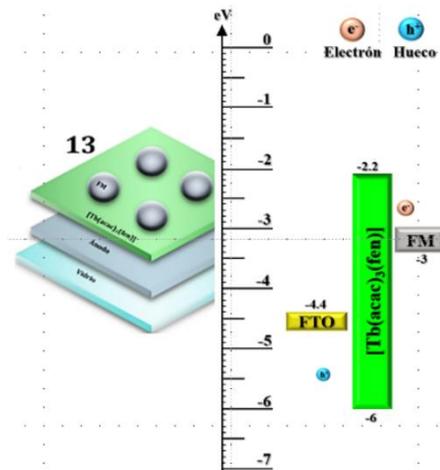


Figura 66. Representación del ensamblaje de capas y la alineación de niveles para la Arq. 13

Dispositivos con HIL y HTL

La primera prueba fue colocar el **PEDOT: PSS** como capa inyectora de huecos dando lugar a las arquitecturas **1** y **14** (figura 67) sin embargo, ambas mostraron una resistencia óhmica en vez de mejorar, esto pudo haber ocurrido porque el nivel **LUMO del PEDOT:PSS** se encuentra desalineado del de la capa emisiva, por lo que los huecos solo se acumulan en la interfaz (FTO-PEDOT:PSS) sin que puedan llegar a la capa emisiva para recombinarse.

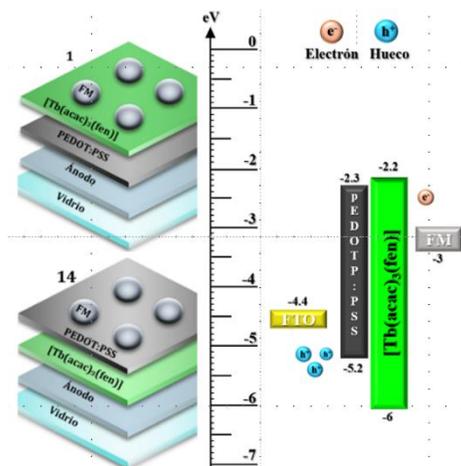


Figura 67. Representación del ensamblaje de capas y la alineación de niveles para las Arq. 1 y 14.

El mismo fenómeno ocurre en la arquitectura **4** (figura 68) donde se colocó **PVK** en vez de PEDOT:PSS, solo que en este caso el nivel LUMO de este material se encuentra desalineado de la **función trabajo del ánodo** y para la arquitectura **15** (Fig. 68) el dispositivo hizo corto circuito debido a que al suministrar la disolución de PVK en

tolueno, se desplazó una parte de la capa del [CC] provocando que los electrodos se tocaran entre sí.

Con base en los resultados anteriores, se decidió **combinar ambos materiales (HIL y HTL)** puesto que así, sus niveles **LUMO** se alinean mejor con el de la capa emisiva, al hacer esto se logró encender el dispositivo (cuyo análisis se discute más adelante), dejando ver que el problema no se encontraba en la inyección de electrones desde el cátodo al [CC] si no que era la combinación de las capas HIL y HTL para que se lograra la transferencia de huecos hacia la capa emisiva generando así una recombinación radiativa.

Para corroborar lo anterior se construyeron las arquitecturas **5, 6 y 12** (figura 69), lamentablemente no se obtuvieron buenos resultados puesto que los dispositivos mostraron una tendencia de resistencia óhmica debido a las razones expuestas en párrafos anteriores. Esto llevó a pensar en la hipótesis de que el material **[Tb(acac)₃(fen)]** podía estar **embebido en la capa de PVK** y por eso funcionaba, por lo que para la arquitectura **3** (figura 69) se disolvieron 50 mg del [CC] y 20 mg de PVK en tolueno, pero el dispositivo hizo corto circuito.

Dispositivos con HIL, HTL, EIL y ETL

En estos dispositivos se incorporaron capas con electrones como portadores de carga mayoritarios a las arquitecturas de los **dispositivos con HIL y HTL** del apartado anterior. Se fabricaron las arquitecturas **9 y 10** (figura 71) con **TPBi**, sin embargo, ambos dispositivos hicieron corto circuito debido a que el depósito de la capa de TPBi

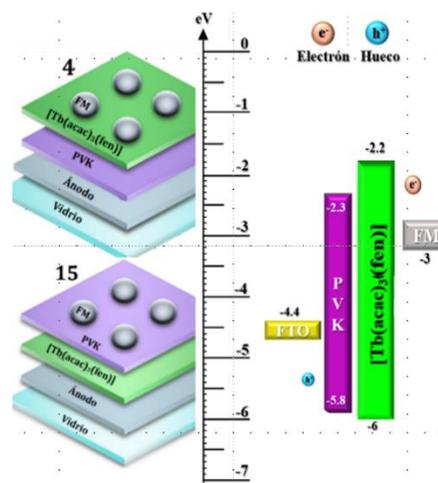


Figura 68. Representación del ensamblaje de capas y la alineación de niveles para las Arq. 4 y 15.

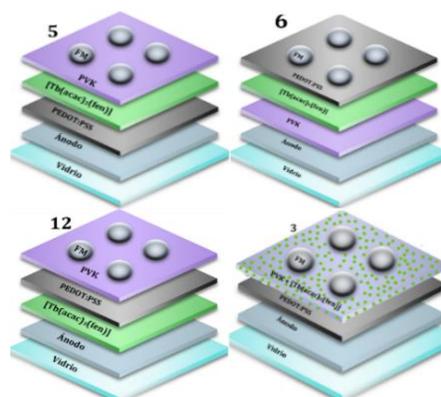


Figura 69. Representación del ensamblaje de capas para las Arq. 5,6,12 y 3.

dañó la capa del [CC] que es soluble en este disolvente provocando que se generen agujeros en la estructura.

Debido a lo anterior se invirtió el orden de las últimas dos capas, generando la arquitectura **8** que se muestra en la figura 70. En este caso el dispositivo parece hacer corto circuito a valores bajos de diferencia de potencial. Sin embargo, al llegar a 3 V hay un incremento significativo de intensidad de corriente sin emisión de luz. Este comportamiento puede deberse a que la recombinación está ocurriendo en la interfaz del PEDOT:PSS con el TPBi de forma forzada por una transferencia de portadores de carga negativos provenientes de la capa de TPBi y no en el [CC].

En conclusión, para ambos sustratos (ITO y FTO) algunas curvas que mostraron tendencia de resistencia óhmica o corto circuito no alcanzaron a llegar a los 7 V. Esto debido a que el dispositivo actúo como resistencia frente al voltaje que se le aplicaba y por eso se calentaban hasta quemarse

Dispositivos encendidos

La primera arquitectura que presentó electroluminiscencia fue la **2**, en la cual se utilizaron dos capas cuyos portadores de carga mayoritarios son los **huecos**. Esta combinación permitió inyectar y transportar de forma efectiva las cargas positivas para alcanzar la **recombinación radiativa** en la capa emisiva y finalmente se produjera la emisión de fotones en forma de luz visible. Dando lugar a la arquitectura óptima que se muestra en la figura 72 inciso 1B): **FTO/PEDOT:PSS/PVK/[CC]/FM.**

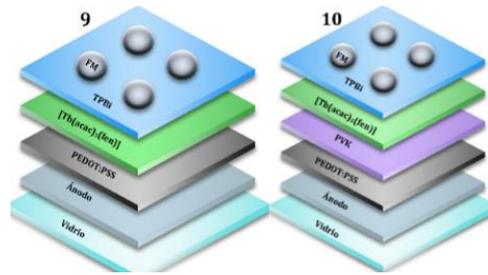


Figura 71. Representación del ensamblaje de capas para las Arq. 9 y 10.

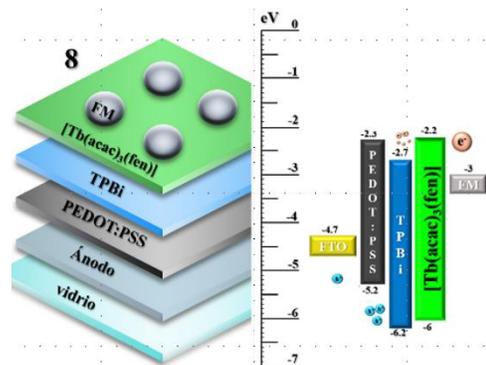


Figura 70. Representación del ensamblaje de capas y alineación de los niveles para la Arq. 8.

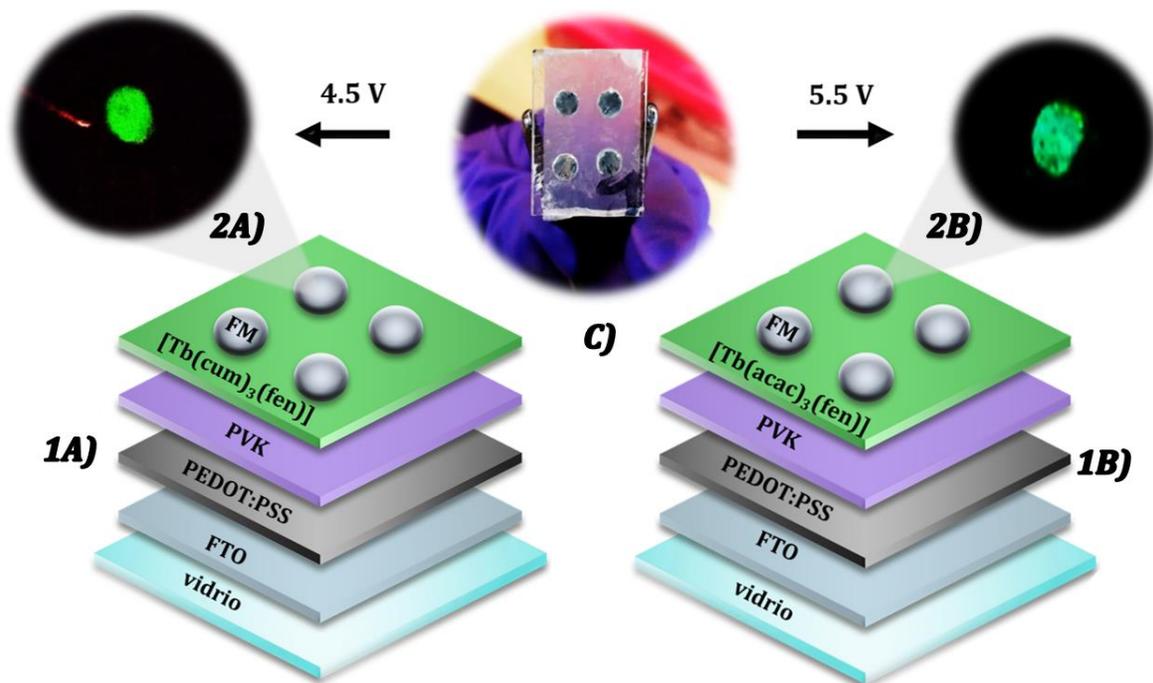


Figura 72. Esquema de la arquitectura más adecuada de los dispositivos OLEDs fabricados utilizando como capa emisiva los [CC] (1A) $[Tb(cum)_3(fen)]$, (1B) $[Tb(acac)_3(fen)]$, (C) fotografía de un OLED ensamblado completamente. (2A) Fotografía del OLED 1A encendido, (2B) Fotografía del OLED 1B encendido.

Los dispositivos de la **arquitectura 2** presentaron una **emisión de luz intensa** y estable al aplicarse progresivamente diferencias de potencial hasta llegar quemarse en 10 V. Esto permitió observar que con cada aumento de diferencia de potencial había un aumento en la intensidad de su emisión de luz. Cabe destacar que estos dispositivos se prendieron y apagaron en repetidas ocasiones sin que la capa emisiva se degradara y sin que el dispositivo se fundiera. Adicionalmente se probó dejarlos encendidos por **1 hr**, durante los primeros 45 min mostraron una emisión de luz constante, posteriormente la luz emitida por el OLED comenzó a tornarse menos intensa y al llegar a los 60 min la luz desapareció, aunque seguía pasando corriente en el dispositivo. Estos resultados se desglosan en la tabla 17.

Tiempo (min)	Intensidad de Corriente (mA)
0	31.42
15	31.41
30	32.32
45	31.83
60	30.86

Tabla 18. Desempeño del OLED de $[Tb(acac)_3(fen)]$ encendido en 5.5 V

Posteriormente se decidió probar el agregar capas donde los portadores de carga mayoritarios fueran los **electrones (EIL/ETL)** para obtener un dispositivo más sofisticado y ver si bajaba el valor del voltaje de encendido (V_{on}).

De acuerdo con las curvas que se muestran en la figura 75, los dispositivos correspondientes a las arquitecturas **16** (figura 74) y **17** (figura 73) presentan un mejor comportamiento de diodo ideal en comparación con la curva y el ajuste de la arquitectura **2**. Sin embargo, para ambas combinaciones tanto el V_k como el V_{on} fueron mayores en comparación con los valores de la **arquitectura 2**, además los dispositivos no fueron estables ya que solo encendieron una vez y se fundieron. Aunado a esto el dispositivo correspondiente a la Arq. **16** emite una luz tenue en comparación con luz del dispositivo de la Arq. **2**, y el dispositivo de la Arq. **17** sólo emite un destello verde muy tenue y rápido que no se alcanza a captar con la cámara.

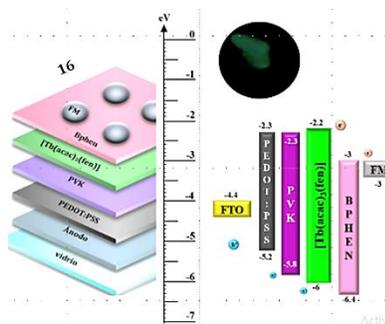


Figura 74. Representación del ensamblaje de capas y la alineación de niveles para la Arq. 16.

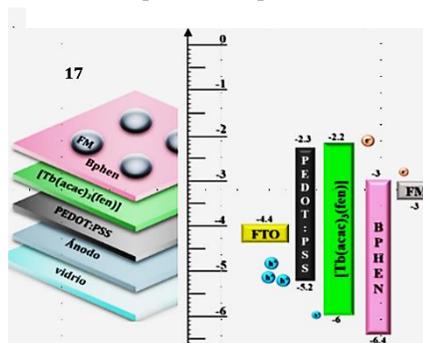


Figura 73. Representación del ensamblaje de capas y alineación de sus niveles para la Arq. 18

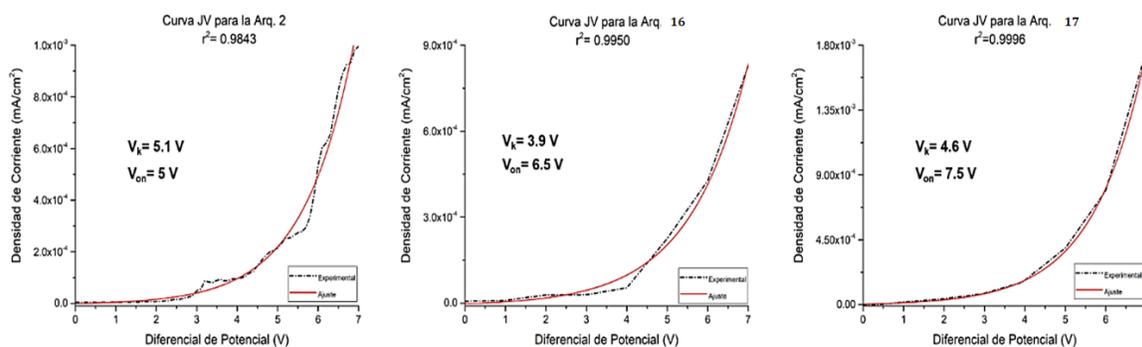


Figura 75. Curvas JV experimentales y ajustadas para las arquitecturas 2, 16 y 17 utilizando como capa emisiva el compuesto de coordinación $[Tb(acac)_3(fen)]$

La explicación para lo anterior recae de nuevo en la **alineación** de los **niveles HOMO-LUMO** de los diferentes dispositivos ensamblados. En la arquitectura **17** ocurre el nivel LUMO del PEDOT:PSS se encuentra muy lejos de la función trabajo del ánodo lo que

propicia la acumulación de huecos en esa interfaz inhibiendo la transferencia de los mismos hacia la capa emisiva. En el caso de la arquitectura a **16** los niveles LUMO de los materiales depositados antes de la capa de **Bphen** se alinean de tal forma que los huecos pueden fácilmente desplazarse hacia la capa de **Bphen** en vez de quedarse en la capa emisiva. Probablemente estas sean las razones por las que ambas arquitecturas requieren un voltaje de encendido más elevado, son inestables y tienen un tiempo de vida menor en comparación con los OLEDs construidos con la arquitectura **2**.

Una vez que se encontró la arquitectura que permitió encender un dispositivo de forma estable implementando el material **[Tb(acac)₃(fen)]** como capa emisiva, se prosiguió a la fabricación de los dispositivos utilizando ahora los nuevos compuestos: **[Tb(cum)₃(S₂)]** y **[Tb(cum)₃(fen)]** extrapolarlo las condiciones óptimas ya encontradas para el material anterior y aplicándolos como capa emisiva exclusivamente en la arquitectura seleccionada (arquitectura **2**). Esto se hizo bajo el supuesto de que el ligante antena de los [CC] no modifica demasiado los niveles HOMO-LUMO de los compuestos. Sin embargo, al fabricar los OLEDs, solo encendió el compuesto con la fenantrolina incorporada a la esfera de coordinación por lo que se quiso comprobar si colocando el compuesto análogo de acac sin fenantrolina ocurría el mismo fenómeno. Pero esto no fue posible porque la capa de **[Tb(acac)₃]** no se depositó de forma homogénea sobre el sustrato.

En la figura 72 se muestran los dispositivos encendidos implementando diferentes materiales como capa emisiva, pero siguiendo la misma arquitectura: **(1A) [Tb(cum)₃(fen)]**, **(1B) [Tb(acac)₃(fen)]**. En las fotografías se aprecia que la emisión de luz no es homogénea. Esto puede deberse a la forma en la que los contactos fueron depositados, ya que al verter el FM por medio del método de gota sobre el enmascaramiento, no siempre es posible asegurar que se tenga un buen contacto sobre toda la superficie de la última capa del OLED, de modo que no hay paso de corriente en esas zonas lo que justifica que algunas partes no se vean encendidas pero son mínimas por lo que se pueden despreciar para hacer la normalización de la intensidad de corriente con su área de emisión ($7.8540 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$) obteniendo la densidad de corriente utilizando el valor del diámetro de la perforadora utilizada. Por otra parte, las

gráficas de la figura 76 muestran que la intensidad de corriente fue mayor por un orden de magnitud en el **dispositivo 1A** cuya capa emisiva fue el compuesto **[Tb(cum)₃(fen)]** lo que demuestra que los complejos obtenidos poseen suficiente movilidad de portadores de carga¹¹⁴. Además, este dispositivo encendió a un voltaje menor en comparación con el 1B lo cual es muy bueno porque se está consumiendo menor energía para emitir luz de mayor intensidad.

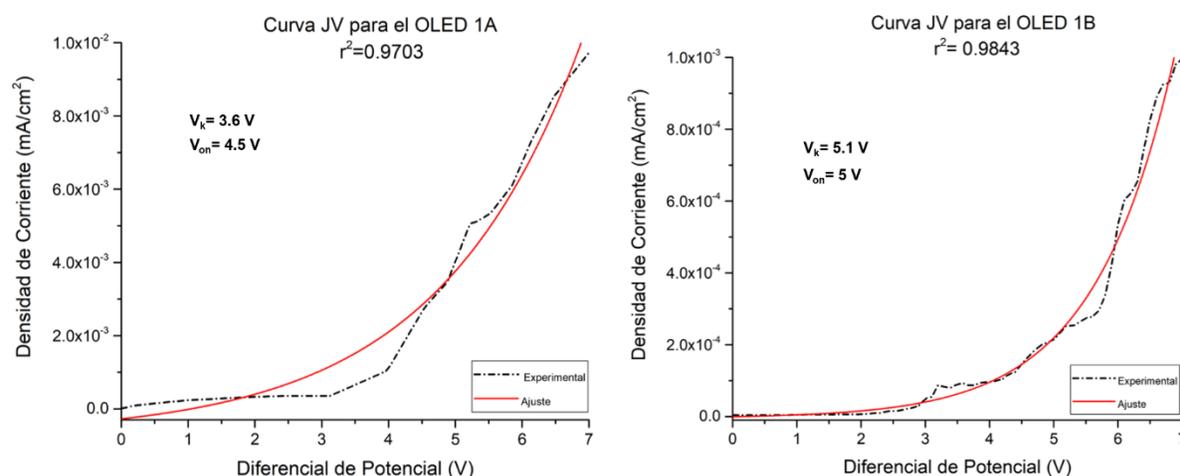


Figura 76. Curvas JV experimentales y ajustadas para los dispositivos 1 A y 1 B ensamblados siguiendo la arquitectura 2 utilizando como capa emisiva los compuestos de coordinación **[Tb(cum)₃(fen)]** y **[Tb(acac)₃(fen)]** respectivamente.

NOTA 1: En la sección de información suplementaria (S.I.16) se colocó una tabla del compilado de los V_k y V_{on} obtenidos para los diferentes dispositivos encendidos en sus respectivos experimentos.

NOTA 2: Los valores correspondientes a los niveles energéticos HOMO y LUMO que se utilizaron en este apartado para los diagramas de alineación de bandas de las diferentes estructuras fueron tomados de las siguientes referencias; FTO¹⁰², PEDOT:PSS⁸⁸, PVK¹⁰³, TPBi¹⁰⁴, Bphen⁸⁹, **[Tb(acac)₃(fen)]**¹⁰¹.

Coordenadas de color CIE

Finalmente, a partir de los espectros de fotoluminiscencia en disolución (S.I.17) se calcularon las coordenadas de color **CIE** de la luz emitida. Los valores resultantes para ambos materiales fueron **(0.27,0.72)** que están asociados con una **emisión verde**. Los

valores obtenidos se encuentran dentro de los intervalos reportados en la literatura³⁵ para [CC] con el ion lantánido Tb^{3+} .

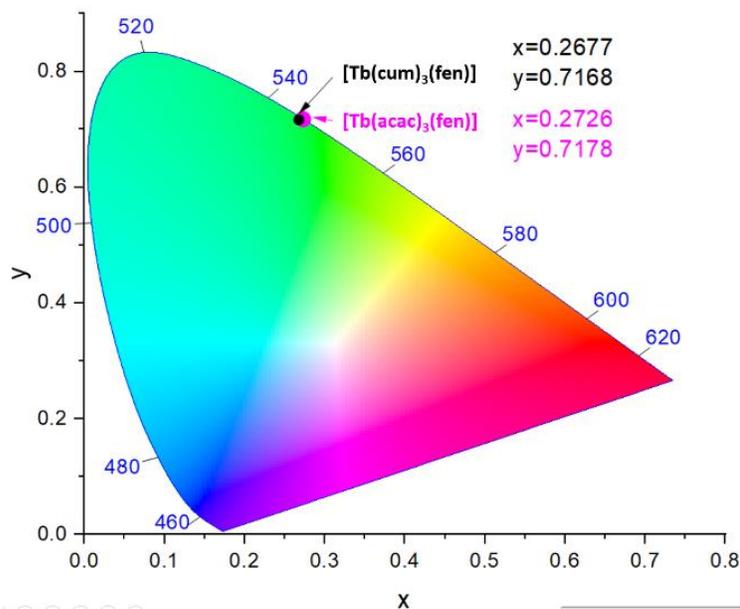


Figura 77. Coordenadas CIE de la luz emitida por los materiales emisivos [Tb(cum)₃(fen)] y [Tb(acac)₃(fen)].

Caracterizaciones electroquímicas de los [CC].

Para completar el diagrama de alineación de bandas correspondiente a los dispositivos se determinaron los valores de energía asociados a los niveles HOMO y LUMO de los compuestos implementados como capa emisiva por medio de la técnica de **voltamperometría cíclica**

Consideraciones Generales

Para cada compuesto analizado, se realizaron **3** voltamperogramas en sentido **catódico** y **3** en sentido **anódico**. Se utilizó el mismo disolvente en el que se prepararon las disoluciones para fabricar películas delgadas de los compuestos de coordinación, **DMF anhidra**. A este se le determinó su **dominio de electroactividad** para poder realizar determinaciones a través de la técnica de voltamperometría cíclica, utilizando un sistema de tres electrodos. En la figura 78 se presenta el dominio de electroactividad encontrado para la DMF anhidra. Como se puede observar presenta una línea base adecuada.

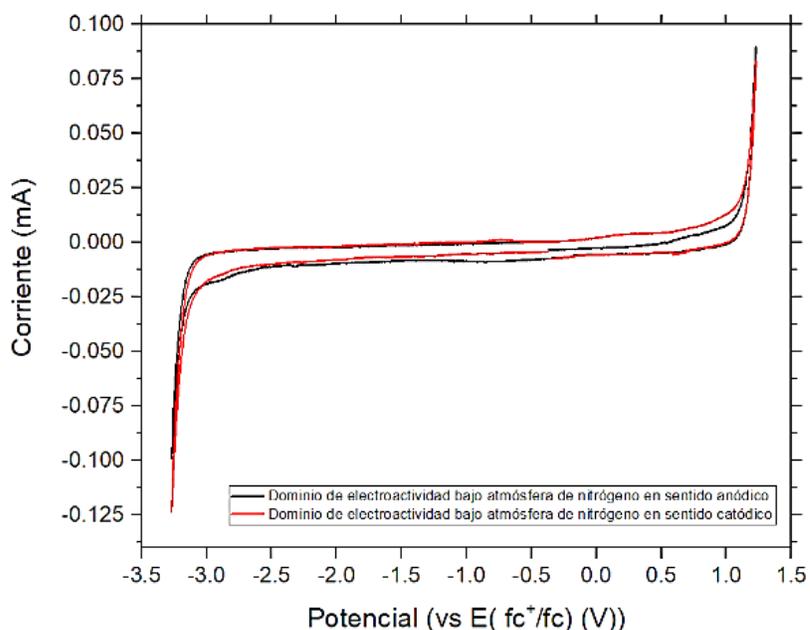


Figura 78. Dominio de electroactividad medido para DMF

Otro factor clave fue verificar el valor del potencial de una **referencia interna (FERRICINIO/FERROCENO)** para emplearlo en la corrección de los valores determinados en cada una de las mediciones de los compuestos de coordinación caracterizados. En la figura 79 se presenta el gráfico obtenido para dicha referencia interna en DMF.

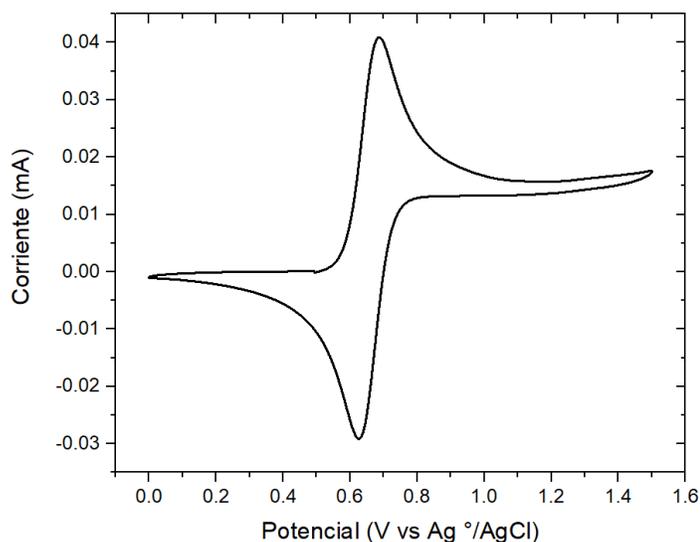


Figura 79. Voltamperograma normalizado correspondientes al material de referencia (Ferroceno) adquiridos a una velocidad de 0.3 V/s.

Los voltamperogramas obtenidos para el ligante HCum se encuentran anexos a este trabajo (S.I.18). Una vez que se identificaron las señales correspondientes a la

reducción y oxidación principal de cada compuesto se empleó la aproximación “on-set” para obtener los resultados que se muestran en la figura 80.

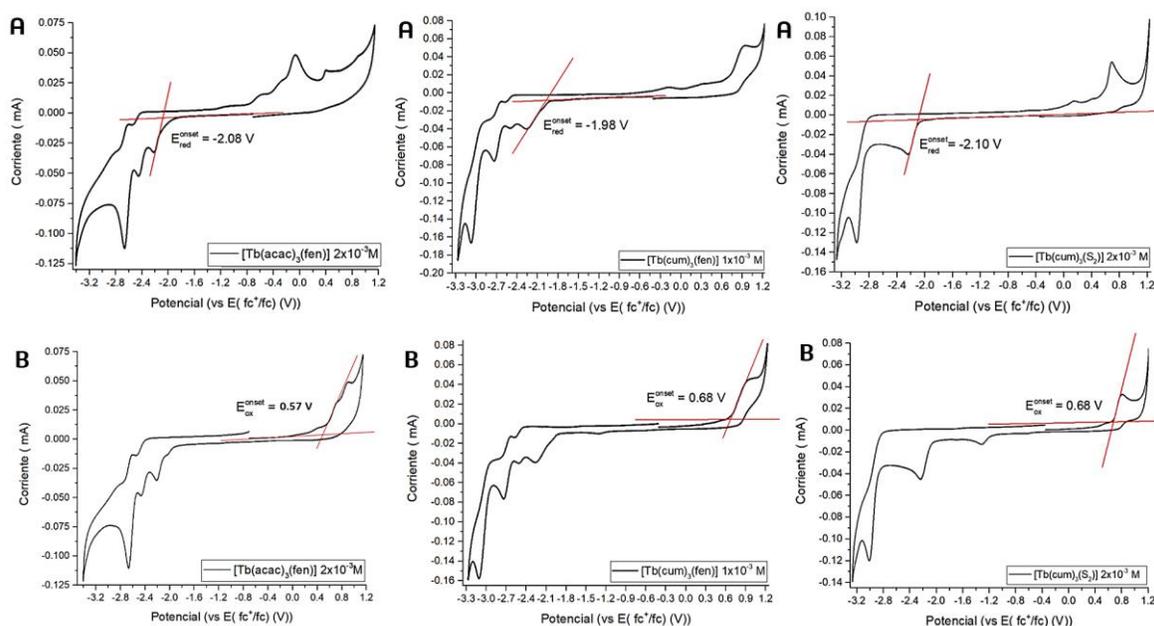


Figura 80. A) Voltamperogramas en sentido catódico a partir de los que se determinaron los valores E_{red}^{onset} para cada compuesto, B) Voltamperogramas en sentido anódico a partir de los que se determinaron los valores E_{ox}^{onset} para cada compuesto.

En la figura 80 se puede observar que del voltamperograma obtenido en sentido **catódico** se determinó el valor de E_{red}^{on-set} mientras que del voltamperograma en sentido **anódico** se obtuvo el valor de E_{ox}^{on-set} . Posteriormente para determinar los valores de **HOMO** y **LUMO** (Tabla 18) se resolvieron las ecuaciones 3,4 y 5. para cada compuesto.

Compuesto	HOMO (eV)	LUMO (eV)
[Tb(cum) ₃ (S ₂)]	-5.90	-3.12
[Tb(cum) ₃ (fen)]	-5.90	-3.24
[Tb(acac) ₃ (fen)]	-5.79	-3.14

Tabla 19. Resultados de los valores de energía para los niveles HOMO y LUMO determinados por la aproximación on-set para los compuestos

Los valores de band gap electroquímico (E_g) determinados para los compuestos se encuentran anexos a este trabajo (S.I.19).

Diagramas de alineación de bandas para los dispositivos encendidos

La figura 81 muestra los dispositivos encendidos acoplados a los diagramas de alineación de bandas construidos a partir de los valores HOMO y LUMO determinados para los [CC] en la sección anterior. En estos se observa un gran cambio para el nivel LUMO de ambos [CC], sin embargo, esto no afecta la transferencia de huecos hacia la capa emisiva ya que esta se da a través de los niveles HOMO de cada capa, los cuales no cambiaron de forma significativa.

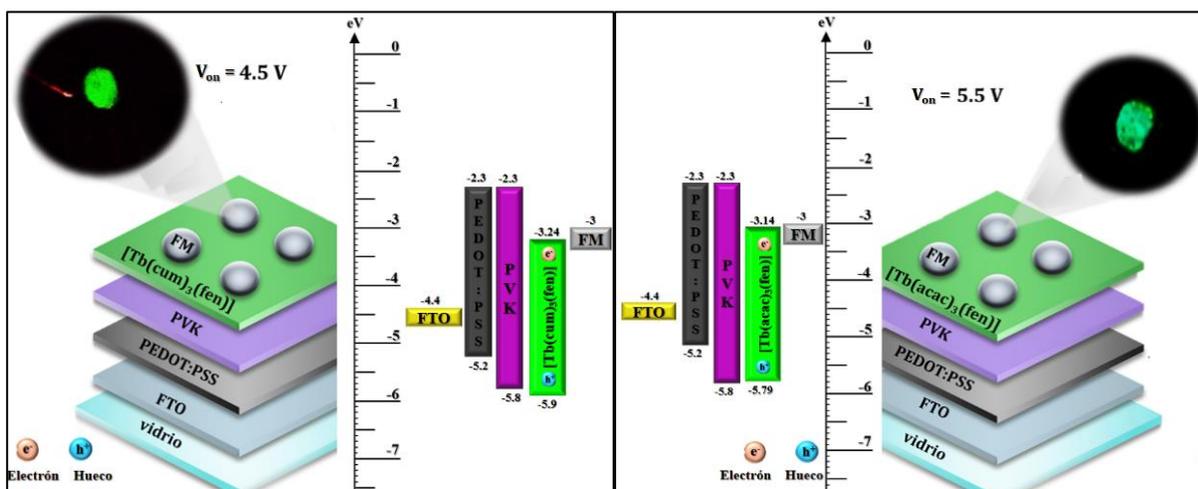
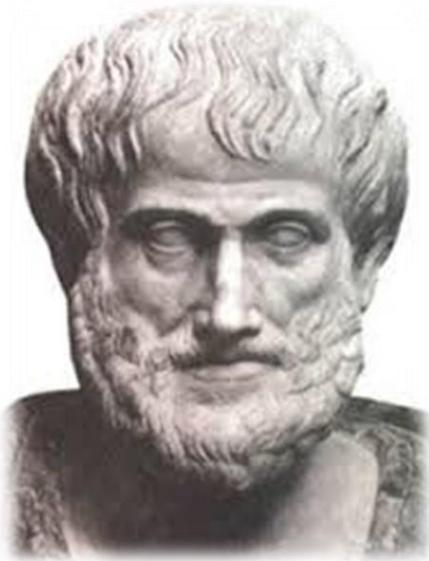


Figura 81. Diagrama de alineación de bandas acoplado al esquema de la arquitectura 2 para el dispositivo con $[\text{Tb}(\text{cum})_3(\text{fen})]$ como capa emisiva (izquierda) y diagrama de alineación de bandas acoplado al esquema de la arquitectura 2 para el dispositivo con $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{fen})]$ como capa emisiva (derecha).

CAPITULO 6

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS



“El ignorante afirma, el sabio duda y reflexiona”.

-Aristóteles

Conclusiones

Se desarrolló un método para depositar películas delgadas de buena calidad para los compuestos de coordinación del tipo: **[Tb(acac)₃(fen)]** y **[Tb(cum)₃(fen)]** utilizando el método de depósito de *spin-coating*. Esto permitió implementar dichos materiales en dispositivos orgánicos emisores de luz con diversas arquitecturas, siendo la mejor: **FTO/PEDOT:PSS/PVK/[CC]/FM**.

Se construyeron **2 OLEDs** que encendieron, de los cuales uno contiene un nuevo compuesto de coordinación de iones lantánidos (III) con un ligante derivado de cumarina sintetizado por primera vez en el grupo de investigación. Ambos fueron caracterizados de tal forma, que se corroboró que la configuración final de la arquitectura de las capas que los componen, así como las condiciones de depósito y los materiales empleados fue la más adecuada.

Los dispositivos funcionales tienen un voltaje de encendido de 5.0 V-5.5 V utilizando **[Tb(acac)₃(fen)]** como capa emisiva y de **4.5 V-5 V** si se cambia por **[Tb(cum)₃(fen)]**. Esto es prometedor ya que se son valores bajos, una de las características más importantes de los OLEDs¹¹⁷, además se encuentran dentro de los parámetros reportados en los cuales otros dispositivos que implementan [CC] como capa emisiva han logrado encender¹⁰⁶. Además, en todos los casos la luz emitida por los dispositivos se apreció en una oscuridad parcial, debido a que aún con la cajita oscura que se fabricó existían fuentes de luz alrededor del laboratorio al momento de probar los dispositivos y estos se percibieron claramente, lo cual puede ser indicativo de una eficiencia alta.

La luz emitida por los dos compuestos corresponde a una emisión verde con coordenadas de cromaticidad CIE (0.27,0.72).

En general se comprobó la hipótesis de que estos materiales resultarían adecuados para su implementación en OLEDs, lo que logramos aquí fue importante pues este material es nuevo y si se intercambia al ion lantánido en los [CC] se obtiene una gama de colores, e inclusive OLEDs para aplicaciones infrarrojas.

Perspectivas

Como trabajo futuro en esta línea de investigación se contempla hacer las mediciones de la eficiencia energética y rendimiento cuántico de los dispositivos fabricados en esta tesis, así como probar con los compuestos análogos del resto de la serie lantánida.

Adicionalmente, se proponen los siguientes experimentos para fabricar nuevos y mejores dispositivos:

1. Cambiar el cátodo de FM por Al/Ca o LiF/Al depositados al vacío con la finalidad de mejorar el contacto entre la superficie metálica y la última capa del dispositivo.

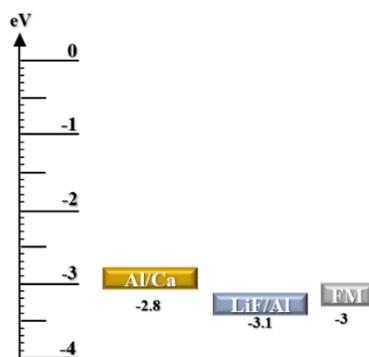


Figura 82. Representación de los valores de función trabajo para diferentes cátodos.

2. Colocar el compuesto de coordinación de la forma $[\text{Eu}(\text{cum})_3(\text{fen})]$ como capa emisiva en un dispositivo OLED siguiendo la arquitectura (FTO/PEDOT:PSS/PVK/[CC]/FM). En este punto se puede cambiar el FM, siempre y cuando alguno de los otros cátodos funcionen igual o mejor que este.

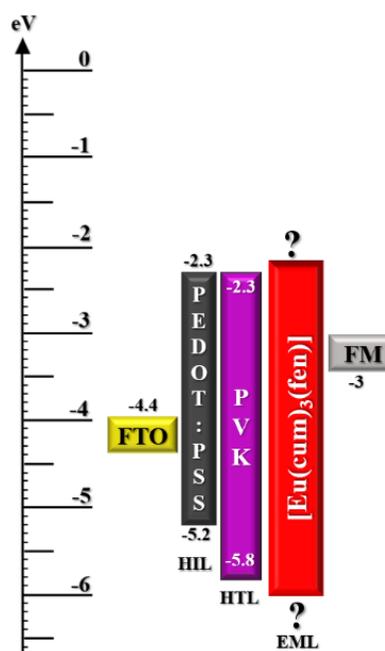


Figura 83. Diagrama de alineación de bandas para la propuesta de arquitectura utilizando el compuesto $[\text{Eu}(\text{cum})_3(\text{fen})]$ como capa emisiva.

3. Implementar el compuesto de coordinación de la forma $[\text{Tb}(\text{cum})_3(\text{S})_2]$ como capa emisiva modificando la arquitectura de las siguientes formas:

- A) FTO/PEDOT:PSS/PVK/[CC]/Bphen/FM
- B) FTO/PEDOT:PSS/PVK/[CC]/TPBi/FM
- C) FTO/PEDOT:PSS/PVK/[CC]/BCP/FM
- D) FTO/PEDOT:PSS/PVK/[CC]/BCP/Alq₃/FM

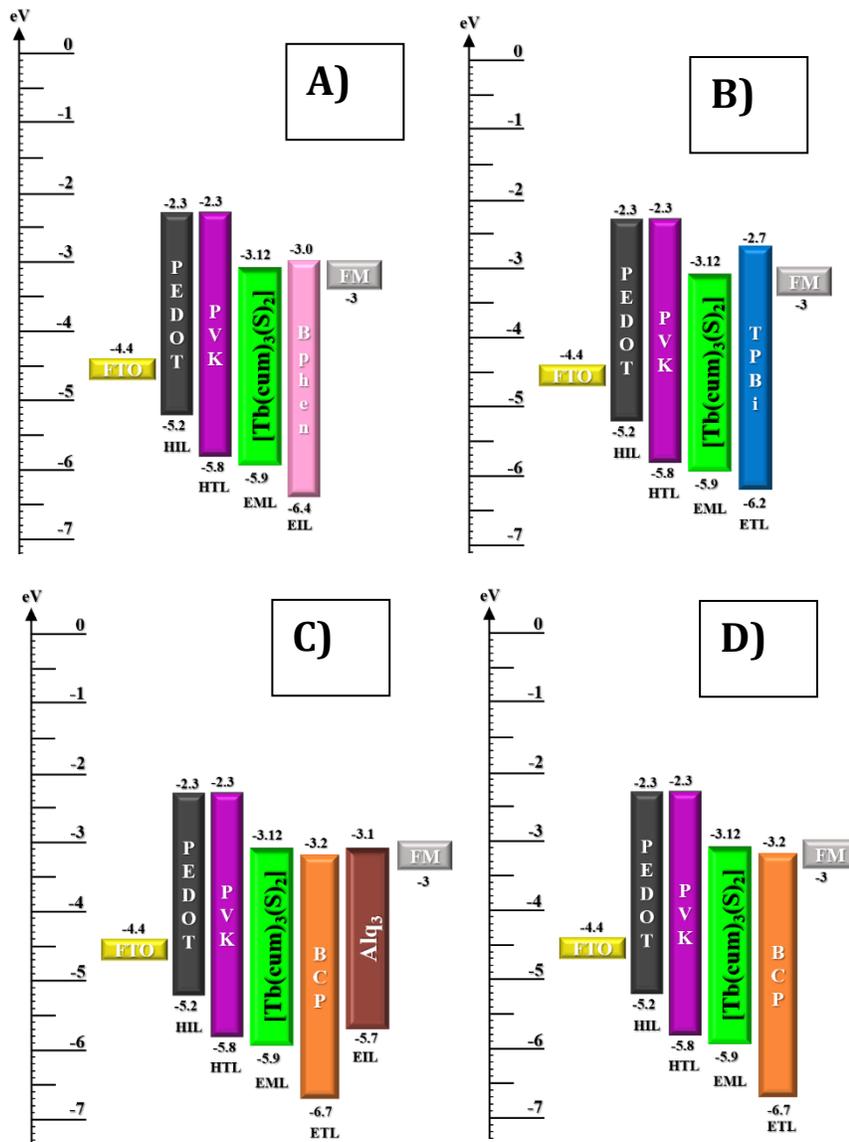


Figura 84. Diagrama de alineación de bandas para las arquitecturas propuestas en el inciso 3.

En caso de que alguna llegue a ser eficiente, replicar con el compuesto $[\text{Eu}(\text{cum})_3(\text{S})_2]$.

4. Probar los compuestos de coordinación de la forma $[\text{Ln}(\text{cum})_3(\text{Bphen})]$, donde $\text{Ln} = \text{Tb}$ o Eu ., como capa emisiva en dispositivos con la siguiente arquitectura: (FTO/PEDOT:PSS/PVK/[CC]/FM)

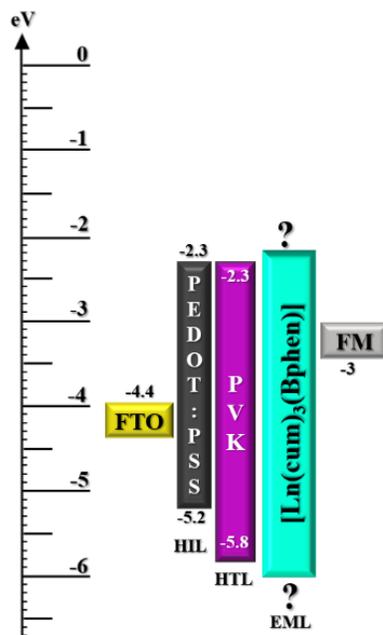


Figura 85. Diagrama de alineación de bandas para la propuesta de arquitectura utilizando el compuesto de la forma $[\text{Ln}(\text{cum})_3(\text{Bphen})]$ como capa emisiva.

REFERENCIAS



“Si he logrado ver más lejos, ha sido porque he subido a hombros de gigantes”.

-Issac Newton

1. Schubert EF, Kim JK, Luo H, Xi JQ. *Rep. Prog Phys* 2006;69:3069–99.
2. *Optoelectronics - An introduction (2nd edition)*, by J. Wilson and J.F.B. Hawkes. Englewood Cliffs, NJ, Prentice Hall, 1989,(p.p 2)
3. Segura Bermúdez Jairo Alonso, Estudio del efecto de capas transportadoras de huecos en la eficiencia de un OLED, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2013-47
4. Stinson SC. *Chem Eng News* 2000;78:)22
5. Howard WE. *Sci Am* 2004;290:76.
6. Yersin H. *Top Curr Chem* 2004;241:1
7. Zhou GJ, Wong W-Y, Yang XL. *Chem Asian J* 2011;6:1706.
8. Lowry MS, Bernhard S. *Chem Eur J* 2006;12:7970.
9. Langeveld BMW, Schubert US. *Adv Mater* 2005;17:1109.
10. Yang XL, Yao CL, Zhou GJ. *Platinum Met Rev* 2013;57:2.
11. Wang Jian, Zhang Fujun, Zhang Jian, Tang Weihua, Tang Aiwei, Peng Hongshang, et al. *J Photochem Photobiol, C: Photochem Rev* 2013;17:69–104
12. Pope M, et al. *J Chem Phys* 1963 ;38:2042.
13. Tang CW, Vanslyke SA. *Appl Phys Lett* 1987;51(12):913.
14. Qu'ici, S. ; Marzanni, G.; Forni, A.; Accorsi, G.; Barigelletti, F. *Inorg. Chem.* 2004, 43, 1294–1301
15. Weissman, S. I. *J. Chem. Phys.* 1942, 10, 214–217.
16. Kido, J.; Okamoto, Y. *Chem. Rev.* 2002, 102, 2357–2368.
17. (a) Andreiadis, S. A.; Gauthier, N.; Imbert, D.; Demadrille, R.; Pecaut, J.; Mazzanti, M. *Inorg. Chem.* 2013, 52, 14382–14390. (b) Zheng, Y.; Lin, J.; Liang, Y.; Lin, Q.; Yu, Y.; Meng, Q.; Zhou, Y.; Wang, S.; Wang, H.; Zhang, H. *J. Mater. Chem.* 2001, 11, 2615–2619.
18. (a) Bellusci, A.; Barberio, G.; Crispini, A. G.; Ghedini, M.; La Deda, M.; Pucci, D. *Inorg. Chem.* 2005, 44, 1818–1825. (b) Freund, C.; Porzio, W.; Giovanella, U.; Vignali, F.; Pasini, M.; Destri, S.; Mech, A.; Di Pietro, S.; Di Bari, L.; Mineo, P. *Inorg. Chem.* 2011, 50, 5417– 5429. (c) Biju, S.; Raj, D. B. A.; Reddy, M. L. P.; Kariuki, B. M. *Inorg. Chem.* 2006, 45, 10651–10660. (d) Zucchi, G.; Murugesan, V.; Tondelier, D.; Aldakov, D.; Jeon, T.; Yang, F.; Thuery, P.; Ephritikhine, M.; Geffroy, B. *Inorg. Chem.* 2011, 50, 4851–4856. (e) Eliseeva, S. V.; Pleshkov, D. N.; Lyssenko, K. A.; Lepnev, L. S.; Bü nzli, J. C. G.; Kuzmina, N. P. *Inorg. Chem.* 2011, 50, 5137–5144. (f) Raj, D. B. A.; Francis, B.; Reddy, M. L. P.; Butorac, R. R.; Lynch, V. M.; Cowley, A. H. *Inorg. Chem.* 2010, 49, 9055–9063. (g) Holz, R. C.; Thompson, L. C. *Inorg. Chem.* 1988, 27, 4640–4644. (h) Yang, C.; Fu, L.-M.; Wang, Y.; Zhang, J.-P.; Wong, W.-T.; Ai, X.-C.; Qiao, Y.-

- F.; Zou, B.-S.; Gui, L.-L. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2004, 43, 5010–5013. (i) Eliseeva, S. V.; Kotova, O. V.; Gumy, F.; Semenov, S. N.; Kessler, V. G.; Lepnev, L. S.; Bü nzli, J. C. G.; Kuzmina, N. P. *J. Phys. Chem. A* 2008, 112, 3614–3626. (j) Stanley, J. M.; Zhu, X. J.; Yang, X. P.; Holliday, B. J. *Inorg. Chem.* 2010, 49, 2035–2037
19. Alonso, M.Y., Brunet, E., Juanes O., Rodríguez-Ubis, J.C., *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2002, 147, 113-125.
 20. (a) Roh, S. G., Baek, N. S., Hong, K. S., Kim, H. K., *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2004, 25, 343-344. (b) Lis, S., Staninski, K., Grzyb, T., *International Journal of Photoenergy*, 2008, 1-6. (c) Milanova, M., Zaharieva, J., Manolov, I., Getzova, M., Todorosky, D., *Journal of Rare Earths*, 2010, 2, 66-74. (d) Matoo, N. Absorption and fluorescence spectra of coumarins. *Trans. Faraday Soc.* 1956, 52, 1184–1194 (e) Valeur, B. *Molecular Fluorescence*; Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001; p 60.
 21. *Handbook of Optoelectronics (Volumen I)*, by Dakin P John and Brown G W Robert, UK, Taylor & Francis Group, 2006 (p.p 1616)
 22. *Perspectives in Optoelectronics* by S S Jha (Tata Inst. of Fundamental Res.), India, World Scientific, 1995 (pp. 960)
 23. Muschaweck Julius. Optoelectronic component and illumination device. US812433 B2, 2012
 24. Han Tae-Kyu. Illumination apparatus. US8072123 B1
 25. *Optoelectronics Market-Growth, Trend, And Forecast (2019-2024)* by MORDOR INTELLIGENCE, Market Insights Reports, 2019 (pp. 120).
 26. Contaminación Lumínica, Instituto de Astronomía de la UNAM: https://www.astroscu.unam.mx/IA/index.php?option=com_content&view=article&id=673&Itemid=273&lang=es (Consultado el 24/08/20)
 27. Ocultando la oscuridad: contaminación lumínica, Sierra Bautista Lorena, Universidad Autónoma Metropolitana: <https://www.conacyt.gob.mx/index.php/comunicacion/ciencia-para-la-sociedad/notas-informativas/1040-ocultando-la-oscuridad-contaminacion-luminica> (Consultado el 24/08/20)
 28. Thejokalyani, N., & Dhoble, S. J. (2014). Importance of Eco-Friendly OLED Lighting. *Defect and Diffusion Forum*, 357, 1–27. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ddf.357.1>
 29. (a) Halper Mark, Acuity promises affordable OLED luminaires in OLEDWorks Alliance, *LEDsMAGAZINE*, 2019: <https://www.ledsmagazine.com/leds-ssl->

- design/oleds/article/16699089/acuity-promises-affordable-oled-luminaires-in-oledworks-alliance (Consultado el 24/08/20). (b) Rountree K., Davis L. et al., Round 2 Update of Stress Testing Results for Organic Light—Emitting Diode Panels and Luminaires: Solid-State Lighting Technology Area, U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2018.
30. OLED Light, LG Display: http://www.lgdisplay.com/eng/product/oled_light.jsp (Consultado el 24/08/20)
 31. (a) Akhilesh Ugale, et al. Potential of europium and samarium β -diketonates as red-light emitters in organic light-emitting diodes. *Advanced Nanomaterials*, 20118 (p.p. 59-97). (b) OLED Basics, Office of Energy Efficiency & Renewable Energy: <https://www.energy.gov/eere/ssl/oled-basics> (Consultado el 24/08/20) (c) Boroson Michael, CTO OLEDWorks: <https://www.oledworks.com/news/blog/cost-efficiency-lifetime-no-longer-hurdles-for-oled-light/> (consultado el 24/08/20)
 32. Jwo-Huei Jou, et al. Approaches for fabricating high efficiency organic light emitting diodes. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3, 2974.
 33. (a) K.M.M. Krishna Prasad, et al., Basic aspects and applications of tristimulus colorimetry, *Talanta* 43 (1996), 1187-1206. (b) R.J. Mprtimer, T.S. Varley/*Displays* 32 (2011) 35-44.
 34. S. Westland, The CIE System, J. Chen et al. (eds.), *Handbook of Visual Display Technology*, Springer International Publishing Switzerland 2016; 2:161-169.
 35. (a) Andres Julien, et al., Colorimetry of Luminescent Lanthanide Complexes, *Molecules* 2020, 25, 4022; doi:10.3390/molecules25174022. (b) Manzur Jorge et al., Enhancement of Terbium (III)-Centered Luminescence by Tuning the Triplet Energy Level of Substituted Pyridylamino-4-R-Phenoxy Tripodal Ligands, *Inorganic Chemistry* 2020 59 (8), 5447-545. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c00023. (c) Gang Yu et al., Highly efficient terbium (III)-based organic light-emitting diodes obtained by exciton confinement, *J. Mater. Chem. C*, 2015, DOI: 10.1039/c5tc02944a. (d) Boddula Rajamouli, Luminescent Eu (III) complexes based on phenanthro-imidazole ligands for White LEDs/OLEDs and temperature sensors: Combined experimental and theoretical investigations, National Institute of Technology Rourkela, Odisha India, 2017.
 36. D.A. Atwood, *The Rare Earth Elements: Fundamentals and applications*, John Wiley and sons, United Kingdom, 2012.
 37. T. Moeller, *Journal of Chemical Education*, 1970, 47, 417.
 38. Huang, C., *Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd., Peking, China 2010.

39. Lloyd, D. R., *J. Chem. Educ.*, 1970, 47, 417-423.
40. A) Tenorio Guevara, 2019, Efecto de un ligante secundario X en la luminiscencia de compuestos del tipo $[\text{Ln}(\text{Cum})_3(\text{X})]$ (Tesis de Licenciatura), UNAM. B) *Dalton Trans.*, 2020, 49, 13671
41. Cotton, S., *Lanthanide and Actinide Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd., 2006
42. Binnemans, K., *Chem. Rev.*, 2007, 107, 2592-2614.
43. Gaillard, C., Billard, L., Chaumont, A., Mekki, S., Ouadi, A., Denecke, M.A., Moutiers, G., Wipff, G., *J. Inorg. Chem.*, 2005, 44, 8355-8367.
44. Prodius, H., Mudrig, A. V., *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 2016, 50, 395-420.
45. D. G. Karraker, Coordination of trivalent lanthanide Ions, *Journal of Chemical Education*, Volumen 47, Number 6, June 1970
46. A) *Inorg. Chem.* 2018, 57, 3, 908-911 b) Ó. Gúzman Méndez., 2017, Síntesis de compuestos de coordinación de iones lantánido (III) con un ligante derivado de cumarina. Estudio de propiedades ópticas (Tesis de Maestría), UNAM.
47. K. Binnemans, *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, 295, 1-45.
48. Bünzli, J.C., Eliseeva, S. V., *Basic of lanthanide photophysic.*, Springer Series on fluorescence Volumen 7, 2010, pp.1-45.
49. Bünzli, J. C., Piguet, C., *Chem. Soc. Rev.*, 2005, 34, 1048-1077
50. G. Blasse, *Chemical Physics Letters*, 1973, 20, 573-574.
51. J.-C. Bünzli and S. Eliseeva, *Lanthanide Luminiscence*, 2010, 7, 1-45.
52. Dieke, G., *American Journal of Physics*, 1970, 38, 399-400.
53. Peijzel, P.S., Meijerink, A., Wegh, R.T., Reid, M. F., Burdick, G. W., *Journal of solid state Chemistry*, 2005, 178, 448-453.
54. B. Valeur and M.N. Berberan-Santos, *Journal of Chemical Education*, 2011, 88, 731-738
55. Nisa Khan M. *Understanding LED illumination*. CRC Press, 2014
56. Souza, E.R., Zulato, C.H.F., Mazali, I. O., Sigoli, F.A., *J. Fluoresc.*, 2013, 23, 939-946.
57. B. Wardle, *Principles and Applications of photochemistry*, John Wiley & Sons, Ltd., Manchester, Reino Unido, Primera Edición, 2009.
58. M. Quaranta, S. M. Borisov and I. Klimant, *Bioanalytical reviews*, 2012, 4, 115-157
59. J.-C. Bünzli, *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, 293-294, 19-47
60. L. Armelao, Quici, S., Barigelletti, F., Accorsi, G., Bottaro, G., Cavazzini, M., Tondello, E., *Coord. Chem. Rev.*, 2010, 487-505.

61. S.I. Weissman, *The Journal of Chemical Physics*, 1942,10,241-217.
62. Petoud, S., Cohen, S.M., Bünzli, J.-C.G., Raymond, K.N.J. *Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 13324
63. Dossing, A., *Eur. J. Inorg. Chem.*,2005,8,1425-1435
64. S.V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.* 2010,39,189
65. (a) M.A. Katkova, M.N. Bochkarev, *Dalton Trans.* 210,39,6599. (b) A. D'Aléo, F. Pointillart, L. Ouahab, C. Andraud, O. Maury, *Coor. Chem. Rev.* 2012, 256,1604.
66. (a) S. Biju, R.O. Freire, Y.K. Eom, R. Scopelliti, J.-C. G. Bünzli, H.K. Kim, *Inorg. Chem* 2014, 53,8407. (b) A. de Bettencourt-Dias, J.S.K. Rossini, *Inorg. Chem.* 2016,55,9954
67. (a)R. Rodríguez-Cortina, F. Avecilla, C. Platas-Iglesias, D. Imbert, J.-C. G. Bünzli, A. de Blas, T. Rodríguez-Blas, *Inorg. Chem.* 2002,41,5336. (b)C.Yang, L.-M. Fu, Y. Wang, J.-P. Zhang, W.-T. Wong, X.-C. Ai, Y.-F. Qiao, B.-S Zou, L.-L. Gui, *Angew. Chem.*2004,116,5120.
68. (a)D. Nie, z. Chen, Z. Bian, J. Zhou, Z. Liu, F. Cjen, Y. Zhao, C. Huang, *New J. Chem.* 2007, 31, 1639. (b)A. D'Aléo, A. Picot, A. Beeby, J. A. Gareth Williams, B. Le Guennic, C. Andraud, O. Maury, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 10258. (c)W.-S. Lo, JJ. Zhang, W.-T. Wong, G.-L. Law, *Inorg. Chem.* 2015, 54, 3725.
69. Wang, Liding & Zhao, Zifeng & Wei, Chen & Wei, Huibo & Liu, Zhiwei & Bian, Zuqiang & Huang, Chunhui. (2019). Review on the Electroluminescence Study of Lanthanide Complexes. *Advanced Optical Materials*.
70. J. Feng and H. Zhang, *Chemical Society Reviews*, 2012,42,387-410.
71. a) G.A. Crosby, R.E. Whan, R.M. Alire, *J. Chem. Phys.*, 1961,34,743; b) G.A. Crosby, R.E. Whan, J.J. Freeman, *J. Phys. Chem.*, 1962,66,2493.
72. Sorensen, T.J.; Thompson, A. L.; Junker, A.K.R.; Hill, L. R.; Faulkner, S. *Dalt. Trans.* 2018,47 (14), 4793-4804.
73. Latva, M.; Takalo, H.; Mukkala, V.-M.; Matachescu, C.; Rodríguez-Ubis, J.C.; Kankare, J.J. *Lumin.* 1997,75,148-170.
74. Filipescu et al., *J. Phys. Chem.* 1964, 68, 11, 3324-3346
75. A) Parker, D., *Coord. Chem. Rev.*,2000,205,109-130. B) Hanaoka, K., Kikuchi, K., Koijima, H., Urano, Y., Nagano, T., *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 12470-12476.
76. A) Brouwer, A.M., *Pure Appl. Chem.*, 2011,3,2213-2228. B) Meech, S.R., Phillips, D., *J. Photochem.*, 1983, 23, 193-218.
77. J.-C. Bünzli and S. Eliseeva, *Chemical Society Reviews* 2013, 4, 1939-1950.
78. A. Horvath, *Diccionario de los elementos*. Santiago de Chile: Universidad de Chile, 1981.

79. A) J. De Jersery, P. J. Morley, R. B. Martin, "Lanthanide probes in biological systems: characterization of luminescence excitation spectra of terbium complexes with proteins", *Biophys. Chem.*, 1981, 13(3), 233-243. B) D.R. Lide, C. R. Hammond, "The Elements", in *CRC Handbook of chemistry and Physics*, 86th ed., 2005, CRC Press.
80. F. S. Richardson, "Terbium (III) and Europium (III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems", *Chem. Rev.*, 1982, 82(5), 541-552.
81. Bünzli, J. C.G. Benefiting from the Unique properties of lanthanide Ions *Accounts Chem. Res.*, 39, 53-61, (2005)
82. N. Sabbatini, M. Guardigli and J.-M. Lehn, *Coordination Chemistry Reviews*, 193, 123, 201-228
83. A) R.D. Archer, H. Chen and L. C. Thompson, *Inorganic Chemistry*, 1998, 37, 2089-2095. B) L.-J. Xu, G.-T. Xu and Z.-N. Chen, *Coordination Chemistry Reviews*, 2014, 273-274, 47-62. C) P. Gawryszewska, J. Sokolnicki and J. Legendziewicz, *Coordination Chemistry R E VIEWS*, 2005, 249, 2489-2509.
84. Trupp, Leandro Julián. (2019). Diseño, síntesis y caracterización de derivados de bases de Tröger como potenciales ligandos en complejos luminiscentes de iones lantánidos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
85. Sun, L., Qui, Y., T., Feng, J., Deng, W., Shi, L., *Luminiscence*, 2015,30,1071-1076.
86. Armelao, L.; Quici, S.; Barigelletti, F.; Accorsi, G.; Bottaro, G.; Cavazzini, M.; Tondello, E. *Coord. Chem. Rev.* 2010, 254 (5-6), 487-505
87. Daniil S. Koshelev, Tatyana Yu Chikineva, Vladislava Yu Kozhevnikova (Khudoleeva), Alexey V. Medvedko, Andrey A. Vashchenko, Alexander S. Goloveshkin, Dmitry M. Tsymbarenko, Alexey A. Averin, Anna Meschkov, Ute Schepers, Sergey Z. Vatsadze, Valentina V. Utochnikova, On the design of new europium heteroaromatic carboxylates for OLED application, *Dyes and Pigments*, Volume 170,2019,107604,ISSN 0143-7208.
88. Carmona P., Implementación de (EDBE)PbBr₄ (EDBE=2'2[etilendioxi]bis-[etilamonio]) como material electroluminiscente en diodos emisores de luz blanca, Tesis de Maestría, 2018.
89. A) T. Xiao et al. / *Organic Electronics* 14 (2013) 2555-2563 B) *RSC Adv.*, 2017, 7, 18456-18465
90. A) Rexalin,A., *Cauvery Research Journal*, 2007, 1, 75-81. B) Abdou, M. M., *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, 10, 3664-3675. C) Tanaka, T., Yamashita, K., Hayashi, M., *Heterocycles*, 2010, 80, 631-636.

91. Singh et al., *Cogent Chemistry* (2016), 2: 1134993
92. A) S.F. Tayyari, F. Milani-nejad / *Spectrochimica Acta Part A* 56 (200) 2679–2691. B) D. L. Howard et.al. , *J. Phys. Chem. A* 2015, 119, 29, 7980–7990.
93. Stuart, B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications*, Sydney, Wiley, Australia. 2004.
94. A) Yu, Z., Shen, L., Li, D.*et al.* Fluctuation of photon-releasing with ligand coordination in polyacrylonitrile-based electrospun nanofibers.*Sci Rep* **10**, 926 (2020). B) Zhu, J., Yan, C., Li, Q., Ouyang, H., Wang, K., Yuan, F., & She, X. (2016). Superior photoluminescence properties of poly (N-vinylcarbazole) and lanthanide complexes ternary co-doping system.
95. Zugasti D., Síntesis y caracterización de C₄N₂H₁₄PbBr₄ para su uso en diodos emisores de luz blanca, Tesis de Mestría, 2019.
96. Sifuentes L.D., Síntesis y caracterización de moléculas con alto potencial para su uso en celdas orgánicas fotovoltaicas, Tesis de Doctorado, 2020
97. M. Paramasivam, A. Gupta, A. Raynor, S. Bhosale, K. Bhanuprakash, and V. Rao, “Small Band Gap D- π -A- π -D. Benzothiadiazole Derivates with Low-Lying HOMO levels as Potential Donors for Applications in Organic Photovoltaics: A combined Experimental and Theoretical Investigation,” *RSC Advances* 4, no. 67 (2014): 35318-31.
98. Y. Farré, M. Raissi, A. Fihey, Y. Pellegrin, E. Blart, D. Jacquemin, and F. Odobel, “Synthesis and Properties of New Benzothiadiazole-Based Push-Pull Dyes for p-Type Dye Sensitized Solar Cells”, *Dyes and Pigments* 148 (2018): 154-66.
99. Ahmed, M., Attia, M., Abd-Elzaher, M., Farag, A., Youssef, A., Sheta, S. (2015). Synthesis and Characterization of Tb(III)-acetylacetonate complex and its analytical application for hydrochlorothiazide determination in pharmaceutical preparation and biological fluids *Journal of Scientific Research in Science*, 32(part 1), 291-307. Doi: 10.21608/jsrs.2015.18812
100. V. Martínez-Miranda, *Complejos de Disproso con el ligante macrocíclico tetrarenilporfirina*, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, 1992.
101. R. Ishimatsu, E. Kunisawa, K. Nakano, C. Adachi, T. Imato, *Chemistry Select* **2019**, 4, 2815.
102. *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 17876-17887.
103. Glowacki, Ireneusz & Łuszczczyńska, Beata & Dobruchowska, Ewa & Ulanski, Jacek. (2009). Energy and charge transfer in polymers as seen by spectrally resolved thermoluminescence. *Proc SPIE*. 7487. 10.1117/12.835912.
104. Bera, D., Qian, L., Tseng, T.-K., & Holloway, P. H. (2010). Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review. *Materials*, 3(4), 2260–2345. <https://doi.org/10.3390/ma304226>

105. P. Chamorro-Posada, J. Martín. Gil, P. Martín. Ramos, and L. M. Navas Gracia. Fundamentos De La Tecnología OLED. Departamento de Teoría de la Señal e Ingeniería Telemática y Departamento de Ingeniería Agrícola y Forestal, Universidad De Valladolid, España, 2008b. D Legal: VA-932-2008; ISBN 978-84-936644-0-4.
106. a) *J. Mater. Chem. C*, 2016,4, 121-125, b) *Inorg. Chem.* 2015, 54, 23, 11209–11225. Publication Date: November 13, 2015 <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01630>, c) Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Vol. 35 , chapter 225, edited by K.A. Gschneidner, Jr., J.-C.G. Bünzli and V.K. Pecharsky © 2005 Elsevier B.V. All rights reserved. DOI: 10.1016/S0168-1273(05)35003-3
107. Boylestad, Robert L., y Nashelsky, Louis., *Electrónica: teoría de circuitos y dispositivos electrónicos*, 8a. ed., PEARSON EDUCACIÓN, México, 2003, p.p 1040.
108. D. Clarke y J. Grainger *Polarized Light and Optical Measurement* (Pergamon Press, New York, 1971).
109. A) W. Shockley, *Bell Syst. Tech. J.* 28, 435 (1949), B) William Shockley (Jul 1949). The Theory of p-n Junctions in Semiconductors and p-n Junction Transistors . The Bell System Technical Journal (en inglés) 28 (3): 435-489.
110. Yang Y, Yang X, Yang W, Li S, Xu J, Jiang Y. Ordered and ultrathin reduced graphene oxide LB films as hole injection layers for organic light-emitting diode. *Nanoscale Res Lett.* 2014 Oct 1;9(1):537. doi: 10.1186/1556-276X-9-537. PMID: 25298757; PMCID: PMC4188827.
111. Alfred SA, *aplicaciones del LED en diseños de iluminación*, Marcombo, 2020, p.p. 444.
112. *Chem. Rev.* 2009, 109, 9, 4283–4374, Publication Date: August 4, 2009
113. Comby-Bünzli, *Handbook in the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 37, chapter 235: Lanthanide near-infrared luminescence in molecular probes and devices, Elsevier B.V., 2007
114. D.S. Koshelev, et al. On the design of new europium heteroaromatic carboxylates for OLED application, *Dyes and Pigments*, Volume 170, 2019, 107604, ISSN 0143-7208, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107604>.
115. *J. Mater. Chem.*, 2001,11, 2615-2619
116. *Applied Physics Letters* 66, 2679 (1995); doi: 10.1063/1.113123
117. Thanh-Tuan Bui, Fabrice Goubard, Malika Ibrahim-Ouali, Didier Gignes, Frederic Dumur. Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters for Deep Blue Organic Light Emitting Diodes: A Review of Recent Advances. *Applied Sciences*, MDPI, 2018, 8 (4), pp.494. ff10.3390/App8040494ff. ffhal-02091296

118. Oksana Ostroverkhova, Handbook of Organic Materials for Optical and (Opto)Electronic Devices, Woodhead Publishing, 1st Edition-August 31, 2013, pp 832.
119. Yakimanskii, A.V., Goikhman, M.Y., Podeshvo, I.V. *et al.* Luminescence of Ln³⁺ lanthanide complexes in polymer matrices. *Polym. Sci. Ser. A* **54**, 921–941 (2012).
120. Shanting Zhang. Study of fluorine-doped tin oxide (FTO) thin films for photovoltaics applications. Materials. Technische Universität (Darmstadt, Allemagne), 2017. English. ffNNT : 2017GREAI021ff. fftel-01689976
121. Frenkel, J. (1931). On the Transformation of light into Heat in Solids. I. *Physical Review* **37**: 17. [Bibcode:1931PhRv...37...17F doi:10.1103/PhysRev.37.17](https://doi.org/10.1103/PhysRev.37.17)
122. Neamen, Donald A. (2003). *Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles (3rd ed.)*. McGraw-Hill Higher Education [ISBN0-07-232107-5](https://doi.org/10.1002/9780072321075).
123. Materials 2010, 3, 4892-4914; doi:10.3390/ma3114892
124. Hui Xu, Qiang Sun, Zhongfu An, Ying Wei, Xiaogang Liu, Electroluminescence from europium(III) complexes, Coordination Chemistry Reviews, Volumes 293–294, 2015, Pages 228-249, ISSN 0010-8545, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.018>.
125. *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 94-107
126. Song Byeongseop, Controlling Thin-film Morphology and incorporation novel semiconducting molecules toward high performance organic optoelectronic devices, Requirement of the degree of Doctor Philosophy (Electrical Engineering), University of Michigan, 2018.
127. Giovanella, U., Pasini, M., Botta, C. (2016). Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs): Working Principles and Device Technology. In: Bergamini, G., Silvi, S. (eds) Applied Photochemistry. Lecture Notes in Chemistry, vol 92. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-31671-0_3
128. Kalyani, N.T., & Dhoble, S.J. (2012). Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology—A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, *16*, 2696-2723.
129. N. Thejo Kalyani, S.J. Dhoble / *Renewable and Sustainable Energy Reviews* *16* (2012) 2696–2723
130. Uoyama, H., Goushi, K., Shizu, K. *et al.* Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature* **492**, 234–238 (2012). <https://doi.org/10.1038/nature11687>
131. *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 121-125
132. *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 1491–1496
133. J. Norris Benjamin, Characterization of Organic Light-Emitting Devices, thesis for the degree of Master of Science, Oregon State University, 1999.

134. Binnemans K., Chemical Reviews, 2009, Vol. 109, No. 9.
135. Valentina V. Utochnikova, Chapter 318 - Lanthanide complexes as OLED emitters, Editor(s): Jean-Claude G. Bünzli, Vitalij K. Pecharsky, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Elsevier, Volumen 59, 2021, Pages 1-91, <https://doi.org/10.1016/bs.hpcr.2021.05.001>
136. N. P. Kuz'mina and S. V. Eliseeva, Photo and Electroluminescence of Lanthanide(III) Complexes, RUSSIAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, Vol. 51:No. 1, 2006. DOI: 10.1134/S0036023606010141
137. S. Kappaun, C. Slugovc, and E. J.W. List. Phosphorescent organic light-emitting devices: Working principle and iridium based emitter materials. Int. J. Mol. Sci., 9, 2008.
138. Kido and Okamoto, Chemical Reviews, 2002, Vol. 102, No. 6.
139. Katkova, M. A., & Bochkarev, M. N. (2010). New trends in design of electroluminescent rare earth metallo-complexes for OLEDs. *Dalton Transactions*, 39(29), 6599-6612.
140. Salehi, A., Dong, C., Shin, DH. *et al.* Realization of high-efficiency fluorescent organic light-emitting diodes with low driving voltage. *Nat Commun* **10**, 2305 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10260-7>
141. Chamorro-Posada, P., J. Martín-Gil, P. Martín-Ramos, L.M. Navas-Gracia, *Diodos orgánicos emisores de luz (OLED) para iluminación de estado sólido*. Dpto. de Teoría de la Señal e Ingeniería Telemática, y Dpto. de Ingeniería Agrícola y Forestal, Universidad de Valladolid, Abril 2009. Available online, with permission from the authors, at the webpage: <http://www.scribd.com/doc/14715105/OLED-para-iluminacion-de-estado-solido>

INFORMACIÓN SUPLEMENTARIA

(SI^{XV})

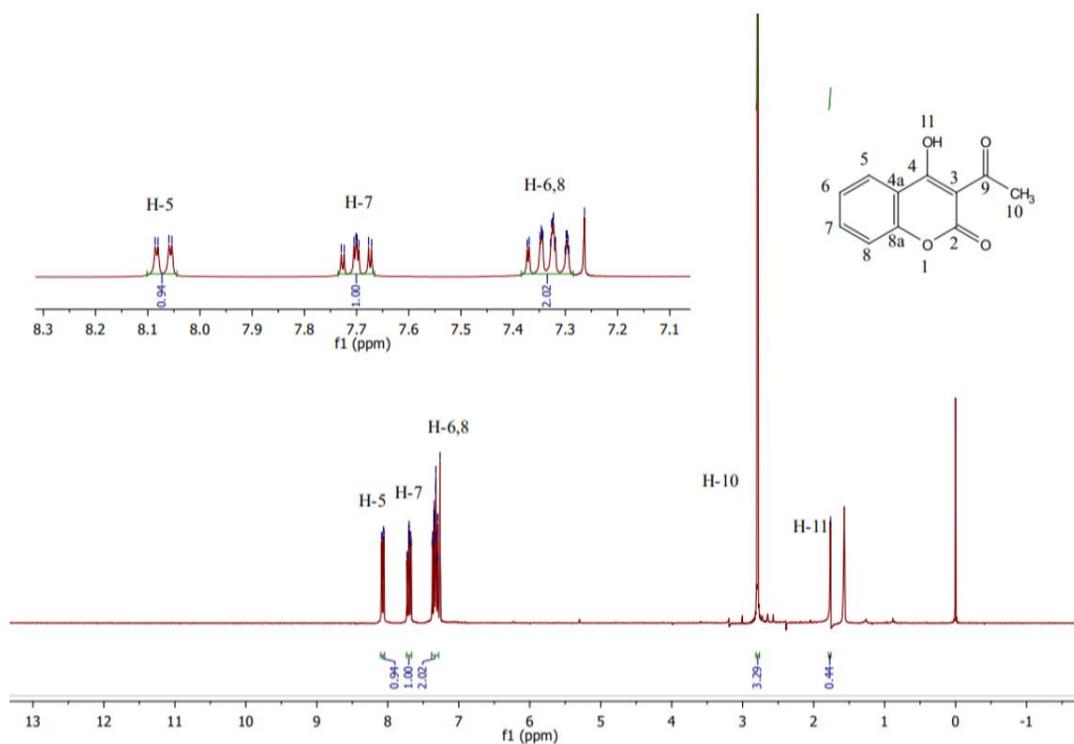


“El conocimiento no es suficiente; debemos de aplicarlo. El desear no es suficiente; debemos de hacerlo realidad”.

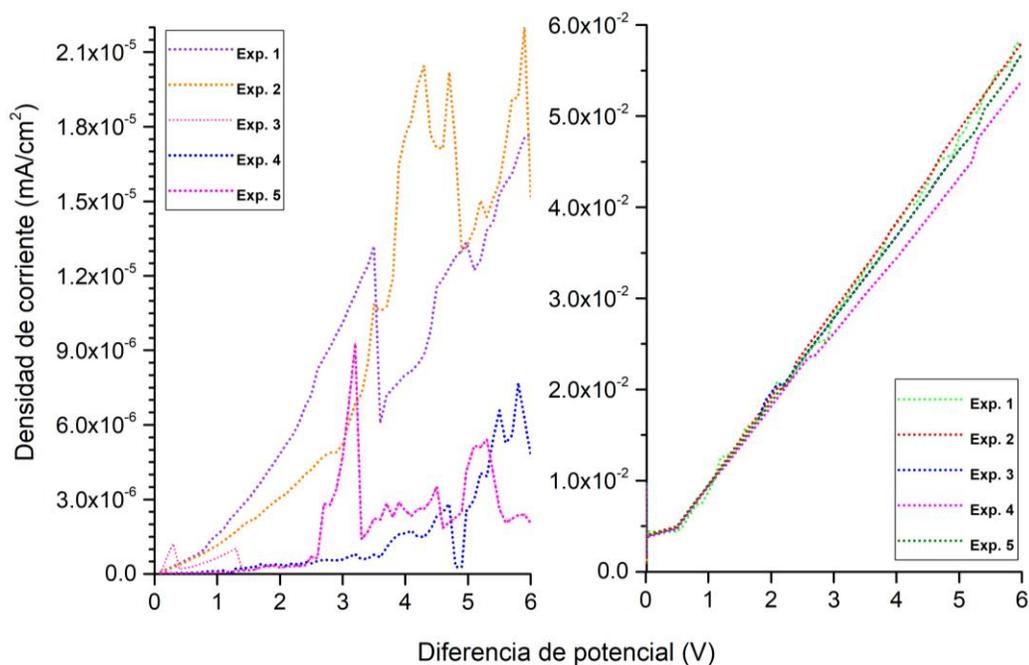
–Johann Wolfgang von Goethe

^{XV} Se denotó así por sus siglas en inglés (Supplementary Information).

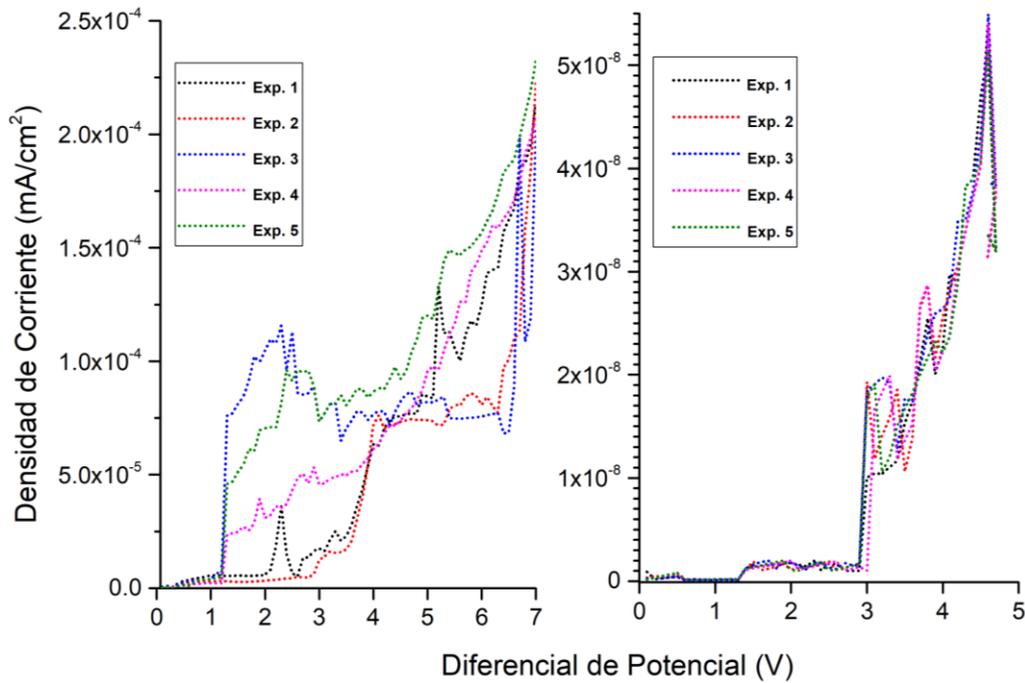
S.I.1 Espectro de RMN-H1 del ligante HCum.



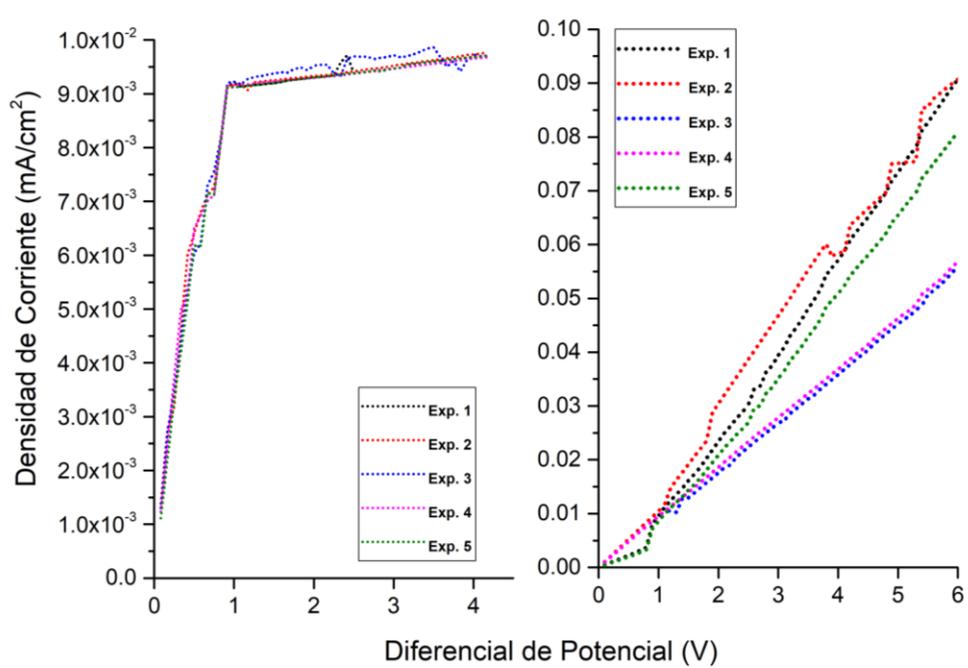
S.I.2. Curvas JV para la arquitectura 1 sobre ITO (izquierda) y FTO (derecha).



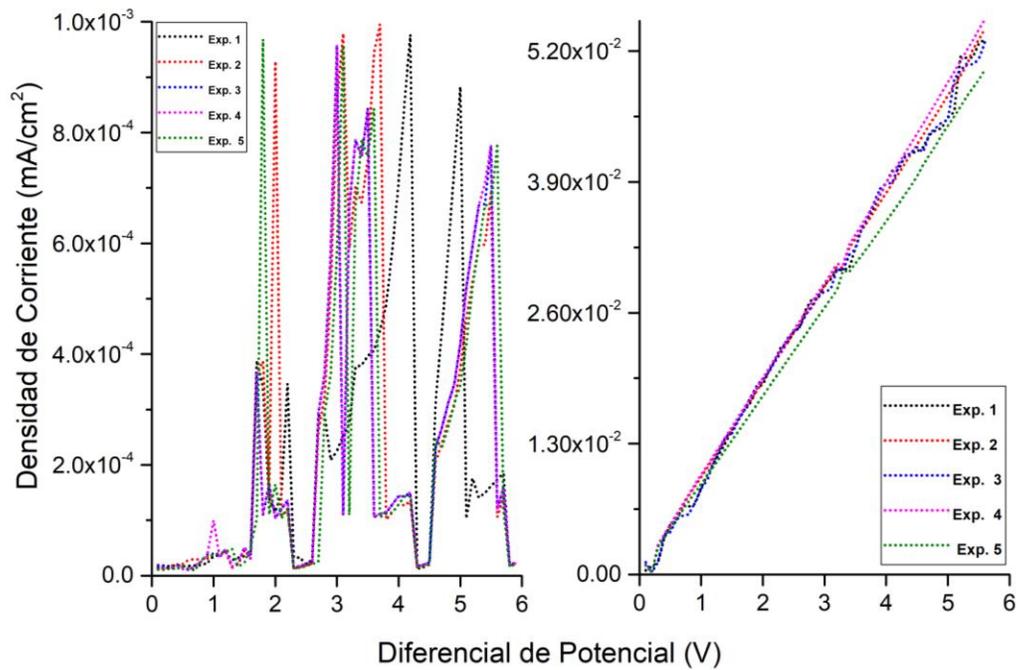
S.I.3 Curvas JV para la arquitectura 3 sobre ITO (izquierda) y FTO (derecha).



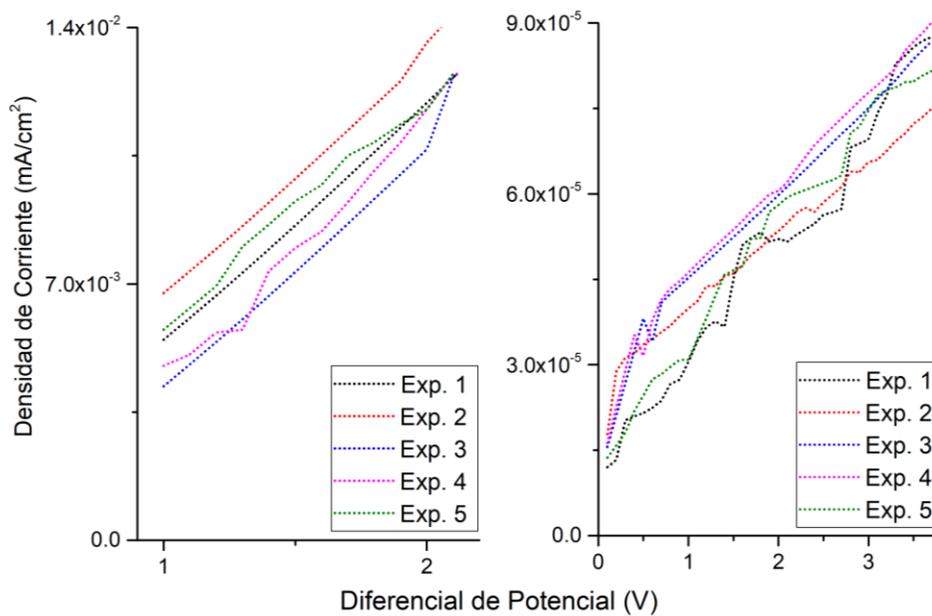
S.I.4 Curvas JV para la arquitectura 4 sobre ITO (izquierda) y FTO (derecha).



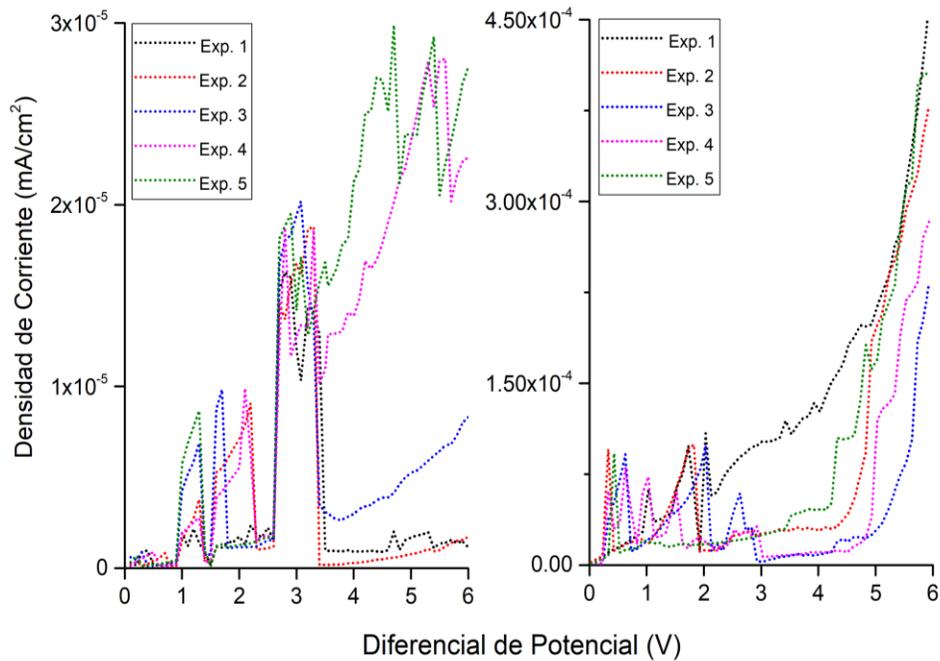
S.I.5 Curvas JV para la arquitectura 5 sobre ITO (izquierda) y FTO (derecha).



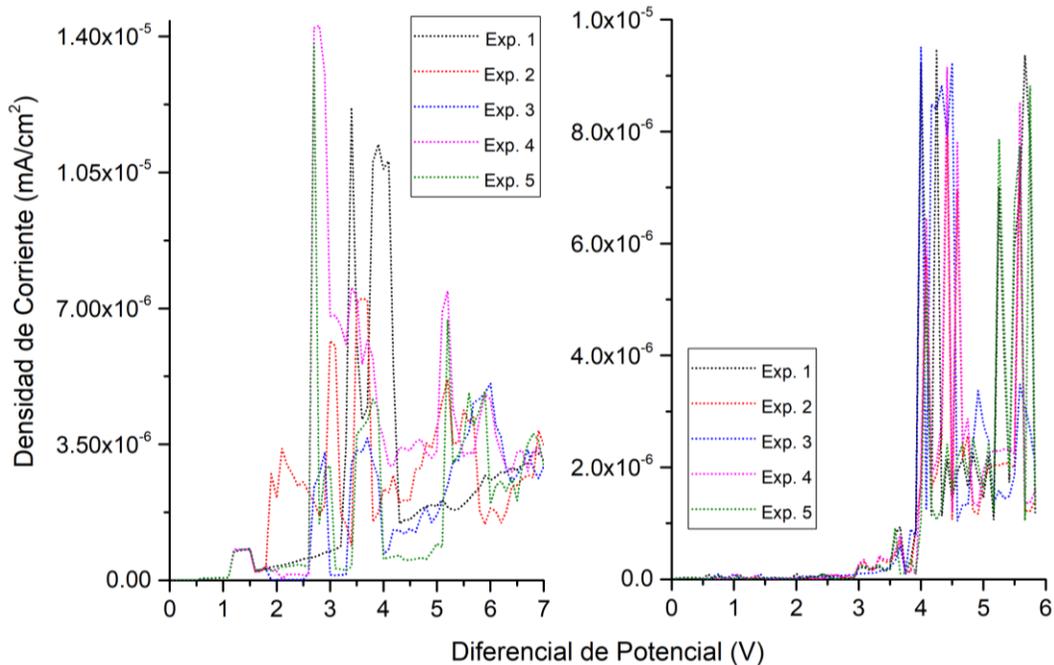
S.I.6 Curvas JV para la arquitectura 6 sobre ITO (izquierda) y FTO (derecha).



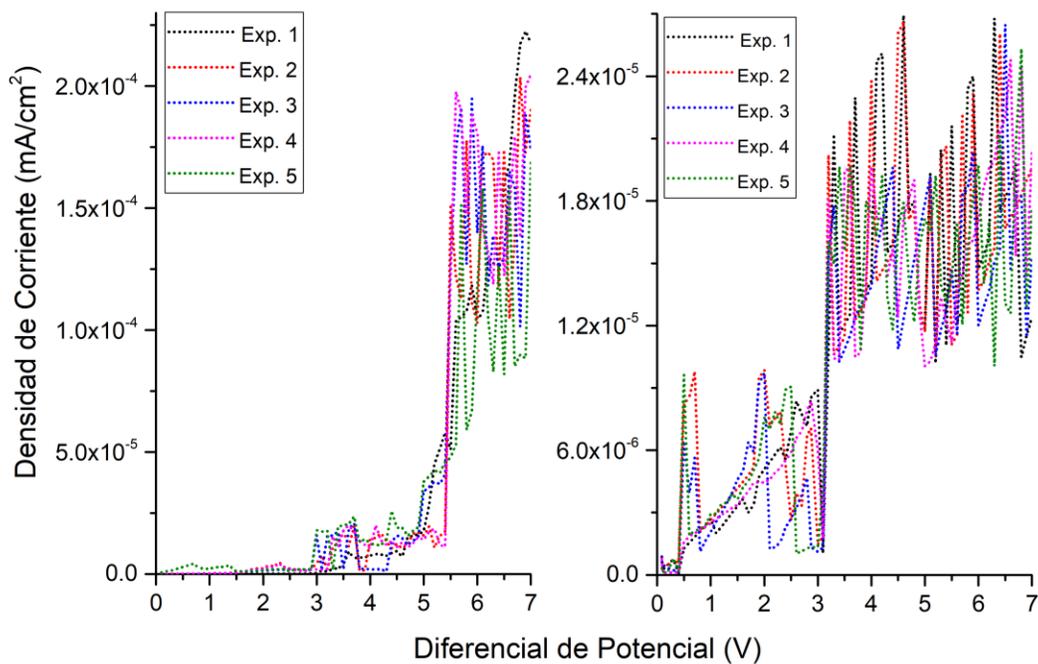
S.I.7 Curvas JV para la arquitectura 8 sobre ITO (izquierda) y FTO (derecha).



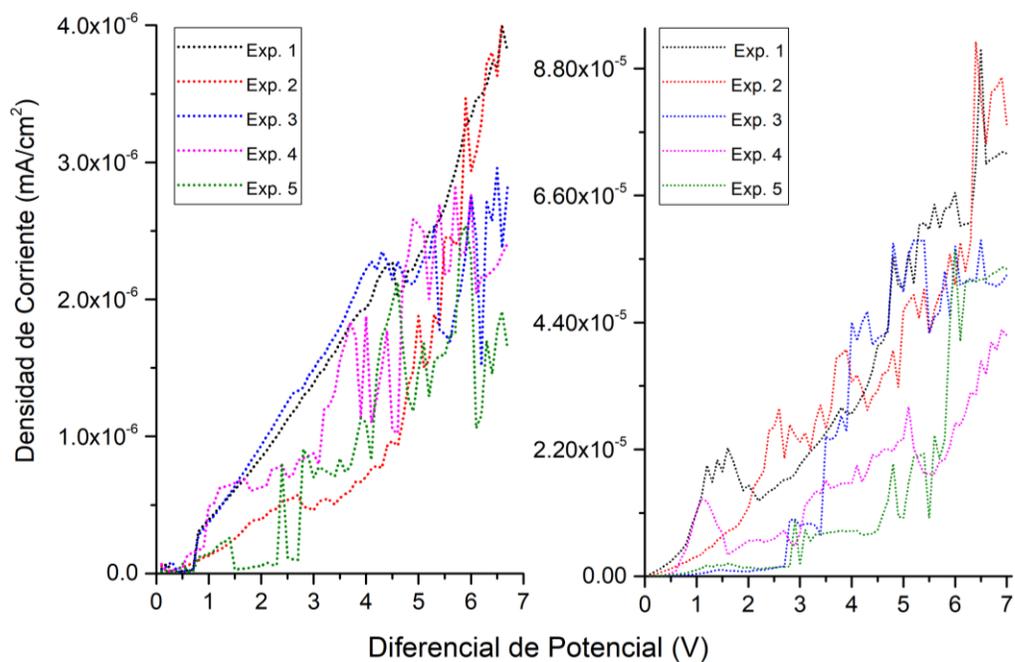
S.I.8 Curvas JV para la arquitectura 9 sobre ITO (izquierda) y FTO (derecha).



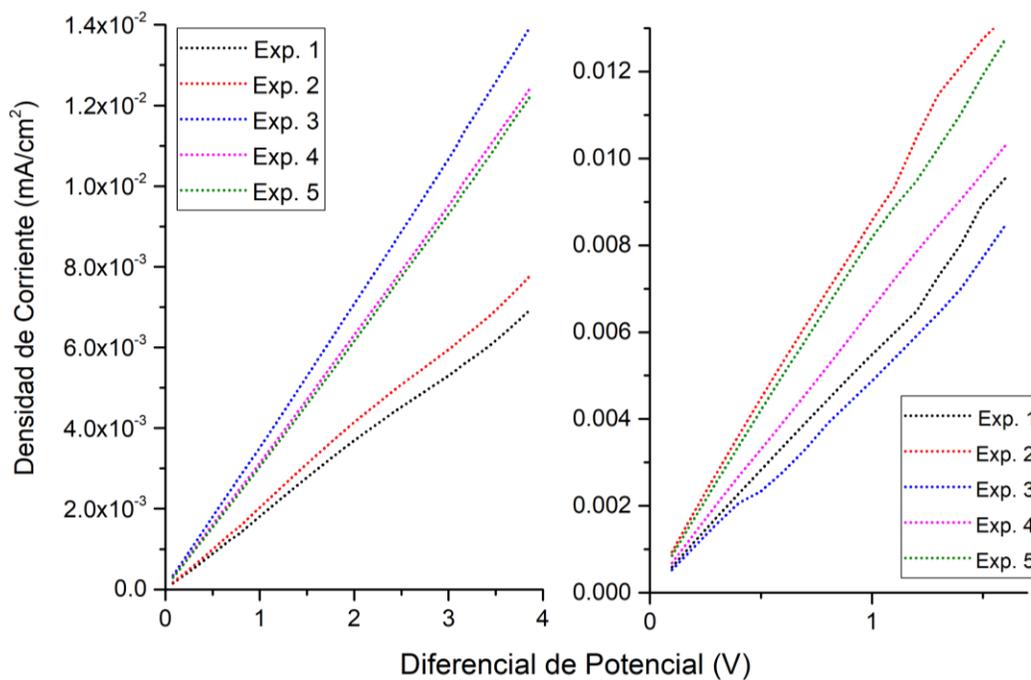
S.I.9 Curvas JV para la arquitectura 10 sobre ITO (izquierda) y FTO (derecha).



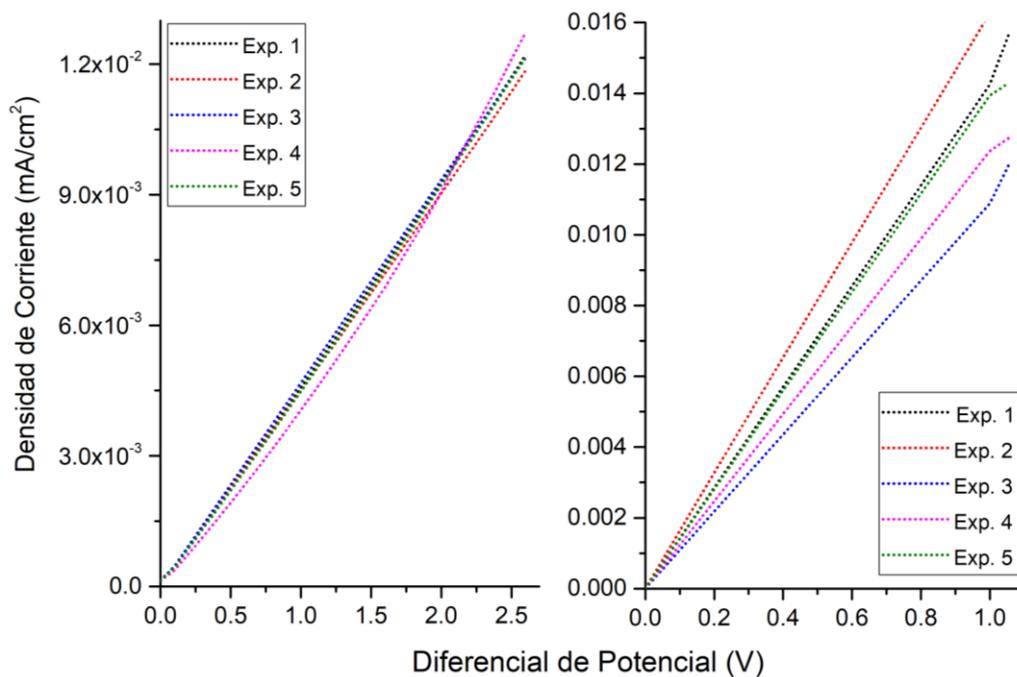
S.I.10 Curvas JV para la arquitectura 12 sobre ITO (izquierda) y FTO (derecha).



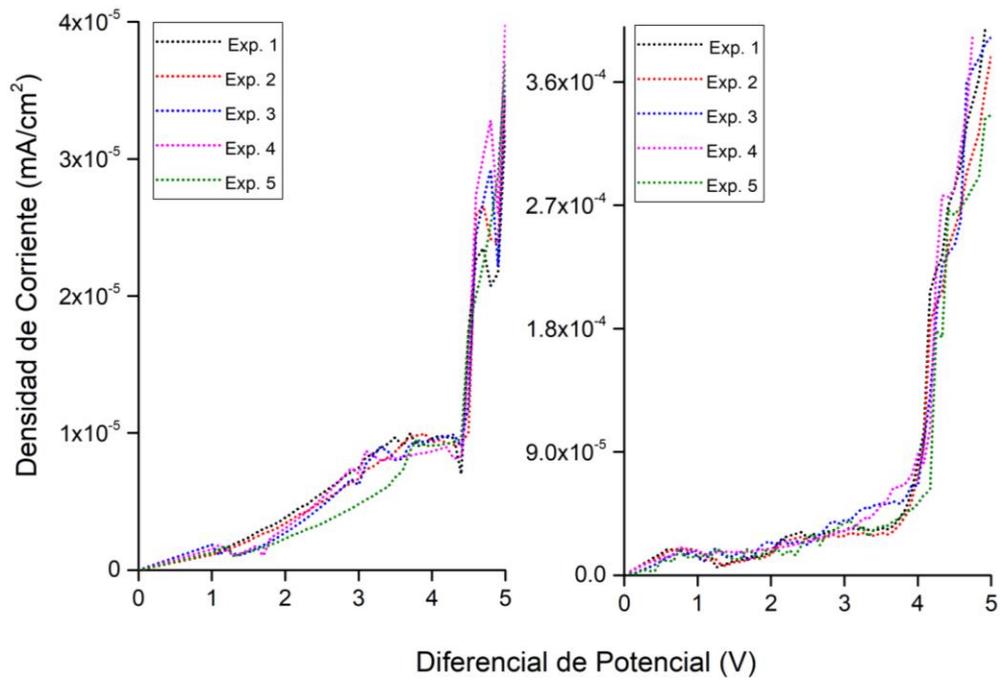
S.I.11 Curvas JV para la arquitectura 13 sobre ITO (izquierda) y FTO (derecha).



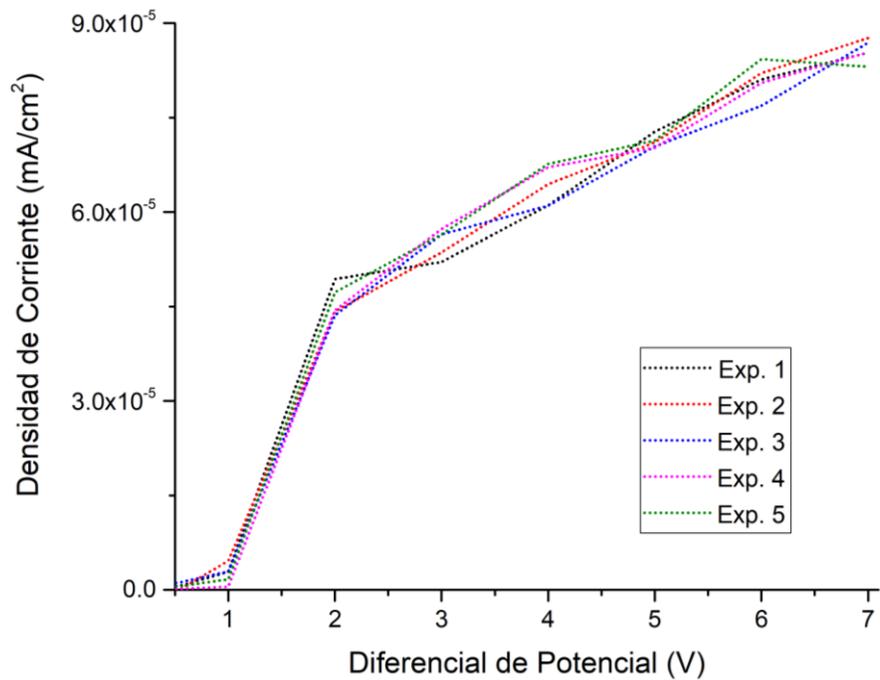
S.I.12 Curvas JV para la arquitectura 14 sobre ITO (izquierda) y FTO (derecha).



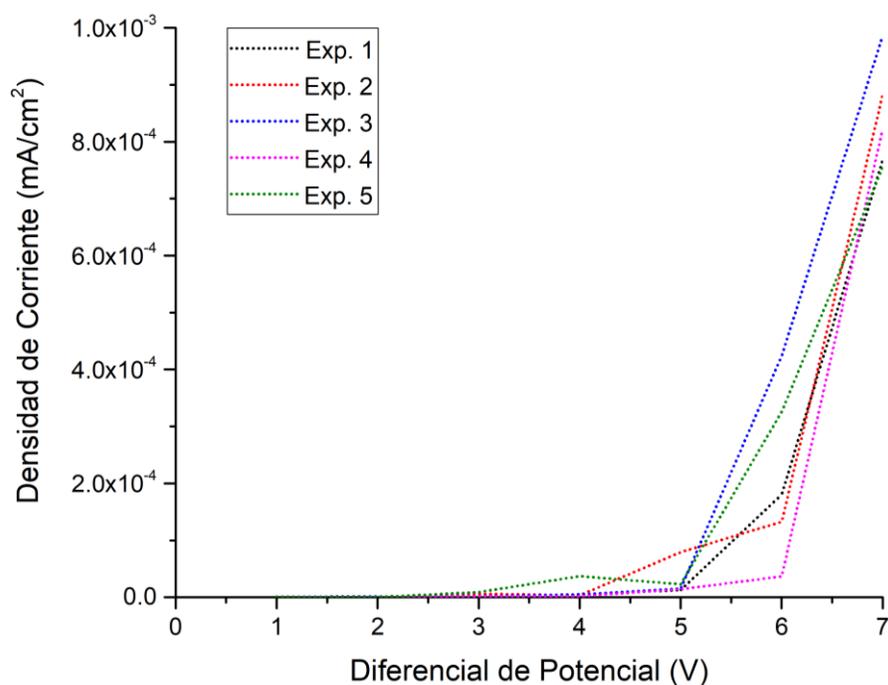
S.I.13 Curvas JV para la arquitectura 15 sobre ITO (izquierda) y FTO (derecha).



S.I.14 Curvas JV para la arquitectura 17 sobre ITO.



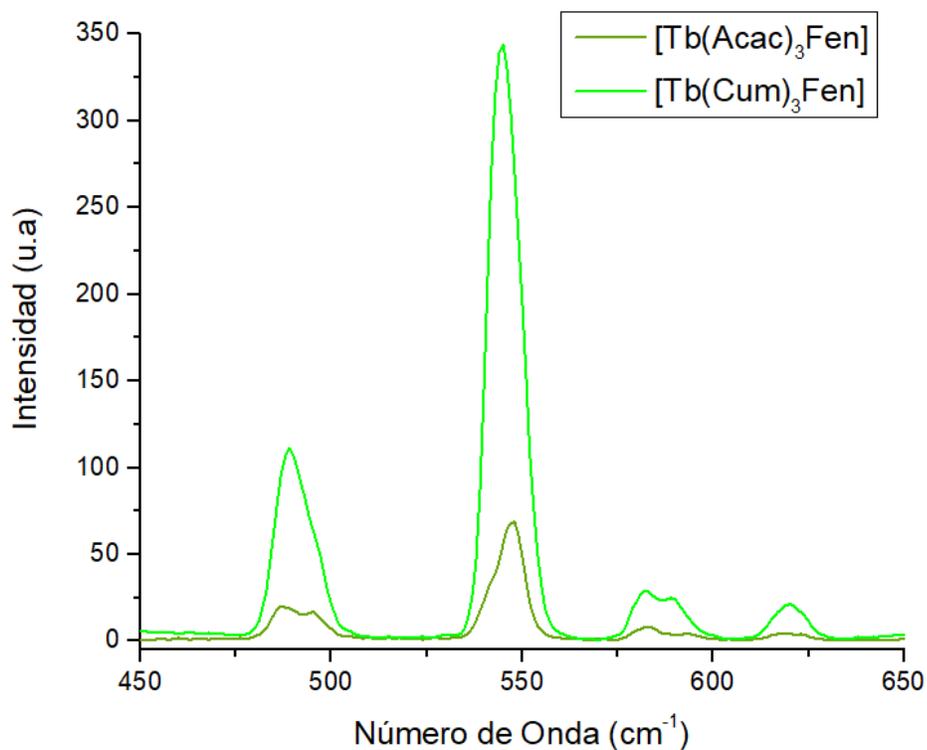
S.I.15 Curvas JV para la arquitectura 18 sobre ITO



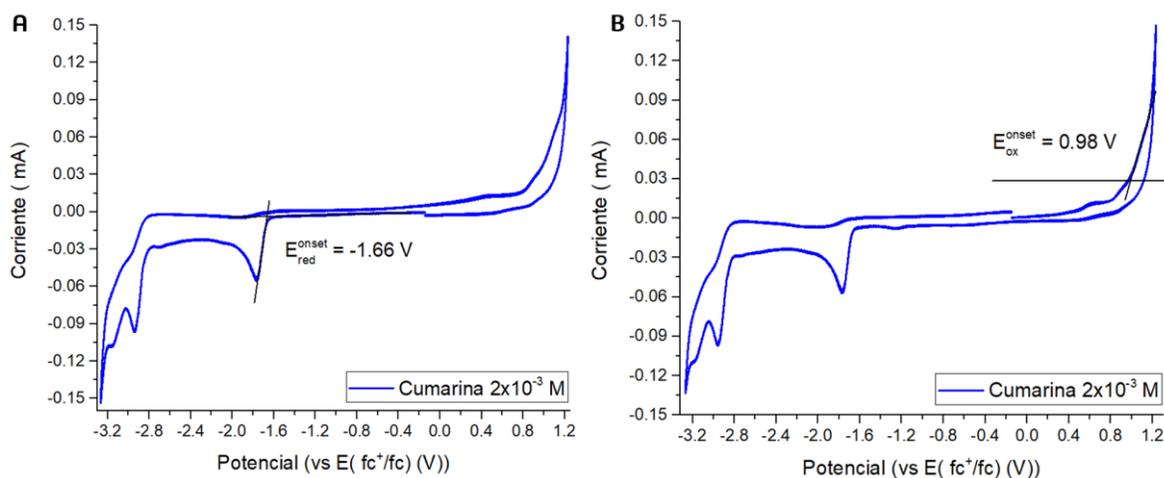
S.I.16 Tabla del compilado de los V_k y V_{on}

Arquitectura 2		[Tb(cum)₃(fen)]		[Tb(acac)₃(fen)]	
Experimento	V_k	V_{on}	V_k	V_{on}	V_{on}
1	3.6	5	5.1	5.5	
2	3.2	4.5	5.1	5.5	
3	3.3	4.5	5.1	5	
4	3.3	4.5	5	5	
5	3.3	4.5	5	5	
[Tb(acac)₃(fen)]	Arquitectura 16		Arquitectura 17		
Experimento	V_k	V_{on}	V_k	V_{on}	V_{on}
1	3.8	6.5	4.3	7.5	
2	4	6.5	4.2	7.5	
3	3.4	6.5	4.3	7	
4	3.5	6.5	4.3	7.5	
5	3.3	6	4.3	7	

S.I.17 Espectros de fotoluminiscencia en disolución para los compuestos [Tb(acac)₃(Fen)] y [Tb(Cum)₃(Fen)]



S.I.18 Voltamperogramas obtenidos en sentido catódico (A) y en sentido anódico (B) para el ligante Cumarina.



S.I.19 Valores de gap electroquímico (Eg) determinados para los compuestos y el ligante.

Compuesto	Eg (eV) vs fc ⁺ /fc
[Tb(cum) ₃ (S ₂)]	2.78
[Tb(cum) ₃ (fen)]	2.66
[Tb(acac) ₃ (fen)]	2.65
Cumarina	1.97

Los valores de Band Gap electroquímico se obtuvieron resolviendo la ecuación 6 para cada caso.

$$Eg \text{ (eV)} = E_{ox}^{on-set} - E_{red}^{on-set}$$

..... Ecuación 10.

***“Es de Químicos de la UNAM
entrar como carbón a la
Facultad y solo bajo su gran
presión egresar como un
DIAMANTE”.***

Anónimo