



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

TESIS

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UNA
BISQUINOLINA CON EMISIÓN EN SÓLIDO CON
POTENCIAL APLICACIÓN EN LA FABRICACIÓN
DE DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS**

Para obtener el grado de
Maestro en Ciencias de los Materiales

PRESENTA

I. T. Octavio Esquivel González

Directora

Dra. Rosa Angeles Vázquez García

Codirector

Dr. Arián Espinosa Roa (CIQA)

Mineral de la Reforma, Hidalgo. Noviembre 2023



Mineral de la Reforma, Hgo., a 5 de julio de 2023

Número de control: ICBI-D/1003/2023

Asunto: Autorización de impresión.

MTRA. OJUKY DEL ROCIO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

El Comité Tutorial de la tesis titulada **"Síntesis y caracterización de una bisquinolina con emisión en sólido con potencial aplicación en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos."** realizado por el sustentante **Octavio Esquivel González** con número de cuenta **308389** perteneciente al programa de la **Maestría en Ciencias de los Materiales**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por lo que el sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

Atentamente
 "Amor, Orden y Progreso"

El Comité Tutorial

Dr. Rosa Angeles Vázquez García
 Directora de tesis

Dr. Arián Espinosa Roa
 Codirector

Dra. María Aurora Veloz Rodríguez
 Titular

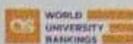
Dr. José Luis González Vidal
 Suplente



Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
 Director del ICBI

GAASIBO

Departamento del Conocimiento
 Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia
 Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
 México. C.P. 42184
 Teléfono: 771 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx



www.uaeh.edu.mx

“Lo que sabemos es una gota, lo que ignoramos es el océano.”

-Sir. Isaac Newton.

"El que aprende y aprende y no practica lo que sabe, es como el que ara y ara y no siembra."

-Platón.

*“Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la electricidad y la energía atómica:
La voluntad.”*

“Una persona inteligente resuelve un problema. Una persona sabia lo evita.”

-Albert Einstein.

“El único hombre que no se equivoca es el que nunca hace nada.”

-Johann Wolfgang von Goethe.

“En la vida no existe nada que temer, solo cosas que comprender.”

-Marie Curie.

DEDICATORIAS

A dios, por siempre haber socorrido mi vida y la de mis seres queridos; y por haber depositado en mis manos todas las cosas que he necesitado.

A mis padres, que con su gran ejemplo y estricto carácter siempre me inspiraron para perseverar y seguir adelante en todos los proyectos de mi vida. *Porque una casa es indestructible cuando está sostenida por un padre valiente, una madre prudente y un hijo obediente -Confucio.*

A mi hermano, mis primos, tíos y abuelos, que siempre me han hecho saber que nací en la cuna de una gran y cálida familia.

A mis amigos y colegas del laboratorio de polímeros Oscar, Josué, Miguel, Nery y Nallely, por haberme enseñado tantas de las cosas que he aprendido a lo largo de esta jornada.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, por otorgarme la oportunidad de concluir esta etapa tan importante de mi vida.

A mi comité tutorial, Dra. Rosa Angeles Vázquez García, Dr. Arián Espinosa Roa, Dr. José Luis González Vidal, Dr. Josué Esaú Muñoz Pérez y Dra. María Aurora Veloz Rodríguez, gracias por toda la orientación y apoyo brindados para la escritura de la presente tesis.

Dra. Rosa Angeles Vázquez García, siempre estaré agradecido por su invaluable amistad, así como su inagotable paciencia y compromiso.

Dr. Arián Espinosa Roa, estoy agradecido por la valiosa oportunidad que me brindó para realizar la estancia de investigación en las instalaciones de CIQA Unidad Monterrey, durante el periodo Julio-Diciembre de 2021.

Dr. Josué Esaú Muñoz Pérez, estoy agradecido por su invaluable amistad y por todo el apoyo que me brindó durante la trayectoria de la investigación de la presente tesis, que fue de importancia vital para culminarla.

Dr. Oscar Javier Hernández Ortiz, estoy muy agradecido por su invaluable amistad, y por la asesoría que me brindó para realizar la síntesis y caracterización del producto reportado en este trabajo.

Dr. Miguel Ángel Amado Briseño, estoy agradecido por su gran amistad y por la orientación brindada para la escritura y redacción de la presente tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo brindado a través de la beca de maestría con No. CVU: 1077814.

RESUMEN

El auge de las investigaciones enfocadas a nuevos componentes orgánicos fluorescentes ha impulsado un desarrollo científico y tecnológico sin precedentes. Esta clase de semiconductor produce residuos respetuosos con el ambiente, ya que su descomposición involucra procesos con consumo de oxígeno mediante micro organismos aeróbicos que no generan contaminación atmosférica.

En el presente trabajo, se reporta la síntesis y caracterización de una Bisquinolina (BQT) con propiedades de emisión en sólido atractivas para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos. BQT se caracterizó mediante espectroscopía FT-IR, y espectrometría de masas para corroborar la obtención del producto. La caracterización óptica lineal se realizó mediante espectrofotometría UV-Vis y de fluorescencia, obteniendo longitudes de absorción máxima en solución de 408 nm y de emisión de 539 nm; su Banda Prohibida óptica en película es de 1.95 eV. El material presenta también emisión inducida por agregación. Su respuesta no lineal se evaluó utilizando la técnica de z-scan, BQT exhibe absorción de 2 fotones con un índice de refracción no lineal negativo.

Los niveles de energía HOMO (orbital ocupado de mayor energía) y LUMO (orbital desocupado de menor energía) de -5.39 eV y -3.67eV respectivamente, así como Banda Prohibida de -1.72eV se obtuvieron mediante voltamperometría cíclica. Los resultados indican que BQT es atractivo para su aplicación en fotodiodos u OLEDs. El material presentó propiedades excelentes para la formación de películas de espesor y superficie homogéneas, haciéndolo apto para ser utilizado en técnicas de depósito de películas como Spray Pirólisis y Spin Coating.

Por último, se ideó y materializó un dispositivo de depósito de películas que simplifica la caracterización óptica del producto. Los materiales empleados para su construcción son reciclados y ampliamente disponibles; esto fomenta la contribución al cuidado del medio ambiente.

Palabras clave: Quinolina, semiconductor orgánico, fluorescencia, depósito, banda prohibida.

ABSTRACT

The growing boom in research focused on new fluorescent organic compounds has caused unprecedented scientific and technological development. This class of semiconductor produces eco-friendly organic waste, since its decomposition involves processes with oxygen consumption through aerobic microorganisms that do not liberate atmospheric pollution.

In the present work, the synthesis and characterization of a Bisquinoline (BQT) with very attractive solid emission properties for its application in optoelectronic devices is reported. BQT was characterized by FT-IR as well as mass spectrometry to corroborate the product obtaining. Linear optical characterization was performed using UV-Vis and fluorescence spectrophotometry, obtaining maximum absorption lengths of 408 nm in solution and emission lengths of 539 nm; its optical band gap on film is 1.95 eV. The material also shows aggregation-induced emission. Its nonlinear response was also evaluated using the z-scan technique, BQT exhibits two-photon absorption with a negative nonlinear refractive index.

The HOMO (higher energy occupied orbital) and LUMO (lower energy unoccupied orbital) energy levels of -5.39 eV and -3.67eV respectively, as well as a Band Gap of -1.72eV were obtained by cyclic voltammetry. Outcomes show BQT is an attractive material for its application in photodiodes or OLEDs. It also has excellent properties for the formation of thin films of homogeneous thickness and surface, making it suitable for its use in film deposition techniques such as Spray Pyrolysis and Spin Coating.

Finally, a film deposit device was devised and materialized to simplify the optical characterization of the product. The materials used for its construction are recycled and widely available; this encourages the contribution to the care of the environment.

Keywords: Quinoline, organic semiconductor, fluorescence, deposit, bandgap.

ÍNDICE

Capítulo I 1

INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 ANTECEDENTES.....	3
1.1.1 <i>Fotodiodos orgánicos flexibles con electrodos de nanotubos de carbono transparente depositados por Spray Pirólisis</i>	4
1.1.2 <i>Fabricación en ambiente de dispositivos emisivos de área grande</i>	5
1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	6
1.3 HIPÓTESIS.....	7
1.6 OBJETIVO GENERAL.....	7
1.4.1 <i>Objetivos específicos</i>	7
1.5 JUSTIFICACIÓN.....	8
1.6 METODOLOGÍA.....	8
1.7 DESCRIPCIÓN DE LA TESIS.....	9
REFERENCIAS.....	10

Capítulo II 13

FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	13
2.1 DIODO EMISOR DE LUZ (LED).....	13
2.1.1 <i>Diodos Orgánicos Emisores de luz OLED</i>	15
2.1.2 <i>Estructura</i>	15
2.1.3 <i>Mecanismo de trabajo de los dispositivos OLED</i>	16
2.2 LUMINISCENCIA.....	17
2.2.1 <i>Fluorescencia</i>	18
2.2.2 <i>Fosforescencia</i>	18
2.2.3 <i>Quimioluminiscencia</i>	18
2.2.4 <i>Electroluminiscencia</i>	19
2.2.5 <i>Capas emisivas orgánicas</i>	19

2.3 EMISORES LUMINISCENTES ORGÁNICOS.....	19
2.3.1 <i>Materiales orgánicos luminiscentes para OLEDs</i>	20
2.3.2 <i>Aggregation-Caused Quenching (ACQ)</i>	21
2.3.3 <i>Aggregation-Induced Emission (AIE)</i>	22
2.3.4 <i>Nuevos sistemas AIE</i>	23
2.4 MOLÉCULAS CONJUGADAS ORGÁNICAS PARA OLEDs	25
2.4.1 <i>Moléculas conjugadas orgánicas para emisores de luz azul</i>	26
2.4.2 <i>Moléculas conjugadas para emisores de luz blanca</i>	27
2.4.3 <i>Moléculas conjugadas para emisores supermoleculares</i>	28
2.5 DEPÓSITO DE PELÍCULAS.....	29
2.5.1 <i>Procesos De Depósito De Películas</i>	31
2.5.2 <i>Depósito Físico</i>	32
2.5.3 <i>Depósito por evaporación de haz de electrones</i>	32
2.5.4 <i>Depósito por Láser Pulsado (PLD)</i>	33
2.5.5 <i>Depósito químico</i>	33
2.5.6 <i>Depósito químico de Vapor (CVD)</i>	35
2.5.7 <i>Depósito de capa atómica (ALD)</i>	35
2.5.8 <i>Recubrimiento por inmersión (Dip-Coating)</i>	36
2.5.9 <i>Spray Pirólisis</i>	37
2.6 PROCESO DE DEPÓSITO DE PELÍCULA POR SPRAY PIRÓLISIS.....	38
2.7 TÉCNICAS DE PULVERIZACIÓN	39
2.7.1 <i>Pulverización nebulizada ultrasónica</i>	40
2.7.2 <i>Pulverización neumática con aire comprimido</i>	40
2.7.3 <i>Pulverización Hidráulica</i>	41
2.7.4 <i>Pirólisis por pulverización electrostática</i>	42
2.8 SPIN COATING	43
REFERENCIAS	44

Capítulo III 52

DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	52
3.1 EQUIPO UTILIZADO.....	54
3.2 DISEÑO MOLECULAR Y CÁLCULOS TEÓRICOS.....	56
3.3 REACTIVOS Y DISOLVENTES.....	56
3.4 MECANISMO DE REACCIÓN: CONDENSACIÓN DE KNOEVENAGEL.....	57
3.5 SÍNTESIS DE LA BISQUINOLINA.....	58
3.6 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA EN SOLUCIÓN Y EN PELÍCULA.....	60
3.7 Z-SCAN.....	61
3.8 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.....	62
3.9 DISPOSITIVO DE DEPÓSITO DE PELÍCULAS.....	63
3.9.1 <i>Depósito de películas delgadas</i>	64
REFERENCIAS.....	65

Capítulo IV 73

RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	73
4.1 SÍNTESIS.....	73
4.2 ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA (FT-IR).....	74
4.3 ESPECTROMETRÍA DE MASAS.....	75
4.4 ESTUDIO DFT.....	76
4.5 ESTUDIOS ÓPTICOS.....	81
4.5.1 <i>Espectros de Absorción y Emisión en solución</i>	82
4.5.2 <i>Espectros de Absorción y Emisión en película</i>	83
4.5.3 <i>Resultados de estudios ópticos</i>	84
4.6 PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES.....	85
4.6.1 <i>Resultados de propiedades ópticas no lineales</i>	86
4.7 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.....	87
REFERENCIAS.....	88

Anexos 91

5.1 DISPOSITIVO DE DEPÓSITO DE PELÍCULAS..... 91

 5.1.2 Control electrónico 92

 5.1.3 Desarrollo de temporizador de disparo 93

Capítulo V 94

CONCLUSIONES Y TRABAJOS A FUTURO..... 94

CONCLUSIONES..... 94

TRABAJOS A FUTURO 98

Capítulo I

Introducción

El desarrollo que se produjo durante las últimas décadas en el campo de la electrónica digital, ha sido de gran importancia para impulsar el avance científico y tecnológico moderno.

Gracias al desarrollo y producción de equipos electrónicos de control de vanguardia, fue posible crear dispositivos y herramientas más avanzados, que ayudan a los investigadores a efectuar con mayor precisión en los experimentos y pruebas del desarrollo de sus investigaciones; teniendo como objetivo la generación de conocimiento al fundamentarse en el método científico.

De la misma forma, en el área de la automatización y el control de procesos industriales, se consigue una mejor optimización de recursos. Esto gracias a que es posible realizar controles más completos de las variables involucradas en los procesos de producción.

Con este avance tecnológico, se ha logrado abaratar la producción de una amplia gama de productos y servicios, haciendo que sean accesibles a un público más diverso. Esta contribución es esencial para el desarrollo de la sociedad y al mismo tiempo, se contribuye a mitigar el impacto medioambiental que esta genera, reduciendo las emisiones de gases de efecto invernadero, así como la contaminación de ríos y suelos entre otros aspectos relevantes.

Finalmente, el impacto que la electrónica digital ha tenido en las tecnologías de la información y la comunicación fue otro principio clave para la creación de la nueva era digital en la que está inmersa la humanidad.

Actualmente organizaciones y personas mantienen una conexión constante para el intercambio de datos y, con el propósito de asegurar la entrega puntual a sus destinatarios; los medios de comunicación digital aceleran procesos que en el pasado requerían de varios días para completarse.

Debido a este avance científico y tecnológico, la industria electrónica ha demandado de la creación de nuevos materiales cada vez más eficientes, que al mismo tiempo cumplan con una serie de parámetros específicos.

Lo anterior, ha llevado a diversos fabricantes e investigadores de todo el mundo a enfocarse en desarrollar nuevas tecnologías, con el fin de mejorar las propiedades específicas de los materiales semiconductores.

Esto ha requerido de un exhaustivo análisis mediante pruebas de caracterización, así como del desarrollo y perfeccionamiento de los procesos y dispositivos para lograr el objetivo propuesto por lo que, en conclusión; es necesario realizar investigaciones para obtener materiales más avanzados.

Los materiales semiconductores en el campo de la electrónica orgánica han avanzado extraordinariamente durante las últimas 4 décadas [1]. Su desarrollo depende de manera crítica del diseño de dispositivos, los procesos de depósito y del desarrollo de nuevos materiales de entre los cuales; los componentes activos de los semiconductores orgánicos juegan un rol crucial.

La tecnología de visualización de la información es pilar en la industria del entretenimiento y la producción de bienes, por lo que se está convirtiendo en una de las bases para el desarrollo científico moderno [2]. Actualmente, OLED (Organic Light Emitting Diode) es foco de las investigaciones más recientes debido a su fácil procesamiento y bajo voltaje de activación, lo que conlleva a una significativa disminución de las emisiones, en comparación con sus contrapartes inorgánicas, los diodos de cristal líquido (LCD).

1.1 Antecedentes

Los materiales semiconductores orgánicos están fabricados a base de carbono, y durante las últimas décadas, esta clase de dispositivos han causado un gran interés por parte de la comunidad científica, lo cual ha producido una extensa investigación para lograr mejorar parámetros específicos como la conductividad y el band-gap óptico y electrónico.

Desde la invención del primer dispositivo OLED en 1987 [1], se han descubierto múltiples aplicaciones para esta clase de semiconductores orgánicos debido a sus propiedades únicas; destacando una alta capacidad de ajuste de su espectro de colores [2–5], fácil depósito sobre sustratos [6–9], la posibilidad de emplear grandes cantidades de material por un bajo costo [10–12], así como una gran flexibilidad y métodos de fabricación económicos.

La tecnología OLED ha desafiado el papel dominante de las pantallas de cristal líquido LCD en el mercado y se ha convertido en la elección preferida para fabricar una amplia variedad de electrodomésticos modernos. Los dispositivos OLED ofrecen colores vibrantes, un contraste extraordinario así como bajos voltajes de excitación, lo que ha llevado a una adopción generalizada en la industria. La flexibilidad y delgadez de estos paneles también han permitido el diseño de dispositivos más delgados y livianos.

La eficiencia en la generación de carga tiende a ser baja cuando se utiliza un solo material en la película orgánica. Es por esto que, los dispositivos semiconductores modernos son fabricados empleando estructuras multicapa, en forma de combinaciones de componentes donadores y aceptores de electrones.

A continuación, se muestran trabajos relacionados sobre depósito de películas por Spray Pirólisis aplicadas en fotodiodos orgánicos [6] y OLEDs [15].

1.1.1 Fotodiodos orgánicos flexibles con electrodos de nanotubos de carbono transparente depositados por Spray Pirólisis

En 2014 Aniello Falco y colaboradores emplearon esta técnica para la fabricación de fotodiodos orgánicos por depósito de películas sobre sustratos flexibles de PET (Figura 1.1). Se utilizan películas conductoras transparentes fabricadas con nanotubos de carbono y se depositan por Spray Pirólisis a partir de soluciones acuosas.

Se consigue una rugosidad baja y se fabrican películas con valores de resistencia laminar de $160 \Omega/\text{sq}$ al 84% de transmitancia. Se resuelven los problemas de proceso relacionados con la pulverización en solución de los nanotubos de carbono, permitiendo depósitos sucesivos de una capa por Spray Pirólisis [6].

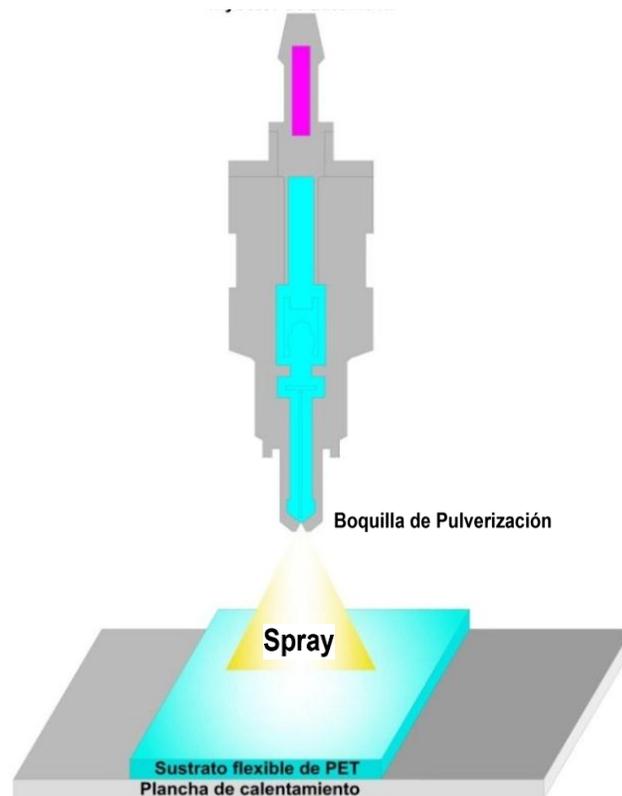


Figura 1.1 Dibujo esquemático de la configuración experimental [6].

1.1.2 Fabricación en ambiente de dispositivos emisivos de área grande

La celda electroquímica emisora de luz (LEC) comparte varios atributos con el OLED, en particular la oportunidad de emisión en áreas grandes y homogéneas para dispositivos de película, sin embargo su operación electroquímica única elimina el costoso requisito principal que requiere la fabricación de OLEDs de procesamiento en atmósfera inerte y/o al vacío ya que puede tolerar los agentes contaminantes presentes en el aire-ambiente (Figura 1.4).

En 2014 Andreas Sandström y colaboradores presentaron una técnica de depósito por Spray Pirólisis diseñada específicamente para una fabricación sustentable y tolerante a fallas de dispositivos de emisión uniforme y de área grande [15].

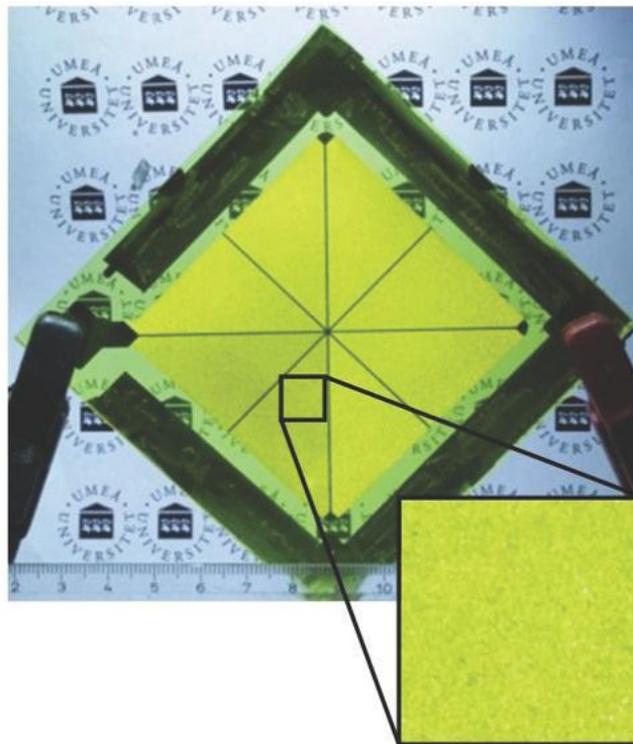


Figura 1. 4 Emisión uniforme de dispositivo LEC, con capa activa fabricada mediante Spray Pirólisis [15].

1.2 Planteamiento del problema

Actualmente OLED es la tecnología más empleada para la comercialización de pantallas de Smartphones, laptops, relojes, cámaras y televisiones inteligentes. Esta tendencia se alinea con la búsqueda de soluciones tecnológicas que sean amigables con el medio ambiente. Los OLEDs de bajo consumo energético, en particular, desempeñan un papel crucial en este sentido, ya que no solo ofrecen una experiencia visual excepcional, sino que también contribuyen a la conservación de energía y la reducción de emisiones. Sin embargo, la producción de OLEDs eficientes depende de costosos procesos de fabricación. En los últimos años, se ha puesto un gran esfuerzo en la investigación de la escalabilidad de los procesos de depósito de películas orgánicas para lograr una producción sustentable de OLEDs. Una de las técnicas más destacadas que promete obtener una producción sustentable para el medio ambiente es Spray Pirólisis.

El principal problema a resolver en la fabricación de dispositivos electrónicos orgánicos es el depósito sucesivo de múltiples capas de diferentes materiales basados en compuestos procesables en solución. El dificultad surge del hecho de que muchos de estos materiales son solubles en el mismo conjunto de disolventes, lo que hace bastante complicado implementar incluso arquitecturas bicapa simples depositadas directamente desde la solución. Depositar una capa encima de una existente generalmente da como resultado la disolución parcial y/o el hinchamiento de la capa subyacente, debido al solvente presente en la solución.

Spray Pirólisis ayuda a minimizar este problema gracias a la rápida evaporación de las pequeñas partículas que llegan al sustrato. De igual manera este proceso de depósito ofrece una distribución uniforme de partículas de pequeño volumen sobre el área de interés, una disolución y mezcla uniformes, así como un aprovechamiento de material de alto rendimiento y bajo costo que permite una producción sustentable [10].

1.3 Hipótesis

La síntesis y caracterización de nuevos compuestos orgánicos fluorescentes y su aplicación en el campo de la optoelectrónica, darán como resultado nuevos semiconductores de alta eficiencia, lo que impactará directamente en sus propiedades ópticas y eléctricas, necesarias para la fabricación de dispositivos altamente eficientes que contribuyan a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y en consecuencia, reducir su impacto ambiental.

1.6 Objetivo general

Síntesis y caracterización de una nueva Bisquinolina con emisión en sólido utilizando métodos sustentables, para estudiar su posible aplicación en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos.

1.4.1 Objetivos específicos

Realizar una revisión bibliográfica exhaustiva de la literatura existente.

Diseño y fabricación de dispositivo de depósito de películas utilizando materiales reciclados con el fin de minimizar el impacto ambiental. Este dispositivo se diseñará para depositar la Bisquinolina sobre sustratos, simplificando el proceso de caracterización óptica.

Caracterización óptica de la Bisquinolina por espectrofotometría UV-Vis y de fluorescencia y caracterización electrónica por voltamperometría cíclica.

1.5 Justificación

El campo interdisciplinario de la electrónica orgánica ha experimentado un gran progreso durante las últimas décadas. Su enfoque se ha dirigido hacia el desarrollo de nuevos materiales altamente eficientes, que al mismo tiempo generen desechos ambientalmente respetuosos. Como resultado, numerosos investigadores dedican sus esfuerzos al desarrollo de nuevas tecnologías con el objetivo de mejorar las propiedades específicas de los semiconductores orgánicos. Al mismo tiempo, se trabaja en reducir los costos de fabricación y la optimización de los parámetros de consumo eléctrico, en aras de contrarrestar el impacto ambiental asociado a su uso. Para alcanzar esta meta, es necesario realizar un análisis exhaustivo mediante de pruebas de caracterización, además de perfeccionar el desarrollo de los dispositivos electrónicos involucrados.

1.6 Metodología

En esta tesis, se aborda la síntesis y caracterización de una nueva Bisquinolina luminiscente con atractivas propiedades ópticas y electrónicas, así como su depósito sobre sustratos en forma de películas, empleando un dispositivo electromecánico de fabricación sustentable para ayudar a facilitar la caracterización óptica del producto obtenido.

Es relevante destacar que para la fabricación del dispositivo de depósito de películas, se emplean componentes reciclados y fácilmente disponibles. Esta elección presenta beneficios significativos, ya que permite sustituir piezas sin ninguna dificultad en caso de averías o desgaste. Además, se realiza una contribución positiva al medio ambiente al reducir el consumo de recursos y promover la reutilización de materiales.

1.7 Descripción de la tesis

La tesis se organiza de la siguiente manera:

En el capítulo 1, se presenta una introducción con una breve reseña de los antecedentes de la tesis, así como trabajos relacionados con los que este puede compararse. Se presenta el planteamiento del problema, los objetivos (general y específico) que se desprenden de esta investigación, la hipótesis, la justificación y finalmente la metodología.

En el capítulo 2, se exponen todos los compendios teóricos sobre los que se fundamenta la investigación y que son necesarios para poder obtener los productos propuestos en los objetivos planteados en el capítulo 1. Se estudia cómo es que se conciben los distintos procesos físicos y químicos involucrados.

En el capítulo 3, se describen los procedimientos de las técnicas empleadas para realizar las pruebas de caracterización, así como el procedimiento experimental para realizar el depósito de la Bisquinolina BQT, utilizando el dispositivo de depósito de películas que se construyó de manera sostenible.

En el capítulo 4, se exponen los resultados arrojados de la investigación, partiendo de caracterización óptica lineal que se realizó mediante espectrofotometría UV-Vis y de fluorescencia, así como de espectroscopía s FT-IR y espectrometría de masas para corroborar la obtención del producto.

Finalmente, en el capítulo 5 se concluyen los trabajos realizados y los productos obtenidos de la presente tesis, además se discuten los trabajos que se pueden generar a partir de la presente investigación.

Referencias

- [1] Tang, C. W. & VanSlyke, S. A. (1987). Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 51(12), 913-915. <https://doi.org/10.1063/1.98799>
- [2] Arnold, M. S., Zimmerman, J. D., Renshaw, C. K., Xu, X., Lunt, R. R., Austin, C. M. & Forrest, S. R. (2009). Broad Spectral Response Using Carbon Nanotube/Organic Semiconductor/C60 Photodetectors. *Nano Letters*, 9(9), 3354-3358. <https://doi.org/10.1021/nl901637u>
- [3] Baierl, D., Pancheri, L., Schmidt, M., Stoppa, D., Dalla Betta, G. F., Scarpa, G. & Lugli, P. (2012). A hybrid CMOS-imager with a solution-processable polymer as photoactive layer. *Nature Communications*, 3(1). <https://doi.org/10.1038/ncomms2180>
- [4] Keivanidis, P. E., Ho, P. K. H., Friend, R. H. & Greenham, N. C. (2010). The Dependence of Device Dark Current on the Active-Layer Morphology of Solution-Processed Organic Photodetectors. *Advanced Functional Materials*, 20(22), 3895-3903. <https://doi.org/10.1002/adfm.201000967>
- [5] Baeg, K. J., Binda, M., Natali, D., Caironi, M. & Noh, Y. Y. (2013). Organic Light Detectors: Photodiodes and Phototransistors. *Advanced Materials*, 25(31), 4267-4295. <https://doi.org/10.1002/adma.201204979>
- [6] Falco, A., Cinà, L., Scarpa, G., Lugli, P. & Abdellah, A. (2014). Fully-Sprayed and Flexible Organic Photodiodes with Transparent Carbon Nanotube Electrodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(13), 10593-10601. <https://doi.org/10.1021/am5022123>
- [7] Ng, T. N., Wong, W. S., Chabynyc, M. L., Sambandan, S. & Street, R. A. (2008). Flexible image sensor array with bulk heterojunction organic photodiode. *Applied Physics Letters*, 92(21), 213303. <https://doi.org/10.1063/1.2937018>

- [8] Aernouts, T., Aleksandrov, T., Girotto, C., Genoe, J. & Poortmans, J. (2008). Polymer based organic solar cells using ink-jet printed active layers. *Applied Physics Letters*, 92(3), 033306. <https://doi.org/10.1063/1.2833185>
- [9] Rowell, M. W., Topinka, M. A., McGehee, M. D., Prall, H. J., Dennler, G., Sariciftci, N. S., Hu, L. & Gruner, G. (2006). Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes. *Applied Physics Letters*, 88(23), 233506. <https://doi.org/10.1063/1.2209887>
- [10] Abdellah, A., Fabel, B., Lugli, P. & Scarpa, G. (2010). Spray deposition of organic semiconducting thin-films: Towards the fabrication of arbitrary shaped organic electronic devices. *Organic Electronics*, 11(6), 1031-1038. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2010.02.018>
- [11] Tedde, S., Zaus, E. S., Furst, J., Henseler, D. & Lugli, P. (2007). Active Pixel Concept Combined With Organic Photodiode for Imaging Devices. *IEEE Electron Device Letters*, 28(10), 893-895. <https://doi.org/10.1109/led.2007.905425>
- [12] Krebs, F. C., Gevorgyan, S. A. & Alstrup, J. (2009). A roll-to-roll process to flexible polymer solar cells: model studies, manufacture and operational stability studies. *Journal of Materials Chemistry*, 19(30), 5442. <https://doi.org/10.1039/b823001c>
- [13] Tedde, S. F., Kern, J., Sterzl, T., Fürst, J., Lugli, P. & Hayden, O. (2009). Fully Spray Coated Organic Photodiodes. *Nano Letters*, 9(3), 980-983. <https://doi.org/10.1021/nl803386y>
- [14] Abdellah, A., Viridi, K. S., Meier, R., Döblinger, M., Müller-Buschbaum, P., Scheu, C., Lugli, P. & Scarpa, G. (2012). Successive Spray Deposition of P3HT/PCBM Organic Photoactive Layers: Material Composition and Device Characteristics. *Advanced Functional Materials*, 22(19), 4078-4086. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200548>
- [15] Sandström, A., Asadpoordarvish, A., Enevold, J. & Edman, L. (2014). Spray ing Light: Ambient-Air Fabrication of Large-Area Emissive Devices on Complex-Shaped Surfaces. *Advanced Materials*, 26(29), 4975-4980. <https://doi.org/10.1002/adma.201401286>

Capítulo II

Fundamentos teóricos

En este capítulo se exponen los compendios teóricos sobre los que se fundamenta la investigación de la presente tesis. La teoría los orbitales moleculares de frontera, aceptores y donadores de carga, band-gap, absorción y emisión de luz y fotoluminiscencia.

2.1 Diodo emisor de luz (LED)

El diodo emisor de luz, conocido como LED por sus siglas en inglés (Light Emitting Diode) es un dispositivo inorgánico luminiscente que se crea mediante la unión de dos materiales semiconductores, de tipo p y de tipo n.

El semiconductor tipo p se obtiene al dopar un material cristalino, como el silicio (Si) o el germanio (Ge), con átomos que tienen un electrón de valencia menos que los que conforman su estructura cristalina, incrementando el número de cargas positivas (aceptores de electrones).

En contraparte, el semiconductor tipo n se obtiene al dopar el cristal con átomos que tienen un electrón de valencia adicional en comparación con los que conforman su estructura cristalina, incrementando el número de cargas negativas (donadores de electrones) [1] [2].

La unión PN se crea al combinar dos materiales semiconductores de tipo n y de tipo p. Debido a la atracción que existe entre las cargas positivas y negativas, los

electrones libres del semiconductor de tipo n se desplazan hacia la región de tipo p, lo que estimula la recombinación con las vacancias más cercanas a la frontera de ambas regiones. Como resultado, se producen regiones de carga espacial positiva en el semiconductor de tipo n y de carga espacial negativa en el de tipo p [1].

Ya que estas regiones están incorporadas en una red con estructura cristalina, no pueden recombinarse libremente debido a su falta de movilidad. La distribución de dichas regiones en la unión de los semiconductores establece una barrera de potencial que limita el flujo de electrones desde la región n hacia la región p, manteniendo separados a los portadores de carga en sus respectivas regiones [2].

Cuando las regiones dopadas no están conectadas a una fuente de voltaje en polarización directa, quedan bloqueadas. Sin embargo, al conectar los polos correspondientes positivo y negativo de una fuente de voltaje a los extremos de las regiones dopadas y suministrar la cantidad adecuada de voltaje (ecuación 1), se genera una emisión de luz debido al flujo de electrones o corriente eléctrica que se dirige desde el extremo negativo (cátodo) hacia el extremo positivo (ánodo).

$$I = I_s (e^{(V/V_0)} - 1)$$

Ecuación 1, donde:

I es la corriente eléctrica que fluye a través del LED.

I_s es la corriente de saturación.

V es la tensión aplicada al LED.

V_0 es la tensión de umbral.

2.1.1 Diodos Orgánicos Emisores de luz OLED

Los diodos orgánicos emisores de luz, conocidos como OLED por sus siglas en inglés (Organic Light Emitting Diode), son dispositivos electroluminiscentes capaces de generar luz mediante capas emisoras orgánicas bajo la aplicación de un voltaje externo. En la actualidad, el campo de la electrónica orgánica está experimentando un crecimiento constante debido a su potencial para proporcionar semiconductores de bajo costo, ligeros, flexibles en términos mecánicos, versátiles en diseño, con síntesis química y procesamiento sencillos [3-8].

2.1.2 Estructura

Los OLED están compuestos por dos electrodos, entre los cuales se encuentran varias capas orgánicas, incluyendo las capas emisoras (EML), capa de transferencia de electrones (ETL), capa de transferencia de huecos (HTL) y capa de inyección de huecos (HIL), también conocidas como capas de transporte e inyección de electrones (ver Figura 2.1).

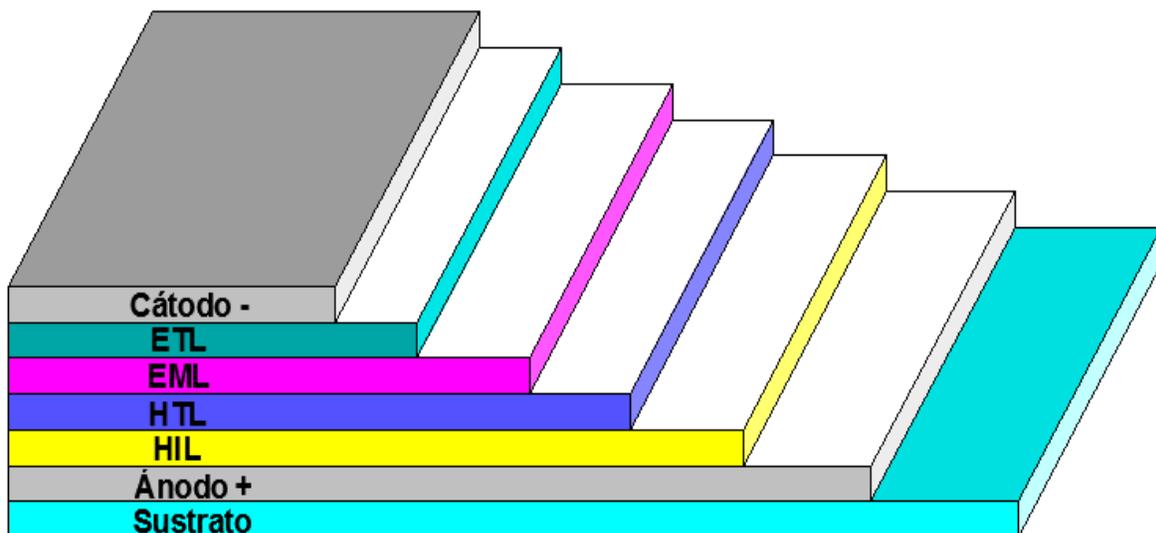


Figura 2.1 Estructura de dispositivo OLED [8].

2.1.3 Mecanismo de trabajo de los dispositivos OLED

La tecnología OLED se fundamenta en la inyección de cargas opuestas desde los electrodos hacia los materiales orgánicos (Figura 2.2). En esta interacción se forman excitones, los cuales pueden emitir luz al realizar una transición desde un estado excitado a un estado de menor energía [9].

El funcionamiento de los OLED se puede describir de la siguiente manera:

- 1) Los portadores de carga de electrones y huecos se suministran desde el cátodo hacia el ánodo.
- 2) Los portadores pasan a través de varias capas orgánicas hacia la EML a través de un proceso de salto cuántico bajo un campo eléctrico. Allí, se encuentran y se combinan formando excitones.
- 3) A través de los procedimientos de relajación y propagación, una parte de los excitones produce fotones.
- 4) Finalmente, después de atravesar las diferentes capas orgánicas, una parte de los fotones se transmiten y emiten luz [10].

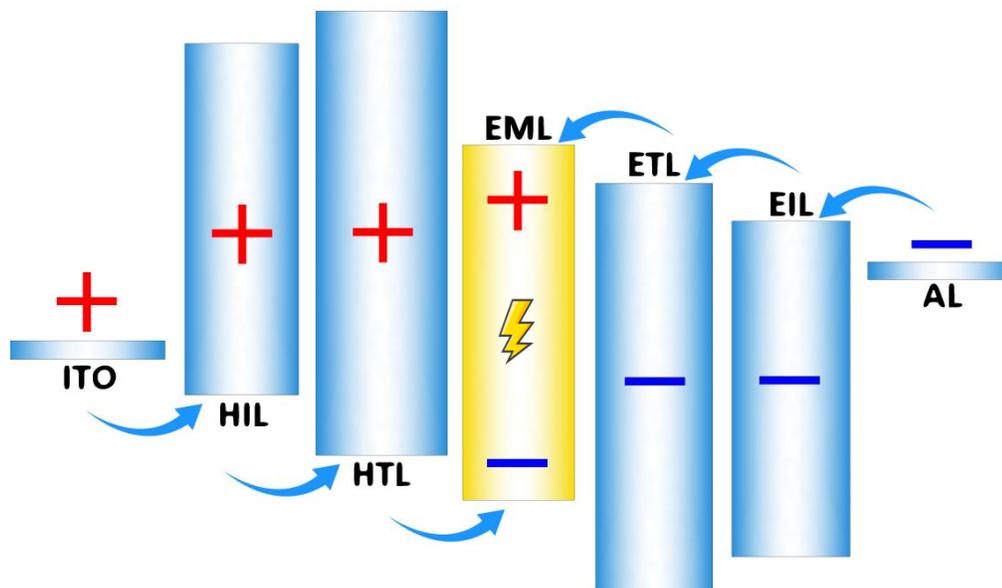


Figura 2.2 Mecanismo de trabajo de dispositivos OLED [23].

2.2 Luminiscencia

La luminiscencia es un fenómeno que se manifiesta en materiales con la capacidad de absorber energía para después re emitirla en forma de fotones de luz. Los fotones son generados durante un proceso de absorción-emisión y son causados por transiciones electrónicas que ocurren al interior de la estructura atómica del material [11].

Cuando los materiales luminiscentes absorben energía procedente de una fuente externa, ésta es absorbida por su estructura electrónica produciendo un fenómeno conocido como salto cuántico, lo que produce transiciones electrónicas desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, generando así un fotón de luz en una frecuencia determinada. El Diagrama de Jablonski proporciona una representación gráfica de los procesos fundamentales involucrados en los procesos de emisión de luz [12].

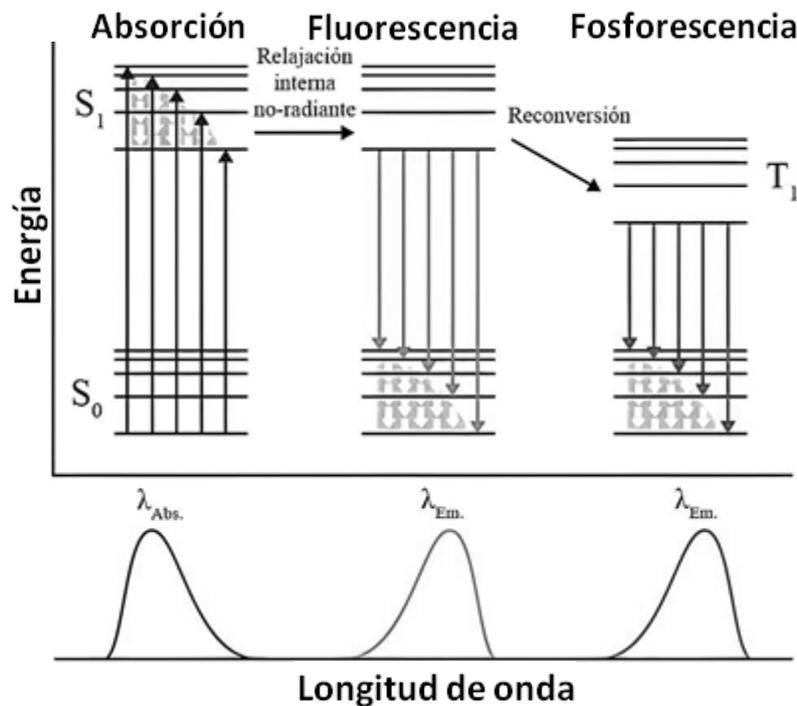


Figura 2.2.1: Transiciones energéticas fundamentales que generan la fluorescencia y la fosforescencia [12].

2.2.1 Fluorescencia

La fluorescencia es un fenómeno en el que, las moléculas de un material orgánico absorben radiación electromagnética de fuentes externas, lo que las hace excitarse y emitir fotones de luz en un proceso de absorción y emisión de energía. Los átomos o moléculas que se encuentran en un estado excitado pueden regresar a su estado fundamental al liberar la energía que han absorbido en forma de fotones de luz. La energía adicional que fue aportada a la estructura del material durante el proceso de absorción-emisión termina disipándose como calor a través de vibraciones moleculares [12].

2.2.2 Fosforescencia

La fosforescencia por su parte se diferencia de la fluorescencia por presentar tiempos de aplazamiento más prolongados entre la absorción y la reemisión de la radiación electromagnética, por lo que los materiales fosforescentes terminan exhibiendo el fenómeno de emisión durante mucho más tiempo que los fluorescentes [12].

2.2.3 Quimioluminiscencia

La quimioluminiscencia es un fenómeno que se presenta en determinados compuestos u agentes químicos que, emiten fotones mientras desarrollan una reacción exotérmica. Durante las reacciones quimio luminiscentes se producen moléculas altamente excitadas, las cuales intentarán regresar a su estado basal, por lo que la energía liberada por esta clase de reacciones; además de ser emitida como energía química y calor, lo hace en forma de luz [13].

2.2.4 Electroluminiscencia

Este es el efecto del que se valen dispositivos semiconductores luminiscentes tanto orgánicos como inorgánicos para emitir luz. En el cual, ocurre un proceso de generación de emisión en forma de fotones debido a la circulación de una corriente eléctrica a través de los electrodos del semiconductor [13].

2.2.5 Capas emisivas orgánicas

Las capas emisivas orgánicas desempeñan un papel crucial para determinar el rendimiento, el color y la eficiencia de los OLED. La eficiencia de conversión electrón-fotón es un parámetro clave que se puede evaluar mediante la eficiencia cuántica (QE), que se refiere a la proporción numérica de fotones generados en relación con los pares electrón-hueco inyectados. Esta eficiencia cuántica se divide a su vez en eficiencia cuántica interna (IQE) y eficiencia cuántica externa (EQE). La IQE representa la proporción numérica de fotones generados dentro del dispositivo, mientras que la EQE es la proporción numérica de fotones emitidos fuera del dispositivo en comparación con los pares electrón-hueco inyectados [8].

2.3 Emisores luminiscentes orgánicos

Los emisores luminiscentes orgánicos juegan un papel importante en la determinación del rendimiento general de los OLED. Actualmente los emisores luminiscentes tradicionales únicamente logran una eficiencia cuántica externa (EQE) no superior al 5 % y por lo tanto, se han realizado muchos esfuerzos para aumentar la EQE [8].

2.3.1 Materiales orgánicos luminiscentes para OLEDs

Los materiales luminiscentes orgánicos han sido ampliamente estudiados debido a su potencial aplicación en dispositivos emisores de luz [14-21]. Sin embargo, debido al fenómeno de apilamiento $\pi \rightarrow \pi^*$ intermolecular, las moléculas orgánicas muestran un efecto denominado como extinción provocada por agregación o “Aggregation Caused Quenching” cuando estas se agregan [22].

El efecto ACQ limita en gran medida su uso en campos como la foto electrónica, especialmente en los dispositivos OLED, porque la emisión a menudo se extingue cuando las moléculas orgánicas luminiscentes se utilizan en películas en estado sólido [23-25].

Generalmente los luminiscentes orgánicos poseen núcleos aromáticos planos que favorecen la aparición de apilamiento ($\pi - \pi^*$) (Figura 2.3) cuando se agregan, por lo que el efecto ACQ se vuelve común en esta clase de materiales.

Tang et al. (2001) propusieron el concepto de emisión inducida por agregación o “Aggregation Induced Emission”. A diferencia de los materiales ACQ tradicionales, los luminiscentes (AIE) muestran una emisión muy débil o prácticamente insignificante cuando se encuentran en solución diluida, pero emiten intensamente en soluciones concentradas. Por consiguiente, AIE es lo inverso de ACQ [26] [27].

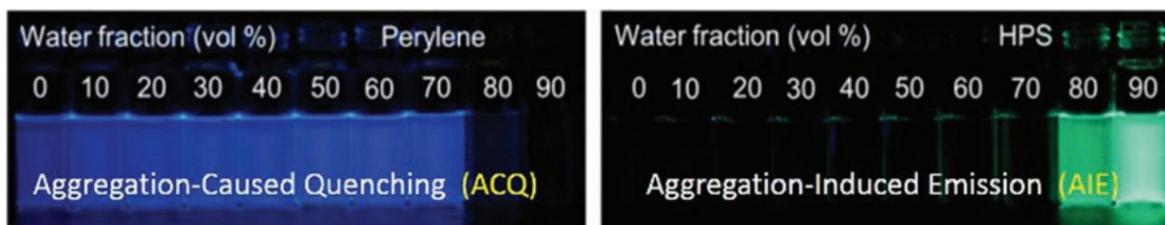


Figura 2.3 Soluciones de perileno (izquierda) y hexafenilsilol (HPS) (derecha) con diferentes fracciones de disolvente tomadas bajo irradiación de luz ultravioleta (UV) [27].

2.3.2 Aggregation-Caused Quenching (ACQ)

La tecnología OLED solo presenta el fenómeno de la fotoluminiscencia en el estado sólido, es por ello que no solamente el nivel molecular sino también el estado de agregación influirá significativamente en el comportamiento de emisión de luz de las moléculas luminiscentes orgánicas. Esta clase de materiales muestran comportamientos de emisión de luz diferentes desde el nivel molecular hasta en el estado de agregación. Las investigaciones sobre materiales fotoluminiscentes orgánicos en soluciones diluidas han hecho grandes contribuciones a la comprensión de los procesos de luminiscencia a nivel molecular [28].

Sin embargo, las conclusiones extraídas de los datos de las soluciones diluidas no pueden ser extendidas hacia las soluciones concentradas, porque muchos luminiscentes orgánicos muestran comportamientos de emisión de luz totalmente diferentes entre soluciones diluidas y concentradas. En muchos casos, la luminiscencia se extingue debido a altas concentraciones de soluto, lo que se conoce como extinción provocada por agregación o "Aggregation Caused Quenching" (ACQ) [29].

La principal causa de este proceso se asocia con el fenómeno de apilamiento $\pi-\pi$ intermolecular en soluciones concentradas, es la razón por la cual el efecto de extinción por concentración se ha denominado como extinción provocada por agregación.

En soluciones diluidas, el efecto ACQ también puede presentarse, por lo que sigue siendo un obstáculo para el desarrollo de nuevos materiales fotoluminiscentes orgánicos debido a que no existe un "disolvente" para el estado sólido. Los anillos aromáticos, especialmente aquellos con forma de disco, experimentan fuertes interacciones de apilamiento $\pi\rightarrow\pi^*$, lo que promueve la formación de moléculas con estructuras no radiativas [14-21].

2.3.3 Aggregation-Induced Emission (AIE)

En contraste con ACQ, la emisión inducida por agregación o “Aggregation Induced Emission” (AIE) es un fenómeno en el que los materiales luminiscentes exhiben una emisión mejorada en soluciones concentradas. La restricción de rotaciones intramoleculares se considera la razón principal de este fenómeno [30]. Debido a las propiedades únicas de las moléculas AIE, se pueden aplicar en dispositivos OLED no dopados y aun así obtener una alta eficiencia fotoluminiscente.

El hexafenilsilol (Figura 2.4) fue uno de los primeros emisores orgánicos a partir de los cuales se observó y estudió el fenómeno AIE. En los agregados, las moléculas de este material no se adhieren a través del proceso de apilamiento $\pi \rightarrow \pi^*$ debido a su forma de aspa. De la misma manera las rotaciones intramoleculares de sus rotores de arilo se encuentran restringidas debido a su limitación física, esto bloquea las vías no radiativas y como resultado, esta clase de moléculas se vuelven emisivas en soluciones concentradas [30].

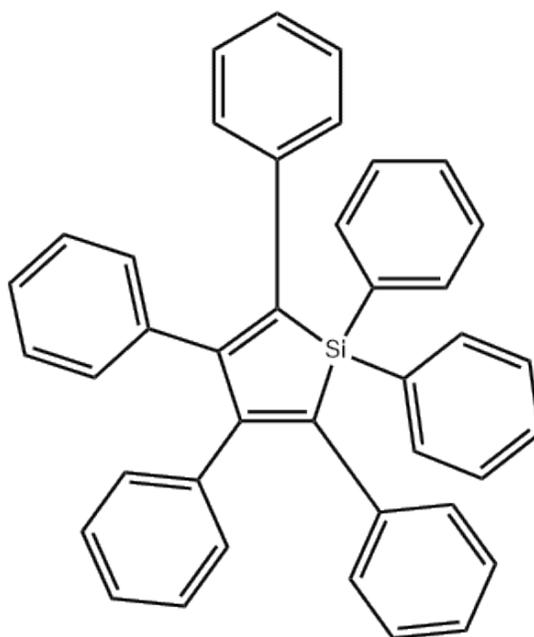


Figura 2.4 Molécula de hexafenilsilol [28].

Las investigaciones sobre nuevas moléculas AIE han ganado atención por parte de la comunidad científica y esta clase de agentes luminiscentes han sido reconocidos como una importante clase de material.

La restricción de los movimientos intramoleculares o “Restriction of Intramolecular Motion” (RIM) ha sido reconocida como el fenómeno principal para el mecanismo de trabajo de las moléculas AIE. De acuerdo a lo observado en este fenómeno, se puede concluir que, la rigidez estructural en medios de alta viscosidad, baja temperatura y el dopaje de cromóforos en matrices rígidas puede conducir a una fuerte emisión [27].

2.3.4 Nuevos sistemas AIE

La estructura de una molécula también se ve influenciada por las fuerzas intramoleculares y entre las moléculas que conforman el agregado. El aumento de viscosidad, la disminución de temperatura y el aumento de la presión ha dado como resultado eficiencias superiores de fotoluminiscencia, debido a las restricciones extrínsecas y a las variaciones estructurales.

Frecuentemente los materiales luminiscentes son moléculas planas con forma de disco que se encuentran disueltas o molecularmente dispersas en disolventes con alto grado de pureza. Sin embargo, en el estado sólido las moléculas luminógenas también pueden estrecharse y experimentar fuertes interacciones de apilamiento $\pi \rightarrow \pi^*$ (Figura 2.5). El efecto indeseable de la formación de moléculas adheridas domina en estos sistemas, lo que lleva al notorio efecto ACQ. Dicho problema debe tratarse en esta etapa porque los luminiscentes a menudo son utilizados como soluciones agregadas en disolventes para ser depositados en sustratos para películas en estado sólido para aplicaciones de alta tecnología [27].

La unión de alicíclicos, el recubrimiento con tensoactivos y la mezcla de polímeros son métodos ampliamente empleados para impedir la agregación de cromóforos [28].

Mientras que los comportamientos de luminiscencia de las moléculas normalmente se investigan en estado de solución, frecuentemente se utilizan como materiales en estado sólido, principalmente para la obtención de películas para la fabricación de diodos orgánicos emisores de luz OLED.

Sin embargo, el efecto ACQ entra en juego también en el estado sólido, lo que ha impedido que muchos materiales identificados como luminiscentes durante el proceso de detección de soluciones de laboratorio puedan encontrar aplicaciones de manera sólida en la industria y la ingeniería.

A través del desciframiento de los procesos fotofísicos, se desarrollan estrategias de diseño estructural para generar nuevos luminiscentes AIE, que puedan mitigar el efecto ACQ, entre los que destacan cadenas ramificadas, cíclicos voluminosos, torceduras de espiro y cuñas dendríticas se han unido covalentemente a anillos aromáticos para obstruir las interacciones de apilamiento $\pi \rightarrow \pi^*$ [30].

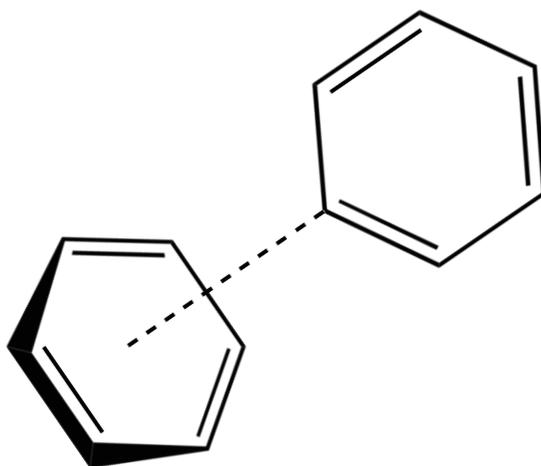


Figura 2.5 Interacción de apilamiento $\pi \rightarrow \pi^*$ en anillos aromáticos [30].

2.4 Moléculas conjugadas orgánicas para OLEDs

En la actualidad, tanto emisores de moléculas conjugadas como emisores poliméricos se utilizan en diversas aplicaciones de tecnología OLED. Sin embargo, las propiedades únicas de los semiconductores orgánicos se basan en gran medida en su versatilidad para sintetizar moléculas conjugadas multifuncionales (Figura 2.6). Las moléculas pequeñas con capacidad de transporte bipolar han demostrado ser extremadamente efectivas al proporcionar unidades activas en emisores poliméricos. Este enfoque ofrece la posibilidad de lograr OLED eficientes y estables, incluso en dispositivos simples de un solo componente.

Para ajustar las propiedades ópticas y los niveles de energía de los semiconductores orgánicos, se ha desarrollado una metodología de síntesis de moléculas conjugadas ambipolares orgánicas. En esta metodología, se incorporan segmentos dopantes de tipo PN en una sola molécula, lo que permite un control preciso de sus propiedades [31]. Esta estrategia de síntesis ofrece una mayor flexibilidad en la modulación de las propiedades y rendimiento de los OLED, abriendo nuevas posibilidades en el diseño y aplicación de estos dispositivos.

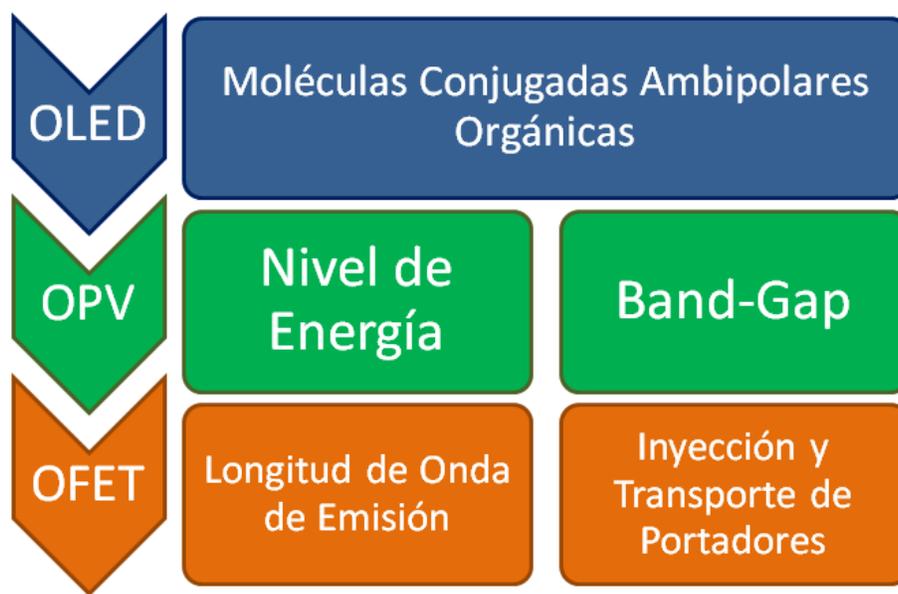


Figura 2.6 Parámetros y aplicaciones en moléculas conjugadas orgánicas [31].

2.4.1 Moléculas conjugadas orgánicas para emisores de luz azul

La obtención de OLED azules con alto brillo y fidelidad de color sigue siendo un desafío significativo en el desarrollo de pantallas a todo color. A diferencia de otros colores, los materiales emisores de luz azul han mostrado limitaciones en términos de brillo y rendimiento en comparación con sus contrapartes [32].

Debido a que la mayoría de los materiales desarrollados hasta la fecha sufren del efecto ACQ, la mayoría de los OLED azules siempre usan un sistema dopante. Sin embargo, el desarrollo de materiales emisores de luz azul de alto rendimiento adecuados para OLED azules no dopados continúa presentado serios problemas de fabricación. Los materiales emisores de luz ambipolares (Figura 2.7) pueden facilitar la formación de excitones y mejorar el equilibrio de carga en los OLED azules [33]. Por lo tanto, la incorporación de donadores y aceptores de electrones en materiales emisores de luz puede mejorar significativamente la eficiencia electroluminiscente (EL) [31].

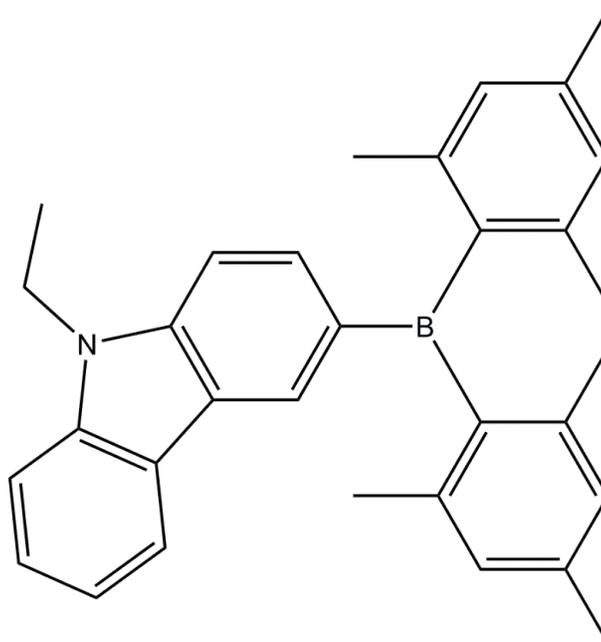


Figura 2.7: Emisor fluorescente ambipolar para la fabricación de OLEDs azules no dopados altamente eficientes [31].

2.4.2 Moléculas conjugadas para emisores de luz blanca

Los dispositivos emisores de luz orgánicos blancos WOLED han despertado un gran interés en la comunidad científica debido a las ventajas que presentan en aplicaciones de iluminación.

Una emisión de luz blanca está compuesta de los tres colores primarios RGB y cubre un amplio espectro de la radiación electromagnética, abarcando desde los 400 hasta los 700 nm.

Debido a sus ventajas de facilidad de fabricación y procesamiento de bajo costo, los materiales fotoluminiscentes de luz blanca de un solo componente (Figura 2.9) son altamente deseados debido a su potencial aplicación en OLEDs y pantallas planas [34].

Sin embargo, la mayoría de los WOLED informados hasta ahora se han basado en el uso de una combinación de varios componentes orgánicos que emiten diferentes colores de luz para abarcar el espectro electromagnético de luz visible [31] [35].

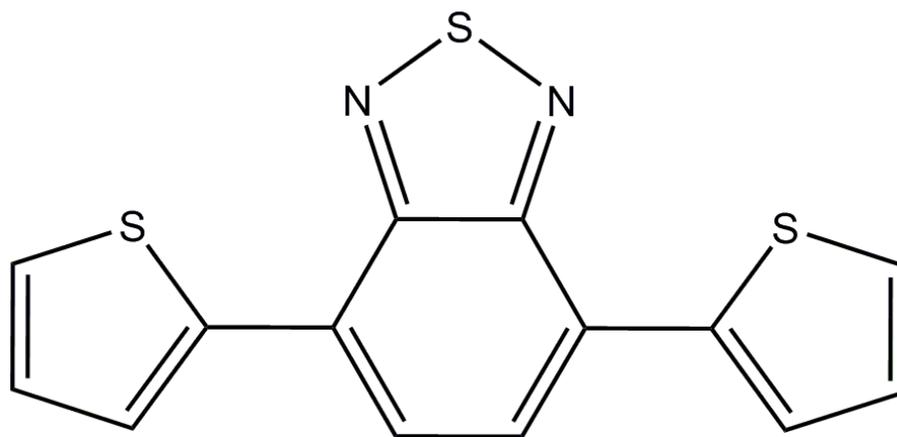


Figura 2.8 Molécula emisora de luz blanca que consisten en especies emisoras de fotoluminiscentes [35].

2.4.3 Moléculas conjugadas para emisores supermoleculares

La búsqueda de nuevos materiales orgánicos con propiedades especiales es un proceso en constante avance, debido a las posibilidades que existen para sintetizar moléculas conjugadas luminiscentes.

El estudio de las distintas variables que envuelven el comportamiento emisoro de los emisores orgánicos son particularmente relevantes para el diseño y desarrollo de nuevos materiales fotoluminiscentes y su aplicación en dispositivos optoelectrónicos (Figura 2.8).

Un requisito importante para este objetivo es la modulación de los niveles de energía de los orbitales HOMO y LUMO de las moléculas conjugadas ambipolares orgánicas, lo que podría lograrse introduciendo grupos funcionales de dopantes con estructura Donor-Aceptor. Esta estrategia permite el diseño de moléculas conjugadas emisoras en cualquier longitud de onda del espectro de luz visible [31]. Lo anterior posibilita la creación de materiales fotoluminiscentes que pueden adaptarse a una amplia gama de aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, como pantallas OLED, sensores y sistemas de iluminación avanzados.

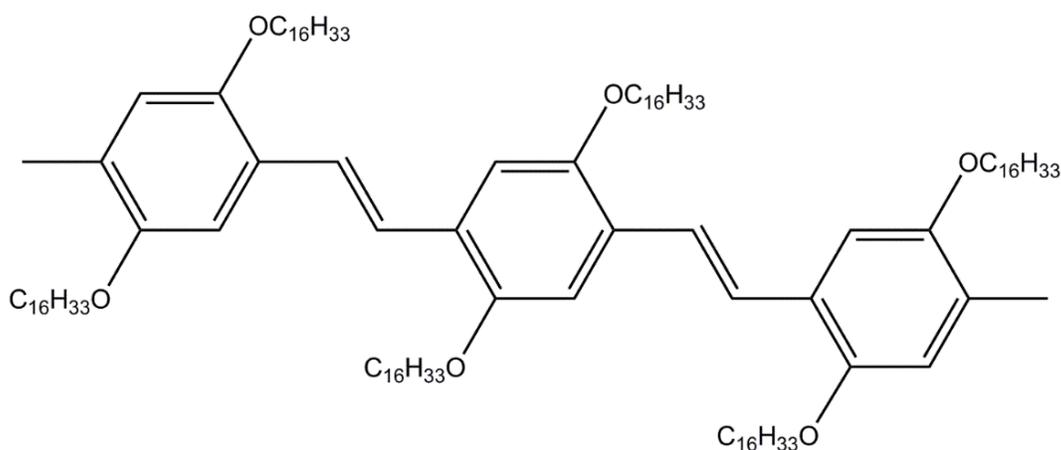


Figura 2.9 Oligómeros cuadrupolares para ajustar la emisión a nivel molecular y la modulación del comportamiento de gelificación a nivel supramolecular [31].

2.5 Depósito de películas

Para aprovechar al máximo la tecnología OLED, se ha realizado un gran esfuerzo en la optimización de las técnicas de depósito de materiales para lograr un bajo desperdicio y una fabricación de alto rendimiento.

Entre las muchas y bien conocidas técnicas, recientemente se ha demostrado que el método de depósito por pulverización o “Spray Pirólisis” es eficaz para la elaboración de una amplia gama de dispositivos luminiscentes. Esta técnica se caracteriza por una gran versatilidad en la elección de los materiales utilizables, así como un control preciso en el espesor de las películas depositadas [36].

Se conoce como nano película o película a una fina capa de material que va desde unos cuantos nanómetros hasta varios micrómetros de espesor. La síntesis de materiales como películas en sustratos es un proceso conocido como depósito [37]. En aplicaciones tecnológicas este es un paso esencial en la fabricación de dispositivos electrónicos.

Los avances en las técnicas modernas de depósito de películas han impulsado una amplia gama de avances en diversas áreas tecnológicas. Estas técnicas han tenido un impacto significativo en campos como medios de almacenamiento digital de alta capacidad, semiconductores orgánicos como OLED, recubrimientos ópticos para una variedad de lentes, así como en la producción y almacenamiento de energía fotovoltaica a través de baterías de litio.

Una estructura conformada por dos o más películas se denomina multicapa. La selección de los tipos de películas utilizadas en una estructura multicapa depende de las propiedades deseadas y los requisitos específicos de la aplicación. Por ejemplo, se pueden fabricar películas con propiedades ópticas especiales, como alta transmitancia y capacidad de bloqueo de ciertas longitudes de onda de luz, en aplicaciones relacionadas con recubrimientos ópticos:

a) Películas ópticas:

- Para crear revestimientos reflectantes o anti reflectantes, células solares, pantallas, guías de ondas, conjuntos de fotodetectores y discos de memoria.
- Para películas eléctricas o electrónicas.
- Para fabricar aisladores o conductores, semiconductores, circuitos integrados, células solares y conjuntos de fotodetectores y accionamientos piezoeléctricos.

b) Películas magnéticas:

- En discos de memoria.

c) Películas químicas:

- Para resistir aleaciones, difusión, oxidación o corrosión y en sensores para gases y líquidos.

d) Películas térmicas:

- Para crear capas de barrera y disipadores de calor.

e) Películas mecánicas:

- En recubrimientos tribológicos para proteger contra el desgaste, impartir dureza y micro adherencia y aprovechar las propiedades micro mecánicas.

2.5.1 Procesos De Depósito De Películas

El término depósito se refiere al acto de aplicar una película de material sobre una superficie plana. Esto puede implicar depositar una película sobre un sustrato limpio o bien, sobre una pila de capas previamente depositadas.

Los procesos modernos de depósito de películas controlan el espesor de la capa con un alto margen de precisión, para que esta tenga hasta un máximo de 100 nm de espesor. En ambos casos, el depósito de capas atómicas y el depósito de capas moleculares solamente permiten depositar una sola capa de material a la vez. Para clasificar las técnicas de depósito de películas, se pueden agrupar en dos categorías principales: procesos físicos y procesos químicos (Figura 2.10) [38].

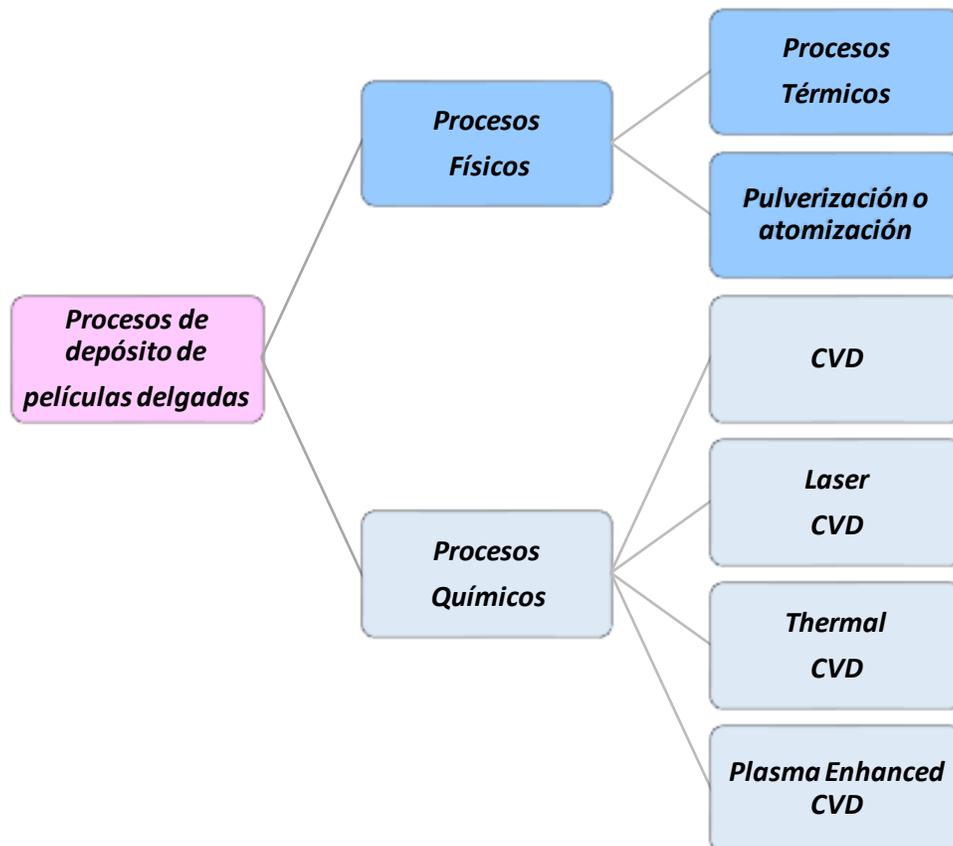


Figura 2.10 Diagrama de métodos de depósito [38].

2.5.2 Depósito Físico

El depósito físico es un proceso que hace uso de medios principalmente electromecánicos y termodinámicos, para formar una película sólida sobre un sustrato.

En la actualidad, la fabricación de la gran mayoría de los materiales utilizados en la industria para la producción de bienes y servicios se realiza mediante procesos de fabricación que requieren entornos de producción con un riguroso control de variables físicas. Estos procesos se caracterizan por no depender generalmente de reacciones químicas para el almacenamiento o manejo de los materiales.

Los métodos de depósito, incluyendo el depósito físico de vapor o “Physical Vapor Deposition” (PVD), son considerados como la forma común de depósito de materiales en forma de películas de capa delgada. El mecanismo general de estos procesos se logra cambiando la fase del material de sólida a fase de vapor y regresándolo nuevamente a la fase sólida sobre la superficie deseada. Este proceso tiene lugar dentro de cámaras de alto vacío y bajo condiciones atmosféricas controladas [38].

2.5.3 Depósito por evaporación de haz de electrones

Esta clase de proceso de depósito de películas por evaporación de material es un excelente método en el cual, se utiliza un filamento para producir un intenso haz de electrones, que es dirigido mediante campos electromagnéticos para impactar el material a depositar y así vaporizarlo. Esto ocurre dentro de una cámara con barrido de atmósfera y sellada al alto vacío. Como resultado, las películas preparadas mediante evaporación de haz de electrones exhiben una excelente calidad estructural y una alta pureza [39].

2.5.4 Depósito por Láser Pulsado (PLD)

El depósito por láser pulsado o “Pulsed Laser Deposition” (PLD) es un procedimiento ampliamente utilizado para la fabricación de películas. Se hace uso de un rayo láser de alta potencia que se enfoca dentro de una cámara sellada para impactar una muestra de material que va a ser depositada, vaporizándola en forma de películas sobre una superficie plana como una oblea de silicio o un sustrato. Este proceso debe de suceder en condiciones de alto vacío así como en presencia de un barrido de atmosfera por un gas inerte de fondo.

Un método utilizado para retirar una capa de material de una superficie sólida es la ablación láser, el cual se realiza mediante la aplicación de un rayo láser en la zona de interés. Cuando el flujo de radiación es bajo, la superficie del material se calienta al absorber la energía del rayo y a continuación, este se sublima o se vaporiza y si dicho flujo de radiación es altamente intenso, el material se transformará en un plasma que se expande hacia el sustrato por efecto de la repulsión de Coulomb [40].

2.5.5 Depósito químico

A diferencia de los procesos de depósito físico, los métodos de depósito químico emplean un fluido precursor que experimenta una reacción química a medida que se deposita sobre una superficie sólida, formando así una capa de material. Debido a que el fluido envuelve al objeto sólido, la propagación del material depositado a través de esta técnica ocurre de manera uniforme y se extiende en todas las direcciones por efecto de la gravedad.

En contraste con los procesos de depósito físico, donde el material se vaporiza y luego se condensa sobre la superficie, en el depósito químico se utiliza un fluido

precursor que experimenta cambios químicos mientras se deposita. Este precursor reacciona con la superficie sólida, generando una capa de material.

El depósito químico se caracteriza también por su fase precursora, por ejemplo; muchos procesos de galvanoplastia anticuados son inducidos por reactivos depositados dentro de la solución [38].

Actualmente en la fabricación de semiconductores, se hace uso de técnicas de depósito químico más desarrolladas, que se emplean para fabricar conductores de microchips avanzados. Los métodos por depósito químico más empleados en la industria y la investigación para el depósito de películas pueden clasificarse de acuerdo con el diagrama mostrado en la Figura 2.11.

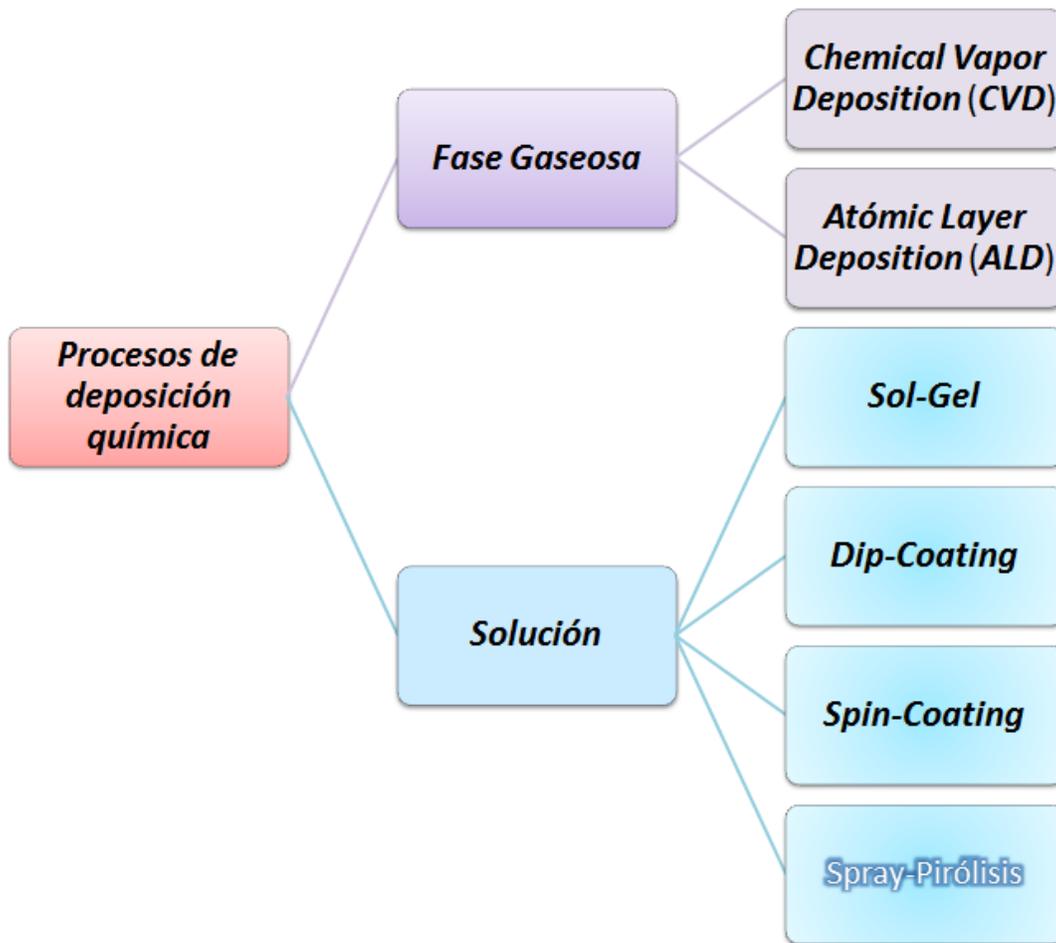


Figura 2.11 Procesos de depósito químico para película [38].

2.5.6 Depósito químico de Vapor (CVD)

El depósito químico de vapor o “Chemical Vapor Deposition” (CVD) es ampliamente utilizado en la industria de los semiconductores para generar películas extremadamente delgadas, de alta pureza y con un alto rendimiento de material.

Las películas se obtienen exponiendo la superficie sobre la cual se va a realizar el depósito, a varios reactivos volátiles los cuales reaccionan y se descomponen sobre la superficie deseada para obtener un depósito de material. Como subproducto de estas reacciones, habitualmente se obtienen gases altamente volátiles, que son descartados por medio de un barrido de atmosfera inerte que pasa a través de la cámara de reacción.

CVD es utilizado para producir películas de diversos materiales, incluyendo el grafito, el grafeno y óxido de grafeno, entre otros alótropos del carbono. Sin embargo, esta técnica requiere de elevadas temperaturas para realizar el depósito, así como de mezclas de gases que reaccionen en el interior de la cámara para neutralizar subproductos volátiles [41].

2.5.7 Depósito de capa atómica (ALD)

El depósito de capa atómica o “Atomic Layer Deposition” (ALD) es una técnica de producción clave en la industria de los dispositivos semiconductores modernos. Esta técnica permite fabricar películas extremadamente delgadas y precisas, haciendo uso como precursor de (CVD), así como de 2 agentes en estado gaseoso, los cuales reaccionan de manera individual y a baja presión sobre la superficie de una oblea o sustrato en la cual se está realizando el depósito de material [42].

La principal diferencia con CVD radica en que los agentes precursores no están presentes dentro de la cámara de reacción al mismo tiempo, sino que cada uno se aplica individualmente y de manera cíclica para hacer crecer una delgada película de material uniformemente distribuida a lo largo de la superficie de depósito.

ALD puede utilizarse en la producción de transistores de efecto de campo orgánicos (OFET), gracias a que es una técnica de depósito de películas que no requiere de altas temperaturas para operar [43].

Durante cada aplicación, las moléculas precursoras son entregadas por un gas portador inerte, para que interactúen de manera auto limitante con la superficie del material. Una vez que los precursores reaccionan con todos los sitios superficiales disponibles, el excedente es purgado del sistema. Este proceso conocido como ciclo ALD, está determinado por la naturaleza de la reacción precursor y superficie, por lo que de esta depende la cantidad máxima de material depositado por cada ciclo [43] [44].

La desventaja más notoria del proceso ALD es su tiempo de trabajo, ya que generalmente es mucho más lento comparado con otros procesos de depósito de películas, especialmente cuando el objetivo a depositar es una película multicapa.

2.5.8 Recubrimiento por inmersión (Dip-Coating)

La técnica de recubrimiento por inmersión, también conocida como "Dip-Coating", es un método ampliamente utilizado principalmente en la industria para depositar películas delgadas fabricadas a partir de compuestos inorgánicos u organometálicos. El proceso involucra sumergir completamente un sustrato dentro de un baño líquido el cual, contiene los agentes precursores en forma de polímeros o moléculas.

Durante el recubrimiento, el sustrato se sumerge lentamente en el baño líquido y luego se retira de manera controlada. A medida que el sustrato se levanta del baño, se forma una capa delgada de material precursor en su superficie debido a la adhesión y la eliminación del exceso de líquido.

Durante este proceso, el aumento de la concentración fuerza a los precursores a estar muy cerca, lo que hace que se concentren rápidamente en la superficie del sustrato. Finalmente, la etapa de secado se superpone a las etapas de agregación-gelificación estableciendo un lapso de varios segundos para que ocurran las reacciones de condensación.

El espesor de la película está directamente relacionado con la posición en la que se sumerge el material, así como la velocidad con la que este es retirado del baño [45]. El recubrimiento por inmersión es ampliamente utilizado en la industria y la investigación debido a su simplicidad y bajo costo.

2.5.9 Spray Pirólisis

El proceso de Spray Pirólisis se utiliza extensamente en la industria para depositar películas mediante la pulverización de una solución precursora sobre una superficie. Esta técnica es altamente versátil y de bajo costo, y especialmente eficaz en la generación de partículas micrométricas (alrededor de 0.5 μm de diámetro).

En este proceso, una solución se atomiza utilizando un gas neutro como portador, formando partículas que son rociadas sobre un sustrato previamente calentado mediante una plancha de calor. Los reactivos son escogidos de manera cuidadosa para que los productos del compuesto deseado sean volátiles a la temperatura de depósito.

Un sistema convencional de Spray Pirólisis (Figura 2.12) se compone por una boquilla de pulverización, una plancha de calentamiento con control de temperatura y un compresor de gas neutro [46].

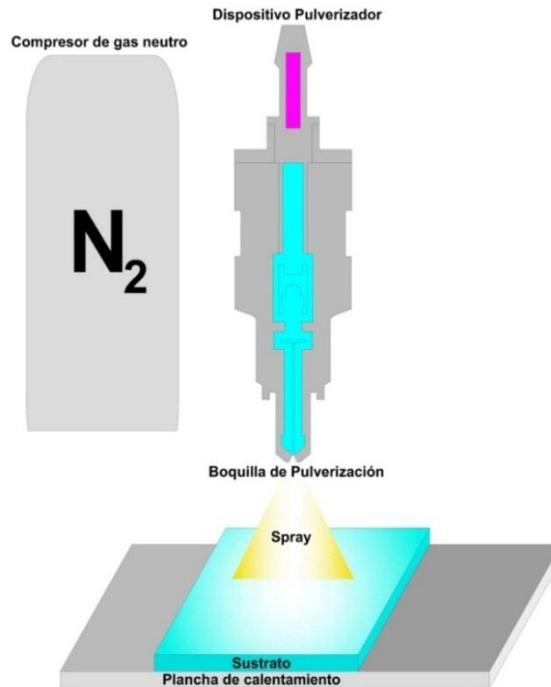


Figura 2.12 Sistema convencional de Spray Pirólisis.

Este es un proceso de flujo continuo que opera a presión ambiental, por lo que es mucho más económico en comparación con técnicas de depósito al vacío como CVD, que requiere de procesos y dispositivos de control mucho más costosos.

2.6 Proceso de depósito de película por Spray Pirólisis

En todos los procesos de depósito por Spray Pirólisis, las propiedades de la película dependen principalmente de la tasa de flujo del gas portador, el radio de la partícula, la concentración y la tasa de flujo de la solución, la composición del gas portador y la temperatura del sustrato.

El espesor de la película depositada depende de múltiples factores, entre ellos, la distancia entre el pulverizador y el sustrato, la temperatura del sustrato y del ambiente circundante, la concentración y la cantidad de solución precursora [46].

El proceso de pulverización es otra variable importante en el depósito de películas por Spray Pirólisis. Durante el proceso en el que la partícula aterriza, reacciona y el solvente se evapora, las investigaciones dan como resultado que la cantidad máxima de partículas que tienen el tamaño y el impulso para aterrizar y aplanarse sobre el sustrato son también variables importantes. Dependiendo de su velocidad y dirección del flujo, una partícula se aplanará, saltará a lo largo de la superficie o quedará inmóvil [47].

2.7 Técnicas de pulverización

Las operaciones críticas para la técnica de pirólisis por pulverización son la preparación de gotas finas, así como su descomposición térmica en lugar, tiempo y forma.

Los pulverizadores o atomizadores de boquilla generalmente se utilizan para rociar soluciones para la preparación de películas. Sin embargo, esta clase de dispositivos generalmente no son lo suficientemente efectivos para obtener partículas de un tamaño micrométrico reproducible, ni para controlar su distribución sobre el área de trabajo.

En consecuencia, se han desarrollado nuevas técnicas de pulverización y se han utilizado eficazmente para la preparación de películas delgadas. Algunas de estas técnicas se describen a continuación [46].

2.7.1 Pulverización nebulizada ultrasónica

La atomización ultrasónica tiene la desventaja de un bajo rendimiento, pero tiene la ventaja de una distribución de tamaño de partícula más uniforme en comparación con la pulverización neumática, y por tanto, el rocío que aterriza sobre el sustrato tendrá una distribución de tamaño de partícula más preciso [62].

La solución precursora se convierte en pequeñas partículas por la frecuencia de las ondas ultrasónicas, llegando a conseguir tamaños micrométricos o hasta submicrométricos, así como una distribución de tamaño uniforme y sin inercia en su movimiento para que puedan ser transportadas por los gases portadores sin sufrir calentamiento.

El solvente se evapora a medida que las partículas se acercan al sustrato y los reactivos se difunden mediante una reacción heterogénea que conduce a la formación de películas sólidas delgadas. La principal ventaja de este método es que el caudal de gas es independiente del caudal de aerosol, lo que no ocurre con la pulverización neumática [46].

2.7.2 Pulverización neumática con aire comprimido

En la pulverización neumática, la solución precursora se suministra a través de una boquilla de pulverización y un compresor de aire (Figura 2.13). El aire comprimido requerido para la pulverización es liberado por un sistema electrónico de control para permitir que este emerja del circuito de aire, arrastrando la solución con una alta precisión. Posteriormente, la solución pulverizada es disparada hacia la superficie mediante un chorro de aire extremadamente rápido.

Una de las variables más críticas de este proceso es la velocidad a la que salen disparados los chorros de aire de la boquilla de pulverización [49].

El método no está libre de ciertas desventajas, tales como posibles pérdidas de material en caso de exceso de rociado, así como riesgos de defectos superficiales.

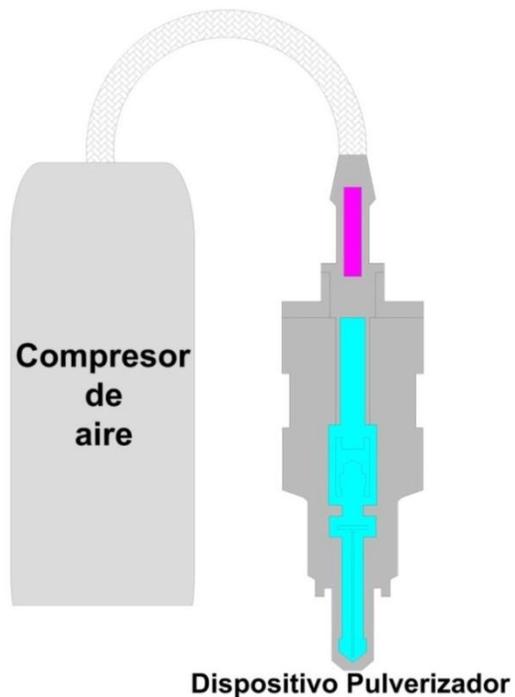


Figura 2.13 Sistema de pulverización neumática.

2.7.3 Pulverización Hidráulica

En el método de atomización hidráulica sin aire, se utiliza una presión extremadamente alta, generalmente de alrededor de 200 a 400 bares, para aplicar fuerza sobre la solución precursora a través de una boquilla especializada. La alta velocidad y la presión generan un efecto de atomización inmediato en el chorro de solución justo después de salir de la boquilla, haciendo que se disperse a alta velocidad [49].

Mediante la atomización hidráulica se consiguen partículas con mayor uniformidad. Sin embargo, este proceso causa niveles de ruido demasiado altos y requiere también de equipos costosos.

2.7.4 Pirólisis por pulverización electrostática

En el proceso de pirólisis por pulverización electrostática, la pulverización de la solución precursora se logra a través de la aplicación de una fuerza electrohidrodinámica.

Este método involucra el uso de un sustrato conductor eléctrico y una boquilla capilar de metal que está conectada a la solución. La distancia entre la boquilla y el sustrato se mantiene corta [52]. A continuación, se aplica un voltaje de corriente continua entre la boquilla y el sustrato, lo que genera un rocío de la solución precursora. Por el proceso de pirólisis de los precursores, se deposita una fina capa sobre la superficie del sustrato.

Un aspecto crucial en este método de pulverización es la conductividad eléctrica del material de recubrimiento. Es necesario que el material tenga propiedades conductoras para que pueda responder a la fuerza electrohidrodinámica generada y permitir una distribución uniforme del rocío durante la pulverización.

La cinética de depósito y la morfología de la capa están influenciadas por la temperatura del sustrato, la velocidad de flujo, las propiedades físicas de la solución precursora y la evaporación del solvente antes que el rocío de partículas alcance la temperatura del sustrato.

La principal ventaja de esta técnica es que la morfología de la capa ya sea densa o porosa, puede controlarse simplemente ajustando el tiempo de depósito [46].

2.8 Spin Coating

Spin Coating se emplea en la producción de películas delgadas para aplicar capas de diferentes materiales en solución sobre sustratos.

El proceso inicia al colocar el sustrato y la solución sobre una plataforma giratoria (Figura 2.14). Posteriormente, se aplica un programa de centrifugación. La solución utilizada se extiende de manera uniforme sobre el sustrato gracias a la fuerza centrífuga. El espesor de la capa depositada se controla mediante la viscosidad de la solución de recubrimiento y la velocidad de rotación.

Spin Coating presenta una desventaja importante en relación al tamaño del sustrato. A medida que este aumenta, se vuelve más difícil alcanzar una alta velocidad de centrifugado, afectando negativamente el adelgazamiento de la película. Además, la eficiencia del material es bastante baja. Aproximadamente entre 95 y 98 % del material utilizado se desperdicia durante el proceso, y solo un 2 al 5 % se distribuye efectivamente [53].

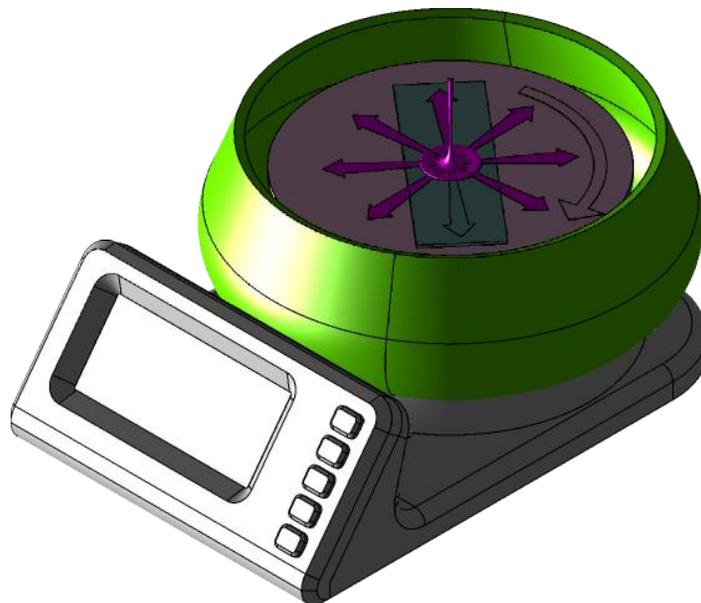


Figura 2.14 Imagen ilustrativa de dispositivo de Spin Coating [54].

Referencias

- [1] Floyd, T. L. (2008). *Electronic Devices: Conventional Current Version*. Prentice Hall.
- [2] Boylestad, R. L. & Nashelsky, L. (2008). *Electronic Devices and Circuit Theory* (10.a ed.). Prentice Hall.
- [3] Grimsdale, A. C., Leok Chan, K., Martin, R. E., Jokisz, P. G. & Holmes, A. B. (2009). Synthesis of Light-Emitting Conjugated Polymers for Applications in Electroluminescent Devices. *Chemical Reviews*, 109(3), 897-1091. <https://doi.org/10.1021/cr000013v>
- [4] Jiang, H., JunHua, W. & Wei, H. (2008). Progress in long wavelength emission in fluorene-based electroluminescent blue materials. *Science in China Series B: Chemistry*, 51(6), 497-520. <https://doi.org/10.1007/s11426-008-0053-0>
- [5] Scherf, U. and List, E. (2002). Semiconducting Polyfluorenes—Towards Reliable Structure–Property Relationships. *Adv. Mater.*, 14: 477-487. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20020404\)14:7<477::AID-ADMA477>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020404)14:7<477::AID-ADMA477>3.0.CO;2-9)
- [6] Akcelrud, L. (2003). Electroluminescent polymers. *Progress in Polymer Science*, 28(6), 875-962. [https://doi.org/10.1016/s0079-6700\(02\)00140-5](https://doi.org/10.1016/s0079-6700(02)00140-5)
- [7] Mitschke, U. & Bäuerle, P. (2000b). The electroluminescence of organic materials. *Journal of Materials Chemistry*, 10(7), 1471-1507. <https://doi.org/10.1039/a908713c>
- [8] Wei, Q., Fei, N., Islam, A., Lei, T., Hong, L., Peng, R., Fan, X., Chen, L., Gao, P. & Ge, Z. (2018). Small-Molecule Emitters with High Quantum Efficiency: Mechanisms, Structures, and Applications in OLED Devices. *Advanced Optical Materials*, 6(20), 1800512. <https://doi.org/10.1002/adom.201800512>

- [9] Tang, C. W. & VanSlyke, S. A. (1987). Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 51(12), 913-915. <https://doi.org/10.1063/1.98799>
- [10] Hung, L. & Chen, C. (2002). Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 39(5-6), 143-222. [https://doi.org/10.1016/s0927-796x\(02\)00093-1](https://doi.org/10.1016/s0927-796x(02)00093-1)
- [11] Kitai, A. (2008). *Luminescent Materials and Applications (Illustrated)*. Wiley.
- [12] Sampedro, A. (2015). Cyclic oligosquaramides: synthesis and biological activity. Unpublished. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4228.6249>
- [13] Mitschke, U. & Bäuerle, P. (2000c). The electroluminescence of organic materials. *Journal of Materials Chemistry*, 10(7), 1471-1507. <https://doi.org/10.1039/a908713c>
- [14] Thomas, S. W., Joly, G. D., & Swager, T. M. (2007). Chemical Sensors Based on Amplifying Fluorescent Conjugated Polymers. *Chemical Reviews*, 107(4), 1339–1386. <https://doi.org/10.1021/cr0501339>
- [15] Belletête, M., Bouchard, J., Leclerc, M., & Durocher, G. (2005). Photophysics and Solvent-Induced Aggregation of 2,7-Carbazole-Based Conjugated Polymers. *Macromolecules*, 38(3), 880–887. <https://doi.org/10.1021/ma048202t>
- [16] Menon, A., Galvin, M., Walz, K. A., & Rothberg, L. (2004). Structural basis for the spectroscopy and photophysics of solution-aggregated conjugated polymers. *Synthetic Metals*, 141(1–2), 197–202. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2003.09.021>
- [17] Chen, C. T. (2004). Evolution of Red Organic Light-Emitting Diodes: Materials and Devices. *Chemistry of Materials*, 16(23), 4389–4400. <https://doi.org/10.1021/cm049679m>

- [18] Grell, M., Bradley, D. D. C., Ungar, G., Hill, J., & Whitehead, K. S. (1999). Interplay of Physical Structure and Photophysics for a Liquid Crystalline Polyfluorene. *Macromolecules*, 32(18), 5810–5817. <https://doi.org/10.1021/ma990741o>
- [19] Jakubiak, R., Collison, C. J., Wan, W. C., Rothberg, L. J., & Hsieh, B. R. (1999). Aggregation Quenching of Luminescence in Electroluminescent Conjugated Polymers. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(14), 2394–2398. <https://doi.org/10.1021/jp9839450>
- [20] Grell, M., Bradley, D., Long, X., Chamberlain, T., Inbasekaran, M., Woo, E. and Soliman, M. (1998), Chain geometry, solution aggregation and enhanced dichroism in the liquidcrystalline conjugated polymer poly(9,9-dioctylfluorene). *Acta Polym.*, 49: 439-444. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4044\(199808\)49:8<439::AID-APOL439>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4044(199808)49:8<439::AID-APOL439>3.0.CO;2-A)
- [21] Lemmer, U., Heun, S., Mahrt, R., Scherf, U., Hopmeier, M., Siegner, U., Göbel, E., Müllen, K., & Bässler, H. (1995). Aggregate fluorescence in conjugated polymers. *Chemical Physics Letters*, 240(4), 373–378. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00512-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00512-3)
- [22] v. Bünau, G. (1970), J. B. Birks: *Photophysics of Aromatic Molecules*. Wiley-Interscience, London 1970. 704 Seiten. Preis: 210s. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 74: 1294-1295. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19700741223>
- [23] Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., Burns, P. L., & Holmes, A. B. (1990). Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347(6293), 539–541. <https://doi.org/10.1038/347539a0>
- [24] Kulkarni, A. P., Tonzola, C. J., Babel, A., & Jenekhe, S. A. (2004). Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Chemistry of Materials*, 16(23), 4556–4573. <https://doi.org/10.1021/cm049473l>

- [25] D'Andrade, B. W., & Forrest, S. R. (2004). White Organic Light-Emitting Devices for Solid-State Lighting. *Advanced Materials*, 16(18), 1585–1595. <https://doi.org/10.1002/adma.200400684>
- [26] Luo, J., Xie, Z., Lam, J. W. Y., Cheng, L., Tang, B. Z., Chen, H., Qiu, C., Kwok, H. S., Zhan, X., Liu, Y. & Zhu, D. (2001). Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole. *Chemical Communications*, 18, 1740-1741. <https://doi.org/10.1039/b105159h>
- [27] Chen, Y., Lam, J. W. Y., Kwok, R. T. K., Liu, B. & Tang, B. Z. (2019). Aggregation-induced emission: fundamental understanding and future developments. *Materials Horizons*, 6(3), 428-433. <https://doi.org/10.1039/c8mh01331d>
- [28] Hong, Y., Lam, J. W. Y., & Tang, B. Z. (2011). Aggregation-induced emission. *Chemical Society Reviews*, 40(11), 5361. <https://doi.org/10.1039/c1cs15113d>
- [29] Photonic Research Systems: <http://www.prsbio.com/index.html> (consultado por última vez el 13 de julio de 2022).
- [30] Hong, Y., Lam, J. W. Y., & Tang, B. Z. (2009). Aggregation-induced emission: phenomenon, mechanism and applications. *Chemical Communications*, 29, 4332. <https://doi.org/10.1039/b904665h>
- [31] Jiang, H. (2010). Organic Ambipolar Conjugated Molecules for Electronics: Synthesis and Structure-Property Relationships. *Macromolecular Rapid Communications*, 31(23), 2007-2034. <https://doi.org/10.1002/marc.201000040>
- [32] Huang, T. H. & Lin, J. T. (2004). Tunable Dipolar Acenaphthopyrazine Derivatives Containing Diphenylamine. *Chemistry of Materials*, 16(25), 5387-5393. <https://doi.org/10.1021/cm049069m>

- [33] Shen, J. Y., Yang, X. L., Huang, T. H., Lin, J., Ke, T. H., Chen, L. Y., Wu, C. C. & Yeh, M. C. (2007). Ambipolar Conductive 2,7-Carbazole Derivatives for Electroluminescent Devices. *Advanced Functional Materials*, 17(6), 983-995. <https://doi.org/10.1002/adfm.200600921>
- [34] Kim, S., Seo, J., Jung, H. K., Kim, J. J. & Park, S. Y. (2005). White Luminescence from Polymer Thin Films Containing Excited-State Intramolecular Proton-Transfer Dyes. *Advanced Materials*, 17(17), 2077-2082. <https://doi.org/10.1002/adma.200401739>
- [35] Kamtekar, K. T., Monkman, A. P. & Bryce, M. R. (2010). Recent Advances in White Organic Light-Emitting Materials and Devices (WOLEDs). *Advanced Materials*, 22(5), 572-582. <https://doi.org/10.1002/adma.200902148>
- [36] Abdellah, A., Fabel, B., Lugli, P. & Scarpa, G. (2010). Spray deposition of organic semiconducting thin-films: Towards the fabrication of arbitrary shaped organic electronic devices. *Organic Electronics*, 11(6), 1031-1038. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2010.02.018>
- [37] Knoll, W. & Advincula, R. C. (2013). *Functional Polymer Films, 2 Volume Set (English Edition) (1.a ed.)*. Wiley-VCH.
- [38] Perednis, D. & Gauckler, L. J. (2005). Thin Film Deposition Using Spray Pirólisis. *Journal of Electroceramics*, 14(2), 103-111. <https://doi.org/10.1007/s10832-005-0870-x>
- [39] Harsha, S. K. S. K. S. (2005). *Principles of Vapor Deposition of Thin Films (English Edition) (1.a ed.)*. Elsevier Science.
- [40] Chrisey, D. B. & Hubler, G. K. (1994). *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. Wiley.
- [41] Park, J. H. & Sudarshan, T. S. (2001). *Chemical Vapor Deposition*. ASM International.
- [42] George, S. M. (2009). Atomic Layer Deposition: An Overview. *Chemical Reviews*, 110(1), 111-131. <https://doi.org/10.1021/cr900056b>

- [43] Oviroh, P. O., Akbarzadeh, R., Pan, D., Coetzee, R. A. M. & Jen, T. C. (2019). New development of atomic layer deposition: processes, methods and applications. *Science and Technology of Advanced Materials*, 20(1), 465-496. <https://doi.org/10.1080/14686996.2019.1599694>
- [44] Puurunen, R. L. (2005). Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process. *Journal of Applied Physics*, 97(12), 121301. <https://doi.org/10.1063/1.1940727>
- [45] Brinker, C., Frye, G., Hurd, A. & Ashley, C. (1991). Fundamentals of sol-gel dip coating. *Thin Solid Films*, 201(1), 97-108. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(91\)90158-t](https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90158-t)
- [46] Patil, P. S. (1999). Versatility of chemical Spray Pirólisis technique. *Materials Chemistry and Physics*, 59(3), 185-198. [https://doi.org/10.1016/s0254-0584\(99\)00049-8](https://doi.org/10.1016/s0254-0584(99)00049-8)
- [47] Viguié, J. C. & Spitz, J. (1975). Chemical Vapor Deposition at Low Temperatures. *Journal of The Electrochemical Society*, 122(4), 585-588. <https://doi.org/10.1149/1.2134266>
- [48] Arya, S. & Hintermann, H. (1990). Growth of Y-Ba-Cu-O superconducting thin films by ultrasonic Spray Pirólisis. *Thin Solid Films*, 193-194, 841-846. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(90\)90237-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(90)90237-8)
- [49] Brock, T., Groteklaes, M. & Mischke, P. (2014). *European Coatings Handbook: 2nd revised edition (European Coatings TECH FILES) (English Edition)*. Lack in Vincentz GmbH & Co KG.
- [50] Siefert, W. (1984). Properties of thin In₂O₃ and SnO₂ films prepared by corona Spray Pirólisis, and a discussion of the Spray Pirólisis process. *Thin Solid Films*, 120(4), 275-282. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(84\)90242-6](https://doi.org/10.1016/0040-6090(84)90242-6)
- [51] Sears, W. & Gee, M. A. (1988). Mechanics of film formation during the Spray Pirólisis of tin oxide. *Thin Solid Films*, 165(1), 265-277. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(88\)90698-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(88)90698-0)

- [52] C.H. Chen, A.A.J. Buysman, E.M. Kelder, J. Scnoonman, Solid State Ionic 80 (1995) 1.
- [53] Sahu, N. P., Parija, B., & Panigrahi, S. K. (2009). Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review. Indian Journal of Physics, 83(4), 493-502.
<https://doi.org/10.1007/s12648-009-0009-z>
- [54] Free CAD Designs, Files & 3D Models | The GrabCAD Community Library. (s. f.).
https://grabcad.com/library/sl_st-spin-coating-1

Capítulo III

Desarrollo Experimental

En este capítulo se describen los equipos que fueron utilizados para la caracterización por espectrometría de masas y Espectroscopía FT-IR, confirmando la obtención del producto.

Se describen los equipos para la caracterización óptica por espectrometría de absorción UV-Vis y de fluorescencia, y de caracterización electroquímica por Voltamperometría cíclica.

Se hace uso del dispositivo de depósito de películas que fue fabricado empleando componentes reciclados para realizar el depósito de BQT sobre sustratos, con el objetivo de ayudar a facilitar la caracterización óptica.

BQT fue analizado mediante las técnicas de FT-IR, Resonancia Magnética Nuclear RMN H^1 y espectrometría de masas para verificar la obtención del compuesto. Para la caracterización óptica lineal, se emplearon espectrofotometría de fluorescencia y UV-Vis, obteniéndose valores máximos de absorción y emisión en solución de 408 nm y 539 nm, respectivamente.

La banda de energía prohibida óptica en la película se determinó en 1,95 eV. Además, se observó que BQT exhibe emisión inducida por agregación o (AIE).

La molécula muestra absorción de dos fotones con un índice de refracción no lineal negativo. Mediante voltamperometría cíclica, se determinaron los niveles de energía HOMO y LUMO (-5,39 eV y -3,67 eV) y banda prohibida electroquímica (-1,72 eV).

La síntesis, caracterización e implementación de macromoléculas con un sistema π conjugado en dispositivos optoelectrónicos [1–3], así como las propiedades ópticas [4,5] y electrónicas [6–8] intrínsecas de este tipo de moléculas, junto con su facilidad de procesamiento en forma de películas [9], resultan muy atractivas para ser utilizadas en dispositivos como diodos láser semiconductores orgánicos OSLED, transistores de efecto de campo orgánicos OFET [10–12] y diodos orgánicos emisores de luz OLED [13,14].

El diseño de polímeros conjugados y moléculas de menor peso molecular requiere de una estrategia racionalizada, basada en la alternancia de diferentes fracciones donadoras débiles yceptoras de electrones fuertes [15], lo que permite modificar los niveles de HOMO y LUMO de los materiales, afectando la distribución de la densidad de los electrones a lo largo de la molécula y la deslocalización de los orbitales π [16].

Uno de los compuestos orgánicos más atractivos es la quinolina [17,18], un heterociclo que se usa en campos como la medicina [19–21] y la optoelectrónica [22].

Esta molécula también ha sido reportada en la literatura como un compuesto ideal para ser utilizada en materiales con propiedades ópticas no lineales (NLO) [23,24], ya que los derivados de la quinolina a menudo exhiben constantes dieléctricas bajas, respuestas ultrarrápidas y electrónica de banda ancha [25].

En materiales con propiedades ópticas no lineales (NLO), los procesos de transporte de carga intramolecular (ICT) desempeñan un papel crucial para la obtención de nuevos compuestos con características sobresalientes.

Los procesos eficientes de transporte de carga intramolecular contribuyen significativamente a las propiedades ópticas no lineales del material, permitiendo su aplicación en dispositivos y tecnologías relacionadas con la optoelectrónica.

3.1 Equipo Utilizado

Los estudios de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) se realizaron con un espectrofotómetro de Infrarrojo Perkin Elmer Frontier con Transformada de Fourier (Figura 3.1). Por otro lado, los espectros de masas se obtuvieron empleando un espectrómetro de masas A JEOL GCmate™.



Figura 3.1: Espectrofotómetro de Infrarrojo Perkin Elmer Frontier [26].

Los estudios de Espectroscopía Ultravioleta Visible (UV-Vis) se realizaron en un espectrómetro Perkin-Elmer modelo Lambda XLS (Figura 3.2). De igual manera, para los espectros de emisión, se empleó el espectrómetro Perkin Elmer LS55 (Figura 3.3).



Figura 3.2: Espectrómetro Perkin-Elmer modelo Lambda XLS [26].



Figura 3.3: Espectrómetro Perkin-Elmer modelo LS55 [26].

Las mediciones de voltamperometría cíclica (CV) se realizaron en un arreglo electroquímico típico de 3 electrodos conectado a un potencióstato galvanostato PARSTAT® 2273 de Princeton Applied Research.

El electrolito utilizado fue una solución de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (Bu₄NPF₆) 0,1 M en atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente utilizando acetonitrilo anhidro. Se realizó el barrido a una velocidad de 50 mV /s.



Figura 3.4: Potencióstato/galvanostato PARSTAT® 2273 [27].

3.2 Diseño molecular y cálculos teóricos

Los cálculos de la densidad teórica funcional DFT se realizaron con el software de Gaussian 09w [20,72] en el nivel teórico B3LYP/ 6-31+G (d, p). Los cálculos de orbitales de frontera se realizaron en la geometría optimizada.

Las transiciones lineales de absorción se estimaron a partir de las estructuras moleculares optimizadas usando la teoría del funcional de la densidad tiempo-dependiente TD-DFT en el nivel teórico CAM -B3LYP/ 6-31+G (d, p), con el modelo de solvente CPCM (cloroformo).

El espectro de emisión se obtuvo por CAM-B3LYP/ 6-31+G (d, p). La hiperpolarizabilidad de primer orden β_0 del sistema molecular y las propiedades relacionadas (μ , α) de BQT se determinaron mediante cálculos utilizando B3LYP/6-31G (d, p) [28].

3.3 Reactivos Y Disolventes

En la síntesis de la Bisquinolina BQT, se emplearon materiales sólidos y se manipularon tal como se adquirieron. Los disolventes de grado reactivo utilizados en las síntesis fueron previamente destilados con los agentes secantes correspondientes.

Para los estudios espectroscópicos, se emplearon disolventes deuterados, mientras que para los estudios ópticos se utilizaron disolventes HPLC. Todos los materiales utilizados en esta investigación se almacenaron sellados a temperatura ambiente y fueron adquiridos en Sigma-Aldrich. La Tabla 1 muestra los materiales utilizados.

Tabla 1: Materiales utilizados para la síntesis de BQT.

Producto	Formula Química	P.M g/mol	P. F. °C	P. E. °C	Características
2-metil-quinolina	C ₉ H ₇ N	143.2	-15	237	Polvo blanco
2,5-tiofencarboxaldehido	C ₆ H ₆ OS ₂	140.2			Polvo blanco
Cloroformo	CH ₃ Cl ₃	119.4		61	Líquido incoloro

3.4 Mecanismo de reacción: Condensación de Knoevenagel

La síntesis de moléculas con potenciales aplicaciones en optoelectrónica [29–31] y especialmente para aplicaciones (NLO) [32,33], generalmente requiere de reacciones químicas complejas con altos costos para los catalizadores y solventes utilizados [34–36].

Esto ha llevado a la búsqueda de reacciones sencillas con procesos de purificación que garanticen altos rendimientos y sean opciones económicamente viables [32].

Una alternativa altamente recomendable es utilizar la reacción de condensación de Knoevenagel [37,38], una condensación aldólica que suele caracterizarse por sus altos rendimientos de reacción.

Las bisquinolinas con altos rendimientos cuánticos y buenas propiedades de transporte de carga han sido reportadas para ser utilizadas en el desarrollo de sensores y OLEDs con buenos resultados [39].

3.5 Síntesis de la Bisquinolina

2,5-bis ((E)-2-(quinolin-2-yl) vinyl) thiophene (BQT): Se adapta un refrigerante a un matraz de destilación con un globo de 100 mL con 10 mL de anhídrido acético y un agitador magnético (Figura 3.1). Se añaden al matraz 2,5-tiofenodicarboxaldehído y 2-metilquinolina en una proporción de 1:2. A continuación, se somete a reflujo a una temperatura de 120°C durante 8 horas.

El producto de la reacción se deja enfriar a temperatura ambiente, luego se vierte en un vaso de precipitados con aproximadamente 100 mL de hielo y se deja agitar. Finalmente, la solución se purifica por filtración seguida de un enjuague completo con 100 mL de etanol.

Se obtiene un rendimiento de 80 mg (81%) de un compuesto naranja.



Figura 3.5: Síntesis de la Bisquinolina BQT.

En la Figura 3.1, se describe el mecanismo de reacción de Knoevenagel para la síntesis de BQT, realizada en medio anhídrido acético a una temperatura de 120°C.

La reacción se inicia cuando una molécula de anhídrido acético extrae uno de los átomos de hidrógeno del grupo metileno, generando un carbanión que se une de manera nucleofílica al centro positivo de una molécula de aldehído.

El compuesto alcóxido resultante se estabiliza mediante la protonación con la molécula de anhídrido acético, dando lugar a la formación de una molécula de alcohol. Debido a las condiciones de temperatura durante la reacción, este alcohol experimenta una deshidratación, lo que resulta en la formación de un compuesto carbonílico α, β insaturado.

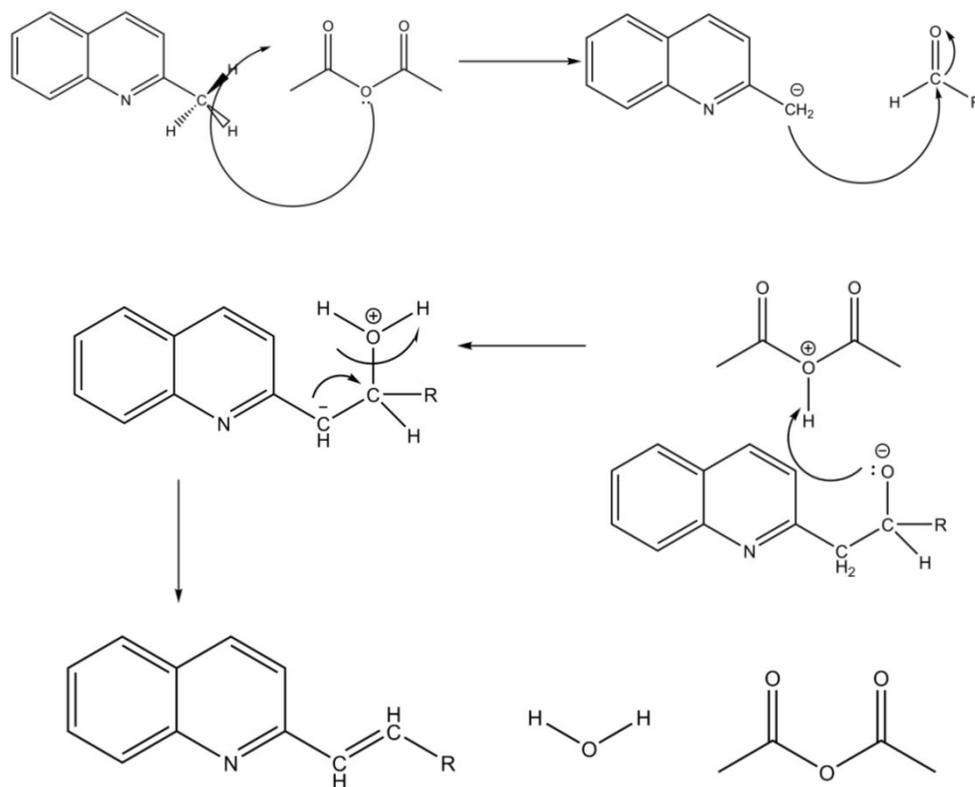


Figura 3.6: Mecanismo de reacción de Knoevenagel para la síntesis de BQT.

3.6 Caracterización óptica en solución y en película

Las propiedades ópticas de BQT fueron estudiadas mediante la técnica de espectroscopía de absorción UV-Vis, generando un espectro de absorbancia que permite determinar las transiciones intermoleculares $\pi \rightarrow \pi^*$. A continuación, para calcular el bandgap óptico $E_g(\text{opt})$, se consideran los valores obtenidos de absorción máxima en relación con la ecuación 1 [40].

$$\text{Energía del Fotón} = \frac{h * c}{\lambda}$$

Ecuación 1

Los estudios ópticos realizados en solución se desarrollaron en concentraciones de 0.04 mg / mL. Asimismo, los estudios ópticos en película se realizaron en una concentración de 0.5 mg/mL sobre sustratos de sustrato de vidrio, la molécula fue depositada empleando un dispositivo de depósito de películas fabricado con componentes de fácil acceso.

El rendimiento cuántico de fluorescencia (ϕ), es un efecto fotoquímico que conserva una relación entre el número de moléculas capaces de emitir durante el proceso de fluorescencia por cada fotón absorbido [41]. Se utilizó para conocer las características del espectro de emisión de BQT, de acuerdo a la ecuación 2.

$$\phi = \frac{\text{número de fotones emitidos}}{\text{número de fotones absorbidos}}$$

Ecuación 2

3.7 Z-scan

Las propiedades ópticas no lineales de BQT disuelto en cloroformo se determinaron mediante Z-scan. La Figura 3.7 muestra la configuración experimental utilizada para obtener los datos del escaneo de la muestra.

Se utilizaron 2 aperturas, abierta y cerrada. Se hace uso de un haz de luz láser de onda continua ($\lambda = 532 \text{ nm}$). Se utilizó una lente convergente L con una distancia focal $f = 15 \text{ cm}$ para enfocar el láser en una celda de cuarzo de 1 ml.

La celda contiene 0,5 ml del líquido a examinar y se mueve en la dirección Z en pasos de 1 mm. Los datos de transmitancia se midieron utilizando un medidor de potencia modelo 2935T-C y un sensor óptico 918-SL, ambos de Newport.

Se utilizó una apertura circular de 0,5 cm de diámetro para la configuración de apertura cerrada.

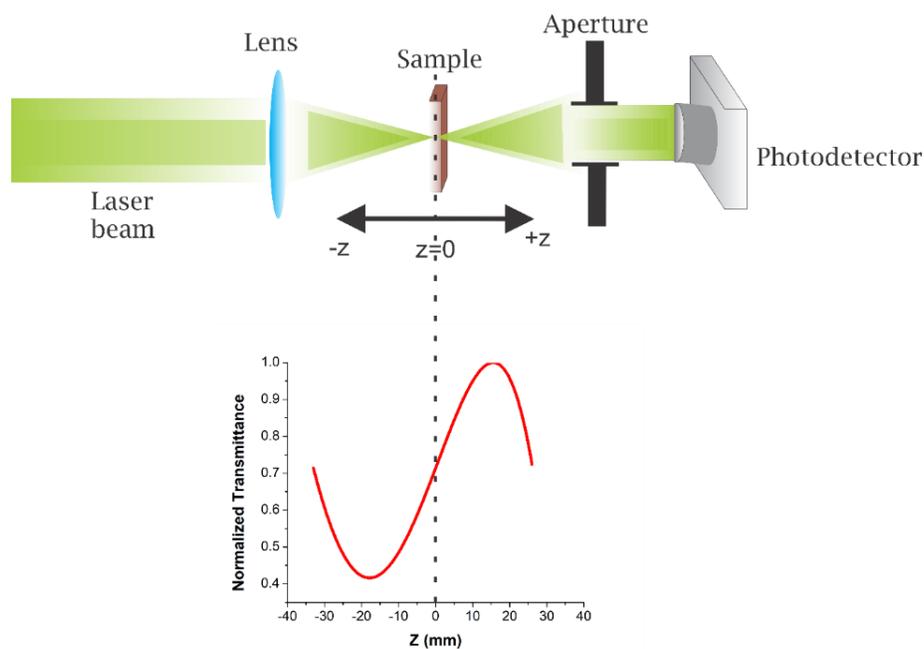


Figura 3.6: Mecanismo de reacción de Knoevenagel para la síntesis de BQT.

3.8 Voltamperometría cíclica

Las mediciones de voltamperometría cíclica (CV) se realizaron en un arreglo electroquímico típico de 3 electrodos conectado a un potenciostato/galvanostato PARSTAT® 2273, en una solución de 0,1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (Bu_4NPF_6).

El electrodo de trabajo fue una lámina de óxido de indio y estaño (ITO) con una película de BQT depositada, se utilizó alambre de platino como electrodo auxiliar y un electrodo de Ag/AgCl como referencia.

El par ferroceno-ferrocenio (Fc/Fc^+) fue elegido como estándar interno para la determinación de los valores electroquímicos del potencial de ionización (I_p) y la afinidad electrónica (E_a) [42].

Se inició el barrido en dirección catódica en un rango de potencial de -2V a 2V en atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente en acetonitrilo anhidro, utilizando una velocidad de barrido de 50 mV /s.

La banda prohibida electroquímica (E_g (EQ)) se calculó con los potenciales de oxidación y reducción (ecuación 3). Los valores de HOMO y LUMO se estiman con estos valores potenciales, utilizando como patrón interno el nivel de energía de ferroceno (en vacío) equivalente a 4.4 eV [43], utilizando las ecuaciones (4 y 5).

$$(EQ) = LUMO - HOMO \text{ Ecuación 3}$$

$$HOMO = -(E(Ox) + 4.4 \text{ eV}) \text{ Ecuación 4}$$

$$LUMO = -(E(Red) + 4.4 \text{ eV}) \text{ Ecuación 5}$$

3.9 Dispositivo de depósito de películas

El dispositivo de depósito de películas ha sido ingeniosamente ideado para hacer uso de una técnica de depósito parecida a Spray Pirólisis, y depositar una amplia gama de materiales en solventes de manera controlada sobre sustratos. La elección de utilizar materiales reciclados para su fabricación contribuye a reducir la huella ecológica de los desechos industriales.

El objetivo de este dispositivo es ayudar a facilitar la caracterización óptica del producto obtenido, gracias a la optimización de material que este ofrece en comparación con Spin Coating. De igual manera, el método de depósito que ofrece este dispositivo permite al usuario conocer la cantidad exacta de material que se deposita sobre el sustrato.

La desventaja de Spin Coating en comparación con Spray Pirólisis radica en su mayor propensión al desperdicio de material [44]. El método de Spin Coating, aunque es ampliamente utilizado en el depósito de películas delgadas, presenta una ineficiencia intrínseca que resulta en una elevada pérdida de material en comparación con Spray Pirólisis.

Esto se debe a la naturaleza de Spin Coating, donde se aplica una cantidad excesiva de material disuelto en el sustrato, que luego se distribuye mediante una fuerza centrífuga generada por un programa de rotación. El exceso de material que no se adhiere al sustrato se dispersa y se descarta, resultando en un desperdicio mayor en términos de consumo de material.

En contraste, el método de Spray Pirólisis utiliza una boquilla atomizadora para pulverizar finamente el material disuelto sobre el sustrato.

Esto permite una aplicación más controlada y uniforme, minimizando la cantidad de material no utilizado y en consecuencia, se reduce el desperdicio.

3.9.1 Depósito de películas delgadas

Para realizar el depósito de una película de la Bisquinolina BQT partimos de un sustrato de vidrio con ITO (25mm x 25mm), el cual se lava en una solución de agua destilada durante 10 minutos.

Se ajusta la plancha de calentamiento a 80°C durante 5 minutos antes de colocar el sustrato de vidrio a una distancia de 4 milímetros de la boquilla de pulverización y se lanza un disparo de 400 milisegundos como se aprecia en la Figura 3.10 b), para realizar el depósito de películas de la Bisquinolina BQT.

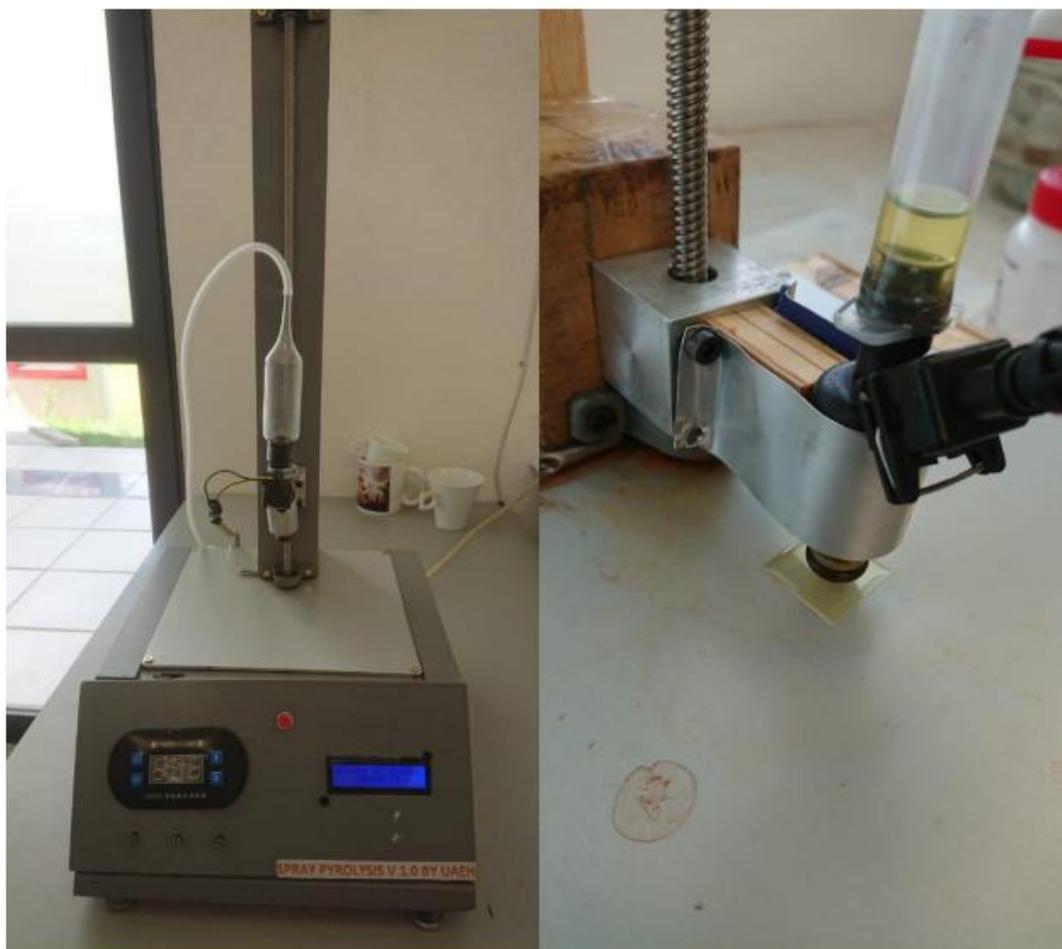


Figura 3.10 a)

b)

Figura 3.10 a) Dispositivo de depósito de películas y b) Depósito de películas.

Referencias

- [1] De La Cerda-Pedro, J. E., Hernández-Ortíz, O. J., Farfán, N., López-Ruiz, H., Gómez-Aguilar, R., Farfán, N., & Padilla-Martínez, I. I. (2022). 3-(4-Formylphenyl)-triazole functionalized coumarins as violet-blue luminophores and n-type semiconductors: synthesis, photophysical, electrochemical and thermal properties. *RSC Advances*, 12(43), 28137-28146. <https://doi.org/10.1039/d2ra03266j>
- [2] Manousiadis, P. P., Yoshida, K., Turnbull, G. A., & Samuel, I. D. W. (2020). Organic semiconductors for visible light communications. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 378(2169), 20190186. <https://doi.org/10.1098/rsta.2019.0186>
- [3] Kosco, J., Gonzalez-Carrero, S., Howells, C. T., Fei, T., Dong, Y., Sougrat, R., Harrison, G. R., Firdaus, Y., Sheelamantula, R., Purushothaman, B., Moruzzi, F., Xu, W., Zhao, L., Basu, A., De Wolf, S., Anthopoulos, T. D., Durrant, J. R., & McCulloch, I. (2022). Generation of long-lived charges in organic semiconductor heterojunction nanoparticles for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Nature Energy*, 7(4), 340-351. <https://doi.org/10.1038/s41560-022-00990-2>
- [4] Kumar, J., Kumar, N., & Hota, P. K. (2020). Optical properties of 3-substituted indoles. *RSC Advances*, 10(47), 28213-28224. <https://doi.org/10.1039/d0ra05405d>
- [5] Wakayama, Y., Hayakawa, R., Higashiguchi, K., & Matsuda, K. (2020). Photochromism for optically functionalized organic field-effect transistors: a comprehensive review. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(32), 10956-10974. <https://doi.org/10.1039/d0tc02683b>
- [6] Bibi, S., Khera, R. A., Farhat, A., & Iqbal, J. (2021). Triphenylamine based donor-acceptor-donor type small molecules for organic solar cells. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1198, 113176. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2021.113176>

- [7] Lagunas-Simón, B., Salazar-Pereda, V., Veloz-Rodríguez, M. A., Hernández-Ortíz, O. J., Ortiz-Hernández, M., & Gómez-Bonilla, M. A. (2022). Determinación voltamperométrica de los orbitales frontera de complejos de Pd(II) para su potencial aplicación en dispositivos optoelectrónicos. *PÄDI boletín científico de ciencias básicas e ingenierías del ICBI*, 10(Especial7), 27-31. <https://doi.org/10.29057/icbi.v10iespecial7.9956>
- [8] Jiang, K., Wu, F., Zhu, L., & Yan, H. (2018). Naphthodiperylenetetraimide-Based Polymer as Electron-Transporting Material for Efficient Inverted Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(42), 36549-36555. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b12675>
- [9] Thurakkal, S., Sanju, K. S., Soman, A., Unni, K. N., Joseph, J., & Ramaiah, D. (2018). Design and synthesis of solution processable green fluorescent D- π -A dyads for OLED applications. *New Journal of Chemistry*, 42(7), 5456-5464. <https://doi.org/10.1039/c7nj04386d>
- [10] Surya, S. G., Raval, H. N., Ahmad, R., Sonar, P., Salama, K. N., & Rao, V. R. (2019). Organic field effect transistors (OFETs) in environmental sensing and health monitoring: A review. *ScienceDirect*, 111, 27-36. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.11.027>
- [11] Yee, N. K., Dadvand, A., & Perepichka, D. F. (2020). Serendipitous Formation of Semiconducting Semi-Nindigo Indigoid by the Degradation of Diindolopyrrole. *Journal of Organic Chemistry*. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c00054>
- [12] Zhang, X., Pu, Z., Su, X., Li, C., Zheng, H., & Li, D. (2023). Flexible organic field-effect transistors-based biosensors: progress and perspectives. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 415(9), 1607-1625. <https://doi.org/10.1007/s00216-023-04553-6>
- [13] Golshan, M., Rostami-Tapeh-Esmail, E., Salami-Kalajahi, M., & Roghani-Mamaqani, H. (2020). A review on synthesis, photophysical properties, and applications of dendrimers with perylene core. *European Polymer Journal*, 137, 109933. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109933>

- [14] Sarma, M., Chen, L., Chen, Y., & Wong, K. (2022). Exciplexes in OLEDs: Principles and promises. *Materials Science and Engineering R*, 150, 100689. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2022.100689>
- [15] Yang, M., Deng, J., Su, H., Gu, S., Zhang, J., Zhong, A., & Wu, F. (2021). Small organic molecule-based nanoparticles with red/near-infrared aggregation-induced emission for bioimaging and PDT/PTT synergistic therapy. *Materials Chemistry Frontiers*, 5(1), 406-417. <https://doi.org/10.1039/d0qm00536c>
- [16] Bronstein, H., Nielsen, C., Schroeder, B. C., & McCulloch, I. (2020). The role of chemical design in the performance of organic semiconductors. *Nature Reviews Chemistry*, 4(2), 66-77. <https://doi.org/10.1038/s41570-019-0152-9>
- [17] Eroy-Reveles, A. A., Leung, Y. W., Beavers, C. M., Olmstead, M. M., & Mascharak, P. K. (2008). Near-Infrared Light Activated Release of Nitric Oxide from Designed Photoactive Manganese Nitrosyls: Strategy, Design, and Potential as NO Donors. *Journal of the American Chemical Society*, 130(20), 6650. <https://doi.org/10.1021/ja802581m>
- [18] Shang, X., Morris-Natschke, S. L., Liu, Y., Guo, X., Xu, X., Goto, M., Li, J., Yang, G., & Lee, K. H. (2017). Biologically active quinoline and quinazoline alkaloids part I. *Medicinal Research Reviews*, 38(3), 775-828. <https://doi.org/10.1002/med.21466>
- [19] Rane, S. J., Sivaraman, G., Pushpalatha, A. M., & Muthusubramanian, S. (2018). Quinoline based sensors for bivalent copper ions in living cells. *Sensors and Actuators B-chemical*, 255, 630-637. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.111>
- [20] Matada, B. S., Pattanashettar, R. S., & Yernale, N. G. (2021). A comprehensive review on the biological interest of quinoline and its derivatives. *ScienceDirect*, 32, 115973. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2020.115973>

- [21] Medeiros, G. A., Correa, J. R., De Andrade, L. V., Lopes, T. B., De Oliveira, H. C. B., Diniz, A. B., Menezes, G. B., Rodrigues, M. T., & Neto, B. A. D. (2021). A benzothiadiazole-quinoline hybrid sensor for specific bioimaging and surgery procedures in mice. *ScienceDirect*, 328, 128998. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128998>
- [22] Aivali, S., Tsimpouki, L., Anastasopoulos, C., & Kallitsis, J. K. (2019). Synthesis and Optoelectronic Characterization of Perylene Diimide-Quinoline Based Small Molecules. *Molecules*, 24(23), 4406. <https://doi.org/10.3390/molecules24234406>
- [23] Priyadarshini, G. S., Edathil, V., & Selvi, G. (2022). Non linear optical properties of potent quinoline based schiff bases. *Materials Today: Proceedings*, 51, 1746-1750. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.911>
- [24] Kamalesh, T., Karuppasamy, P., Pandian, M. S., Ramasamy, P., & Verma, S. (2021). Synthesis, crystal growth, and physicochemical characterization of 4-aminopyridinium 4-nitrophenolate 4-nitrophenol (4AP4NP) single crystals for NLO applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(5), 6141-6157. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05332-8>
- [25] Khalid, M., Ullah, M. Z., Adeel, M., Khan, M. S., Tahir, M., & Braga, A. A. C. (2019). Synthesis, crystal structure analysis, spectral IR, UV–Vis, NMR assessments, electronic and nonlinear optical properties of potent quinoline based derivatives: Interplay of experimental and DFT study. *Journal of Saudi Chemical Society*, 23(5), 546-560. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2018.09.006>
- [26] PerkinElmer | For The Better. (2023, 11 julio). PerkinElmer. <https://www.perkinelmer.com/>
- [27] Princeton Applied Research | Potentiostat | Electrochemical Instruments. (s. f.). <https://www.ameteki.com/about-us/princeton-applied-research>

- [28] Birks, J. (1976b). Fluorescence quantum yield measurements. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, 80A(3), 389. <https://doi.org/10.6028/jres.080a.038>
- [29] Grzybowski, M., Hugues, V., Blanchard-Desce, M., & Sauvage, J. (2014). Two-Photon-Induced Fluorescence in New π -Expanded Diketopyrrolopyrroles. *Chemistry: A European Journal*, 20(39), 12493-12501. <https://doi.org/10.1002/chem.201402569>
- [30] Amna, B., Siddiqi, H. M., Hassan, A., & Ozturk, T. (2020). Recent developments in the synthesis of regioregular thiophene-based conjugated polymers for electronic and optoelectronic applications using nickel and palladium-based catalytic systems. *RSC Advances*, 10(8), 4322-4396. <https://doi.org/10.1039/c9ra09712k>
- [31] Kudrjasova, J., Kesters, J., Verstappen, P., Brebels, J., Vangerven, T., Cardinaletti, I., Drijkoningen, J., Penxten, H., Manca, J., Lutsen, L., Vanderzande, D., & Maes, W. (2016). A direct arylation approach towards efficient small molecule organic solar cells. *Journal of materials chemistry. A, Materials for energy and sustainability*, 4(3), 791-795. <https://doi.org/10.1039/c5ta09023g>
- [32] Sun, C., Pan, F., Chen, S., Wang, R., Sun, R., Shang, Z., Qiu, B., Min, J., Lv, M., Meng, L., Zhang, C., Xiao, M., Yang, C., & Li, Y. (2019). Achieving Fast Charge Separation and Low Nonradiative Recombination Loss by Rational Fluorination for High-Efficiency Polymer Solar Cells. *Advanced Materials*, 31(52), 1905480. <https://doi.org/10.1002/adma.201905480>
- [33] Sahki, F. A., Bouraiou, A., Taboukhat, S., Messaadia, L., Bouacida, S., Figa, V., Bouchouit, K., & Sahraoui, B. (2021). Design and synthesis of highly conjugated Electronic Phenanthrolines Derivatives for remarkable NLO properties and DFT analysis. *Optik*, 241, 166949. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.166949>

- [34] Perry, I., Brewer, T. L., Sarver, P. J., Schultz, D. M., DiRocco, D. A., & MacMillan, D. W. C. (2018). Direct arylation of strong aliphatic C–H bonds. *Nature*, 560(7716), 70-75. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0366-x>
- [35] Tlahuext-Aca, A., Lee, S. M., Sakamoto, S., & Hartwig, J. F. (2021). Direct Arylation of Simple Arenes with Aryl Bromides by Synergistic Silver and Palladium Catalysis. *ACS Catalysis*, 11(3), 1430-1434. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c05254>
- [36] Wang, D., Li, M., Shuang, C., Liang, Y., Zhao, Y., Wang, M., & Shi, Z. (2022). Rhodium-catalyzed selective direct arylation of phosphines with aryl bromides. *Nature Communications*, 13(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-022-30697-7>
- [37] Hernández-Ortíz, O. J., Castro-Monter, D., Rodríguez-Lugo, V., Moggio, I., Arias, E., Reyes-Valderrama, M. I., Veloz-Rodríguez, M. A., & Vázquez-García, R. A. (2023). Synthesis and Study of the Optical Properties of a Conjugated Polymer with Configurational Isomerism for Optoelectronics. *Materials*, 16(7), 2908. <https://doi.org/10.3390/ma16072908>
- [38] González-Juárez, E., Güizado-Rodríguez, M., Barba, V., Melgoza-Ramírez, M., Rodríguez, M. A., Ramos-Ortiz, G., & Maldonado, J. (2016). Polythiophenes based on pyrene as pendant group: Synthesis, structural characterization and luminescent properties. *Journal of Molecular Structure*. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.09.011>
- [39] Islas-Rodríguez, N., Muñoz, R., Vázquez-García, R. A., Rodríguez, J. A., Reyes-Pérez, M., & Hernández-Ortíz, O. J. (2023). Selective colorimetric detection of cysteine based on phenylvinylbisquinoline for its potential implementation in optoelectronic sensors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(13). <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10538-z>
- [40] Lumen Learning. (s. f.-b). Photon Energies and the Electromagnetic Spectrum | Physics. <https://courses.lumenlearning.com/suny-physics/chapter/29-3-photon-energies-and-the-electromagnetic-spectrum/>

- [41] Birks, J. (1976). Fluorescence quantum yield measurements. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, 80A(3), 389. <https://doi.org/10.6028/jres.080a.038>
- [42] Sahu, N. P., Parija, B., & Panigrahi, S. K. (2009b). Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review. *Indian Journal of Physics*, 83(4), 493-502. <https://doi.org/10.1007/s12648-009-0009-z>
- [43] Garlapati, S. K., Divya, M., Breitung, B., Kruk, R., Hahn, H., & Dasgupta, S. (2018). Printed Electronics Based on Inorganic Semiconductors: From Processes and Materials to Devices. *Advanced Materials*, 30(40), 1707600. <https://doi.org/10.1002/adma.201707600>
- [44] Sahu, N. P., Parija, B., & Panigrahi, S. K. (2009). Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review. *Indian Journal of Physics*, 83(4), 493-502. <https://doi.org/10.1007/s12648-009-0009-z>
- [45] Arduino - Home. (s. f.). <https://www.arduino.cc/>

Capítulo IV

Resultados Experimentales

En este capítulo se presentan los resultados experimentales de la presente tesis.

4.1 Síntesis

BQT fue sintetizado a partir de una reacción de condensación de Knoevenagel como se muestra en el esquema de la Figura 4.1.

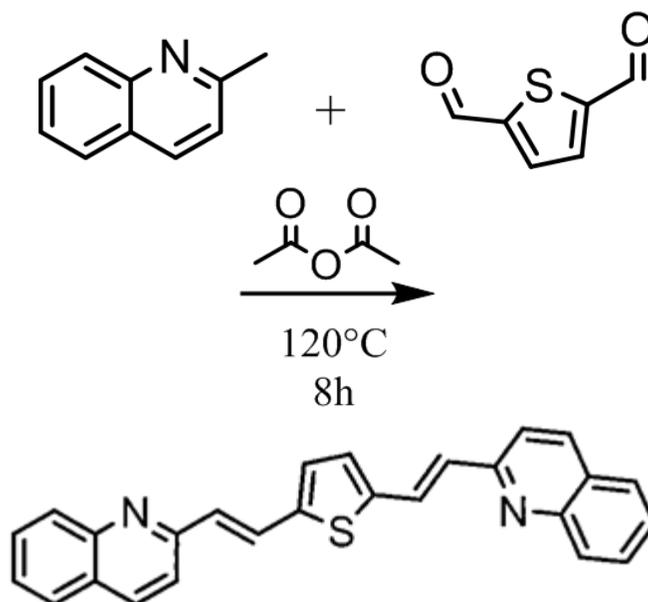


Figura 4.1: Síntesis de BQT.

El producto se purificó obteniendo un rendimiento de la reacción del 81%, posteriormente se caracterizó por espectroscopía FT-IR y espectrometría de masas de alta resolución.

4.2 Espectroscopía infrarroja (FT-IR)

En la Figura 4.2 se muestra el espectro de FT-IR registrado para BQT. Se observa una clara disminución en la intensidad de la banda correspondiente al aldehído carbonilo a 1666 cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$) que corresponde a la materia prima. También, se puede observar un aumento en las vibraciones de los enlaces C-H de BQT, las cuales se observan a 2913 cm^{-1} y 2830 cm^{-1} ($\nu\text{C-H}$). Finalmente, se observa la banda debida a los enlaces C-N de la fracción quinolina a 1607 cm^{-1} .

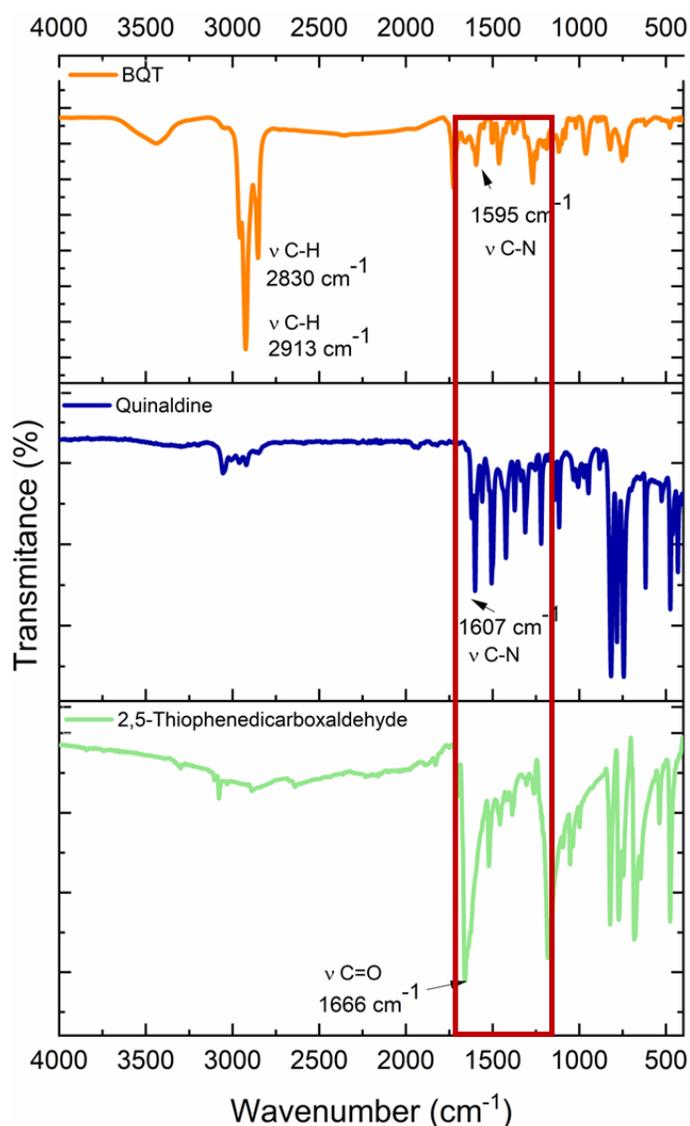


Fig. 4.2. Espectros FT-IR de BQT y sus materias prima.

4.3 Espectrometría de masas

La espectrometría de masas de alta resolución mostrada figura 4.3 muestra las señales (m/z) del pico molecular con un valor de 390,12 umas correspondientes al peso molecular esperado de BQT. Los parámetros obtenidos se presentan en la Tabla 1. Los espectros de FT-IR y Espectrometría de masas demuestran la obtención de BQT.

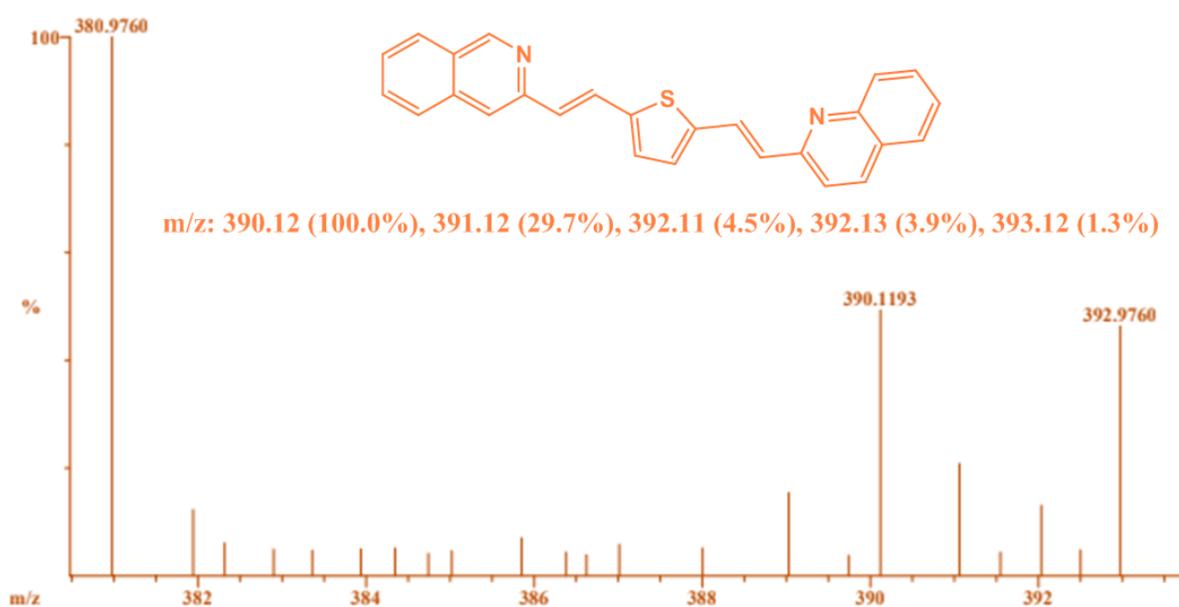


Figura 4.3 Espectrometría de masas de los compuestos.

Isótopos seleccionados: H₀₋₁₈ C₀₋₂₆ N₀₋₂ S₀₋₁

Error Límite: 5 ppm

Límites de Insaturación: 0 a 50

Tabla 1: Parámetros obtenidos por espectrometría de masas en BQT.

Masa medida	% Base	Fórmula	Masa Calculada	Error	Insaturación
390.1193	49.3%	C ₂₆ H ₁₈ N ₂ S	390.1191	0.6	19.0

4.4 Estudio DFT

La densidad electrónica para los orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO se distribuye por toda la molécula, destacando especialmente el anillo de tiofeno. La figura 4.4 se presenta el gráfico de densidad resultante de la diferencia entre el estado excitado y el estado fundamental de BQT.

A medida que el sistema transita del estado fundamental al primer estado excitado, se observa una migración de la densidad electrónica de la región azul a la región lavanda. Los procesos de transferencia de carga, por otro lado, se concentran principalmente en el fragmento de tiofeno y el átomo de nitrógeno de la quinolina.

La Figura 4.4 también muestra cómo la densidad de electrones HOMO y LUMO se deslocaliza en toda la molécula, con mayor intensidad en su centro donante. Los valores de energía para la excitación vertical (E_{tr} , eV), la absorción teórica (λ_{max} , nm), la fuerza del oscilador (O.S., f) y el carácter orbital molecular (MO/carácter) se presentan en la Tabla 2, obtenidos por TD-DFT empleando el CAM -Modelo B3LYP/6-31G+ (d, p) a partir de las estructuras optimizadas obtenidas por el nivel B3LYP/6-31G (d, p).

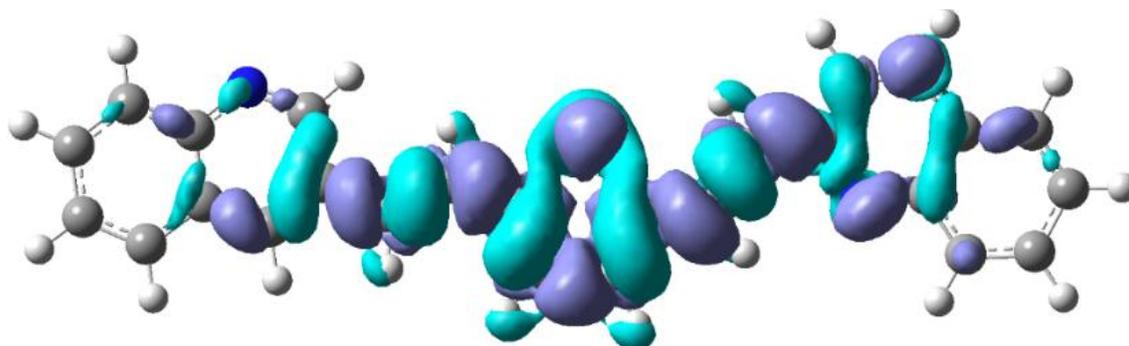


Figura 4.4. Isoimagen de la densidad de sustracción entre el estado fundamental y el estado excitado de BQT.

En la Figura 4.5, se presenta una gráfica de la distribución de la densidad electrónica de los orbitales HOMO y LUMO en toda la molécula. Se puede observar que la densidad de electrones se deslocaliza en diferentes regiones, pero se destaca una mayor intensidad en su centro donante. Esta deslocalización de la densidad electrónica indica una mayor actividad y participación del centro donante en las interacciones químicas y en los procesos relacionados con la reactividad de la molécula.

BQT exhibe dos transiciones electrónicas principales. La primera, con una longitud de onda aproximada de 266 nm, se atribuye a una transición entre los orbitales HOMO-5 y LUMO. La segunda transición, con una longitud de onda de alrededor de 441 nm, se atribuye a una transición característica de los niveles de energía entre HOMO y LUMO, como se ha documentado en estudios anteriores [1]. Las transiciones sugieren una posible transferencia de carga intramolecular [2].

El espectro de emisión teórico muestra la relajación de una transición de HOMO a LUMO, a 619 nm, lo que sugiere que la principal contribución al proceso de emisión es el proceso de relajación radiativa de la transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$.

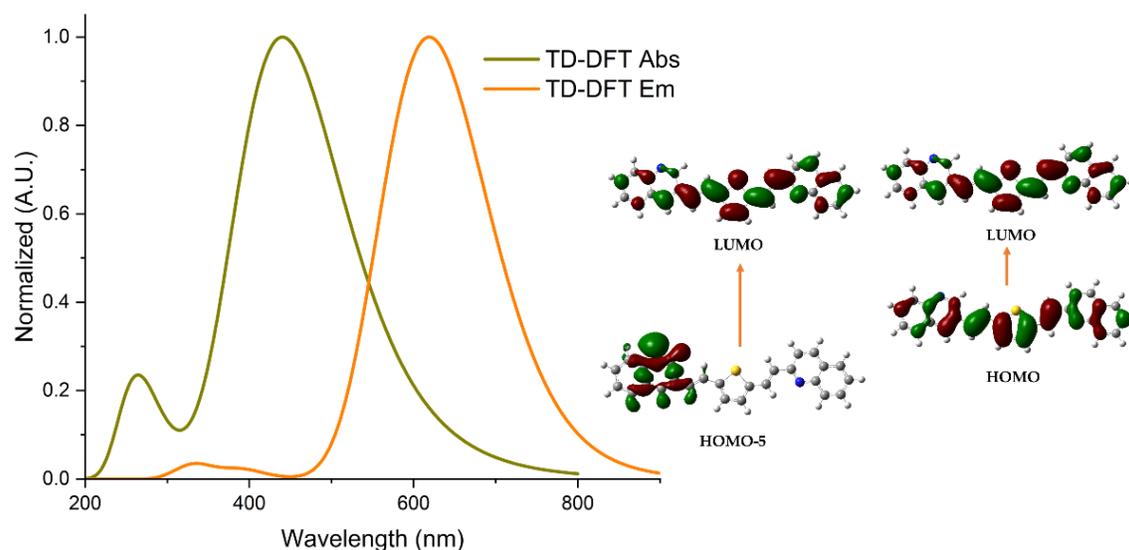


Figura 4.5. Espectros de absorción TD-DFT obtenidos mediante CAM-B3LYP/6-31+ (d, p).

Tabla 2: Datos de transición electrónica obtenidos por el modelo de solvente CAM-B3LYP/6-31G (d, p) y CPCM (cloroformo)

λ_{abs} (nm)	E(tr) (eV)	OS (f)	MO/Character
440.50	2.8146	2.2665	H→L (0.93)
324.06	3.8259	0.0372	H-1→L (0.21), H→L+1 (0.57)
305.29	4.0612	0.0238	H-1→L+2 (0.08), H-1→L+2 (0.08), H→L+1 (0.08), H→L+2 (0.5)
294.37	4.2118	0.0324	H-2→L (0.26), H-2→L+1 (0.15), H-1→L (0.26), H-1→L (0.26)
286.07	4.3340	0.0024	H-6→L (0.61), H-6→L+1 (0.26)
279.08	4.4427	0.0047	H-2→L (0.23), H-2→L (0.23), H-1→L+1 (0.21), H→L+3 (0.11)
277.07	4.4748	0.0100	H-1→L (0.31), H-1→L (0.31), H→L+1 (0.14), H→L+3 (0.13)
267.48	4.6353	0.0957	H-4→L (0.14), H-3→L (0.23), H-3→L+1 (0.11)
260.86	4.7529	0.3959	H-5→L (0.41), H-4→L (0.19), H→L+3 (0.1)
258.02	4.8051	0.0035	H-7→L+1 (0.42), H-7→L+2 (0.43)

Como se ha informado en estudios anteriores, debido a que realizar la medición directa de la hiperpolarización es complicada; el estudio teórico y el cálculo de la hiperpolarización molecular (β) es una herramienta valiosa para el diseño de materiales con propiedades ópticas no lineales de segundo orden [3].

La primera hiperpolarizabilidad β_{tot} (Tabla 3), el momento dipolar eléctrico μ_{tot} (Tabla 4), y la polarización isotrópica α_{tot} (Tabla 5) de BQT fueron determinadas. La molécula exhibió un valor β_{tot} de 7044.9 a.u., evidencia de una posible actividad óptica no lineal de segundo orden [4–6].

Este valor es más alto que el informado para moléculas con una respuesta no lineal comprobada [7], a pesar de no ser una molécula altamente polar. Se sabe que las características eléctricas de las moléculas son responsables de la respuesta óptica lineal y no lineal [8].

Tabla 3 Parámetros obtenidos por el cálculo B3LYP/6-31+G (d, p) de la primera hiperpolarizabilidad β_{tot} para BQT.

Parámetros	BQT
β_{xxx}	6938.84
β_{xxy}	1318.59
β_{xyy}	-33.75
β_{yyy}	-18.64
β_{xxz}	0.62
β_{xyz}	0.07
β_{yyz}	0.02
β_{xzz}	19.58
β_{yzz}	-3.73
β_{zzz}	0.03
β_0	7044.94 A.U.

Tabla 4: Parámetros obtenidos por el cálculo B3LYP/6-31+G (d, p) del momento dipolar eléctrico μ_{tot} para BQT.

Parámetros	BQT
μ_x	0.29
μ_y	-0.57
μ_z	0.00
μ_{tot}	0.64 Debye

Tabla 5: Parámetros obtenidos por el cálculo B3LYP/6-31+G (d, p) de polarización isotrópica α_{tot} para BQT.

Parámetros	BQT
α_{xx}	1097.66
α_{xy}	13.83
α_{yy}	328.68
α_{xz}	0.02
α_{yz}	-0.01
α_{zz}	164.27
α_0	530.20 a.u.³

4.5 Estudios ópticos

Para los espectros de absorción y emisión normalizados de BQT en solución de cloroformo, se observan 2 bandas de absorción y emisión, lo cual es consistente con la estimación realizada por TD-DFT tanto para la absorción como para la emisión [9]. La máxima longitud de onda de absorción en solución es de 408nm, BQT presenta un coeficiente de extinción molar de $6659 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, una banda prohibida de 2,3 eV y una banda prohibida óptica (E_{gopt} , eV) que se calculó a partir de la absorción óptica inicio, siguiendo la metodología aplicada a sistemas π -conjugados [10].

La figura 4.4b muestra la solución con un tono naranja que muestra una emisión verde. La figura 4.4c muestra los espectros de absorción y emisión normalizados en la película. Se puede ver un desplazamiento hacia el rojo en ambos espectros en comparación con los de las soluciones, lo que se debe a las interacciones moleculares en el estado sólido. Las tablas 6 y 7 resumen las propiedades ópticas de absorción y emisión.

Tabla 6. Propiedades de absorción de BQT.

λ_{abs} solution	HHB W_{abs} solution	E_{gopt} solution	ϵ (λ_{max})	λ_{abs} film	HHB W_{abs} film	E_{gopt} film
[nm]	[nm]	[eV]	[$\text{L} \cdot \text{m}$ $\text{ol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]	[nm]	[nm]	[eV]
408	124	2.3	6659	385	303	1.95

Tabla 7. Propiedades de emisión de BQT.

λ_{em} solution	HHMWe m	Shift Stokes	EI,0 [eV]	Φ [%]	λ_{em} [nm]* film	HHBW _{em} film	Shift Stokes	EI,0 [eV]
[nm]	[nm]	[cm^{-1}]				[nm]	[cm^{-1}]	
539	71	2387	2.67 (463)	1.33	505	152	6376	2.63 (471)

4.5.1 Espectros de Absorción y Emisión en solución

Para BQT se observan en la Figura 4.6 a); su espectro de absorción normalizado en solución, para este caso, se observa una absorbancia máxima a una longitud de onda de 408 nm, mientras que para su espectro de emisión normalizado en solución, se observa una absorbancia máxima a una longitud de onda de 539 nm.

La absorbancia decrece hasta una longitud de onda de 600 nm aproximadamente, indicándonos procesos de absorción en transiciones vibrónicas de menor energía con respecto al estado excitado principal.

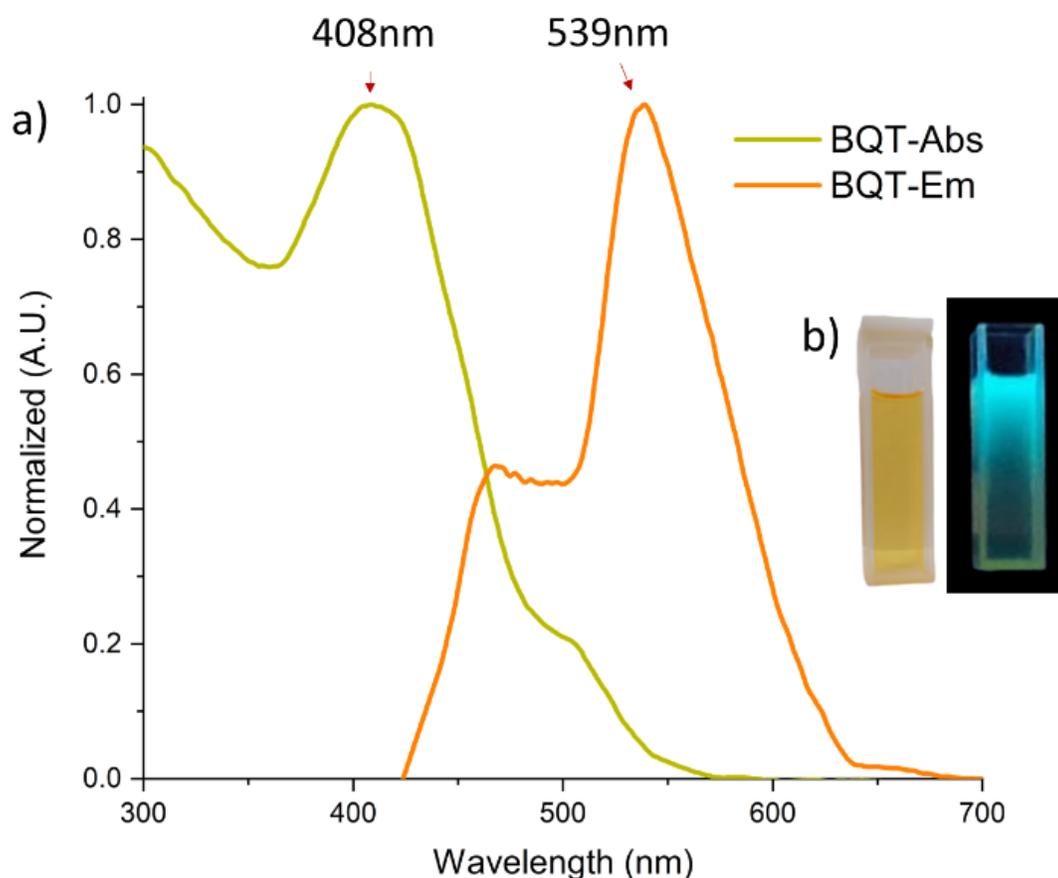


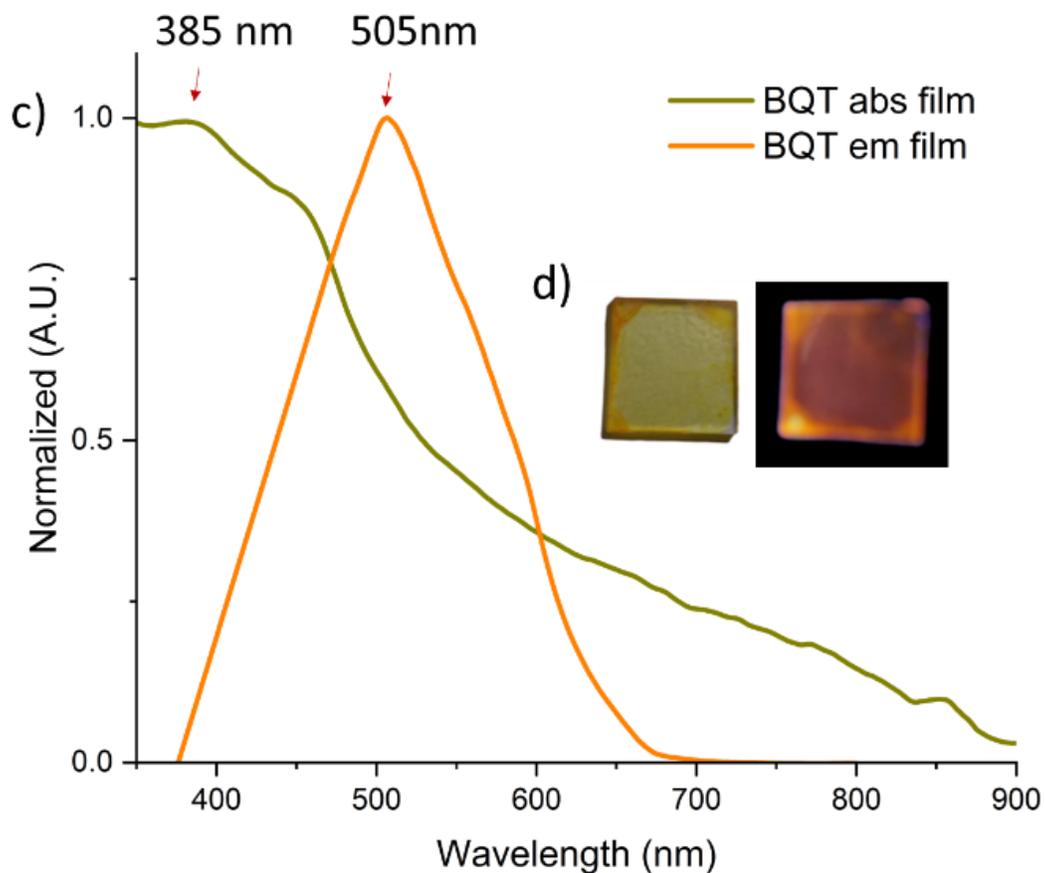
Fig. 4.6 a) Espectros de absorción y emisión normalizados en solución de cloroformo, b) Solución de BQT en cloroformo bajo luz natural y lámpara UV.

4.5.2 Espectros de Absorción y Emisión en película

En la Figura 4.7 c); se observa el espectro de absorción y emisión de BQT depositado en película.

Se presenta un desplazamiento hacia el violeta con respecto al espectro de solución, encontrando máximos de absorción en la longitud de onda correspondiente a los 385 nm.

La emisión en película también se desplaza con respecto a la emisión en solución encontrando máximos de emisión a 505 nm.



4.7 c) Espectros de absorción y emisión normalizados de BQT depositado en película, d) Película de BQT bajo luz natural y lámpara UV.

4.5.3 Resultados de estudios ópticos

- El rendimiento cuántico estimado para BQT es de 1,33%.
- En estado sólido, el HHBW experimentó un aumento de tres veces para la absorción y más del doble para la emisión.
- En el estado sólido, el compuesto exhibe un rango más amplio tanto en la absorción como en la emisión.
- El desplazamiento de Stokes (cm^{-1}) también se triplicó en el estado sólido.
- La energía del primer estado excitado (E1.0, eV), que corresponde al punto de intersección de los espectros normalizados de absorción y emisión, es prácticamente idéntica en ambos casos.

BQT presenta una combinación de propiedades ópticas y electrónicas que lo hace un material prometedor para su potencial aplicación en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos.

Su rendimiento cuántico mejorado, amplio rango de absorción y emisión, mayor ancho de banda y desplazamiento, posicionan a la molécula como un candidato bastante atractivo para su posible aplicación en OLEDs.

El dispositivo de depósito de películas ayudó a facilitar la caracterización óptica de BQT, gracias a su alto aprovechamiento de material y control electrónico.

4.6 Propiedades ópticas no lineales

La Figura 4.8 muestra las mediciones de transmitancia normalizadas para una apertura abierta. Los datos muestran que las muestras BQT tienen un comportamiento de absorción de dos fotones.

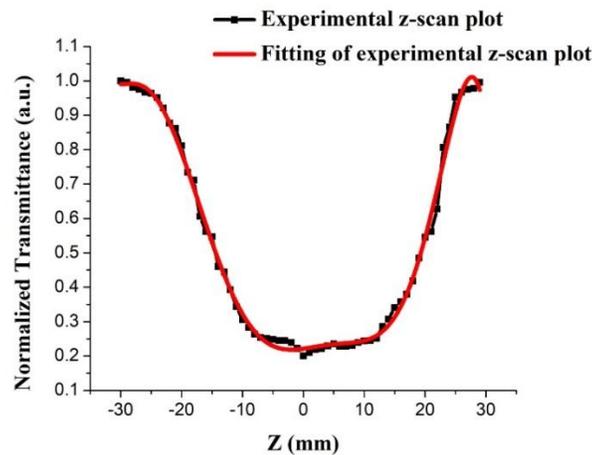


Figura 4.8: Curva de Z-scan de transmitancia normalizada, apertura abierta.

La Figura 4.9 muestra los datos obtenidos para una apertura cerrada, en este caso se puede observar un valle seguido de un pico, esto demuestra que el índice de refracción no lineal n_2 es positivo.

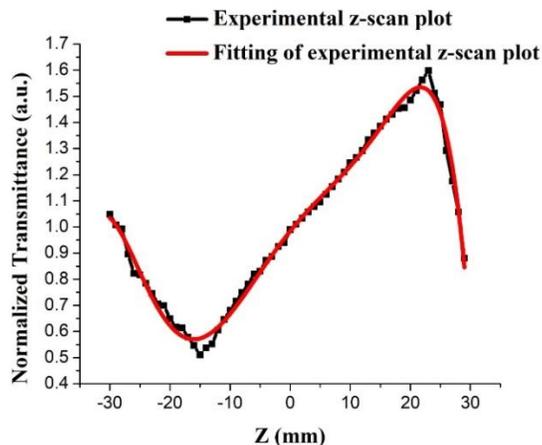


Figura 4.9: Curva de Z-scan de apertura cerrada de transmitancia normalizada.

4.6.1 Resultados de propiedades ópticas no lineales

BQT muestra una respuesta óptica no lineal, la hiperpolarización se ha asociado con un intenso momento dipolar, una mayor tasa de transferencia de carga y una banda prohibida reducida. Según estudios teóricos, la transferencia de carga en el fragmento de quinolina de BQT no es tan intensa como en el fragmento de tiofeno, pero sí lo suficiente como para que la molécula muestre una respuesta no lineal [11].

4.7 Voltamperometría cíclica

Las propiedades electroquímicas se evaluaron en una película usando voltamperometría cíclica. Los datos obtenidos se listan en la Tabla 7 y el voltamperograma cíclico se presenta en la Figura 4.10. En la región de reducción se observa la formación del anión radical π a diferentes potenciales, el de menor energía en el caso del compuesto funcionalizado, redox. También se aprecian procesos cuasi-reversibles. Los valores electroquímicos indican una banda prohibida de 1,72 eV.

Tabla 8: Propiedades electroquímicas de BQT.

Molecule	Onset reduction (V)	Onset oxidation (V)	IP HOMO (eV)	EA LUMO (eV)	Band Gap (eV)
BQT	0.96	-0.76	-5.39	-3.67	1.72

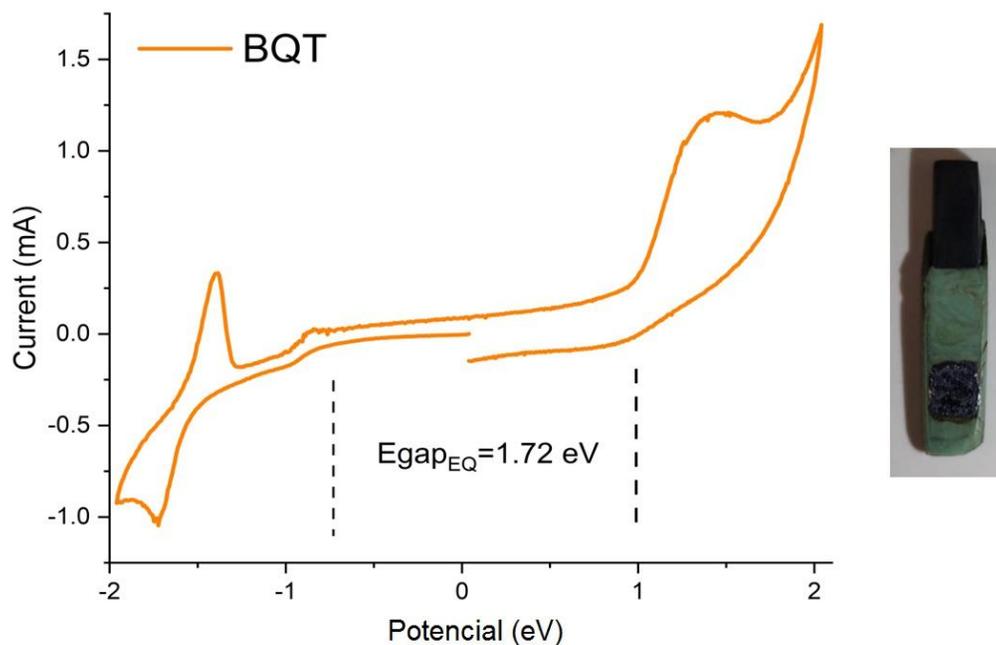


Figura 4.10 Voltamperograma cíclico de BQT.

Referencias

- [1] Shahzad, N., Shah, S. A. A., Munir, S., Hana, A., Jabeen, U., Nosheen, E., Habib, B., Khan, A., Hassan, Z., Siddiq, M., & Hussain, H. (2015). Charge-Transfer Complexation at Carminic Acid–CdS Interface and Its Impact on the Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Electronic Materials*, 44(4), 1167-1174. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-3648-1>
- [2] Saboor, A., Shah, S. A. A., & Hussain, H. (2019). Band gap tuning and applications of ZnO nanorods in hybrid solar cell: Ag-doped versus Nd-doped ZnO nanorods. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 93, 215-225. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.01.009>
- [3] HuiYing, W., Zhaobin, S., Jin-Ting, Y., Hongqiang, W., & Yong-Qing, Q. (2019). DFT Studies on Second-order Nonlinear Optical Response of Ir(C^N)₂(pic) Complexes. *Chemical Research in Chinese Universities*, 35(2), 333-339. <https://doi.org/10.1007/s40242-019-8318-z>
- [4] Ye, J., Wang, L., Wang, H., Pan, X., Xie, H., & Qiu, Y. (2018). Effective Impact of Dielectric Constant on Thermally Activated Delayed Fluorescence and Nonlinear Optical Properties: Through-Bond/-Space Charge Transfer Architectures. *Journal of Physical Chemistry C*, 122(33), 18850-18859. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05411>
- [5] Pielak, K., Bondu, F., Sanguinet, L., Rodriguez, V., Castet, F., & Champagne, B. (2019). Acido-triggered switching of the second-order nonlinear optical properties of a ferrocenyl-containing indolino-oxazolidine derivative. *Dyes and Pigments*, 160, 641-646. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.07.007>
- [6] Beaujean, P., Bondu, F., Plaquet, A., Garcia-Amorós, J., Cusido, J., Raymo, F. M., Castet, F., Rodriguez, V., & Champagne, B. (2016). Oxazines: A New Class of Second-Order Nonlinear Optical Switches. *Journal of the American Chemical Society*, 138(15), 5052-5062. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b13243>

- [7] Grande-Sánchez, S., Hernández-Ortíz, O. J., Muñoz-Pérez, F. M., Sausedo-Solorio, J. M., Ortega-Mendoza, J. G., Villagómez-Ibarra, J. R., Veloz-Rodríguez, M. A., Roa, A. E., Escalante, C. H., & Vázquez-García, R. A. (2022). Functionalization of carminic acid, the study of its electrochemical, linear, and nonlinear optical properties as a potential material for optoelectronic applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-07797-7>
- [8] Khalid, M., Ali, A., Jawaria, R., Asgher, M., Asim, S., Khan, M. S., Hussain, R., Rehman, M. Z. U., Ennis, C. J., & Akram, M. (2020). First principles study of electronic and nonlinear optical properties of A–D– π –A and D–A–D– π –A configured compounds containing novel quinoline–carbazole derivatives. *RSC Advances*, 10(37), 22273-22283. <https://doi.org/10.1039/d0ra02857f>
- [9] Amado-Briseño, M. A., Zárate-Hernández, L. Á., Alemán-Ayala, K., Alonso, O., Cruz-Borbolla, J., Vásquez-Pérez, J. M., Reyes-Cruz, V. E., Veloz-Rodríguez, M. A., Rueda-Soriano, E., Pandiyan, T., & Vázquez-García, R. A. (2019). Mechanochemical synthesis of Photochromic Oligophenyleneimines: Optical, Electrochemical and Theoretical Studies. *Molecules*, 24(5), 849. <https://doi.org/10.3390/molecules24050849>
- [10] Hamam, K. J., & Alomari, M. (2017). A study of the optical band gap of zinc phthalocyanine nanoparticles using UV–Vis spectroscopy and DFT function. *Applied Nanoscience*, 7(5), 261-268. <https://doi.org/10.1007/s13204-017-0568-9>
- [11] Gusain, A., Kumar, N., Kumar, J., Pandey, G., & Hota, P. K. (2020). Antiradical properties of trans-2-(4-substituted-styryl)-thiophene. *Journal of Fluorescence*, 31(1), 51-61. <https://doi.org/10.1007/s10895-020-02629-5>

Anexos

5.1 Dispositivo de depósito de películas.

El dispositivo se destaca por su combinación de funcionalidad y eficiencia. Utiliza la plataforma Arduino para lograr un control altamente preciso del tiempo de disparo de la solución a depositar. Esto se traduce en un proceso de deposición de material que es controlado y altamente reproducible en cada uso.

Además, su versatilidad en cuanto a la incorporación de materiales reciclados en su construcción permite la sustitución sencilla y económica de piezas desgastadas o averiadas. Esto garantiza un mantenimiento eficiente y asequible sin incurrir en costos significativamente elevados.

El dispositivo está equipado con una plancha de calentamiento que cuenta con un control preciso de la temperatura, la cual se ajusta para evaporar el solvente en el momento en que este hace contacto con la superficie del sustrato.

Esta plancha tiene la capacidad de evaporar gradualmente el solvente empleado, lo que posibilita la formación controlada y uniforme de la capa de material depositado.

El control preciso de la temperatura de la plancha de calentamiento garantiza una evaporación gradual del solvente, evitando posibles imperfecciones en la capa depositada.

El diseño de este dispositivo se centró en la versatilidad y la facilidad de uso como principales objetivos. Sus dimensiones compactas y su interfaz intuitiva garantizan una operación sencilla y eficiente.

5.1.2 Control electrónico

Arduino es una plataforma de desarrollo de código abierto que se caracteriza por su sencilla placa electrónica con entradas y salidas, tanto analógicas como digitales (Figura 5.1). Su objetivo principal es simplificar la interconexión entre el entorno físico y el virtual. La versatilidad de la placa se basa en los microcontroladores que esta emplea, como el Atmega168, Atmega328, Atmega1280, ATmega8, entre otros chips de bajo costo, los cuales permiten la realización de una amplia variedad de proyectos electrónicos.

Gracias a su compatibilidad con diferentes programas como Macromedia Flash, Processing, Max/MSP y Pure Data, se potencia aún más su capacidad para desarrollar proyectos innovadores. Esta combinación de hardware y software ofrece a los usuarios infinitas posibilidades para experimentar, crear prototipos y materializar ideas en el campo de la electrónica.

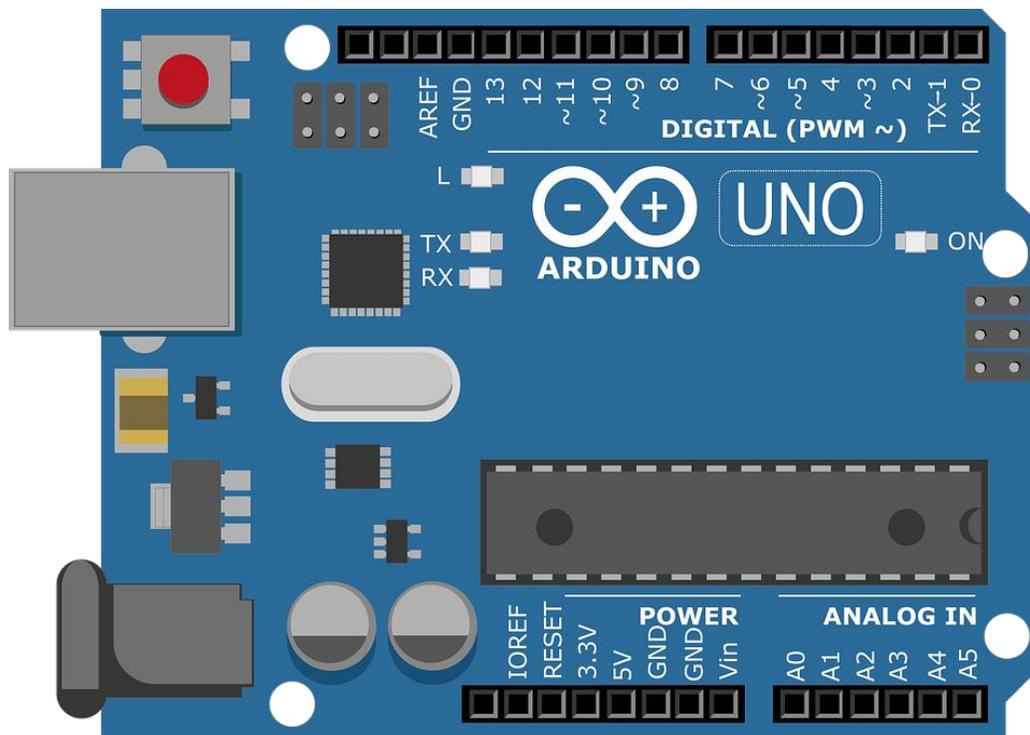


Figura 5.1: Vista descriptiva de la placa electrónica Arduino y sus entradas.

5.1.3 Desarrollo de temporizador de disparo

Se desarrolló un controlador de disparo utilizando software libre y gratuito, en este caso, PCB Wizard, para el diseño de la placa de circuito impreso (PCB). El proceso de control y temporizado se lleva a cabo a través de la placa Arduino, que interactúa con el relevador para activar el inyector de un automóvil cuando se alcanza el tiempo de disparo seleccionado.

El diseño del controlador electrónico se centra en la posibilidad de variar los tiempos de disparo del inyector de forma controlada. Esto se logra mediante potenciómetros, que permiten al usuario ajustar el tiempo de disparo.

El dispositivo tiene un impacto positivo en las ciencias ambientales, ya que emplea materiales reciclados y económicos para su creación, contribuyendo así a la sostenibilidad y la reducción de residuos industriales en el proceso de desarrollo.

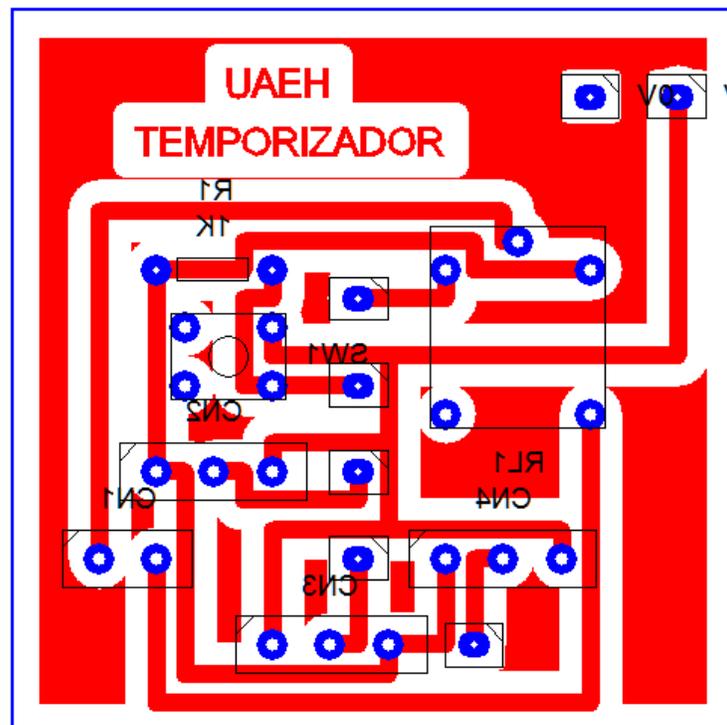


Figura 5.2: Circuito integrado para temporizador de disparo.

Capítulo V

Conclusiones y Trabajos a futuro

En esta sección del trabajo se dan las conclusiones de los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización de la Bisquinolina BQT, su posterior depósito sobre sustratos en forma de películas, así como de la construcción del dispositivo de depósito de películas empleando materiales reciclados en un proceso de fabricación relativamente sencillo y económico.

Conclusiones

Las pruebas de caracterización de las películas de la bisquinolina BQT arrojaron los resultados esperados. Se partió de la caracterización óptica lineal realizada mediante espectrofotometría UV-Vis y de fluorescencia, así como espectroscopía FT-IR y RMN H^1 y espectrometría de masas. Se demostró la obtención del producto planteado en el capítulo 3.

Las pruebas de espectrofotometría UV-Vis y de fluorescencia, arrojaron longitudes de absorción máxima en solución de 408 nm y de emisión de 539 nm; así como un bandgap óptico en película es de 1.9 eV, mientras que el bandgap obtenido electroquímico es de 1.72 eV.

El material presentado en esta tesis exhibe una emisión inducida por agregación; efecto deseado en esta clase de materiales fotoluminiscentes e ideal en diversas aplicaciones científicas y tecnológicas.

El rendimiento cuántico de BQT se estimó en 1,33%. Lo que indica su capacidad para convertir eficientemente la energía luminosa en señales eléctricas. Este rendimiento mejorado es esencial para dispositivos electrónicos como foto detectores, ya que permite una mayor captación de energía luminosa y una mayor eficiencia de conversión energética.

El ancho de banda de media altura (HHBW, nm) de absorción y emisión se calculó a 0,5 de intensidad en los espectros normalizados. BQT exhibe un rango amplio de absorción y emisión en el estado sólido. Esto significa que puede absorber luz de diferentes longitudes de onda, lo que lo hace versátil para su uso en dispositivos que requieren la detección o emisión de diferentes colores. Esta propiedad es especialmente valiosa en pantallas OLED, láseres y sensores ópticos.

Se demostró que BQT presenta una combinación de propiedades ópticas que lo hace un material competente para su potencial aplicación en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos.

Su rendimiento cuántico mejorado, amplio rango de absorción y emisión, mayor ancho de banda y desplazamiento lo posicionan como un candidato atractivo en el campo de la optoelectrónica.

Se espera que el continuo estudio y desarrollo de este material brinde nuevas oportunidades para la mejora y la creación de dispositivos optoelectrónicos más eficientes y avanzados en un futuro cercano.

Onset reduction (V): El valor de 0.96 V indica que BQT puede aceptar fácilmente electrones durante procesos de reducción. Factor importante en dispositivos optoelectrónicos como celdas solares, donde la absorción de fotones genera pares electrón-hueco y la reducción del material acepta los electrones para generar corriente eléctrica.

Onset oxidation (V): El valor de -0.76 V, indica que BQT puede donar electrones fácilmente durante los procesos de oxidación. Esto es ampliamente útil en dispositivos optoelectrónicos como LEDs, donde la recombinación de pares electrón-hueco produce una emisión de luz y la oxidación del material permite el flujo de corriente eléctrica.

IP HOMO (eV): Con un valor de -5.39 eV, BQT tiene un HOMO energéticamente accesible para transferir electrones a otros materiales. Este parámetro es favorable para la formación de interfaces electrónicas eficientes y la transferencia de carga en dispositivos optoelectrónicos, como transistores orgánicos y celdas solares.

EA LUMO (eV): Con un valor de -3.67 eV, BQT tiene un LUMO adecuado para aceptar electrones de otros materiales. Este resultado también sugiere que BQT es un material atractivo para su posible aplicación en dispositivos optoelectrónicos como LEDs y fotodetectores, donde la inyección y transporte de carga son cruciales para la generación y detección de luz.

En resumen, las propiedades electroquímicas de BQT, hacen de este material una opción atractiva para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos. Estas propiedades permiten la generación, transporte y detección eficiente de cargas y luz, lo cual es fundamental para el funcionamiento de dichos dispositivos.

Se ha desarrollado un dispositivo electromecánico de depósito de películas capaz de depositar capas de materiales disueltos en solventes sobre sustratos. La construcción del dispositivo se llevó a cabo mediante materiales reciclados y de bajo costo.

La caracterización óptica de las películas se facilitó gracias al uso de este tipo de dispositivo basado en la técnica de Spray Pirólisis que permite un

aprovechamiento de material con un mayor rendimiento en comparación con los métodos tradicionales como Spin Coating.

Desde una perspectiva científica, se puede afirmar que el Spin Coating presenta una desventaja en términos de eficiencia en el uso del material en comparación con Spray Pirólisis.

Esto se debe a la mayor cantidad de material desperdiciado durante el proceso de Spin Coating, donde el exceso de material no adherido se descarta, siendo especialmente perjudicial en soluciones altamente diluidas.

El dispositivo permite depositar materiales disueltos en un solvente de manera precisa y controlada. Este avance tecnológico tiene el potencial de tener un impacto significativo en diversas áreas de aplicación, como la fabricación de dispositivos electrónicos, la investigación científica y el desarrollo de nuevos materiales.

El dispositivo desarrollado es una solución innovadora para realizar el depósito de películas. Su combinación de sistema de pulverización preciso y una plancha de calentamiento controlada genera capas depositadas altamente reproducibles.

Este enfoque interdisciplinario, que combina la ingeniería de materiales reciclados con la tecnología de deposición controlada, destaca la importancia de las ciencias ambientales en la innovación tecnológica y la necesidad de adoptar prácticas más sostenibles en el desarrollo de dispositivos y tecnologías.

La visión del presente tesis es no solo avanzar en la eficiencia y la precisión de los procesos de depósito, sino también de hacerlo de una manera sustentable y que promueva la concientización ambiental en el campo de la ciencias de los materiales.

Trabajos a futuro

La presente tesis permite continuar con la actual línea de investigación, enfocada a moléculas orgánicas luminiscentes para OLEDs en aplicaciones científicas y tecnológicas de desarrollo sustentable. El proceso de generación de películas, para la generación de semiconductores orgánicos, permite realizar numerosos estudios sobre los parámetros involucrados en la técnica de depósito de películas por la técnica de Spray Pirólisis, con el objetivo de reducir la contaminación generada por los residuos industriales.

VARIABLES con las que se puede trabajar son el flujo del gas portador, el radio de la partícula, la concentración y la tasa de flujo de la solución, la composición del gas portador, la temperatura del sustrato como se menciona en el sustento teórico presentado en el Capítulo 2.

Se continuará con el desarrollo del prototipo del dispositivo de depósito de películas para mejorar la superficie y homogeneidad de las películas depositadas sobre sustratos mediante la optimización de los parámetros de depósito anteriormente mencionados.

Se realizarán pruebas de perfilometría para estudiar el espesor y homogeneidad de las películas obtenidas por el dispositivo de depósito de películas.

La presente tesis permite también continuar con la escritura de un artículo científico.