



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
INSTITUTO DE CIENCIAS
POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

“CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE MATERIALES ORGÁNICOS SEMICONDUCTORES”

**Tesis presentada para obtener el grado de
Doctor en Ciencias Químicas en el área de
Fisicoquímica**

Presenta: M.C. Rodrigo Ramos Hernández

Asesores

Dra. Judith Percino Zacarías

Dr. Enrique Pérez Gutiérrez

H. Puebla de Zaragoza

Mayo de 2023

El presente trabajo fue realizado en la Unidad de Polímeros y Electrónica Orgánica, Eco-campus Valsequillo del Instituto de Ciencias (ICUAP) de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Como un trabajo original de investigación dentro de la línea: “Estudios experimental-teórico para la correlación estructura-propiedad de nuevos materiales” del Cuerpo Académico de Polímeros, BUAP-CAC-92.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada al CVU 565272 para poder realizar satisfactoriamente este trabajo de investigación.

Al Proyecto VIEP: 00110-VIEP-2022.

A la Dra. Judith Percino por permitirme formar parte de su grupo de investigación.

Al Dr. Enrique Pérez Gutiérrez por todas las enseñanzas y tiempo dedicado en mi formación, en quien he reconocido a un gran científico y a un ser humano excepcional.

Al M.I. Francisco Calvo por su valiosa colaboración en el diseño, simulación y ensamblado de la máquina CNC.

Al Grupo de Polímeros de la BUAP por facilitarme sus instalaciones para llevar a buen término este proyecto.

A los integrantes del “Laboratorio de Polímeros y Electrónica Orgánica”, por su apoyo y amistad:

Dra. Margarita Cerón Rivera

M.C Armando Edgar Castillo García

M.C. Paulina Viridiana Ceballos Coca

Lic. Pilar Santos Percino

Publicaciones derivadas de este trabajo:

Ramos-Hernández, R., Pérez-Gutiérrez, E., Calvo, F. D., Beristain, M. F., Cerón, M., & Percino, M. J. (2023). Solvent Effect on Small-Molecule Thin Film Formation Deposited Using the Doctor Blade Technique. *Coatings*, 13(2), 425.


Ramos-Hernández, R., Calvo, F. D., Pérez-Gutiérrez, E., & Percino, M. J. (2023). Large area small-molecule thin films deposited by the doctor blade technique implemented with computer numerical control machine. *Thin Solid Films*, 139787.

Participación en el congreso:

Calvo López, F. D., Ramos Hernández, R., Pérez Gutiérrez, E., & Percino Zacarías, M. J. (2022). Diseño y análisis estructural estático y de fatiga por el método de elementos finitos de una máquina CNC de dos ejes. XV CONGRESO IBEROAMERICANO DE INGENIERÍA MECÁNICA.

Article

Solvent Effect on Small-Molecule Thin Film Formation Deposited Using the Doctor Blade Technique

Rodrigo Ramos-Hernández ¹, Enrique Pérez-Gutiérrez ¹, Francisco Domingo Calvo ^{2,*}, Miriam Fatima Beristain ¹, Margarita Cerón ¹ and Maria Judith Percino ^{1,*} 

¹ Unidad de Polímeros y Electrónica Orgánica, Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Val3-Ecocampus Valsequillo, Puebla 72960, Mexico

² Decanatura de Ingenierías, Universidad Popular Autónoma de Puebla, Puebla 72410, Mexico

* Correspondence: franciscodomingo.calvo@upaep.mx (F.D.C.); judith.percino@correo.buap.mx (M.J.P.)

Abstract: Small molecule thin films are the core of some organic optoelectronic devices. Their deposition by solution processes is an advantage for device fabrication and can be achieved via spin coating for small areas and slot-die or doctor blade for larger areas. Solution deposition of small molecule thin films is usually processed only with medium polarity solvents. Herein, the use and influence of solvents with several polarities and physicochemical properties to form small-molecule homogeneous thin films via the doctor blade technique over an area of 25 cm² have been explored. Solvents with different polarity, heptane, chlorobenzene, N,N-dimethylformamide, acetonitrile, and methanol were used along with different deposition temperatures, from room temperature up to near the boiling temperature for each solvent. With heptane and chlorobenzene, smooth films with an average roughness of 3 nm and thickness of 100–120 nm were obtained. The film was homogeneous over the whole substrate for temperatures from room temperature to close to the boiling temperature of both solvents. On the other hand, with dimethylformamide, a film is observed when the deposition is conducted only at room temperature; when the deposition temperature increases, the formation of agglomerates of several sizes from 1 to 5 nm was observed. With acetonitrile, and methanol, no films were formed, and only nanoaggregates were created on the substrate due to the solvent high vapor pressure, and the agglomerate size depends on the deposition temperature. The measure of the contact angle of pure solvent and solutions indicated that wettability helps to film formation over the whole substrate. For heptane and chlorobenzene, a small angle was measured; meanwhile, the contact angle is large in acetonitrile leading to the formation of nanoaggregates. In the case of methanol solution, although it wets very well, no film is deposited because it has high volatility.



Citation: Ramos-Hernández, R.; Pérez-Gutiérrez, E.; Calvo, F.D.; Beristain, M.F.; Cerón, M.; Percino, M.J. Solvent Effect on Small-Molecule Thin Film Formation Deposited Using the Doctor Blade Technique.

Keywords: small-molecule films; large area; solvent effect; doctor blade technique



Large area small-molecule thin films deposited by the doctor blade technique implemented with computer numerical control machine

[Rodrigo Ramos-Hernández](#)^a, [Francisco D. Calvo](#)^b , [Enrique Pérez-Gutiérrez](#)^a , [M. Judith Percino](#)^a

[Show more](#)

[Add to Mendeley](#) [Share](#) [Cite](#)

<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.139787>

[Get rights and content](#)

Abstract

A systematic study of parameters allowing small-molecule thin film deposition over a large area by the doctor blade technique is reported. The solution concentration, deposition temperature, and speed coverage of the deposition technique were evaluated to determine these parameters' importance on the thickness and homogeneity of the film. The solution concentration was 5, 7.5, and 10 mg/ml; temperatures from 75 to 100°C and speed coverage of 250, 500, and 750 mm/min were evaluated. The best conditions to achieve homogeneous and smooth films were a concentration of 10 mg/ml, a preheating temperature of 100°C, and a speed coverage of 500 mm/min. The average thickness for small-molecule films is about 80-86 nm, and roughness is as low as 1.7 nm. The values were comparable to those measured in films deposited by the spin coating technique. It should be worth noting that film deposition was conducted with a lab-design and fabricated computer numerical control machine. The deposited films were used as an active layer in light-emitting devices with an active area of 1.25 cm². Therefore, it is possible to achieve a homogeneous small-molecule film by varying the parameters of both the solution and the deposition technique.

DEDICATORIAS

No cuestiono el proceder de Dios, él sabe por qué te llamó a su lado; al parecer las personas buenas como tú están poco tiempo en esta Tierra. Sin embargo, todos estos años ví en ti a la persona en la cual yo me quiero convertir, ví a un amigo, vi a un confidente, vi a un consejero. Te fuiste sabiendo que eras mi todo, te fuiste sabiendo que siempre amé todo lo que hicimos juntos padre mío, todas las pláticas, todos los consejos están ahí, guardados para cuando más los necesite. Te fuiste días antes de que te diera el gusto de entregarte otra tesis escrita y me dijeras “¿ves hijo?, no fue tan difícil como pensabas”. Como te lo dije en su momento, trataré de ser la mitad del buen padre que tú fuiste conmigo, cuidaré a tu Avi y a tu amigo Rodrigo, les daré todo el amor de padre que tengo, les mostraré que el amor más puro que existe en este mundo es el que un papá profesa a sus hijos, se lo demostraré a tus nietos, porque tú nunca mediste todo el amor que me diste. Querido padre Francisco Antonio Ramos, Don Toño Ramos, mi Janton, no pedí ser tu hijo, pero serlo es y será mi tesoro más preciado. No hubiera escrito esta dedicatoria en esta tesis si no fuera por el apoyo incondicional que siempre me diste, porque solo tú entendías y comprendías lo mucho que disfruto hacer esto, porque tú también lo amabas padre mío. Atesoraré padre mío los recuerdos de mi niñez donde te contaba en que quería convertirme, y agradezco infinitamente a Dios por darme el privilegio de haberte tenido aquí, en su momento y a pesar de todo. Te extraño y te amo, y lo haré por el resto de mis días. Me reconforta saber que tengo un ángel iluminando mi camino, un ángel que me guía, un ángel que me cuida como solo tú lo hacías padre mío. Lástima que ahora no veré más entrar una llamada durante el día preguntándome como estoy, como marcha mi día, preguntando cómo me siento. Padre mío, como tú me decías cuando tomábamos el ouat, fuiste y serás padre, el hombre que más me amó.

A mi madre, Mercedes, a veces no soy digno de tanto amor, de tanto que das, de tanto que sacrificas, de tanto que sufres, pero debes saber madre, que siempre, siempre atesoraré todo lo que hemos vivido, que estamos viviendo y lo que viviremos primero Dios.

A mis hijos Avril Camila y Rodrigo Alonso, en un futuro, no sé si les guste tanto la ciencia como a mí, pero deben saber que hagan lo que hagan y estén donde estén, siempre seré feliz de saber que mis pedacitos de lotería son felices.

A Lety y Rocío, por ser las mejores hermanas que un hombre como yo pudo haber pedido, por ser excelentes tías con mis hijos, excelentes amigas también.

A mi amigo y pana, Aníbal Canales, por esa amistad de años, que inició por el gusto al buen cine, gracias por estar en las buenas y en las malas paps.

Y finalmente a tí Dios, por darme y quitarme lo que tu consideras necesario, por permitirme llegar aquí, y confío en que tengas hermosos planes para mí a futuro.

RESUMEN

En este trabajo de tesis, se presenta el estudio de parámetros fisicoquímicos que afectan el depósito de películas delgadas de semiconductores orgánicos de bajo peso molecular mediante la técnica doctor blade. La técnica se implementó con una máquina de control numérico o CNC con movimiento en dos ejes, diseñada y fabricada por el Grupo de Investigación en colaboración con el M.C. Francisco Calvo de la Universidad Popular Autónoma de Puebla. Para el depósito de películas, se seleccionó una familia de cuatro compuestos altamente fluorescentes: (Z)-2-(4-bromofenil)-3-(4-(difenilamino)fenil)acrilonitrilo (**I**), (Z)-3-(4-(difenilamino)fenil)-2-fenilacrilonitrilo (**II**), (Z)-2-(4-clorofenil)-3-(4-(difenilamino)fenil)acrilonitrilo (**III**), (Z)-2-(4-fluorofenil)-3-(4-(difenilamino)fenil)acrilonitrilo (**IV**) Se estudió principalmente el efecto de parámetros fisicoquímicos del disolvente utilizado, así como la temperatura empleada en el depósito sobre la formación y morfología de las películas. Se utilizaron disolventes con diferente la polaridad y presión de vapor, y temperaturas desde temperatura ambiente hasta valores por arriba de la temperatura de ebullición de cada disolvente. Mientras que, los parámetros inherentes a la técnica: velocidad de recubrimiento, separación aplicador-sustrato y volumen de solución fueron optimizados y se fijaron para evaluar de mejor manera los parámetros fisicoquímicos. Los disolventes seleccionados fueron heptano, clorobenceno, N,N-dimetilformamida, acetonitrilo y metanol; estos presentan un aumento en polaridad y tienen diferente presión de vapor. Los resultados muestran que la formación de películas delgadas de compuestos de bajo peso molecular depende primordialmente de las características del disolvente utilizado, especialmente, la temperatura de ebullición. Además, se llevó a cabo la medición del ángulo de contacto de los disolvente y diluciones sobre los sustratos y se observó que la mojabilidad de cada disolvente determina la formación o no de películas y la morfología de los depósitos. El estudio permitió obtener películas homogéneas en áreas de 25 cm², este es un valor remarcable para películas de compuestos de bajo peso molecular depositadas por doctor blade. Con las películas obtenidas, se fabricó un dispositivo OLED con un área activa de 2 cm².

ABSTRACT

This thesis presents the study of physicochemical parameters that affect the deposition of thin films of low molecular weight organic semiconductors using the doctor blade technique. The technique was implemented with a numerical control or CNC machine with movement in two axes, designed and manufactured by the Research Group in collaboration with M.C. Francisco Calvo of the Universidad Popular Autónoma de Puebla. For film deposition, a family of four highly fluorescent compounds was selected: (Z)-2-(4-bromophenyl)-3-(4-(diphenylamine)phenyl)acrylonitrile (I), (Z)-3-(4-(diphenylamine)phenyl)-2-phenylacrylonitrile (II), (Z)-2-(4-chlorophenyl)-3-(4-(diphenylamine)phenyl)acrylonitrile (III), (Z)-2-(4-fluorophenyl)-3-(4-(diphenylamine)phenyl) acrylonitrile (IV). The effect of the physicochemical parameters of the solvent used and the temperature used in the deposit on the formation and morphology of the films was mainly studied. Solvents with different polarity and vapor pressure, and temperatures from room temperature to values above the boiling of each solvent, were used. While the parameters inherent to the technique: coating speed, applicator-substrate separation, and solution volume, were optimized and set to evaluate the physicochemical parameters better. The selected solvents were heptane, chlorobenzene, N, N-dimethylformamide, acetonitrile, and methanol; these increase polarity and have different vapor pressures. The results show that the formation of thin films of low molecular weight compounds depends primarily on the characteristics of the solvent used, especially the boiling temperature. In addition, the measurement of the contact angle of the solvents and solutions on the substrates was carried out. It was observed that the wettability of each solvent determines the formation or not of films and the morphology of the deposits. The study allowed obtaining homogeneous films in areas of 25 cm², a remarkable value for films of low molecular weight compounds deposited by a doctor blade. An OLED device with an active area of 2 cm² was fabricated with the films obtained.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	12
LISTA DE TABLAS	14
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.....	16
Compuestos orgánicos semiconductores	16
Polímeros.....	18
Compuestos de bajo peso molecular	19
Formación de películas de semiconductores orgánicos.....	20
Polímeros.....	21
Entrelazamiento de cadenas de polímero en una disolución	22
Compuestos de bajo peso molecular	24
Interfaz sólido-líquido.....	25
Efecto Marangoni.....	28
CAPÍTULO II. ANTECEDENTES	30
Formación de películas delgadas de semiconductores orgánicos.....	30
Obtención de películas con técnicas a partir de una disolución.....	31
Spin coating.....	32
Doctor blade.....	32
Obtención de películas de semiconductores de bajo peso molecular por la técnica doctor blade	34
HIPÓTESIS	39
OBJETIVOS	39
Objetivo General	39
Objetivos específicos	39
CAPÍTULO III: DESARROLLO EXPERIMENTAL	40
Materiales.....	40
Limpieza de los sustratos	41
Depósito de películas de compuestos orgánicos	41
Depósito de PEDOT:PSS	41
Depósito de los compuestos I-IV por la técnica doctor blade.....	41
Depósito de películas con los compuestos de bajo peso molecular por spin coating	42
Caracterización de las películas obtenidas.....	43
Caracterización de las disoluciones empleadas	43

Medición de la densidad	43
Medición de la viscosidad	44
Medición del ángulo de contacto.....	45
Fabricación de un OLED.....	45
CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	47
Medición de la densidad de disoluciones.....	47
Medición de la viscosidad	49
Depósito de películas de los compuestos I-IV	50
Películas por spin coating	59
Medición del ángulo de contacto y cálculo de la tensión interfacial	60
Caracterización óptica	63
Fabricación de un OLED.....	68
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES.....	70
REFERENCIAS	72
ANEXO II: NOMBRE IUPAC DE LOS COMPUESTOS DE LA TABLA I.....	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Molécula de a) etano formado por enlaces sencillos y b) eteno donde se observa la formación de un enlace doble.	16
Figura 2: Esquema que representa la formación de orbitales moleculares HOMO-LUMO a partir de enlaces π y π^* en el eteno [3].	17
Figura 3: Estructuras químicas de algunos polímeros semiconductores.	18
Figura 4: Estructuras químicas de algunos compuestos semiconductores de bajo peso molecular.	19
Figura 5: Tipos de entrelazamiento a) topológico, b) cohesional.	21
Figura 6: Gráficos de viscosidad vs concentración de a) poliuretano [31] y b) 4,4',4"-tris[(3-metilfenil)fenilamino]trifenilamina (m-MTDATA) en diferentes disolventes [30].	24
Figura 7: Representación esquemática de las fuerzas y vectores de tensión que se encuentran en una gota sobre una superficie, así como el ángulo de contacto θ	26
Figura 8: Representación esquemática de la interfaz gas-líquido	27
Figura 9: Representación esquemática del sistema líquido, aire, sustrato [38].	28
Figura 10: Representación esquemática de la estructura de una OLED y una OPV.	30
Figura 11: Representación del funcionamiento de la técnica doctor blade. La cuchilla se mueve sobre el sustrato o el sustrato bajo la cuchilla de manera constante y paralela.	33
Figura 12: Estructuras químicas de los compuestos a) I , b) II , c) III d) IV	40
Figura 13: Arreglo experimental empleado para la determinación de viscosidad de disoluciones de polímero y compuesto de bajo peso molecular.	44
Figura 14: Arreglo experimental usado para la medición del ángulo de contacto.	45
Figura 15: Micrografías de las películas de los compuestos I-IV obtenidas a partir de disoluciones con HP a diferentes temperaturas del sustrato mediante doctor blade.	51
Figura 16: Micrografías de las películas de los compuestos I-IV obtenidas a partir de disoluciones con CB a diferentes temperaturas del sustrato mediante doctor blade.	53
Figura 17: Micrografías de las películas de los compuestos I-IV obtenidas a partir de disoluciones con DMF a diferentes temperaturas del sustrato mediante doctor blade.	55
Figura 18: Micrografías de las películas de los compuestos I-IV obtenidas a partir de disoluciones con ACN a diferentes temperaturas del sustrato mediante doctor blade.	56

Figura 19: Micrografías de las películas de los compuestos I-IV obtenidas a partir de disoluciones con MeOH a diferentes temperaturas del sustrato mediante doctor blade.	57
Figura 20: Micrografías de las películas de los compuestos I-IV depositadas por la técnica spin coating.	60
Figura 21: Micrografía de una película depositada por doctor blade a 110°C usando una disolución con HP empleando el compuesto I.....	63
Figura 22: Fotografías representativas de las películas obtenidas mediante doctor blade, a) bajo luz visible, b) bajo luz UV.....	63
Figura 23: Espectros de absorción para los compuestos I-IV en diferentes disolventes a diferentes temperaturas.....	64
Figura 24: Espectros de emisión para los compuestos I-IV en diferentes disolventes a diferentes temperaturas.....	66
Figura 25: Emisión en verde del OLED fabricado por medio de la técnica doctor blade.....	68
Figura 26: Espectro de electroluminiscencia para el OLED fabricado.	69

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Compuestos de bajo peso molecular depositados por la técnica doctor blade.....	35
Tabla 2: Parámetros fisicoquímicos de los disolventes, concentraciones y temperaturas utilizados en el depósito de películas de los compuestos I-IV	42
Tabla 3: Mediciones de densidad por picnometría de diferentes disolventes y disoluciones. ..	48
Tabla 4: Valores de espesor y rugosidad para las películas de los compuestos I-IV en HP a diferentes temperaturas.....	51
Tabla 5: Valores de espesor y rugosidad para las películas de los compuestos I-IV en CB a diferentes temperaturas.....	53
Tabla 6: Valores de espesor y rugosidad para las películas de los compuestos I-IV en DMF a diferentes temperaturas.....	55
Tabla 7: Ángulos de contacto y tensiones interfaciales sustrato-líquido para diferentes disoluciones y sus respectivos disolventes.	61
Tabla 8: Longitudes de absorción para las películas de los compuestos I-IV en diferentes disolventes y temperaturas depositadas por doctor blade.....	66
Tabla 9: Longitudes de emisión para las películas de los compuestos I-IV en diferentes disolventes y temperaturas depositadas por doctor blade.....	67

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

Compuestos orgánicos semiconductores

Los compuestos orgánicos semiconductores son materiales constituidos principalmente por átomos de carbono; sus propiedades semiconductoras se deben a la conjugación en su estructura química, la cual consiste en una alternancia de enlaces dobles (enlace π) y sencillos (enlace σ) [1]. En un enlace π , los orbitales $2p_z$ de dos átomos de carbono se superponen y la densidad electrónica se redistribuye por encima y por debajo del eje molecular; por su parte, la densidad electrónica de un enlace σ se localiza directamente en el eje molecular. En la Fig. 1 se muestran los enlaces σ en una molécula de etano y los enlaces π en la molécula del eteno.

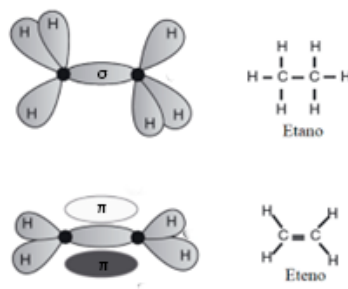


Figura 1: Molécula de a) etano formado por enlaces sencillos y b) eteno donde se observa la formación de un enlace doble.

En los compuestos orgánicos semiconductores, el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) está conformado por un orbital π ; mientras que el orbital π^* (orbital π antienlace) da lugar al orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) (Fig. 2) [2]. La diferencia de energía entre los orbitales HOMO-LUMO constituye la banda prohibida (*bandgap*) de los semiconductores orgánicos.

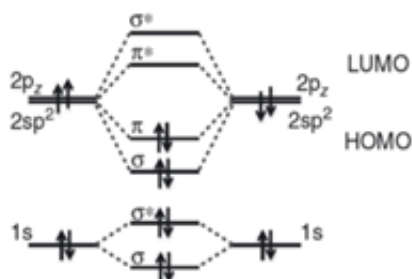


Figura 2: Esquema que representa la formación de orbitales moleculares HOMO-LUMO a partir de enlaces π y π^* en el eteno [3].

Los semiconductores inorgánicos presentan valores de banda prohibida de alrededor de 1 eV, por ejemplo, para el silicio, germanio y arseniuro de galio su bandgap es de 1.1, 0.67 y 1.4 eV, respectivamente. En contraste, los semiconductores orgánicos presentan valores de banda prohibida de entre 1.5 a 3.5 eV, valor que puede ser modificado al cambiar la estructura química del material con la adición de grupos funcionales [1].

Los semiconductores orgánicos son utilizados como capa activa o capa transportadora de carga en dispositivos optoelectrónicos. Ejemplos de este tipo de dispositivos son las celdas solares orgánicas (OPVs) y los diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs). De manera general, ambos dispositivos optoelectrónicos están conformados por películas de compuestos orgánicos semiconductores depositadas entre dos electrodos.

Una película es una capa delgada de material que es depositada sobre un sustrato. El espesor de una película puede ser de unos pocos nanómetros a varios micrómetros. Para su empleo en dispositivos optoelectrónicos, las películas de semiconductores orgánicos deben tener ciertas propiedades ópticas y electrónicas. Por ejemplo, para su uso como capa activa en un OLED (también conocida como EML o capa emisiva), las propiedades de conductividad y fluorescencia son cruciales [4]. Por otro lado, en una OPV, la absorción óptica y los niveles de energía de HOMO y LUMO del material deben ser considerados [5]. La mayoría de las películas orgánicas que se usan en OPVs y OLEDs son amorfas con una movilidad de entre 10^{-3} y 10^{-8} $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, mientras que en los semiconductores inorgánicos este valor es de 10^{-3} $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [6]. De acuerdo con su estructura química, los semiconductores orgánicos se clasifican en polímeros y en compuestos de bajo peso molecular.

Polímeros

Un polímero está constituido por largas cadenas de unidades repetitivas llamadas monómeros, por lo que estas macromoléculas presentan un alto peso molecular [7]. Cada átomo de carbono dentro de la cadena está unido de manera covalente a otros átomos de carbono o a heteroátomos. A su vez, las cadenas pueden interactuar de manera electrostática con otras cadenas del polímero [2]. Estas interacciones dan origen a todas las propiedades mecánicas y fisicoquímicas del polímero.

Los polímeros semiconductores son aquellos que presentan conjugación a lo largo de la cadena principal, o bien en los grupos funcionales unidos a ésta. En la Fig. 3, se muestran las estructuras químicas de algunos polímeros semiconductores tales como el poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS), poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), poli[2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloctitoxi)-1,4-fenilenileno] (MDMO-PPV), poli(9,9-dioctilfluoreno-alt-benzotiadiazol), poli[(9,9-di-n-octilfluorenil-2,7-diil)-alt(-)benzo[2,1,3]tiadiazol-4,8-diilo] (F8BT), poli[2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilenvinileno] (MEH-PPV).

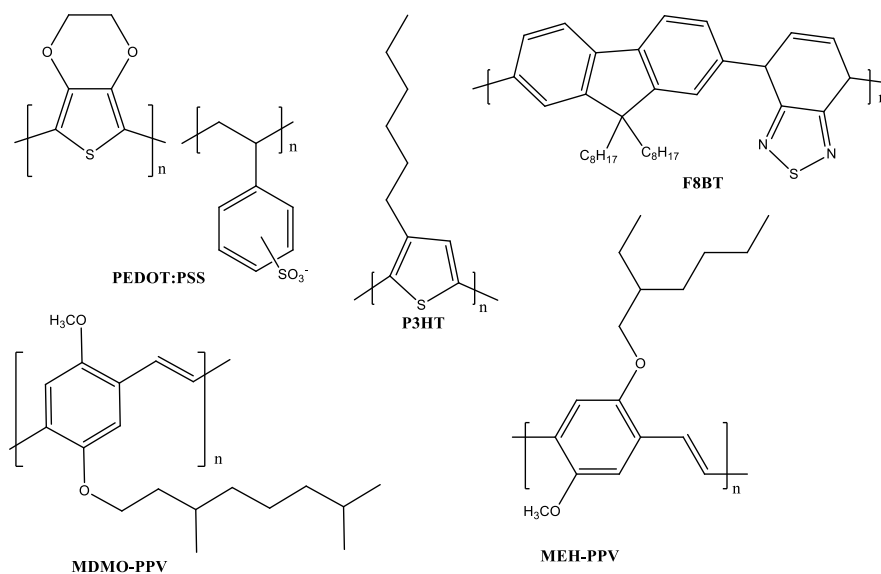


Figura 3: Estructuras químicas de algunos polímeros semiconductores.

Estos polímeros tienen diversas aplicaciones, por ejemplo el PEDOT:PSS es ampliamente utilizado como capa transportadora de huecos (HTL) en la fabricación de OLEDs [8,9] y OPVs [10,11]. Los polímeros P3HT y MDMO-PPV se emplean en la fabricación de OPVs [12–14],

en donde, en conjunto con un material electro aceptor forman la capa fotoactiva. Los polímeros F8BT y MEH-PPV se emplean como capa emisiva en la fabricación de OLEDs debido a sus propiedades electroluminiscentes [8,15–18].

A pesar del amplio desarrollo de estos materiales, se sigue trabajando en la síntesis de nuevos polímeros semiconductores [19]; que presenten mejoras en las propiedades optoelectrónicas y de procesabilidad.

Compuestos de bajo peso molecular

Los compuestos de bajo peso molecular son aquellos con una masa menor a 1000 Da. Un compuesto semiconductor de bajo peso molecular tiene también una estructura conjugada, así como la presencia de grupos funcionales que les permiten modificar sus propiedades optoelectrónicas tales como absorción, emisión, eficiencia de fluorescencia, etc. Algunos ejemplos de esto materiales son el 2,6-bis(3-(9H-carbazol-9-il)fenil)piridina (26DCzPPy), Tris-(8-hidroxiquinolina)aluminio (Alq_3), 2,8-Difluoro-5,11-bis(trietilsililetinil)antraditiofeno (dif-TEST-ADT), 2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-fenil-1-H-bencimidazol) (TPBi), 4-(9H-Carbazol-9-il)-N,N-bis[4-(9H-carbazol-9-il)fenil]anilina (TCTA), sus estructuras químicas se muestran en la Fig. 4.

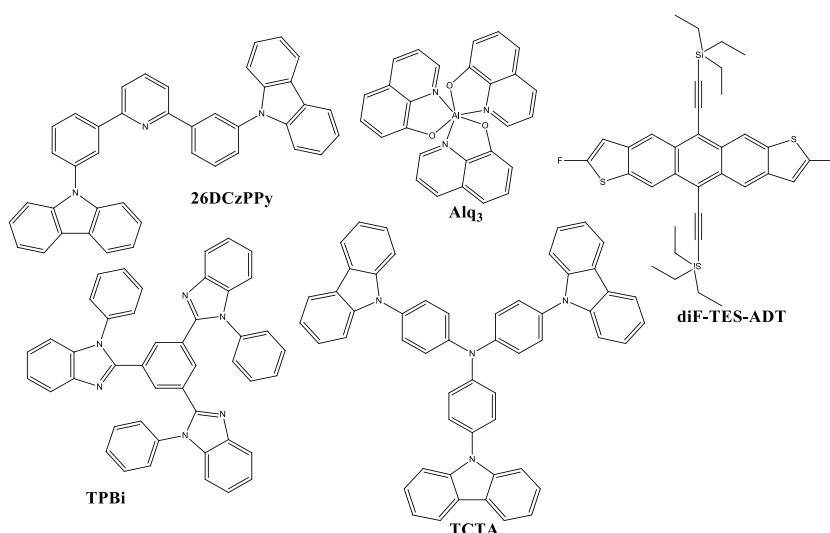


Figura 4: Estructuras químicas de algunos compuestos semiconductores de bajo peso molecular.

Los semiconductores de bajo peso molecular también son empleados en la fabricación de dispositivos semiconductores. Los compuestos TCTA, TPBi, Alq3, 26DCzPPy, por ejemplo, se utilizan en la fabricación de OLEDs como capas activas o capas transportadoras de carga. Los semiconductores de bajo peso molecular, por su naturaleza, presentan diferencias comparados con las macromoléculas, por ejemplo, no existe un enrollamiento de cadena o la presencia de grupos finales de cadena que afecten sus propiedades optoelectrónicas, las cuales pueden modificarse de manera más efectiva con la presencia de grupos funcionales [20,21].

En cuanto a su aplicación en dispositivos optoelectrónicos, una de las principales diferencias entre polímeros y compuestos de bajo peso molecular es el método por el cual se pueden depositar películas delgadas. Para el caso de los polímeros, el método más usado es mediante técnicas basadas en disolución; mientras que, para compuestos de bajo peso molecular, se emplea la sublimación o evaporación al vacío. Sin embargo, para aplicaciones en prototipos potencialmente comerciales es necesario obtener películas de áreas de varios cm². Este proceso deberá ser, en la medida de lo posible, económico, que demande pocos insumos y sin un alto grado de especialización.

Formación de películas de semiconductores orgánicos

En la mayoría de los dispositivos mencionados, la formación de películas de semiconductores orgánicos se lleva a cabo a partir de una disolución. Una disolución consiste en una fase líquida compuesta de dos o más sustancias cuya relación de concentración entre ellas puede variar. El componente que se encuentra en mayor cantidad es llamado disolvente, mientras que el que está presente en menor proporción es el soluto [22].

Uno de los parámetros importante de una disolución es la solubilidad δ , la cual es una medida del trabajo requerido para separar moléculas del disolvente (una reorganización de las interacciones disolvente/disolvente) y generar una interacción con las moléculas de soluto. La Ec. 1 define el parámetro δ , que puede ser utilizada para estimar la solubilidad de compuestos no electrolíticos en disolventes orgánicos [23].

$$\delta = \left(\frac{\Delta U_v}{V_m}\right)^{1/2} = \left(\frac{\Delta H_v - RT}{V_m}\right)^{1/2} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde V_m es el volumen molar del disolvente, ΔU_v y ΔH_v son la energía molar y la entalpía molar de vaporización del gas a una presión de cero.

Cuando el soluto se disuelve, sus moléculas son rodeadas por otras moléculas de disolvente, en un proceso denominado solvatación. Por lo que existe un cambio en la energía de Gibbs del soluto, llamada energía de solvatación. Este cambio en la energía de Gibbs (ΔG^0_{sol}) es un indicador de la capacidad de solvatación de un disolvente.

Por su parte, los parámetros de los semiconductores orgánicos que determinarán la formación de una película son las interacciones intermoleculares que determinarán su solubilidad en el disolvente y su peso molecular. Estos parámetros son diferentes para polímeros y compuestos de bajo peso molecular y deben abordarse de manera distinta para cada compuesto. A continuación, se describen las características para ambos materiales.

Polímeros

Estructuralmente, una característica de las macromoléculas es que están formadas por cadenas largas y flexibles. Cuando las macromoléculas se encuentran en disolución, sus cadenas se extienden libremente, sin embargo, conforme el disolvente se evapora, éstas se enredan entre sí gradualmente formando un entrelazamiento (*entanglement*) [24]. Se sabe que los polímeros tienen la capacidad de formar películas a partir de una disolución debido al proceso de entrelazamiento. El entrelazamiento se clasifica como topológico y cohesional (Fig. 5).

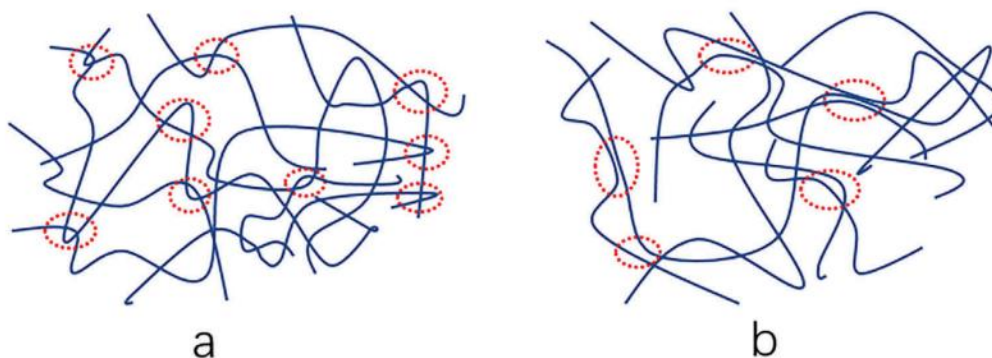


Figura 5: Tipos de entrelazamiento a) topológico, b) cohesional.

El entrelazamiento se forma a partir de fuerzas de interacción de Van der Waals entre diferentes segmentos de cadenas (puntos de enlazamiento de cadenas). En el entrelazamiento cohesional existe una mayor densidad de puntos comparado con el topológico, sin embargo, estos puntos ocurren en segmentos lineales de cadena, por lo tanto, la interacción es menor que en un entrelazamiento topológico. Por lo que un entrelazamiento cohesional es más fácil de formar o separar [25].

Entrelazamiento de cadenas de polímero en una disolución

El entrelazamiento determina diferentes propiedades físicas de una disolución tales como la viscosidad, la difusión y su comportamiento reológico. Por ejemplo, una baja densidad de entrelazamiento implica una menor viscosidad en una disolución de polímero.

Al preparar una disolución, se pueden distinguir dos tipos de disolventes, aquellos que logran disolver al polímero (buen disolvente) y aquellos que no lo hacen (*nonsolvent*). Desde un punto de vista fisicoquímico, el polímero se disuelve cuando la solvatación reduce la energía libre, mientras que, en un *nonsolvent*, la energía libre aumenta.

La fisicoquímica de una disolución de polímero puede estudiarse mediante la presión osmótica de dicha disolución la cual se expresa por la Ec. 2.

$$\beta\Pi = \frac{c}{n} + A_2c^2 + A_3c^3 + \dots \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde $B=1/(kT)$; n es el número de unidades estructurales que componen una cadena y c es la concentración de estas unidades. La presión osmótica puede representarse también como:

$$\beta\Pi = \frac{c}{n} F\left(\frac{c}{c^*}\right) \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde c^* se define como la concentración a la cual los segmentos del polímero se superponen unos con otros. El cociente c/c^* puede ser expresado como una suma de potencias de manera que la ecuación para la presión osmótica queda como:

$$\beta\Pi = \frac{c}{n} \left[1 + a_2 \left(\frac{c}{c^*} \right) + a_3 \left(\frac{c}{c^*} \right)^2 + \dots \right] \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde a_2 y a_3 son el segundo y tercer coeficiente de virial [26].

Al desarrollar la serie de potencias, cada uno de los coeficientes disminuye su contribución a la ecuación general. Por tanto, el primer coeficiente de la serie conocido como segundo coeficiente de virial determina el comportamiento de la presión osmótica en una disolución. El valor del segundo coeficiente virial se relaciona con: [27]

- La viscosidad de la disolución de polímero
- La desviación de la disolución de polímero respecto al comportamiento de una disolución ideal
- La interacción entre soluto y de disolvente (el valor es mayor cuando se usa un buen disolvente)

Estos parámetros incrementan al aumentar el valor del segundo coeficiente de virial.

Una explicación del incremento de la viscosidad en una disolución de polímero está relacionada con la perturbación del flujo de las moléculas de un disolvente al agregarle partículas de polímero. En este caso existe una disipación de energía, cantidad que depende del tamaño y la forma de la partícula. Como resultado, la viscosidad de una disolución de polímero siempre es mayor que la del disolvente puro [28]. La viscosidad relativa relaciona la viscosidad de la disolución de polímero (η_0) con respecto a la del disolvente puro (η) y está dada por la ecuación siguiente:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad \text{Ecuación 5}$$

La viscosidad específica (η_{esp}) está dada por:

$$\eta_{esp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1 \quad \text{Ecuación 6}$$

La viscosidad reducida (η_{red}) (Ec. 7), incluye a la concentración del polímero y explica el aumento de la viscosidad por unidad de concentración.

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad \text{Ecuación 7}$$

Estas ecuaciones muestran que la viscosidad de una disolución de polímero se ve afectada fuertemente por la concentración del soluto.

Compuestos de bajo peso molecular

Las propiedades fisicoquímicas de una disolución de bajo peso molecular son diferentes a las que presenta una disolución de polímero. Por ejemplo, se ha reportado que para una disolución de polímero, al duplicar el valor de la concentración la viscosidad puede aumentar hasta 10 veces [29]. Sin embargo, en disoluciones con compuestos de bajo peso molecular, se observa solo un aumento del 5% al 8% en el valor de viscosidad cuando la concentración se ha aumentado cinco veces [30]. Lo anterior se ejemplifica en la Fig. 6, donde se presentan el comportamiento de la relación concentración-viscosidad para una disolución de polímero y una de bajo peso molecular. La primera muestra un aumento de 500 a 5000 mPa*s cuando la concentración va de 7 a 13 mg/mL; mientras que, para una disolución de bajo peso molecular, la viscosidad cambia de 1.4 a 1.5 mPa*s con un incremento en la concentración de 5 a 30 mg/mL. La diferencia en el comportamiento de la viscosidad para una disolución con compuesto de bajo peso molecular se debe a que no existe un proceso de entrelazamiento como ocurre en las cadenas de polímero.

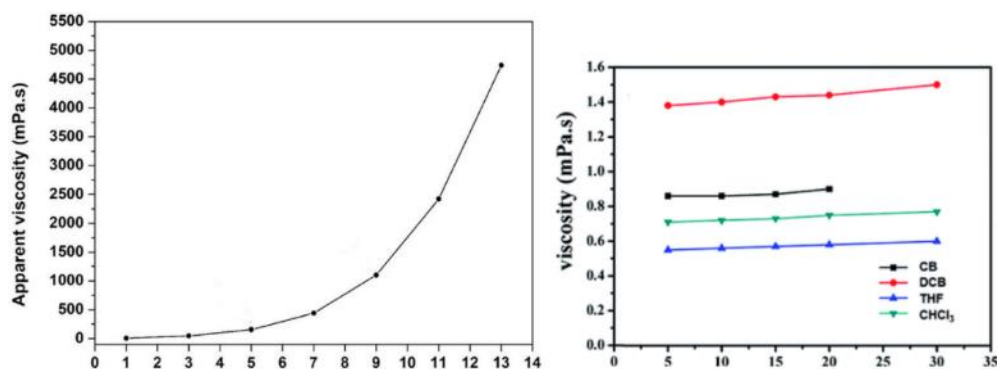


Figura 6: Gráficos de viscosidad vs concentración de a) poliuretano [31] y b) 4,4',4''-tris[(3-metilfenil)fenilamino]trifenilamina (*m*-MTDATA) en diferentes disolventes [30].

En las disoluciones de bajo peso molecular se consideran interacciones soluto-disolvente las cuales dependen de la estructura del soluto, la estructura del disolvente y la temperatura [30]. Una disolución de compuesto de bajo peso molecular podría describirse de mejor manera si se emplea el modelo de la esfera dura, en el cual, el soluto es representado como una esfera de radio r . La viscosidad (η) para este modelo se expresa mediante la Ec. 8.

$$\eta(\phi) = \eta_0 \left(1 + \frac{5}{2} \phi \right) \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde: η_0 es la viscosidad del disolvente y Φ es la fracción en volumen del soluto que está definida como $(4/3)\pi r^3 c N_A / M_p$, de donde c es la concentración, N_A es la constante de Avogadro y M_p es el peso molecular del soluto.

El modelo de la esfera dura fue propuesto inicialmente por Einstein y a pesar de ser considerado un modelo rudimentario, [32,33] establece que la viscosidad de una disolución de partículas está determinada mayormente por la viscosidad del disolvente y el peso molecular del soluto. Esta teoría podría aplicarse para el estudio de la viscosidad de compuestos cuyo peso molecular es mucho menor que el de una cadena de polímero.

El estudio de la viscosidad de una disolución de polímero y de compuestos de bajo peso molecular es importante, ya que es un parámetro que determinará la formación de una película delgada de estos materiales. La formación de películas es crucial para un gran número de aplicaciones científicas y tecnológicas.

Interfaz sólido-líquido

En la formación de películas de materiales semiconductores orgánicos a partir de una disolución, deberán considerarse las interacciones que ocurren en la interfaz entre el sustrato y la propia disolución. Una interfaz se define como el límite entre dos fases que no son miscibles y que están en contacto las cuales pueden ser líquido-líquido, sólido-líquido, líquido-gas, sólido-gas [34]. En las técnicas de depósito basadas en disolución el primer paso consiste en aplicar la disolución sobre un sustrato formándose una interfaz sólido-líquido, así como una interfaz líquido-gas. En estas interfaces la tensión superficial γ determinará el comportamiento de la

solución sobre el sustrato (mojabilidad) y la energía requerida para aumentar el área superficial de la solución, como se muestra en la Fig. 7.

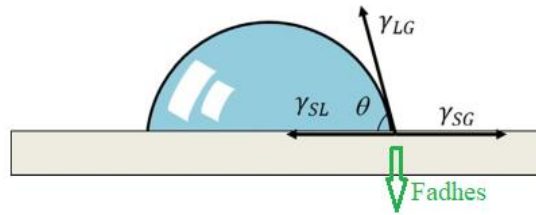


Figura 7: Representación esquemática de las fuerzas y vectores de tensión que se encuentran en una gota sobre una superficie, así como el ángulo de contacto θ .

De donde θ es el ángulo de contacto formado por los vectores de tensión interfacial γ_{LG} (líquido-gas) y γ_{SL} (sólido-líquido). De la Fig. 7 se puede observar que si el vector $\gamma_{SG} > \gamma_{SL}$, el líquido mojará la superficie del sustrato; en este caso el vector de la fuerza de adhesión F_{adhes} entre el líquido y el sólido es grande, entonces γ_{SL} será pequeño, por lo que el líquido se esparcirá sobre toda la superficie del sustrato. Por otro lado, si F_{adhes} es menor, entonces $\gamma_{SL} > \gamma_{SG}$, por lo que habrá una compresión de la gota y la superficie no será recubierta por el líquido.

En la interfaz líquido-gas, existen fuerzas de cohesión entre moléculas que actúan de manera perpendicular a la superficie y una fuerza de tensión que actúa sobre el plano que se opone al incremento del área superficial. Lo anterior puede visualizarse como una línea de longitud l que separa una columna de dos moléculas creando una fuerza de tensión que se opone a la separación de estas. La fuerza de atracción dos moléculas en la interfaz líquido-gas está dada por:

$$F = \gamma l \quad \text{Ecuación 9}$$

donde γ es la fuerza de tensión unitaria (N/m), es decir, la tensión superficial; l en realidad representa la longitud de la interfaz.

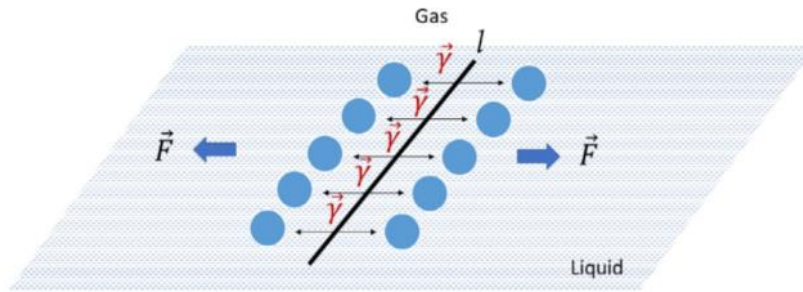


Figura 8: Representación esquemática de la interfaz gas-líquido

La Ec. 9 muestra que la tensión superficial se expresa como la fuerza que se aplica por unidad de longitud. Sin embargo, también puede expresarse con la energía de área superficial o densidad de energía. Para ello se considera una línea de longitud l que se desplaza a lo largo de un área A , cada desplazamiento genera un incremento Δx , por lo que el trabajo realizado puede expresarse como:

$$W = F * \Delta x \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde $F = 2\gamma l$, ya que se consideran ambos lados de la superficie. Por lo que la tensión superficial se puede expresar como:

$$\gamma = \frac{W}{2l * \Delta x} = \frac{\text{energía}}{\text{área}} \quad \text{Ecuación 11}$$

La Ec. 11 indica que la tensión superficial es la energía requerida para aumentar el área superficial [34]. Por otro lado, la tensión superficial depende de manera lineal de la temperatura, como establece la ecuación de Eotvos; al incrementar la temperatura la tensión superficial disminuye [35,36]:

$$\gamma \left(\frac{M_w}{\rho_L} \right)^{2/3} = k(T_c - T) \quad \text{Ecuación 12}$$

De donde M_w es el peso molecular del líquido, ρ_L es la densidad del líquido, T_c es la temperatura crítica y T la temperatura de estudio, k es una constante que mide la entropía de la superficie. Cuando dos fases inmiscibles, como por ejemplo una fase líquida (L) y una sólida (S) entran en contacto, existe una energía necesaria para separar las dos fases, a esta energía expresada en J/m^2 se le llama energía de adhesión que expresa que tan fuerte es una unión entre ambas fases. Esta ecuación relaciona la energía de adhesión con la tensión superficial de la fase sólida y líquida. El postulado establecido por Dupré establece que:

$$W_{adh\ S-L} = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad \text{Ecuación 13}$$

Efecto Marangoni

Para el depósito de películas delgadas de polímero, la variación de la tensión superficial debido a cambios en la temperatura o en la composición de la solución conlleva a la formación de una superficie no homogénea. En tal caso se observan irregularidades o inestabilidades en forma ondulatoria, este fenómeno es conocido como efecto Marangoni [37][38]. La formación de estas inestabilidades está determinada por las interfaces líquido-gas y líquido-sólido como se muestra en la Fig. 9. Los parámetros fisicoquímicos para la formación de estas superficies no homogéneas en películas de polímero son: la tensión superficial de la disolución, la velocidad de evaporación y presión de vapor del disolvente, así como el peso molecular del polímero y su solubilidad en el disolvente empleado.

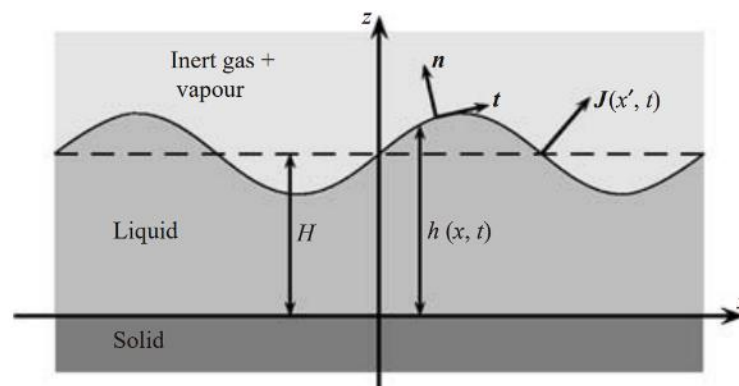


Figura 9: Representación esquemática del sistema líquido, aire, sustrato [38].

En este sistema, el vapor y el líquido están relacionados a través de la velocidad de evaporación, como lo expresa la Ec. 14 [38]:

$$J_{mol} = \alpha \sqrt{\frac{k_B T_{int}}{2\pi M}} (\rho_v^{eq}(T_{int}) - \rho|_{int}) n \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde M es el peso molecular, ρ_v^{eq} es la densidad del gas en la coexistencia líquido/gas, $\rho|_{int} = \rho(z = h(x))$ es la densidad del gas en la interfaz, k_B es la constante de Boltzmann, α es el coeficiente de acomodación cercano a la unidad y n es el normal exterior a la interfaz.

Todo lo anteriormente expuesto muestra la importancia de la tensión superficial y los parámetros fisicoquímicos de la disolución para la formación de películas delgadas de polímeros.

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES

Como se mencionó previamente, los materiales semiconductores orgánicos pueden ser polímeros o compuestos de bajo peso molecular. En comparación con los polímeros, los semiconductores de bajo peso molecular presentan ventajas como son su fácil síntesis y la posibilidad de modificar sus propiedades ópticas y eléctricas con la adición de grupos funcionales. Además, han demostrado un mejor funcionamiento cuando se usan en la fabricación dispositivos optoelectrónicos. Debido a estas ventajas, recientemente el desarrollo de OLEDs y OPVs se ha llevado a cabo primordialmente a partir de compuestos de bajo peso molecular. Estos dispositivos consisten en películas delgadas de semiconductores orgánicos depositadas entre dos electrodos como se muestra en la Fig. 10. Las características ópticas y electrónicas de las películas de semiconductores orgánicos dependen de los parámetros morfológicos como es el espesor y la rugosidad [39].

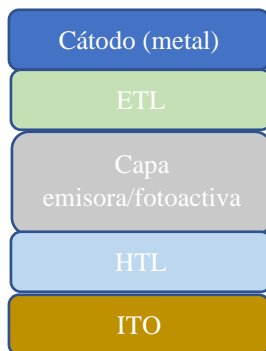


Figura 10: Representación esquemática de la estructura de una OLED y una OPV.

Para el depósito de películas delgadas de compuestos de bajo peso molecular existen diferentes técnicas. A continuación, se describen el principio y los parámetros de las técnicas principales empleadas para el depósito de películas con compuestos de bajo peso molecular.

Formación de películas delgadas de semiconductores orgánicos

La obtención de películas delgadas con semiconductores orgánicos de bajo peso molecular puede llevarse a cabo mediante dos procesos: la sublimación al alto vacío y el depósito a partir de una disolución.

Para el depósito por sublimación al alto vacío, se requieren equipos que permitan una atmósfera de 10^{-5} a 10^{-6} Torr y fuentes de calentamiento del orden de 100 a 300 °C. Bajo estas condiciones se logra la sublimación del material orgánico. El depósito al alto vacío permite obtener películas con espesores desde cerca de uno hasta varios cientos de nanómetros y rugosidades de entre 0.3 y 5 nm [40]. Sin embargo, el sistema de depósito es altamente especializado y costoso y el área de recubrimiento con un espesor homogéneo que puede lograrse suele no mayor a 1 cm².

Para el depósito de películas de compuestos de bajo molecular a partir de una disolución, se emplea primordialmente la técnica de spin coating la cual es ampliamente utilizada a nivel laboratorio. Sin embargo, recientemente otras técnicas para el recubrimiento de área grande tales como slot die y doctor blade han comenzado a utilizarse.

A continuación, se describen los principios y características de las técnicas para el depósito de películas a partir de una disolución y sus aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos orgánicos.

Obtención de películas con técnicas a partir de una disolución

En la literatura, se ha reportado el empleo de diferentes técnicas en la obtención de películas delgadas de semiconductores orgánicos a partir de una disolución. A nivel laboratorio, la técnica más empleada para obtener películas de semiconductores orgánicos es el recubrimiento por rotación o *spin coating*, la cual resulta ser relativamente sencilla y fácil de implementar. Mientras que para prototipos de mayor área se han utilizado diferentes técnicas entre las que podemos mencionar: la impresión a partir de la inyección de tinta (*inkjet printing*), el depósito por aerosol (*spray coating*) y el huecograbado (*gravure printing*). Éstas técnicas no han sido adoptadas ampliamente debido a que es difícil controlar la morfología, rugosidad, espesor y cristalinidad de las películas depositadas [41]; además, en ocasiones es necesario el uso de otros reactivos como los surfactantes [42]. Por otro, técnicas como doctor blade o slot die han sido ampliamente utilizadas pues permiten la obtención de películas homogéneas en áreas de varios centímetros cuadrados y son compatibles con procesos de producción a mayor escala como roll-to-roll.

Spin coating

En esta técnica, un volumen de disolución se coloca sobre un sustrato, el cual posteriormente se hace rotar a velocidades de entre 1000 y 5000 RPM logrando así, la dispersión de la disolución y la formación de la película al evaporarse el disolvente. El espesor y la morfología de las películas depositadas dependen de la velocidad de giro, el tiempo de rotación, la viscosidad de la disolución y la presión de vapor del disolvente usado [43]. El espesor final se puede calcular a partir de todos estos parámetros mediante la siguiente ecuación [44]:

$$h = \frac{h_0}{\sqrt{1 + \frac{4\rho W^2 h_0^2 t}{3\mu}}} \quad \text{Ecuación 15}$$

Donde h_0 es el espesor formado por la disolución colocada sobre el sustrato; $W = \pi/30 * \omega$, donde ω es la velocidad en RPM; t es el tiempo de giro en segundos; ρ y μ son la densidad y viscosidad de la disolución, respectivamente. Esta ecuación ha sido utilizada para calcular correctamente espesores de películas obtenidas con polímero [45,46]

Esta técnica permite un buen control de los parámetros morfológicos de la película y una buena reproducibilidad. Se emplea principalmente en el depósito de películas de áreas pequeñas generalmente menores a 1 cm². Una desventaja es la gran cantidad de disolución que se desperdicia al llevar a cabo el depósito de una película [39]; además, la homogeneidad en el espesor se obtiene en áreas menores a 1 cm² lo que limita su uso para la fabricación de prototipos de dispositivos comerciales que deben ser de varios cm².

Doctor blade

En esta técnica, una cuchilla se desplaza de manera paralela a una plataforma donde se colocan los sustratos a recubrir, la cuchilla distribuye un volumen de disolución previamente colocado sobre la superficie del sustrato. El desplazamiento puede darse de dos maneras, la cuchilla sobre el sustrato o el sustrato bajo la cuchilla (Fig. 11). Existe una separación entre la cuchilla y el sustrato, que determinará la cantidad de disolución que permanece durante el barrido; esta separación se conoce comúnmente como *gap*. Otro parámetro importante en esta técnica es la

velocidad de desplazamiento, la cual suele ser del orden de mm/min. La longitud de la cuchilla determina una adecuada dispersión de la disolución. Estos parámetros junto con la viscosidad de la disolución, la presión de vapor del disolvente, y la temperatura de depósito determinarán el espesor final de la película [47].

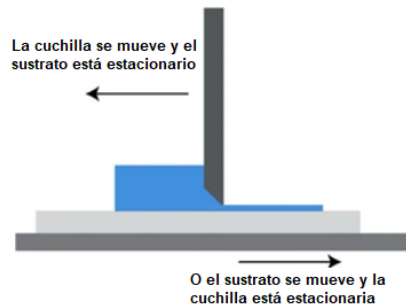


Figura 11: Representación del funcionamiento de la técnica doctor blade. La cuchilla se mueve sobre el sustrato o el sustrato bajo la cuchilla de manera constante y paralela.

El espesor de una película obtenida por la técnica doctor blade está dada por la Ec. 16 [48]:

$$h_{wet} = \frac{h_0}{2} \left(1 + \frac{h_0^2 \Delta P}{6\eta LU} \right) \quad \text{Ecuación 16}$$

De donde h_0 corresponde a la distancia que separa a la cuchilla del sustrato (*gap*), ΔP describe la variación de la presión de la disolución antes y después de la cuchilla, L es la longitud de la cuchilla, U es la velocidad de depósito y η corresponde a la viscosidad de la disolución.

El depósito de películas por doctor blade presenta varias ventajas en comparación con otras técnicas, por ejemplo, el área de recubrimiento con un espesor homogéneo es de varios centímetros cuadrados, se tienen la posibilidad de depositar disoluciones con un amplio rango de viscosidades, el sustrato puede ser flexible o rígido, el desperdicio de disolución es mínimo [49, 50,51].

Obtención de películas de semiconductores de bajo peso molecular por la técnica doctor blade

En el área de la optoelectrónica, la técnica doctor blade se a empleado principalmente para depositar películas de polímeros utilizados como capa activa o capas transportadoras en OPVs [50] y OLEDs [51]. Sin embargo, recientemente esta técnica comienza a ser utilizada para el depósito de películas de semiconductores de bajo peso molecular para aplicaciones optoelectrónicas; como capas activas o transportadoras de carga en OLEDs, OPVs, o transistores de efecto de campo. Aunque cabe mencionar que, muchos de los reportes de depósito de compuestos de bajo peso molecular por doctor blade son en áreas de pocos centímetros cuadrados. En la Tabla 1 se describen compuestos de bajo peso molecular depositados por doctor blade que han sido reportados en la literatura, así como los parámetros de depósito y las características de la película depositada.

Tabla 1: Compuestos de bajo peso molecular depositados por la técnica doctor blade.

Compuesto*	Peso molecular (gr/mol)	Disolvente	Área recubierta (cm ²)	Espesor (nm)	Rugosidad (nm)	Temperatura (°C)	Ref.
SPPO13	716.76	Cloroformo	0.04	90, 30	0.32	-	[52]
PT-404	943.33	Cloroformo	-	70		-	
Blue D	1003.52		0.04		1.29	80	
DPyPA	484.6	Metanol	-	10	-	-	
Alq3		Metanol	-	10	-	60	
CBP	484.6	Tolueno	-	35	0.86	-	[53]
(Ir(ppy)3	657.82		-			-	
SPPO13		-	-	-	-	-	[54]
26DCzPPy		-	-	-	-	-	
TCTA	740.91	Tolueno	-	10	-	-	
Flrpic	190.17	Tolueno	1.25	-	-	60	
TBCPF	873.21706	-	18	-	-	-	
SlimCP2	997.29	-	1	-	-	60	
Os(fptz)2dhpm)		-	-	-	-	-	
PO-01-TB		-	-	-	-	50	
OXD-7		-	-	-	-	30	
TPBi	654.78	Metanol	-	40	-	-	
NPB	588.75	Tolueno	6.5	60	-	70	
BAIq	512.53	Etanol, Tolueno	6.5	60	-	50	
Y6-2Cl	1517.74	Clorobenceno , cloroformo / clorobenceno, cloroformo	-	-	1.157, 0.897, 0.630	-	[56]
MO-IDIC-2F		THF	-	40	0.7-0.9	-	[57]
Y8		-	-	-	-	-	[58]
C8-BTBT	464.77	Clorobenceno / tetralina (1:1)	-	-	-	-	[59]

diFIDT- di(C(CN) ₂)	558.76	.	-	-	-	70	[60]
TBPe	476.75	.	-	-	-	70	[61]
TIPS-pentaceno		Tolueno	-	110-125	-	-	[62]
IT-4F, ITIC-2F	1499.92	Clorobenceno	-	100	-	-	[63]
BQR	2167.51	Tolueno	0.04	100	-	-	[64]
p- DTS(FBTTh ₂) ₂	1219.87	Clorobenceno	0.04	52-118	-	-	[65]
TIPS-pentaceno		Clorobenceno	-	-	-	40	[66]
OXD-7	478.6	-	-	-	-	-	[67]
Alq ₃	459.43	-	-	-	-	-	
p- DTS(FBTTh ₂) ₂	1219.87	-	-	100 - 250	-	-	[68]
DR3TBDTT	1863	Cloroformo	0.01	-	0.75 - 11	80	[69]
DTS(FBTTh ₂) ₂		Clorobenceno	-	206	-	-	
diF-TES-ADT	602.95	Tolueno	-	-	-	80	[70]
diF-TES-ADT	602.95	Tolueno	-	20	1 a 5	-	[71]
diF-TES-ADT	602.95	-	1	-	-	-	[72]
NPB	588.75	Dioxano/ cloroformo	0.9	-	-	30, 50, 70	[73]
Spiro-MeOTAD	1225.46	Tolueno	-	-	-	-	
TIPS-pentaceno		-	1.35	160 - 230	0.2	50	[74]
26DCzPPy	561.69	Clorobenceno	-	30-35	-	Temp. Amb.	[75]
PO-01-TB	824.21		0.56		-	-	
Flrpic	190.17		-		-	-	
TPBi	654.78	Metanol	-	50	-	40 - 60	
Flrpic	190.17	Clorobenceno	-	40	-	-	[76]
PO-01-TB	824.21		-		-	-	
26DCzPPy	561.69		-		-	room temperature	
TCTA	740.91	-	-	-	-	-	
TPBI	-	Metanol	-	50	-	-	
26DCzPPy	561.69	Clorobenceno	16	50 - 60	-	-	[77]

Flrpic	190.17		0.04	-	-	-	
TCTA		-	-	40	-	-	
TPAC	626.871	Tolueno	-	40	-	-	
TPBi	654.78	Metanol	-	40	-	-	
PO-01-TB	824.21	Tolueno	-	-	-	-	
NPB	588.75	Tolueno	-	40	-	-	[78]
TCTA	740.91	Tolueno	16	40	-	60	
TPBi	654.78	Metanol	0.04	30	-	70	
PO-01-TB	824.21	Cloroformo	-	30	-	-	
CBP	484.6		-		-	-	
26DCzPPy	561.69	Cloroformo	-	-	-	-	
TAPC	626.89	Tolueno	-	40	-	-	
Flrpic	190.17	Clorobenceno	-	60	-	-	
T:FOIC	1528.06	Clorobenceno	-	100	7.49	-	[79]
ITI-M	1456.01		-	100	3.2	-	
ITIC	1427.96	Clorobenceno / 1,8- diyodoaoctano	-	100-130	-	-	[80]
BDT-TPA-sTh	1157.62	Clorobenceno	-		-	-	[81]
IT-4F, ITIC-2F	1499.92	Clorobenceno	-	100 -140	-	-	[82]
TCTA	740.91	Cloroformo	-	60	0.3-0.4	-	[83]
CzSi	816.21		-			-	
FATPA	822.11		6			-	
CzPO2	643.66		-			-	
SimCP2	997.29		0.04			50	
SPPO13	716.76		-			-	
(Ir(ppy)3	657.82		-			50	
PR-02			-			-	
ITIC	1455.99	Cloroformo	-	100	-	-	[84]
IT-4F, ITIC-2F	1019.6	Cloroformo	-	96	-	-	
ITIC	1455.99	-	-	100 - 110	-	-	[85]

NPB	588.75	Cloroformo	-	-	-	-	[86]
MADN	444.58		-	-	-	-	
BUBD-1	700.97		69	-	-	-	
Alq ₃	459.43	Metanol	-	-	-	50	
Rubreno	532.69	Cloroformo	25	-	-	-	
DR3TBDTT	1863	-	3	-	0.75 - 11	-	[69]
ITIC	1455.99	Tolueno	-	-	-	-	[87]
ITIC	1455.99	-	-	105	-	-	[88]
TIPS-pentaceno	639.1	Tolueno / anisol	-	-	-	-	[89]
Ir(mppy) ₃	696.9	Clorobenceno	-	60	-	-	[90]
TPD	516.7		-		-		
PBD	354.4		-		80		
TPBI	654.8	Metanol	-	15	1.7 - 4.5	25 - 150	
TAZ	429.6		-		1.3	-	
BPhen	332.4		0.04		1.7	-	
Alq ₃	459.43	Metanol	2 - 10	2.5			[91]
OXD-7	478.58		5 - 20	4.3			

***Abreviatura del compuesto químico, el nombre IUPAC puede ser consultado en el Anexo II.**

De la tabla anterior se observa que la técnica doctor blade puede ser empleada para depositar compuestos con diferente peso molecular. El compuesto 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (Bphen) tiene un peso molecular de 332.4 gr/mol, mientras que el compuesto benzoditiofenocuatertiofenorhodanina (BQR) tiene un peso molecular de 2167.51 gr/mol. Por su parte los disolventes comunmente utilizados para el depósito por doctor blade son clorobenceno, cloroformo, tolueno y metanol. A su vez, es posible obtener espesores desde 10 hasta 230 nm, con valores de rugosidad de entre 0.3 y 7.5 nm, estos valores son similares a los que pueden obtenerse por spin coating. Sin embargo, las áreas de recubrimiento van desde 0.04 hasta 69 cm², esta última sería imposible de obtener mediante spin coating.

Cabe mencionar que la mayoría de los reportes están enfocados en el depósito de la película y la fabricación del dispositivo, sin embargo, pocos trabajos profundizan en el estudio de parámetros fisicoquímicos que conllevan a la obtención de una película.

HIPÓTESIS

Es posible llevar a cabo el depósito de películas de compuestos de bajo peso molecular mediante la técnica doctor blade, y al igual que las películas de polímero, los parámetros fisicoquímicos de la disolución determinarán la formación de la película, así como sus propiedades morfológicas. Sin embargo, a diferencia de los polímeros que forman película debido al entrelazamiento de cadenas, la formación de películas con compuestos de bajo peso molecular depende más de los parámetros fisicoquímicos de la disolución y en mayor medida del disolvente utilizado.

OBJETIVOS

Objetivo General

Desarrollar una metodología que permita la obtención de películas de semiconductores de bajo peso molecular mediante la técnica doctor blade, así como el estudio de las propiedades fisicoquímicas relativas a la disolución y al disolvente que permitirán la formación de películas homogéneas en áreas de varios centímetros cuadrados.

Objetivos específicos

Depósito de películas delgadas de compuestos de bajo peso molecular mediante la técnica doctor blade.

Estudiar y analizar los parámetros fisicoquímicos tales como la densidad, la viscosidad, la polaridad y la presión de vapor del disolvente que determinan la formación de películas en áreas grandes de semiconductores orgánicos de bajo peso molecular.

Diseñar, simular y construir una máquina de control numérico por computadora CNC para implementar la técnica de depósito doctor blade.

CAPÍTULO III: DESARROLLO EXPERIMENTAL

Materiales

Los disolventes etanol (EtOH), heptano (HEP), clorobenceno (CB), metanol (MeOH), acetonitrilo (ACN), y N,N-dimetilformamida (DMF) fueron adquiridos de Sigma Aldrich.

Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS) fue adquirido de Clevious en suspensión acuosa.

Los compuestos (Z)-2-(4-bromofenil)-3-(4-(difenilamino)fenil)acrilonitrilo (**I**), (Z)-3-(4-(difenilamino)fenil)-2-fenilacrilonitrilo (**II**), (Z)-2-(4-clorofenil)-3-(4-(difenilamino)fenil)acrilonitrilo (**III**), (Z)-2-(4-fluorofenil)-3-(4-(difenilamino)fenil)acrilonitrilo (**IV**) fueron sintetizados por el Grupo de Polímeros [92]. Las estructuras químicas de estos compuestos se muestran en la Fig. 12.

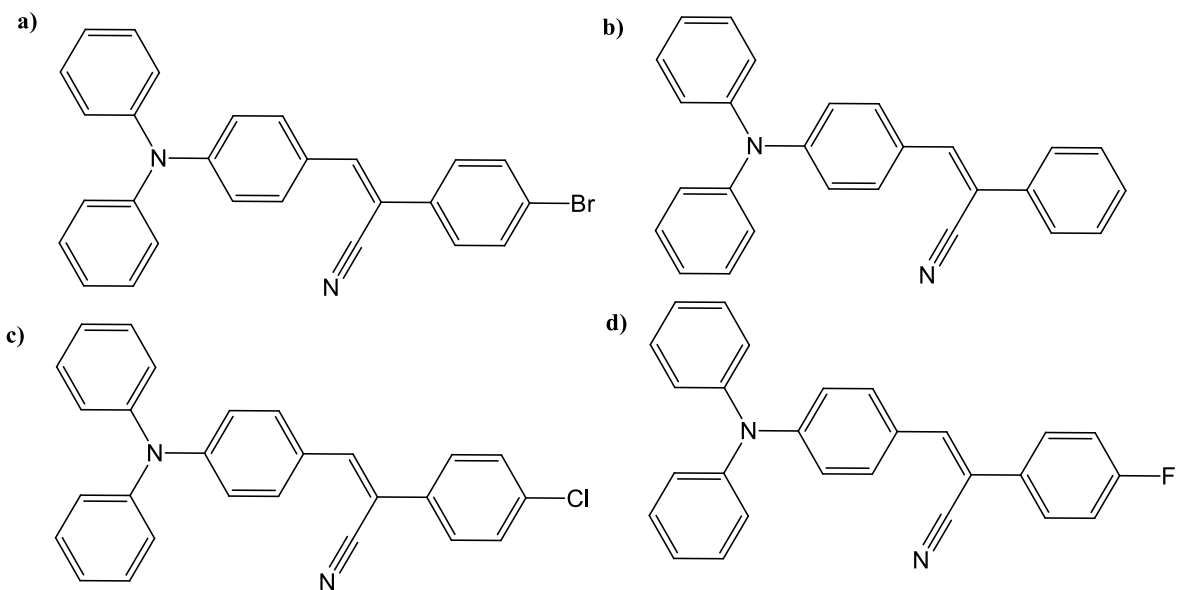


Figura 12: Estructuras químicas de los compuestos a) **I**, b) **II**, c) **III** d) **IV**.

Limpieza de los sustratos

Los sustratos de vidrio/ITO de 5x5 cm² con una resistividad de 10-15 Ω/cuadro fueron adquiridos de Delta Technologies. Previo a los experimentos, los sustratos son lavados con jabón en un baño de ultrasonido y posteriormente se enjuagan con agua destilada. Una vez limpios, se mantienen en etanol por al menos 30 minutos antes de cada proceso de depósito. Antes de ser utilizados se secan y se colocan 10 minutos en una parrilla a la temperatura que se empleará en el depósito.

Depósito de películas de compuestos orgánicos

Las películas de semiconductores orgánicos se depositaron con una máquina CNC diseñada y fabricada por el Grupo de Polímeros con el apoyo del M.C. Francisco Calvo de la decanatura de ingenierías de la UPAEP. Los detalles de diseño, simulación y fabricación se presentan en el Anexo I. Para todos los depósitos, la separación cuchilla-sustrato se estableció en 200 μm usando una galga extensiométrica o extensómetro.

Depósito de PEDOT:PSS

Se preparó una dilución de la suspensión de PEDOT:PSS agregando EtOH en relación 1:3 %v/v. La velocidad de depósito empleada fue de 500 mm/min a una temperatura de depósito de 50 °C. El volumen de disolución empleado es de 100 μL, el cual es previamente filtrado. Posterior al proceso de depósito, se aplica un tratamiento térmico a 100 °C. Con estas condiciones, se obtienen películas de PEDOT:PSS homogéneas y de un espesor promedio de 40 nm.

Depósito de los compuestos I-IV por la técnica doctor blade

Para el depósito de películas con compuestos de bajo peso molecular se utilizaron disolventes con diferente polaridad, temperatura de ebullición y presión de vapor, los disolventes y algunos de sus parámetros fisicoquímicos se presentan en la Tabla 2.

Para el depósito de películas con los compuestos **I-IV**, se prepararon disoluciones con diferente concentración en función de la solubilidad de los compuestos en cada disolvente: 2.5 mg/mL en Hep, 10 mg/mL en CB, 2 mg/mL en MeOH, 4 mg/mL en ACN y 5 mg/mL en DMF. La velocidad de depósito empleada en todos los experimentos se estableció en 500

mm/min. El volumen de disolución fue de 80 μ L. Se eligieron 4 valores diferentes de temperatura: temperatura ambiente, 50 $^{\circ}$ C, un valor cercano a la temperatura de ebullición y uno ligeramente superior a la misma de cada disolvente.

Tabla 2: Parámetros fisicoquímicos de los disolventes, concentraciones y temperaturas utilizados en el depósito de películas de los compuestos **I-IV**.

Disolvente	Índice de polaridad	Presión de vapor (hPa)	Temperatura de ebullición ($^{\circ}$ C)	Concentración (mg/mL)	Temperatura de depósito ($^{\circ}$ C)
Heptano	0.1	48	98	2.5	Temp. Amb
					50
					75
					90
Clorobenceno	2.7	12	132	10	Temp. Amb
					50
					100
					150
Metanol	5.1	128	64.6	2	Temp. Amb
					50
					65
					90
Acetonitrilo	5.8	81.6	81.6	4	Temp. Amb
					50
					85
					110
DMF	6.4	3.5	153	5	Temp. Amb
					50
					100
					150

Depósito de películas con los compuestos de bajo peso molecular por spin coating

Se depositaron películas de los compuestos **I-IV** utilizando la técnica spin coating las cuales se tomaron como referencia. Los sustratos de vidrio empleados tienen un área de 1 x 1 cm y fueron sometidos al mismo proceso de limpieza que los sustratos con ITO. Se depositó una

película de PEDOT:PSS con 100 μL de la disolución de PEDOT:PSS/EtOH, se emplearon 2000 RPM durante 50 segundos a una temperatura de 90 $^{\circ}\text{C}$.

Las películas con los compuestos **I-IV** fueron depositadas usando un volumen de 90 μL . Se utilizaron las mismas disoluciones para spin coating y doctor blade, la velocidad de depósito fue de 2000 RPM durante 50 segundos a 90 $^{\circ}\text{C}$.

Caracterización de las películas obtenidas

El espesor y la morfología de las películas se analizaron mediante un microscopio de fuerza atómica (AFM), EasyScan2 de Nanosurf operando en el modo de contacto. Las propiedades ópticas de absorción y emisión de fluorescencia se midieron con un espectrofotómetro Ocean Optics. Para la medición de absorción se utilizó una fuente UV-Vis de la marca Analytical Instrument Systems Inc. Modelo DT 1000 CE. Para la medición de fluorescencia la excitación fue un láser con emisión en 405 nm.

Caracterización de las disoluciones empleadas

Medición de la densidad

Para la determinación de la densidad por picnometría se utilizó un picnómetro previamente lavado con agua y jabón, se enjuagó con agua destilada y etanol, se dejó secar. Se usó una balanza Ohaus Explorer con una precisión de 0.0001 gr para pesar el picnómetro vacío. Posteriormente se llenó con agua destilada y pesó. El mismo procedimiento se realizó para obtener el peso del disolvente o de la disolución. Estas mediciones se llevaron a cabo por triplicado. Se utilizó la siguiente ecuación para determinar la densidad:

$$\rho_m = \frac{m_m - m_{pv}}{m_a - m_{pv}} * \rho_a \quad \text{Ecuación 17}$$

De donde: ρ_m es la densidad de la disolución, m_{pv} es la masa del picnómetro vacío, m_a es la masa del picnómetro con agua, m_m la masa del picnómetro con la disolución, ρ_a es la densidad de la disolución de estudio a 25 $^{\circ}\text{C}$.

Se midió la densidad de una disolución elaborada con el compuesto **I** en CB a 10 mg/mL. También se determinó la densidad de dos disoluciones del polímero PVK (peso molecular de 1 100 000 g/mol) a 5 y 13 mg/mL en CB.

Medición de la viscosidad

Para la medición de la viscosidad se utilizó el método Ubbelohde, el viscosímetro utilizado tiene una capacidad de 10 mL. El arreglo experimental consistió en un baño de agua, la temperatura se fijó a 25 °C y se controló mediante un termostato Thomas Scientific; el baño se mantuvo en agitación constante. El procedimiento para la medición fue: colocar el viscosímetro lleno de la disolución a medir dentro del baño de agua, se da un tiempo de 10 minutos para estabilizar la temperatura, se procede a llenar el capilar del viscosímetro y se mide el tiempo de la caída del líquido. La Fig. 13 muestra el arreglo experimental empleado.



Figura 13: Arreglo experimental empleado para la determinación de viscosidad de disoluciones de polímero y compuesto de bajo peso molecular.

Para el cálculo de la viscosidad, se utilizó la ecuación siguiente:

$$\eta = A\rho t \quad \text{Ecuación 18}$$

Donde A es la constante del viscosímetro de 4.10×10^{-3} , ρ es la densidad del líquido a la temperatura del experimento y t el tiempo de caída de la disolución de trabajo.

Se midió la viscosidad de tres disoluciones elaboradas con el compuesto **I** en CB a 12.5, 25 y 50 mg/mL, así como el disolvente puro. Se realizó también la medición de viscosidad de dos disoluciones de PVK (peso molecular de 1 100 000 g/mol) a 5 y 13 mg/mL en CB.

Medición del ángulo de contacto

Para medir el ángulo de contacto, se montó un arreglo experimental que consiste en una cámara fotográfica Canon EOS Rebel T6 colocada frente a una parrilla donde se colocan los sustratos. La parrilla permite fijar la temperatura del sustrato al mismo valor utilizado en los depósitos por doctor blade. Una gota de cada una de las disoluciones de los compuestos **I-IV** se coloca sobre el sustrato de vidrio utilizando una micropipeta. Las fotografías obtenidas fueron tratadas con el software ImageJ.



Figura 14: Arreglo experimental usado para la medición del ángulo de contacto.

Fabricación de un OLED

Se fabricó un OLED con la configuración ITO/PEDOT:PSS/capa activa/Fields metal. La capa transportadora de huecos (HTL) consistió en una película del polímero PEDOT:PSS de 40 nm, la cual se depositó mediante doctor blade con el proceso descrito previamente, a 50 °C con una velocidad de 500 mm/min. La capa emisora (EL) se depositó utilizando la

disolución del compuesto **I** a 100°C con una velocidad de 500 mm/min. Después del depósito de cada película orgánica, se aplicó un tratamiento térmico a 100 °C durante 10 minutos. Se fundió Fields metal a 100 °C y se distribuyó sobre la capa activa, el cátodo se dejó enfriar a temperatura ambiente.

CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se ha mencionado previamente, es posible llevar cabo el depósito de películas de semiconductores orgánicos de bajo peso molecular mediante técnicas basadas en disolución. Sin embargo, los parámetros fisicoquímicos que determinan la formación de películas de estos materiales difieren de aquellos que determinan la formación de una película de polímero. Por tanto, en este trabajo de investigación, se determinaron en primer lugar las propiedades de los disolventes y las disoluciones empleadas en el depósito tales como su densidad y viscosidad. Posteriormente, se analizó el efecto de la temperatura en la formación de las películas y se llevó a cabo su caracterización morfológica y óptica; también se estudió la interacción de la disolución con el sustrato mediante la medición del ángulo de contacto. Finalmente se llevó a cabo la fabricación de un OLED en un área de 2 cm².

Medición de la densidad de disoluciones

La viscosidad es uno de los parámetros fisicoquímicos más importantes para el depósito de películas mediante técnicas basadas en disolución. Por ejemplo, para la técnica doctor blade, la velocidad de depósito, la viscosidad y la tensión superficial determinarán la formación de las películas, tal como lo muestra la Ec. 15; a su vez, el espesor de las películas depositadas por la técnica spin coating depende también de la viscosidad (Ec. 16). La viscosidad de una disolución se puede medir por la técnica Ubbelohde, para ello, es necesario conocer la densidad de la disolución (Ec. 17).

Por lo tanto, se determinó la densidad de disoluciones del compuesto **I** en CB a las concentraciones 12.5, 25 y 50 mg/mL y en DMF a 5 mg/mL así como de los disolventes. Para esta medición se utilizó el método de picnometría, el cual es comúnmente usado para medir la densidad de combustibles, geles, líquidos iónicos y disoluciones de polímero [93–97]. El cálculo se llevó a cabo utilizando la Ec. 17, este método requiere un valor de referencia, comúnmente agua, por ello se utilizó el valor reportado en tablas de 0.998235 g/mL a 25 °C, y con los valores de masa medidos en la balanza analítica se calculó la densidad de disolventes y disoluciones. Para CB el valor obtenido fue de 1.1035 mientras que para DMF fue de 0.9569 gr/mL. A su vez, los valores de densidad para las disoluciones estuvieron en el intervalo de 1.1132 a 1.1165 para CB y de 0.9656 para la disolución en DMF. Los

valores obtenidos son un promedio de tres mediciones realizadas, el resumen de los datos obtenidos se presenta en la Tabla 3.

Tabla 3: Mediciones de densidad por picnometría de diferentes disolventes y disoluciones.

Descripción	Masa			Densidad (gr/mL)
	Medición 1 (gr)	Medición 2 (gr)	Medición 3 (gr)	
Vacío	14.67392	14.67373	14.67386	-
Agua	20.05663	20.0685	20.05259	-
DMF	19.8379	19.8352	19.8361	0.9569 ± 0.0014
DMF/compuesto I	19.8956	19.8821	19.8728	0.9656 ± 0.0115
CB	20.6230	20.6317	20.62803	1.1035 ± 0.0044
CB/ compuesto I a 12.5	20.67209	20.66077	20.67477	1.1132 ± 0.0074
CB/ compuesto I a 25	20.69769	20.69983	20.68935	1.1161 ± 0.0055
CB/ compuesto I a 50	20.68528	20.68064	20.69414	1.1165 ± 0.0059

Los valores calculados en el laboratorio son cercanos a los reportados en literatura que son de 0.944 y 1.11 g/mL para CB y DMF, respectivamente [98]. En general, para las disoluciones del compuesto I en ambos disolventes se observa un incremento de 0.01 gr/mL. Al variar las concentraciones en las disoluciones de CB, el incremento es de solo 0.003 mg/mL que es un valor muy pequeño incluso cuando la concentración se incrementó cuatro veces. Como referencia se llevó a cabo la medición de la densidad de una disolución del polímero PVK en CB a 5 y 13 mg/mL. Los valores calculados para estas concentraciones fueron de 1.1070 y 1.1144 gr/mL.

Puede observarse que el incremento en el valor de la densidad del disolvente al agregar el polímero o el compuesto de bajo peso molecular es similar. Sin embargo, al incrementar la concentración de polímero al doble se tiene un incremento en la densidad que no se observa en las disoluciones de compuestos de bajo peso molecular, aun cuando la concentración se incrementó cuatro veces.

Los valores de densidad fueron empleados para calcular la viscosidad de cada disolución por el método Ubbelohde.

Medición de la viscosidad

Como referencia, se calculó la viscosidad de dos disoluciones del polímero PVK a 5 y 13 mg/mL en CB, los valores obtenidos fueron de 1.4024 y 2.8366 cp que son similares a lo reportado en literatura para el mismo polímero y disolvente [99]. El incremento de la viscosidad al aumentar la concentración de polímero es el esperado para disoluciones de macromoléculas, y presenta un comportamiento lineal para las concentraciones utilizadas.

Se determinó la viscosidad de las disoluciones del compuesto **I** en DMF mediante la misma técnica para una concentración de 5 mg/mL, los valores obtenidos fueron de 0.9190 y 0.9205 cp para el disolvente y la disolución, respectivamente. El valor calculado de viscosidad para DMF es mayor al reportado de 0.802 cp a 25°C [23]. Al agregar el compuesto, puede observarse un incremento en la viscosidad de aproximadamente 0.01 cp, mientras que al duplicar concentración (10 mg/mL), la viscosidad aumentó a 0.9283 cp, es decir, un incremento de 0.008 cp, lo que equivale a apenas 1%. El comportamiento observado para el compuesto de bajo peso molecular difiere del que presentan las disoluciones de polímero; en este caso al aumentar al doble la concentración el incremento en la viscosidad es prácticamente nulo. Este comportamiento es similar al reportado por Feng [30], que empleó disoluciones de 4,4',4''-tris(3-metilfenilfenilamino)trifenilamina (m-MTDATA), 2,2',2''-(1,3,5-bencenotriil)-tris(1-fenil-1H-bencimidazol) (TPBi), N,N'-di(3-metilfenil)-N,N'-difenil-(1,1'-bifenil)-4,4-diamina (TPD), 1,3-bis[(4-terc-butilfenil)-1,3,4-oxadiazolil]fenileno (OXD-7) en diferentes disolventes orgánicos como CB, cloroformo (CHCl₃) y THF. Al incrementar cinco veces la concentración de compuesto, la viscosidad aumenta en solo un 5-8%.

De estos resultados, se observa que a diferencia polímeros, la viscosidad en disoluciones con compuestos de bajo peso molecular se mantiene constante incluso al variar la concentración. Para polímeros, los cambios en la viscosidad se deben a interacciones entre cadenas, en disoluciones diluidas las cadenas de polímero se mueven libremente, mientras que al incrementar la concentración inicia un proceso de entrelazamiento de las cadenas, restringiendo su movimiento y aumentando la viscosidad [100].

Cabe mencionar que la viscosidad se midió también en CB, sin embargo, se obtuvieron resultados poco reproducibles y con un error de casi el 50% entre mediciones, por lo que no

se reportan aquí. Este comportamiento podría deberse a la evaporación del disolvente durante el tiempo de elución dentro del capilar del viscosímetro.

Depósito de películas de los compuestos I-IV

Los compuestos de bajo peso molecular depositados son derivados de acrilonitrilo, cuya estructura química varía por la incorporación de un átomo de halógeno en el grupo fenilo (Fig. 12). El peso molecular de cada compuesto es de 451.36, 372.46, 406.91 y 390.45 gr/mol para los compuestos **I-IV**, respectivamente. Este valor es similar al de distintos compuestos utilizados en dispositivo optoelectrónicos y depositados por doctor blade.

Los disolventes utilizados presentan diferentes valores de polaridad, presión de vapor y temperatura de ebullición (Tabla 2), además, los compuestos **I-IV** presentan buena solubilidad en estos disolventes. Pudo observarse que la formación de una película homogénea sobre toda la superficie del sustrato esta relacionada con las propiedades del disolvente utilizado, así como de la temperatura usada en el depósito.

Las películas depositadas a partir de disoluciones con HP como disolvente son homogéneas y se tiene una cobertura total sobre todo el sustrato, independientemente de la temperatura utilizada. Los espesores obtenidos estuvieron dentro del intervalo de 65 a 115 nm, mientras que los valores de rugosidad van de 2 a 16 nm. La Fig. 15 muestra las micrografías de las películas obtenidas con las disoluciones de los compuestos **I-IV** en heptano y la Tabla 4 resume los valores de espesor y rugosidades. No se observa una tendencia de incremento o decremento en los valores de espesor y rugosidad al variar la temperatura de depósito.

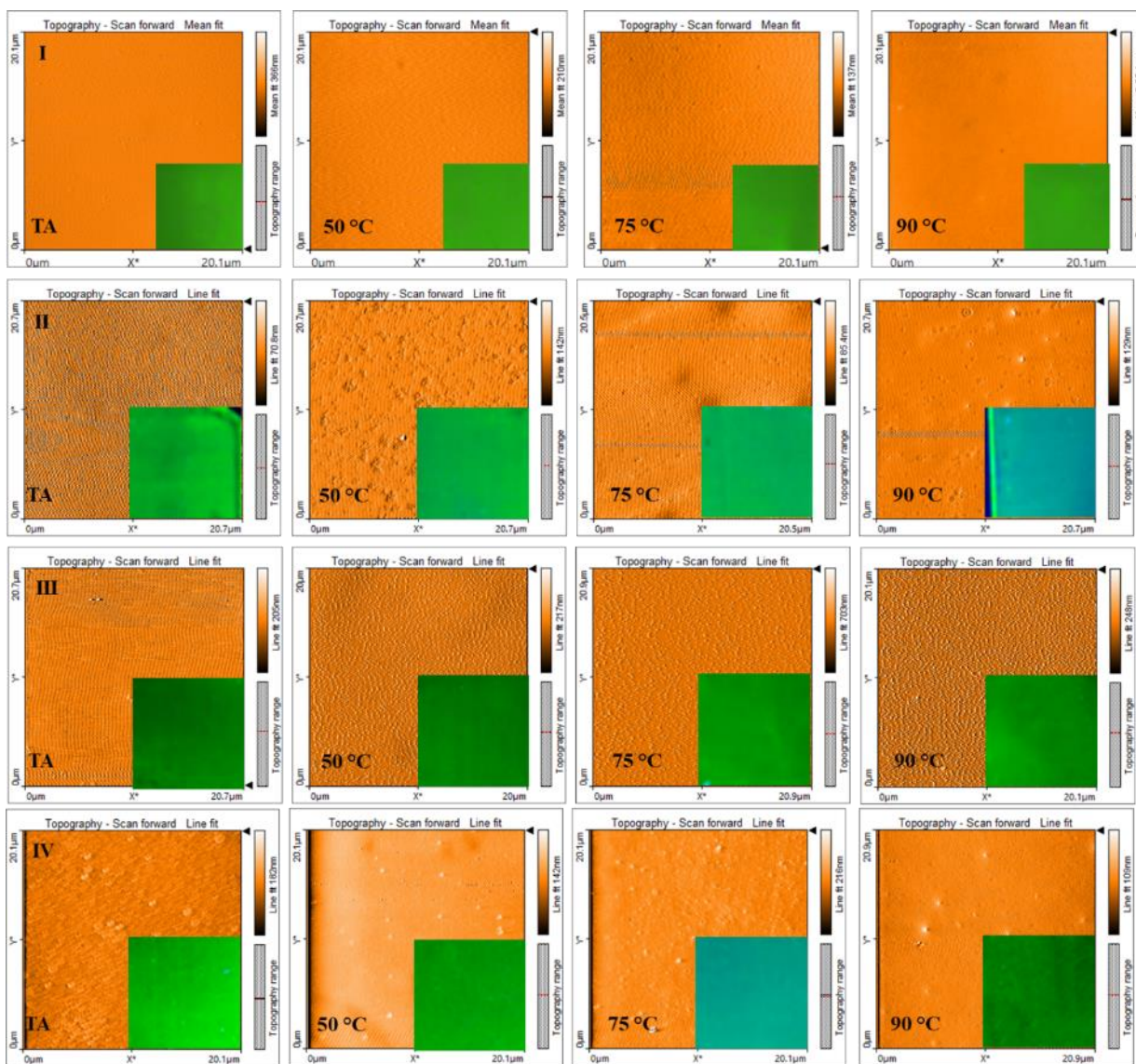


Figura 15: Micrografías de las películas de los compuestos **I-IV** obtenidas a partir de disoluciones con HP a diferentes temperaturas del sustrato mediante doctor blade.

Tabla 4: Valores de espesor y rugosidad para las películas de los compuestos **I-IV** en HP a diferentes temperaturas.

Compuesto	Temperaturas de depósito							
	Temp. Amb.		50 °C		75 °C		90 °C	
	Espesor (nm)	Rugosidad (nm)	Espesor (nm)	Rugosidad (nm)	Espesor (nm)	Rugosidad (nm)	Espesor (nm)	Rugosidad (nm)
I	95	4	102	5	120	4	110	2

II	83	4	84	3	63	4	70	2
III	115	16	110	16	75	12	75	10
IV	110	6	65	12	83	8	88	4

Películas de los compuestos **I-IV** fueron depositados utilizando CB, la polaridad de este disolvente es ligeramente mayor al de HP, y con una mayor temperatura de ebullición. Las películas obtenidas fueron homogéneas y cubrían la totalidad de la superficie del sustrato para temperatura ambiente, 50 y 100 °C; mientras que, para 150 °C se forman aglomerados, aunque a simple vista se tenía una cobertura completa del sustrato. Los espesores obtenidos estuvieron dentro del intervalo de 58 a 150 nm, mientras que los valores de rugosidad van de 2 a 44 nm. La Fig. 16 muestra las micrografías de las películas obtenidas con las disoluciones de los compuestos **I-IV** en CB y la Tabla 5 resume los valores de espesor y rugosidades. El comportamiento observado es similar a cuando se utiliza HP, es decir no hay una tendencia de incremento o decremento en los valores de espesor y rugosidad con las variaciones de temperatura. Sin embargo, es clara la formación de aglomerados a una temperatura de 150 °C, que está por arriba de la temperatura de este disolvente.

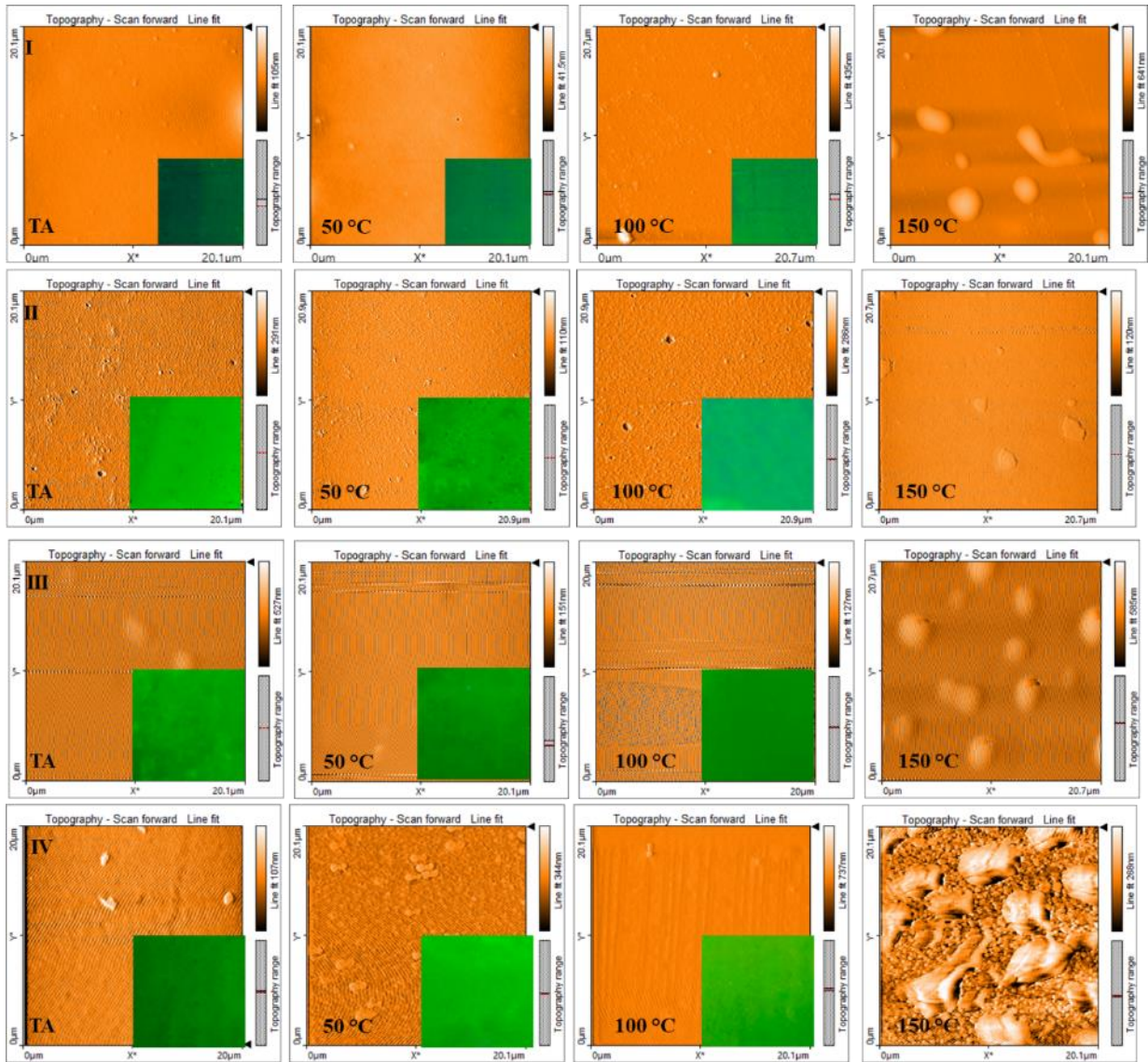


Figura 16: Micrografías de las películas de los compuestos **I-IV** obtenidas a partir de disoluciones con CB a diferentes temperaturas del sustrato mediante doctor blade.

Tabla 5: Valores de espesor y rugosidad para las películas de los compuestos **I-IV** en CB a diferentes temperaturas.

Compuesto	Temperaturas de depósito							
	Temp. Amb.		50		100		150	
	Espesor (nm)	Rugosidad (nm)	Espesor (nm)	Rugosidad (nm)	Espesor (nm)	Rugosidad (nm)	Espesor (nm)	Rugosidad (nm)
I	150	3	120	2	98	3	58	26

II	98	4	92	4	87	6	81	29
III	82	8	102	7	75	8	69	27
IV	103	5	65	7	110	9	85	31

El disolvente DMF presenta la mayor polaridad y temperatura de ebullición de todos aquellos empleados en este estudio. Para las temperaturas de depósito temperatura ambiente, 100 °C y 150 °C se obtuvieron películas; sin embargo, no son homogéneas sobre la superficie del sustrato y a simple vista se observan diferencias en el espesor (zonas más claras y otras más oscuras). A nivel nanométrico, la superficie de las películas es suave con valores de rugosidad de entre 4 y 24 nm (Fig. 17). A 50 °C, las micrografías muestran la formación de aglomerados de entre 5-10 μm . A una temperatura de 150 °C que es muy cercana a la de ebullición, el depósito se vuelve más homogéneo sobre todo el sustrato. Los espesores se encuentran en el intervalo de 50 y 129 nm y son un promedio de mediciones realizadas en las zonas más homogéneas de la película. En este caso, existe un decremento en los espesores al aumentar de temperatura ambiente a 150 °C. La Fig. 17 muestra las micrografías de películas con DMF, en la Tabla 6 se resumen los parámetros morfológicos.

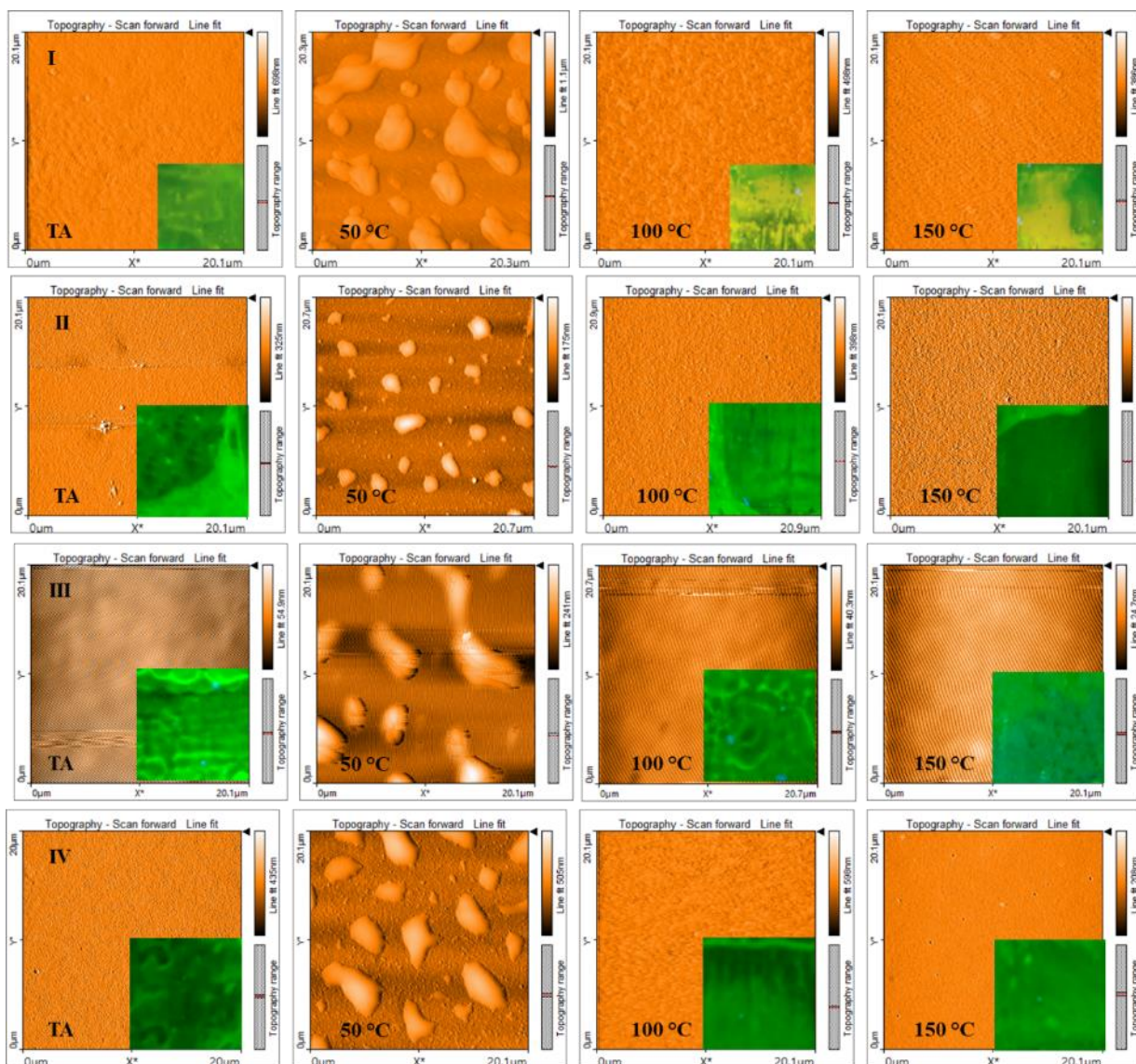


Figura 17: Micrografías de las películas de los compuestos **I-IV** obtenidas a partir de disoluciones con DMF a diferentes temperaturas del sustrato mediante doctor blade.

Tabla 6: Valores de espesor y rugosidad para las películas de los compuestos **I-IV** en DMF a diferentes temperaturas.

Compuesto	Temperaturas de depósito							
	Temp. Amb.		50		100		150	
	Espesor (nm)	Rugosidad (nm)	Espesor (nm)	Rugosidad (nm)	Espesor (nm)	Rugosidad (nm)	Espesor (nm)	Rugosidad (nm)
I	129	8	105	24	118	10	71	7

II	118	7	108	27	93	5	77	7
III	120	10	110	26	95	5	75	4
IV	50	7	95	21	100	6	84	4

Cuando se emplean los disolventes ACN y MeOH, se forman aglomerados de diferentes tamaños sobre todo el sustrato, en ningún caso se obtuvo la formación de una película compacta y homogénea (Figs. 18 y 19). Debido a que no se obtiene una película, no se reportan valores de espesor y rugosidad para estos depósitos.

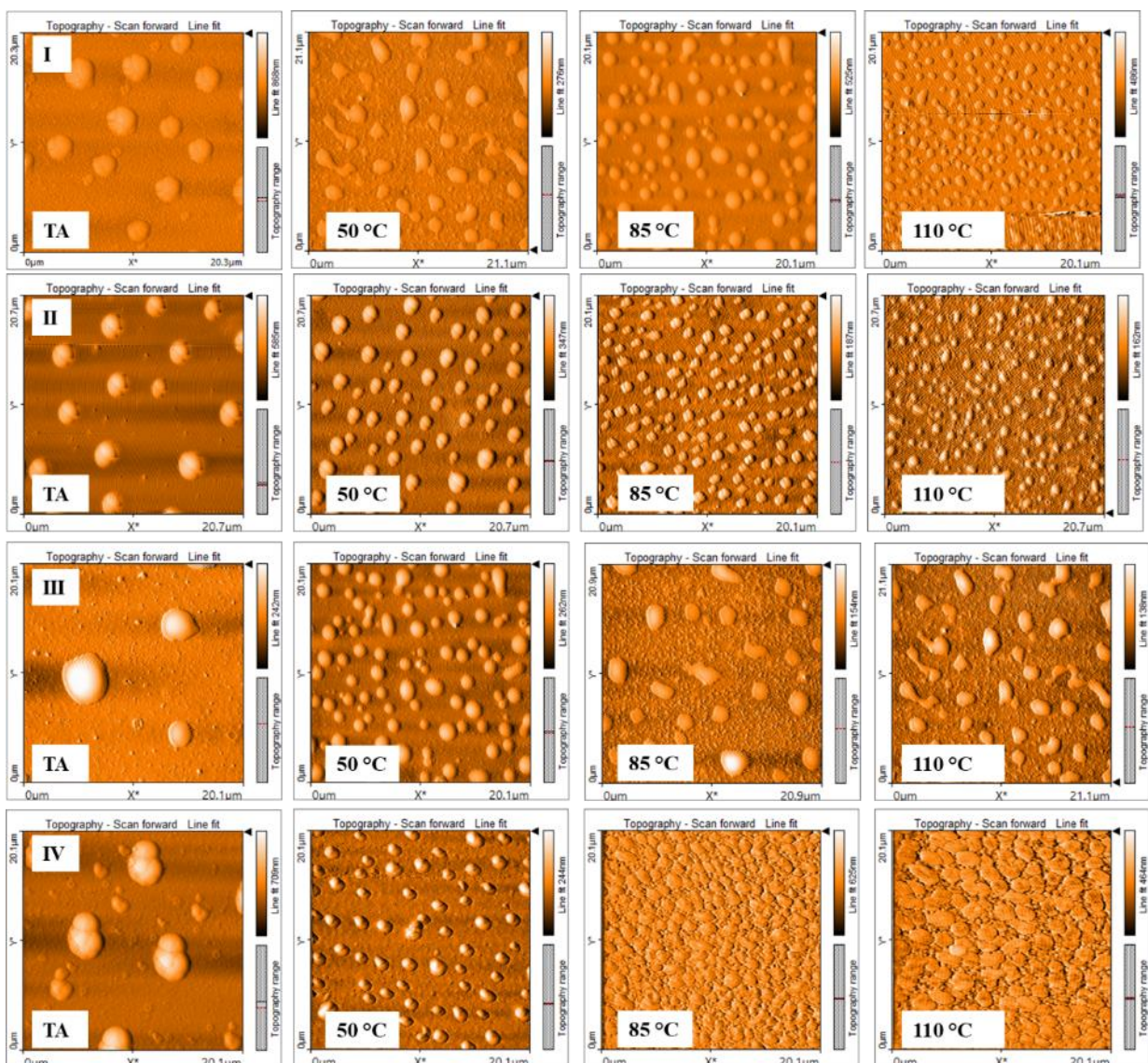


Figura 18: Micrografías de las películas de los compuestos **I-IV** obtenidas a partir de disoluciones con ACN a diferentes temperaturas del sustrato mediante doctor blade.

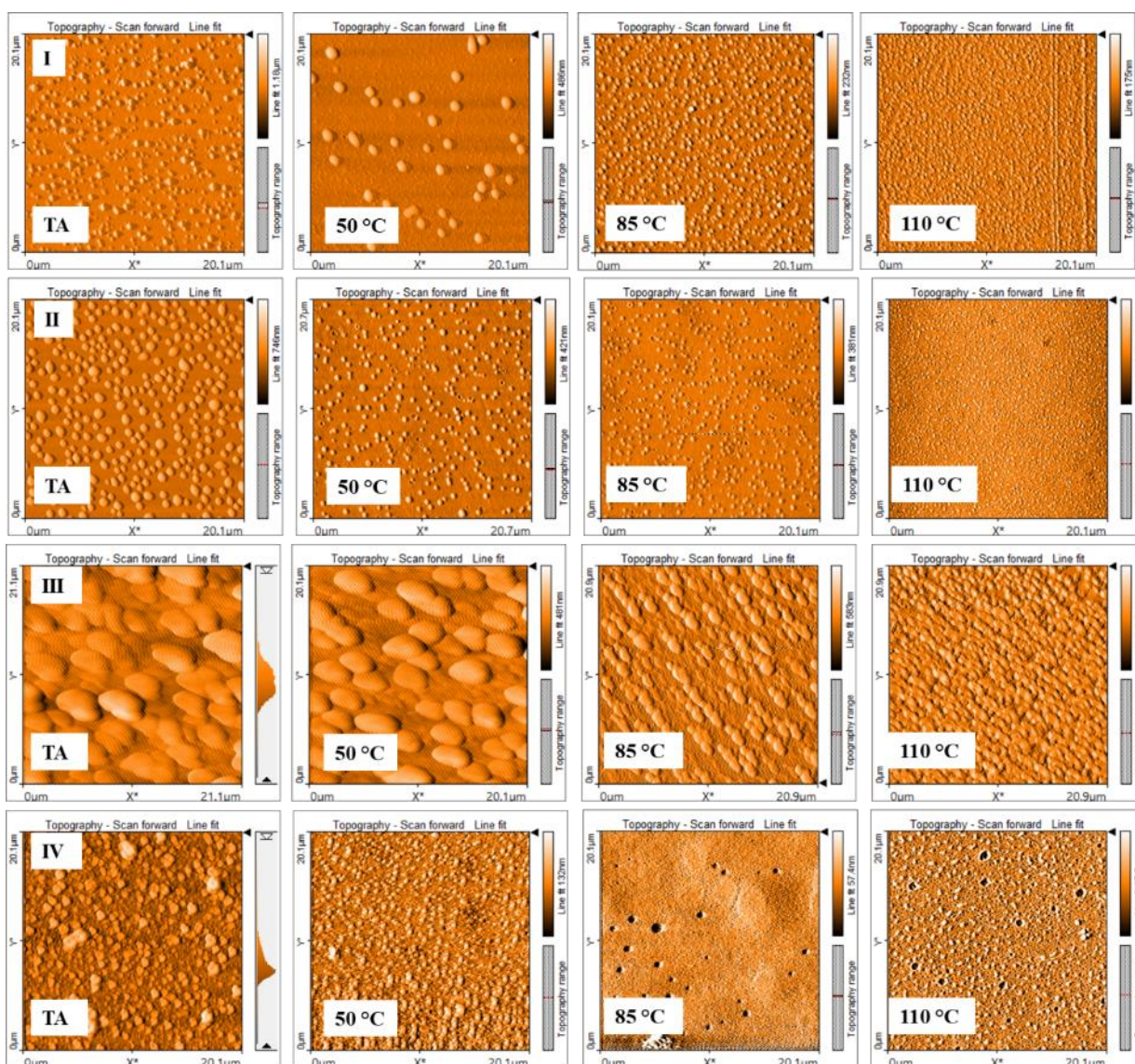


Figura 19: Micrografías de las películas de los compuestos **I-IV** obtenidas a partir de disoluciones con MeOH a diferentes temperaturas del sustrato mediante doctor blade.

Los disolventes HP y CB tienen la menor polaridad, sin embargo, de acuerdo a lo mostrado en la Tabla 1, HP es poco utilizado en la literatura para el depósito de películas de semiconductores orgánicos. Sin embargo, en nuestro caso al emplear este disolvente se formaron películas homogéneas sobre todo el sustrato independientemente del compuesto y de la temperatura utilizada. Por su parte, CB es el disolvente más utilizado para el depósito de películas de semiconductores orgánicos [65,82], el CB permitió también el depósito de

películas homogéneas sobre toda la superficie del sustrato, aunque en este caso, cuando la temperatura de depósito está por arriba de la de ebullición, se generan aglomerados en lugar de una película homogénea. Cuando se incrementa la polaridad del disolvente usando DMF, se logra también el depósito de películas, pero éstas no son homogéneas sobre todo el sustrato. Para los disolventes con polaridad intermedia como son ACN y MeOH no se logran películas para ninguna de las temperaturas de depósito. Los resultados parecen indicar que no existe un efecto importante de la polaridad para la formación de la película, más bien, está determinada por la evaporación del disolvente. Para ACN y MeOH, que tienen las presiones de vapor más altas y temperaturas de ebullición más bajas, se tiene la formación de aglomerados. Mientras que para disolventes con menor presión de vapor y mayor temperatura de ebullición se obtiene la formación de películas homogéneas; aunque, cuando se induce de manera abrupta la evaporación del disolvente incrementando la temperatura por arriba de la de ebullición se forman aglomerados, como se observa en la película de CB. La rápida evaporación del disolvente en la parte baja del menisco genera una saturación del compuesto que se aglomera sobre la superficie del sustrato, sin que se forme una película homogénea.

La evaporación rápida del disolvente puede crear defectos en la superficie incluso para una película de polímero, este efecto es conocido en polímeros como efecto Marangoni y ha sido estudiado ampliamente para el depósito por spin coating. Strawhecker et al. reportan que cuando se utilizan disolventes con alta presión de vapor en una película de polímeros se pueden crear inestabilidades Marangoni, éstas inestabilidades se observan como aglomeraciones que forman ondulaciones en la película. Mientras que en disolventes que se evaporan lentamente, se obtienen películas suaves y homogéneas [101]. Un fenómeno similar es el que se presenta en las películas de los compuestos **I-IV**, los disolventes con menor presión de vapor (HP, CB, DMF) forman películas, sin embargo, cuando se induce una rápida evaporación al incrementar la temperatura de depósito arriba de la de ebullición, se obtienen aglomerados. A su vez los disolventes con alta presión de vapor (ACN, MeOH) generan siempre aglomerados en lugar de una película homogénea.

Strawhecker et al., remarcan también la importancia de una dispersión homogénea de la disolución sobre el sustrato antes de la evaporación del disolvente. La dispersión de la disolución se relaciona con el fenómeno de mojabilidad de la disolución sobre el sustrato, lo cual se analiza mediante el ángulo de contacto.

Los disolventes HP y CB permitieron obtener una película homogénea en un área de 25 cm², esta área recubierta es superior al promedio reportado en la literatura para doctor blade como se resume en la Tabla 1. A su vez, los valores de espesor y rugosidad de las películas obtenidas se encuentran dentro de los parámetros reportados para esta técnica, los cuales son empleados en la fabricación de dispositivos.

Películas por spin coating

Como referencia se depositaron películas de los compuestos **I-IV** por la técnica spin coating utilizando las mismas disoluciones que las empleadas para doctor blade. El comportamiento de la morfología para estas películas es similar al obtenido por la técnica doctor blade. Películas homogéneas se obtuvieron con los disolventes CB, HP y DMF, mientras que con ACN y MeOH, se aprecia la formación de agregados (Fig. 20).

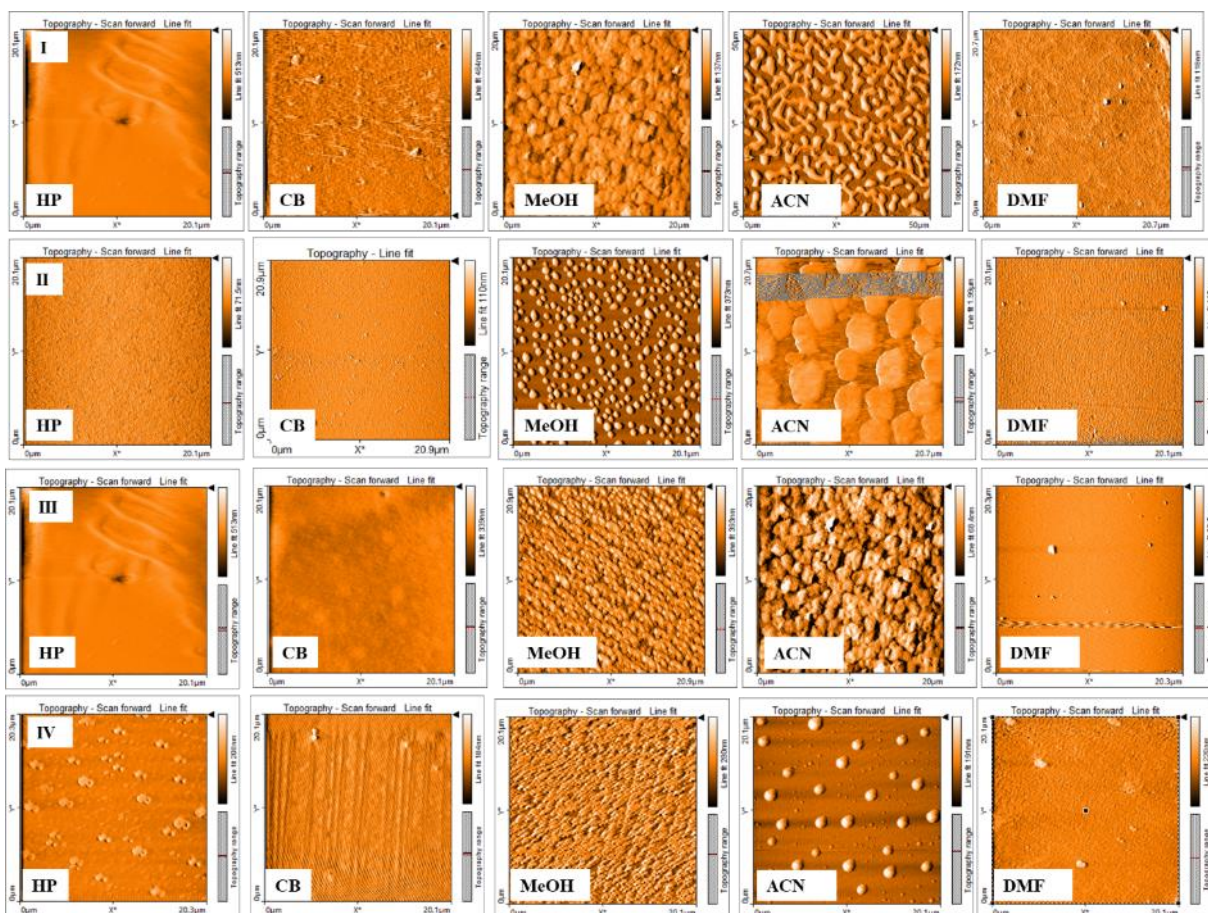


Figura 20: Micrografías de las películas de los compuestos **I-IV** depositadas por la técnica spin coating.

La caracterización morfológica muestra resultados similares en la formación de películas, tanto por spin coating como doctor blade, aún con las diferencias inherentes entre ambas técnicas. Esto sugiere nuevamente que las propiedades fisicoquímicas del disolvente determinan en mayor medida la formación de películas en compuestos de bajo peso molecular. Sin embargo, otras variables tales como la interacción entre el disolvente y el sustrato fueron tomadas en consideración, para ello, se estimó el ángulo de contacto.

Medición del ángulo de contacto y cálculo de la tensión interfacial

Debido al comportamiento similar entre las disoluciones de los compuestos **I-IV**, se midieron únicamente los ángulos de contacto de disoluciones del compuesto **I** en CB, MeOH, ACN y DMF, así como de los disolventes puros. El ángulo observado para las disoluciones con HP

y metanol fue de 0°, es decir, existe un mojado completo de la solución sobre la superficie (“wetting”). Para todos los demás disolventes, los ángulos de contacto se encuentran entre 20 y 30 °, por lo que presentan una mojabilidad adecuada sobre el sustrato. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 7.

Tabla 7: Ángulos de contacto y tensiones interfaciales sustrato-líquido para diferentes disoluciones y sus respectivos disolventes.

Disolvente	Temperatura (°C)	Ángulo de contacto (°)	
		Disolvente	Disolvente + Comp. I
Heptano	Temp. Amb.	0 °	0 °
	50		
	75		
	90		
Clorobenceno	Temp. Amb.	20.05	20.2
	50	17.5	18.9
	100	16.2	18.2
	150	14.5	16.5
Metanol	Temp. Amb.	8	9
	50	0	0
	65	0	0
	90	0	0
Acetonitrilo	Temp. Amb.	29	41.9
	50	26.7	27.6
	85	23.19	14.3
	110	20.1	11.7
DMF	Temp. Amb.	22.8	22.1
	50	16.5	21.5
	100	18.8	16.6
	150	16.5	16.2

Para el HP se tiene un mojado completo de la solución sobre la superficie para todas las temperaturas de depósito (incluso a temperatura ambiente), lo cual asegura una dispersión total previo a la evaporación del disolvente. Este fenómeno está relacionado con la formación de una película homogénea sobre toda la superficie del sustrato.

Para los disolventes CB, ACN y MeOH se observa que, al aumentar la temperatura de depósito el ángulo de contacto disminuye ligeramente, por ende, se tendrá una mejor mojabilidad. Esto puede explicar el por qué en muchos reportes relacionados con la formación de películas delgadas se requiere aplicar temperatura durante el depósito. Una mejor mojabilidad asegura la formación de películas para CB y DMF; mientras que, para ACN, un mayor ángulo de contacto a temperatura ambiente y a 50 °C conlleva en mayor medida a la formación de aglomerados en lugar de una película homogénea y que no existe una buena dispersión de la disolución.

El comportamiento del MeOH y las soluciones con este disolvente muestran que, además de la mojabilidad, la evaporación del disolvente es fundamental en la formación de una película homogénea. Las soluciones con MeOH presentan una mojabilidad total sobre el sustrato lo cual conllevaría a una buena dispersión de la disolución, sin embargo, no se tiene la formación de una película delgada en ningún caso. El MeOH es el disolvente con la mayor presión de vapor (128 hPa, Tabla 2), por lo que la evaporación es más rápida y se tiene la formación de aglomerados, similar al efecto marangoni observado en polímeros y asignado a la rápida evaporación del disolvente. Lo mismo ocurre con ACN que además de tener el mayor ángulo de contacto tiene una mayor presión de vapor que HP, CB y DMF, por lo que tampoco se tiene la formación de una película.

La formación de aglomerados debido a la rápida evaporación del disolvente se confirma cuando las películas con CB se depositan a una temperatura mayor a la temperatura de ebullición del disolvente (Fig. 21), en este caso únicamente se tienen aglomerados en la superficie de la película. El mismo fenómeno se tiene para HP cuando se depositan a 110 °C como se muestra en la siguiente figura.

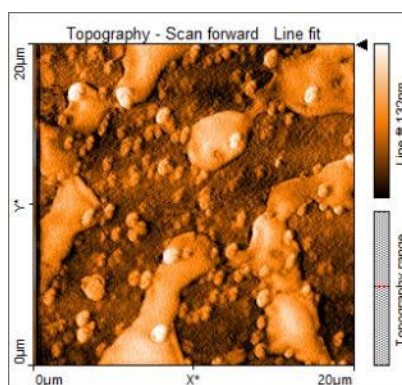


Figura 21: Micrografía de una película depositada por doctor blade a 110°C usando una disolución con HP empleando el compuesto I.

Caracterización óptica

Se estudiaron las propiedades ópticas de absorción y emisión de las películas de los compuestos **I-IV** depositadas por doctor blade, a diferentes temperaturas. Las películas presentaron un color amarillo tenue bajo luz visible y una emisión en verde bajo luz UV (Fig. 22).

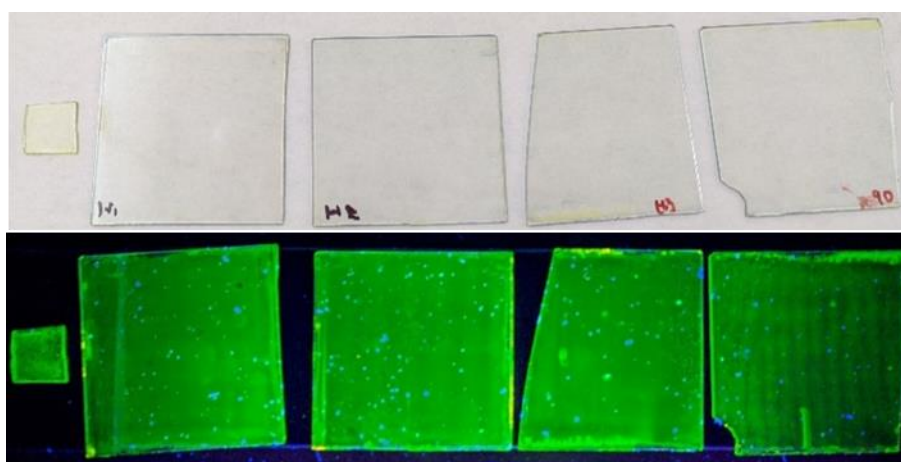


Figura 22: Fotografías representativas de las películas obtenidas mediante doctor blade, a) bajo luz visible, b) bajo luz UV.

Para el compuesto **I** a temperatura ambiente λ_{abs} van desde 419 a 439 nm, para el compuesto **II** de 413 a 419, el compuesto **III** de 414 a 431 y para el **IV** de 400 a 409. A 50 °C λ_{abs} para el compuesto **I** va desde 413 a 425, para **II** desde 420 a 428 nm, para **III** de 404 a 428 nm y para **IV** 408 a 427 nm. Para todos los compuestos en HP a 75 °C, λ_{abs} se encuentra en el intervalo de 410 a 421 nm, mientras que para 90 °C se encuentra en 416 a 423 nm. En CB a las temperaturas de 100 y 150 °C, los intervalos se encuentran entre 410 a 436 y 400 a 460 nm respectivamente. En MeOH a 65 grados λ_{abs} se encuentra entre 400 a 423 nm, para 90 °C, entre 411 y 425 nm. Usando ACN, a 85 y 110 °C, λ_{abs} se encuentra entre 415 a 429 y de 415 a 421 respectivamente. Con el disolvente más polar empleado que es DMF, λ_{abs} , para 100 y 150 °C se encuentra en el intervalo de entre 411 y 424 nm. Para todos los casos estudiados, λ_{abs} prácticamente es la misma, independientemente de si se tiene una película homogénea

como la obtenida con los disolventes HP, CB y DMF o el depósito de agregados que se obtienen con ACN o MeOH, por lo que las propiedades ópticas para los compuestos **I-IV** permanecen constantes y prácticamente independientes de la morfología de las películas.

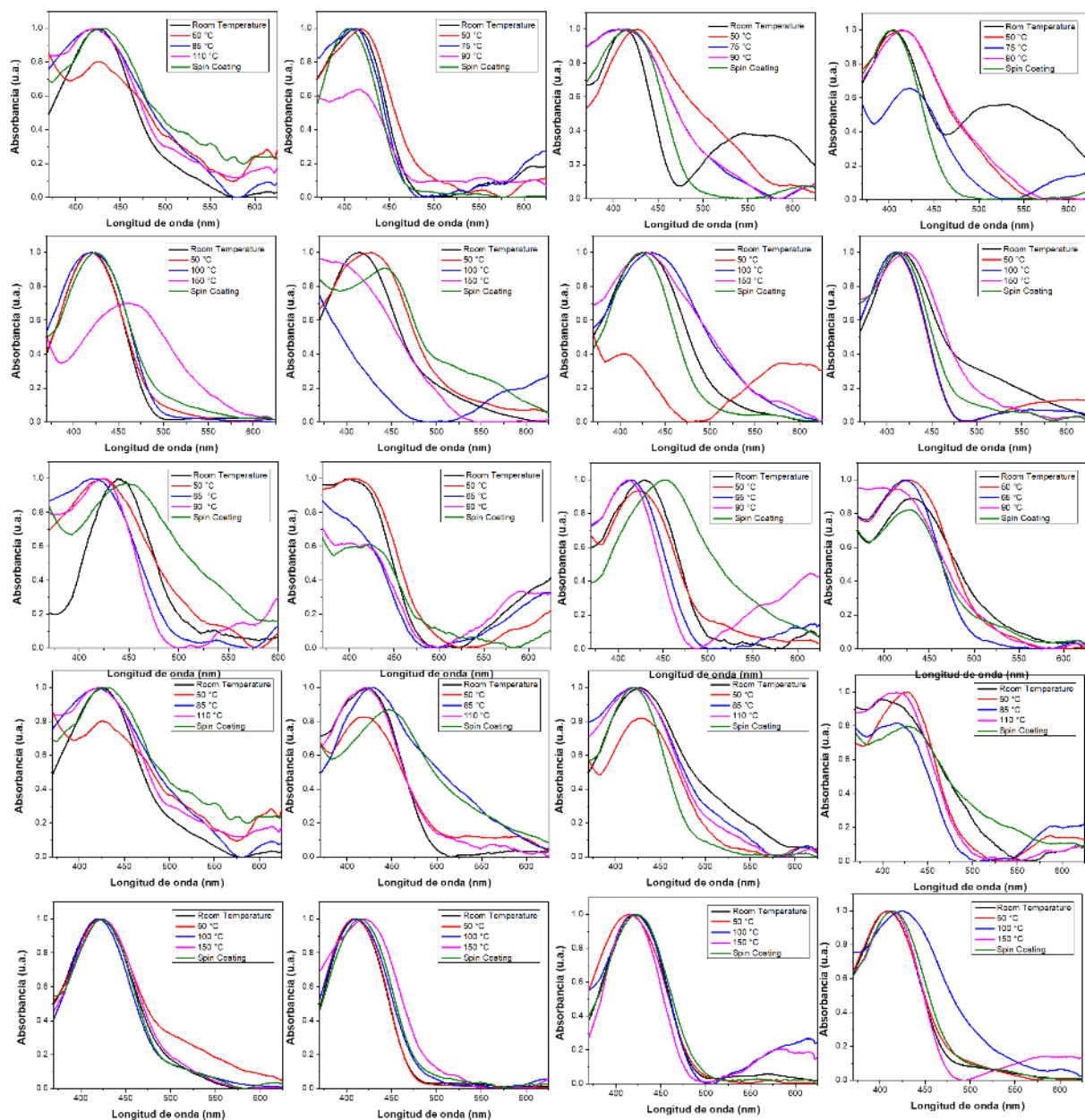


Figura 23: Espectros de absorción para los compuestos I-IV en diferentes disolventes a diferentes temperaturas.

En el caso de λ_{emis} , para el compuesto **I** en los diferentes disolventes y a diferentes temperaturas se encuentra entre 512 y 528, para **II** entre 511 y 530, para **III** entre 522 y 542, mientras que para **IV** está entre 510 y 522 nm. Respecto a la emisión, la variación en λ_{emis} , es mínima, independientemente del tipo de compuesto, disolvente y temperatura. De manera similar que, en la absorción, la emisión no depende de si en la superficie del sustrato se forma una película o se tiene agregados.

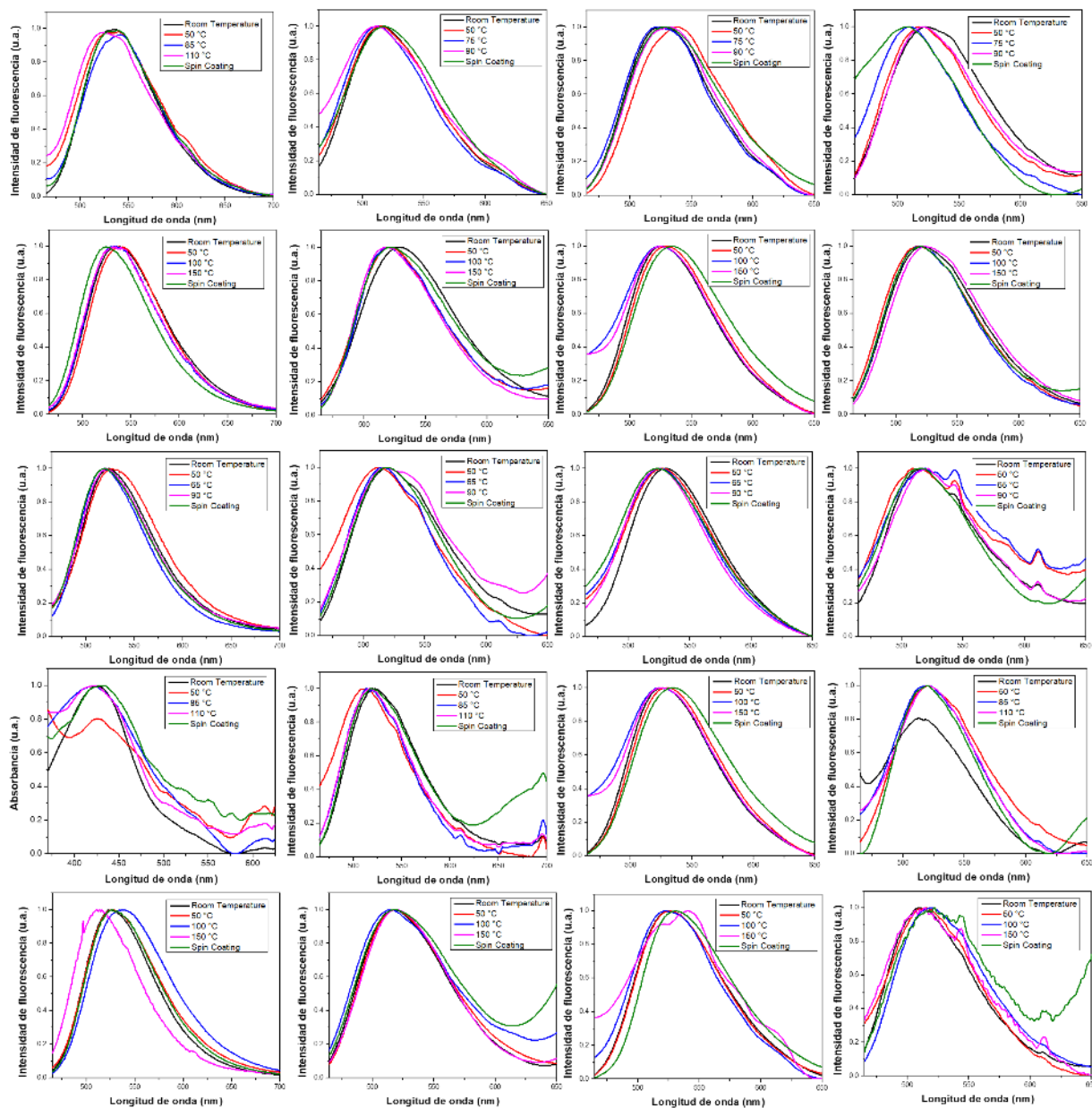


Figura 24: Espectros de emisión para los compuestos I-IV en diferentes disolventes a diferentes temperaturas.

Tabla 8: Longitudes de absorción para las películas de los compuestos I-IV en diferentes disolventes y temperaturas depositadas por doctor blade.

Disolvente	Temperatura (°C)	Longitud de absorción (nm)			
		I	II	III	IV

HP	Temp. Amb	419	413	414	404
	50	413	420	411	414
	75	414	411	410	421
	90	423	418	421	416
CB	Temp. Amb	419	415	428	416
	50	419	428	404	408
	100	419		436	410
	150	460	391	428	422
MeOH	Temp. Amb	439	429	431	400
	50	425	423	426	408
	65	414	416	423	398
	90	425	411	415	418
ACN	Temp. Amb	426	423	428	399
	50	426	419	428	427
	85	421	429	421	415
	110	421	420	420	415
DMF	Temp. Amb	421	409	420	409
	50	422	409	413	408
	100	420	411	424	424
	150	424	421	417	413

Tabla 9: Longitudes de emisión para las películas de los compuestos **I-IV** en diferentes disolventes y temperaturas depositadas por doctor blade.

Disolvente	Compuesto	Longitud de emisión (nm)			
		I	II	III	IV
HP	Temp. Amb	521	515	527	522
	50	520	515	539	517
	75	520	512	522	509
	90	518	511	533	520
CB	Temp. Amb	535	530	526	522

	50	538	522	529	517
	100	534	520	525	518
	150	534	519	525	524
MeOH	Temp. Amb	523	520	531	516.2
	50	528	512	527	509.3
	65	518	515	526	518
	90	521	519	525	512.16
ACN	Temp. Amb	534	520.6	529	515.6
	50	534	511.8	531	521.1
	85	541	516.5	522	518.4
	110	524	517.4	531	520
DMF	Temp. Amb	525	517	526	509
	50	526	518	526	514
	100	537	514	523	519
	150	512	518	542	512

Fabricación de un OLED

La técnica doctor blade se empleó para depositar una película con el compuesto **I** en un dispositivo con la configuración ITO/PEDOT:PSS/Cátodo. Como cátodo se empleó la aleación eutéctica de Bi:In:Sn (32.5:51:16.5), la cual fue esparcida sobre la capa activa a una temperatura de 100 °C, formando un área de emisión de 2 cm² (Fig. 24). En la Fig. 24 se observa que la emisión no es uniforme debido a que no existe un contacto homogéneo entre el cátodo y la capa activa.

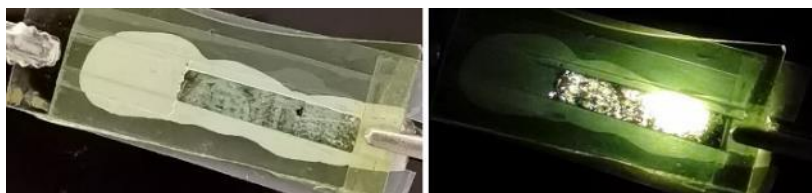


Figura 25: Emisión en verde del OLED fabricado por medio de la técnica doctor blade.

Un aspecto resaltar es que la preparación del dispositivo se llevó a cabo de manera completa con la máquina CNC fabricada para este proyecto; es decir las capas HTL y EL (compuesto I) se depositaron de manera subsecuente por doctor blade. El proceso de depósito de capas activas para dispositivos optoelectrónicos orgánicos no suele llevarse a cabo completamente por doctor blade, sino que alguna de las capas orgánicas se depositan por spin coating [52,53]. Aunque no se exploró en profundidad la fabricación de dispositivos, el OLED que se presenta en la Fig. 25 tiene un área activa por arriba del promedio que se reporta por la técnica doctor blade con compuesto de bajo peso molecular, que es alrededor de 1 cm^2 [52,73,75,90]. Adicionalmente, el proceso fue llevado a cabo en condiciones ambiente, sin la necesidad de una atmósfera controlada, lo que simplifica la fabricación de dispositivos. La Fig. 26, muestra el espectro de electroluminiscencia con un máximo en 543 nm, mientras que presentó un voltaje de encendido de 11.12 V.

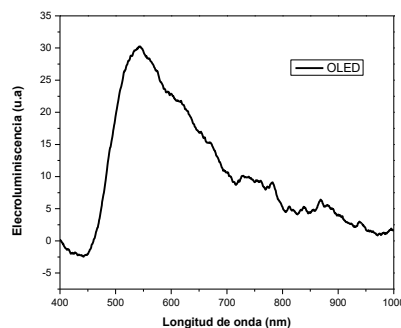


Figura 26: Espectro de electroluminiscencia para el OLED fabricado.

CAPÍTULO V: CONCLUSIONES

La técnica doctor blade fue implementada para el depósito de películas delgadas con una maquina CNC diseñada y fabricada exprofeso para este trabajo de tesis.

La técnica ha sido utilizada para depositar películas delgadas de semiconductores de bajo peso molecular. Películas homogéneas de los compuestos: (Z)-2-(4-bromofenil)-3-(4-(difenilamino)fenil)acrilonitrilo (**I**), (Z)-3-(4-(difenilamino)fenil)-2-fenilacrilonitrilo (**II**), (Z)-2-(4-clorofenil)-3-(4-(difenilamino)fenil)acrilonitrilo (**III**), (Z)-2-(4-fluorofenil)-3-(4-(difenilamino)fenil)acrilonitrilo (**IV**) fueron depositadas en un área de 25 cm².

Se caracterizaron parámetros fisicoquímicos como la densidad y viscosidad de las disoluciones que se utilizaron para el depósito de películas, así como de los disolventes puros. Se puede concluir que, para una disolución de compuestos de bajo peso molecular, tanto la densidad como la viscosidad están determinadas por el disolvente, y el compuesto tiene poco efecto sobre estos parámetros. Esto se confirmó al llevar a cabo la medición de las mismas propiedades en disoluciones de polímero.

En cuanto al depósito de películas, el disolvente utilizado determina la formación de estas, los disolventes con baja presión de vapor y baja polaridad Heptano y Clorobenceno formaron película homogénea; mientras que disolventes con alta presión de vapor y mayor polaridad Acetonitrilo y Metanol no forman película y únicamente se obtiene la formación de aglomerados sobre el sustrato. Con el disolvente N,N-Dimetilformamida que tiene la mayor polaridad y menor presión de vapor se logra un depósito sobre toda la película, pero la película no es homogénea y presenta zonas con diferente espesor que puede apreciarse a simple vista. La presión de vapor del disolvente parece ser el parámetro más importante para la formación de una película homogénea sobre todo el sustrato. De hecho, una rápida evaporación puede llevar a la formación de aglomerados en lugar de una película homogénea. Una película homogénea sobre todo el sustrato está relacionado con la dispersión de la disolución sobre todo el sustrato, la medición del ángulo de contacto mostró, los disolventes Heptano, Clorobenceno, Metanol, y DMF tienen buena mojabilidad sobre la superficie del sustrato; mientras que Acetonitrilo no tiene buena mojabilidad y tiende a formar gotas de la disolución.

Finalmente, puede concluirse que la formación de una película con compuestos de bajo peso molecular por la técnica doctor blade, está determinada por diferentes parámetros fisicoquímicos de la disolución empleada; tales como presión de vapor, polaridad, mojabilidad sobre el sustrato. Y a su vez, estos parámetros de la disolución están influenciados en mayor medida por los del disolvente, mientras que el compuesto de bajo peso molecular tiene poca influencia sobre estos parámetros.

REFERENCIAS

- [1] W. Brütting, *Organic Semiconductors*, (n.d.). (2005)
- [2] M. Stella, *Study of organic semiconductors for device applications*, Universitat de Barcelona, 2010.
- [3] Introduction, *Low Mol. Weight Org. Semicond.* (2010) 1–23. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9783527629978.ch1>.
- [4] N.T. Kalyani, H.C. Swart, S.J. Dhoble, *Principles and applications of organic light emitting diodes (OLEDs)*, Woodhead Publishing, 2017.
- [5] J. Peet, M.L. Senatore, A.J. Heeger, G.C. Bazan, The role of processing in the fabrication and optimization of plastic solar cells, *Adv. Mater.* 21 (2009) 1521–1527.
- [6] C.D. Dimitrakopoulos, P.R.L. Malenfant, Organic thin film transistors for large area electronics, *Adv. Mater.* 14 (2002) 99–117.
- [7] R.J. Young, P.A. Lovell, *Introduction to polymers*, CRC press, 2011.
- [8] H.S. Kang, D.H. Kim, T.W. Kim, Organic light-emitting devices based on conducting polymer treated with benzoic acid, *Sci. Rep.* 11 (2021) 3885. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-82980-0>.
- [9] W. Song, K.S. Yook, Hyperfluorescence-based full fluorescent white organic light-emitting diodes, *J. Ind. Eng. Chem.* 61 (2018) 445–448. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.12.044>.
- [10] Y. Lin, H.F. Dam, T.R. Andersen, E. Bundgaard, W. Fu, H. Chen, F.C. Krebs, X. Zhan, Ambient roll-to-roll fabrication of flexible solar cells based on small molecules, *J. Mater. Chem. C.* 1 (2013) 8007–8010. <https://doi.org/10.1039/C3TC31708K>.
- [11] E. Pérez-Gutiérrez, J. Lozano, J. Gaspar-Tánori, J.-L. Maldonado, B. Gómez, L. López, L.-F. Amores-Tapia, O. Barbosa-García, M.-J. Percino, Organic solar cells all made by blade and slot–die coating techniques, *Sol. Energy.* 146 (2017) 79–84.
- [12] A. El Ghazali, A. Aboulouard, S. Zouitina, S. Atlas, M. El Idrissi, A. Tounsi, First-Principles Study on Optoelectronic and Photovoltaic Properties in a P3HT/PCBM Complex, *Phys. Chem. Res.* 11 (2023) 299–313. <https://doi.org/10.22036/pcr.2022.339408.2087>.
- [13] S. Venkatesan, T.-Y. Chien, H. Teng, Y.-L. Lee, High performance photoelectrodes prepared using Au@P3HT composite nanoparticles for dye-sensitized solar cells, *J. Alloys Compd.* 926 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166822>.
- [14] S. Prasad, M.J. Aljaafreh, A. Alshammari, M.A.S. Almutairi, J. Madhavan, M.S. AlSalhi, Mixed perovskite (MAPbI_{3-x}Cl_x) solar cells using light-emitting conjugated polymer DMP

- end-capped MDMO-PPV as a hole transport material, *J. King Saud Univ. - Sci.* 34 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2022.102262>.
- [15] S. Nabavi, Y. Chen, N. Lasry, S. Bhadra, Fully Flexible Organic LED Fabricated by a Solution-based Process, in: *FLEPS 2022 - IEEE Int. Conf. Flex. Printable Sensors Syst. Proc.*, 2022. <https://doi.org/10.1109/FLEPS53764.2022.9781572>.
- [16] J. Li, X. Meng, Z. Huang, R. Dai, W. Sheng, C. Gong, L. Tan, Y. Chen, A Regularity-Based Fullerene Interfacial Layer for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells via Blade-Coating, *Adv. Funct. Mater.* 32 (2022). <https://doi.org/10.1002/adfm.202105917>.
- [17] S. Ashok Kumar, S. Gouthaman, J.S. Shankar, B.K. Periyasamy, S.K. Nayak, Stable and color tunable MEH-PPV/PMMA polymer blends for light-emitting applications, *Chem. Phys. Lett.* 770 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138462>.
- [18] N.A.N. Ismail, S. Shaari, N. Juhari, N. Sabani, M.F. Ahmad, N.F. Zakaria, Solvent Effect on the Electrical and Structural Properties for MEH-PPV Organic Light Emitting Diodes (OLED), in: *J. Phys. Conf. Ser.*, 2021. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1755/1/012027>.
- [19] R.S. Bernard, V. Andruleviciene, G.K. Belousov, A.A. Vaitusionak, U. Tsiko, D. Volyniuk, S. V Kostjuk, R.H. Kublickas, J.V. Grazulevicius, Methoxy-substituted carbazole-based polymers obtained by RAFT polymerization for solution-processable organic light-emitting devices, *Eur. Polym. J.* 174 (2022) 111323. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111323>.
- [20] J. Qin, C. An, J. Zhang, K. Ma, Y. Yang, T. Zhang, S. Li, K. Xian, Y. Cui, Y. Tang, W. Ma, H. Yao, S. Zhang, B. Xu, C. He, J. Hou, 15.3% efficiency all-small-molecule organic solar cells enabled by symmetric phenyl substitution, *Sci. China Mater.* 63 (2020) 1142–1150. <https://doi.org/10.1007/s40843-020-1269-9>.
- [21] S.D. Collins, N.A. Ran, M.C. Heiber, T.-Q. Nguyen, Small is Powerful: Recent Progress in Solution-Processed Small Molecule Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017). <https://doi.org/10.1002/aenm.201602242>.
- [22] D.H. Whiffen, *Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units*, Elsevier, 2013.
- [23] T. Welton, C. Reichardt, *Solvents and solvent effects in organic chemistry*, John Wiley & Sons, 2011.
- [24] L. Duan, L. Hou, T.-W. Lee, J. Qiao, D. Zhang, G. Dong, L. Wang, Y. Qiu, Solution processable small molecules for organic light-emitting diodes, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 6392–6407. <https://doi.org/10.1039/b926348a>.
- [25] D. Kong, M. Yang, X. Zhang, Z. Du, Q. Fu, X. Gao, J. Gong, Control of Polymer Properties

- by Entanglement: A Review, *Macromol. Mater. Eng.* 306 (2021) 2100536.
- [26] W. Bruns, The third osmotic virial coefficient of polymer solutions, *Macromolecules*. 30 (1997) 4429–4431.
- [27] W. Bruns, The Second Osmotic Virial Coefficient of Polymer Solutions, *Macromolecules*. 29 (1996) 2641–2643. <https://doi.org/10.1021/ma950918o>.
- [28] J.T. Yang, The viscosity of macromolecules in relation to molecular conformation, in: *Adv. Protein Chem.*, Elsevier, 1962: pp. 323–400.
- [29] Y. Shi, J. Liu, Y. Yang, Device performance and polymer morphology in polymer light emitting diodes: The control of thin film morphology and device quantum efficiency, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 4254–4263.
- [30] S. Feng, D. Ma, Y. Qiu, L. Duan, Deep insights into the viscosity of small molecular solutions for organic light-emitting diodes, *RSC Adv.* 8 (2018) 4153–4161. <https://doi.org/10.1039/c7ra12780d>.
- [31] I.C.P. Rodrigues, L.F. Woigt, K.D. Pereira, A.D. Luchessi, E.S.N. Lopes, T.J. Webster, L.P. Gabriel, Low-cost hybrid scaffolds based on polyurethane and gelatin, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 7777–7785.
- [32] B. Zdovc, M. Jaklin, B. Hribar-Lee, M. Lukšič, Influence of Low Molecular Weight Salts on the Viscosity of Aqueous-Buffer Bovine Serum Albumin Solutions, *Molecules*. 27 (2022) 999.
- [33] C.I. Mendoza, I. Santamaria-Holek, The rheology of hard sphere suspensions at arbitrary volume fractions: An improved differential viscosity model, *J. Chem. Phys.* 130 (2009) 44904.
- [34] A. Honciuc, *Chemistry of Functional Materials Surfaces and Interfaces: Fundamentals and Applications*, Elsevier, 2021.
- [35] S.N. Sahasrabudhe, V. Rodriguez-Martinez, M. O’Meara, B.E. Farkas, Density, viscosity, and surface tension of five vegetable oils at elevated temperatures: Measurement and modeling, *Int. J. Food Prop.* 20 (2017) 1965–1981.
- [36] S.R. PALIT, Thermodynamic Interpretation of the Eötvös Constant, *Nature*. 177 (1956) 1180. <https://doi.org/10.1038/1771180a0>.
- [37] L.E. Scriven, C. V Sternling, The marangoni effects, *Nature*. 187 (1960) 186–188.
- [38] E. Sultan, A. Boudaoud, M. Ben Amar, Evaporation of a thin film: diffusion of the vapour and Marangoni instabilities, *J. Fluid Mech.* 543 (2005) 183–202.
- [39] B. Park, I.-G. Bae, O.E. Kwon, H.G. Jeon, Organic thin-film transistors fabricated using a slot-die-coating process and related sensing applications, *RSC Adv.* 6 (2016) 101613–101621. <https://doi.org/10.1039/c6ra18545b>.

- [40] E. Pérez-Gutiérrez, M. Cerón, P. Santos, P. Ceballos, P. Venkatesan, S. Thamocharan, W. Bernal-Pinilla, O. Barbosa-García, M.J. Percino, Film morphology of acrylonitrile materials deposited by a solution process and vacuum evaporation. Supramolecular interactions, optoelectronic properties and an approximation by computational calculations, *New J. Chem.* 43 (2019) 15513–15524.
- [41] D. Khim, H. Han, K.-J. Baeg, J. Kim, S.-W. Kwak, D.-Y. Kim, Y.-Y. Noh, Simple bar-coating process for large-area, high-performance organic field-effect transistors and ambipolar complementary integrated circuits, *Adv. Mater.* 25 (2013) 4302–4308. <https://doi.org/10.1002/adma.201205330>.
- [42] X. Gu, L. Shaw, K. Gu, M.F. Toney, Z. Bao, The meniscus-guided deposition of semiconducting polymers, *Nat. Commun.* 9 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-02833-9>.
- [43] T.-T. Duong, P.H. Hoang, L.T. Nhan, L. Van Duong, M.H. Nam, Multistep spin–spray deposition of large-grain-size CH₃NH₃PbI₃ with bilayer structure for conductive-carbon-based perovskite solar cells, *Curr. Appl. Phys.* 19 (2019) 1266–1270.
- [44] Y.-Y. Huang, K.-S. Chou, Studies on the spin coating process of silica films, *Ceram. Int.* 29 (2003) 485–493. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00191-8](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00191-8).
- [45] U.G. Lee, W.-B. Kim, D.H. Han, H.S. Chung, A modified equation for thickness of the film fabricated by spin coating, *Symmetry (Basel)*. 11 (2019) 1183.
- [46] C.J. Lawrence, The mechanics of spin coating of polymer films, *Phys. Fluids*. 31 (1988) 2786–2795. <https://doi.org/10.1063/1.866986>.
- [47] M.A. Aegerter, M. Mennig, *Sol-gel technologies for glass producers and users*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [48] L.F. Francis, B.J.H. Stadler, C.C. Roberts, *Materials Processing: A Unified Approach to Processing of Metals, Ceramics and Polymers*, 2016. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-64287-2>.
- [49] S. Abbott, *How to be a great screen printer*, MacDermid Autotype, 2008.
- [50] A. Kaewprajak, P. Kumnorkaew, K. Lohawet, B. Duong, T. Chonsut, N. Kayunkid, N. Saranrom, V. Promarak, An unconventional blade coating for low-cost fabrication of PCDTBT: PC70BM polymer and CH₃NH₃PbI_xCl_{3-x} perovskite solar cells, *Surfaces and Interfaces*. 23 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.100969>.
- [51] J. Zhu, D. Han, X. Wu, J. Ting, S. Du, A.C. Arias, Highly Flexible Transparent Micromesh Electrodes via Blade-Coated Polymer Networks for Organic Light-Emitting Diodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 12 (2020) 31687–31695.

- [52] L.-S. Yang, H.-F. Meng, Y.-F. Chang, C.-H. Lien, H.-W. Zan, S.-F. Horng, L. Duan, Y. Qiu, C.W. Luo, Stable and efficient blue fluorescent organic light-emitting diode by blade coating with or without electron-transport layer, *Org. Electron.* 51 (2017) 6–15.
- [53] V.N. Hamanaka, E. Salsberg, F.J. Fonseca, H. Aziz, Investigating the influence of the solution-processing method on the morphological properties of organic semiconductor films and their impact on OLED performance and lifetime, *Org. Electron.* 78 (2020) 105509.
- [54] H.-W. Chang, Y.-T. Lee, M.-R. Tseng, M.-H. Jang, H.-C. Yeh, F.-T. Luo, H.-F. Meng, C.-T. Chen, Y. Chi, Y. Qiu, General application of blade coating to small-molecule hosts for organic light-emitting diode, *Synth. Met.* 196 (2014) 99–109.
- [55] K. Peters, S. Raupp, H. Hummel, M. Bruns, P. Scharfer, W. Schabel, Formation of blade and slot die coated small molecule multilayers for OLED applications studied theoretically and by XPS depth profiling, *AIP Adv.* 6 (2016) 65108.
- [56] Y. Yu, R. Sun, T. Wang, X. Yuan, Y. Wu, Q. Wu, M. Shi, W. Yang, X. Jiao, J. Min, Improving Photovoltaic Performance of Non-Fullerene Polymer Solar Cells Enables by Fine-Tuning Blend Microstructure via Binary Solvent Mixtures, *Adv. Funct. Mater.* 31 (2021). <https://doi.org/10.1002/adfm.202008767>.
- [57] H. Huang, H. Huang, X. Li, X. Li, C. Sun, C. Sun, I. Angunawela, B. Qiu, B. Qiu, J. Du, J. Du, S. Qin, S. Qin, L. Meng, Z. Zhang, H. Ade, Y. Li, Y. Li, Y. Li, Green solvent-processed organic solar cells based on a low cost polymer donor and a small molecule acceptor, *J. Mater. Chem. C.* 8 (2020) 7718–7724. <https://doi.org/10.1039/d0tc01313g>.
- [58] C. Zhu, H. Huang, Z. Jia, F. Cai, J. Li, J. Yuan, L. Meng, H. Peng, Z. Zhang, Y. Zou, Y. Li, Spin-coated 10.46% and blade-coated 9.52% of ternary semitransparent organic solar cells with 26.56% average visible transmittance, *Sol. Energy.* 204 (2020) 660–666. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.05.027>.
- [59] A. Basu, M.R. Niazi, A.D. Scaccabarozzi, H. Faber, Z. Fei, D.H. Anjum, A.F. Paterson, O. Boltalina, M. Heeney, T.D. Anthopoulos, Impact of p-type doping on charge transport in blade-coated small-molecule:polymer blend transistors, *J. Mater. Chem. C.* 8 (2020) 15368–15376. <https://doi.org/10.1039/d0tc03094e>.
- [60] T. Hodsdon, K.J. Thorley, J. Panidi, A. Basu, A. V Marsh, H. Dai, A.J.P. White, C. Wang, W. Mitchell, F. Glöcklhofer, T.D. Anthopoulos, M. Heeney, Core Fluorination Enhances Solubility and Ambient Stability of an IDT-Based n-Type Semiconductor in Transistor Devices, *Adv. Funct. Mater.* 30 (2020). <https://doi.org/10.1002/adfm.202000325>.
- [61] Y.-C. Chang, L.-Y. Li, C.-T. Lin, B.-H. Lin, P.-H. Chu, H.-F. Meng, P. Yu, Solution-Processed Organic Hole Selective Layer Achieves 81.6% Fill Factor in Conventional Silicon

- Solar Cells, in: Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf., 2020: pp. 423–425. <https://doi.org/10.1109/PVSC45281.2020.9300458>.
- [62] K. Kim, J. Hong, S.G. Hahm, Y. Rho, T.K. An, S.H. Kim, C.E. Park, Facile and Microcontrolled Blade Coating of Organic Semiconductor Blends for Uniaxial Crystal Alignment and Reliable Flexible Organic Field-Effect Transistors, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11 (2019) 13481–13490. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b21130>.
- [63] Q. Kang, L. Ye, B. Xu, C. An, S.J. Stuard, S. Zhang, H. Yao, H. Ade, J. Hou, A Printable Organic Cathode Interlayer Enables over 13% Efficiency for 1-cm² Organic Solar Cells, *Joule*. 3 (2019) 227–239. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.10.024>.
- [64] A.J. Bourque, S. Engmann, A. Fuster, C.R. Snyder, L.J. Richter, P.B. Geraghty, D.J. Jones, Morphology of a thermally stable small molecule OPV blend comprising a liquid crystalline donor and fullerene acceptor, *J. Mater. Chem. A*. 7 (2019) 16458–16471. <https://doi.org/10.1039/c9ta01989h>.
- [65] X. Wu, S. Lan, G. Zhang, Q. Chen, H. Chen, T. Guo, Morphology of a Ternary Blend Solar Cell Based on Small Molecule:Conjugated Polymer:Fullerene Fabricated by Blade Coating, *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017). <https://doi.org/10.1002/adfm.201703268>.
- [66] L. Ding, J. Zhao, Y. Huang, W. Tang, S. Chen, X. Guo, Flexible-Blade Coating of Small Molecule Organic Semiconductor for Low Voltage Organic Field Effect Transistor, *IEEE Electron Device Lett.* 38 (2017) 338–340. <https://doi.org/10.1109/LED.2017.2657651>.
- [67] S.-H. Chen, Y.-C. Lai, P.-T. Tsai, Y.-C. Lin, Y.-N. Lin, C.-H. Huang, H.-F. Meng, P. Yu, Hybrid carbon nanotube/silicon schottky junction solar cells, in: 2017 IEEE 44th Photovolt. Spec. Conf. PVSC 2017, 2017: pp. 690–695. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2017.8366346>.
- [68] S. Engmann, H.W. Ro, A.A. Herzing, D.M. DeLongchamp, C.R. Snyder, L.J. Richter, A. Barito, D.J. Gundlach, Reduced bimolecular recombination in blade-coated, high-efficiency, small-molecule solar cells, *J. Mater. Chem. A*. 5 (2017) 6893–6904. <https://doi.org/10.1039/C7TA00635G>.
- [69] P.-T. Tsai, H.-F. Meng, Y. Chen, B. Kan, S.-F. Horng, Enhancing efficiency for additive-free blade-coated small-molecule solar cells by thermal annealing, *Org. Electron*. 37 (2016) 305–311. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.06.029>.
- [70] M.R. Niazi, R. Li, M. Abdelsamie, K. Zhao, D.H. Anjum, M.M. Payne, J. Anthony, D.-M. Smilgies, A. Amassian, Contact-induced nucleation in high-performance bottom-contact organic thin film transistors manufactured by large-area compatible solution processing, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 2371–2378. <https://doi.org/10.1002/adfm.201502428>.
- [71] M.R. Niazi, R. Li, E. Qiang Li, A.R. Kirmani, M. Abdelsamie, Q. Wang, W. Pan, M.M. Payne,

- J.E. Anthony, D.-M. Smilgies, S.T. Thoroddsen, E.P. Giannelis, A. Amassian, Solution-printed organic semiconductor blends exhibiting transport properties on par with single crystals, *Nat. Commun.* 6 (2015). <https://doi.org/10.1038/ncomms9598>.
- [72] A. Pierre, M. Sadeghi, M.M. Payne, A. Facchetti, J.E. Anthony, A.C. Arias, All-printed flexible organic transistors enabled by surface tension-guided blade coating, *Adv. Mater.* 26 (2014) 5722–5727. <https://doi.org/10.1002/adma.201401520>.
- [73] K. Peters, L. Wengeler, P. Scharfer, W. Schabel, Liquid film coating of small molecule OLEDs, *J. Coatings Technol. Res.* 11 (2014) 75–81. <https://doi.org/10.1007/s11998-013-9515-1>.
- [74] C. Pitsalidis, N. Kalfagiannis, N.A. Hastas, P.G. Karagiannidis, C. Kapnopoulos, A. Ioakeimidis, S. Logothetidis, High performance transistors based on the controlled growth of triisopropylsilylethynyl-pentacene crystals via non-isotropic solvent evaporation, *RSC Adv.* 4 (2014) 20804–20813. <https://doi.org/10.1039/c4ra02300e>.
- [75] Y.-F. Chang, Y.-C. Chiu, H.-W. Chang, Y.-S. Wang, Y.-L. Shih, C.-H. Wu, Y.-L. Liu, Y.-S. Lin, H.-F. Meng, Y. Chi, H.-L. Huang, M.-R. Tseng, H.-W. Lin, H.-W. Zan, S.-F. Horng, J.-Y. Juang, Interface and thickness tuning for blade coated small-molecule organic light-emitting diodes with high power efficiency, *J. Appl. Phys.* 114 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4821881>.
- [76] Y.-H. Lin, Y.-F. Chang, H.-F. Meng, H.-W. Zan, W. Hsu, C.-H. Chen, Soldering of solution-processed organic vertical transistor and light-emitting diode on separate glass substrates by tin micro-balls, *Org. Electron.* 14 (2013) 3052–3060. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2013.07.005>.
- [77] H.-C. Yeh, H.-F. Meng, H.-W. Lin, T.-C. Chao, M.-R. Tseng, H.-W. Zan, All-small-molecule efficient white organic light-emitting diodes by multi-layer blade coating, *Org. Electron.* 13 (2012) 914–918. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2012.02.001>.
- [78] Y.-F. Chang, Y.-C. Chiu, H.-C. Yeh, H.-W. Chang, C.-Y. Chen, H.-F. Meng, H.-W. Lin, H.-L. Huang, T.-C. Chao, M.-R. Tseng, H.-W. Zan, S.-F. Horng, Unmodified small-molecule organic light-emitting diodes by blade coating, *Org. Electron.* 13 (2012) 2149–2155. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2012.05.017>.
- [79] Y. Wang, X. Wang, B. Lin, Z. Bi, X. Zhou, H.B. Naveed, K. Zhou, H. Yan, Z. Tang, W. Ma, Achieving Balanced Crystallization Kinetics of Donor and Acceptor by Sequential-Blade Coated Double Bulk Heterojunction Organic Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 10 (2020). <https://doi.org/10.1002/aenm.202000826>.
- [80] S.H. Park, S. Park, S. Lee, J. Kim, H. Ahn, B.J. Kim, B. Chae, H.J. Son, Development of

- highly efficient large area organic photovoltaic module: Effects of nonfullerene acceptor, *Nano Energy*. 77 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105147>.
- [81] R. Xue, M. Zhang, D. Luo, W. Chen, R. Zhu, Y.M. Yang, Y. Li, Y. Li, Dopant-free hole transporting materials with supramolecular interactions and reverse diffusion for efficient and modular p-i-n perovskite solar cells, *Sci. China Chem.* 63 (2020) 987–996. <https://doi.org/10.1007/s11426-020-9741-1>.
- [82] L. Zhang, H. Zhao, B. Lin, J. Yuan, X. Xu, J. Wu, K. Zhou, X. Guo, M. Zhang, W. Ma, A blade-coated highly efficient thick active layer for non-fullerene organic solar cells, *J. Mater. Chem. A*. 7 (2019) 22265–22273. <https://doi.org/10.1039/c9ta09799f>.
- [83] S.-Y. Liao, H.-T. Su, Y.-H. Hsiao, Y.-F. Chang, C.-W. Chang, M.-C. Niu, H.-F. Meng, C. Yen, Y.-C. Chao, C.-Y. Chang, Leakage-free solution-processed organic light-emitting diode using a ternary host with single-diode emission area up to $6 \times 11.5 \text{ cm}^2$, *RSC Adv.* 9 (2019) 10584–10598.
- [84] W. Zhao, S. Zhang, Y. Zhang, S. Li, X. Liu, C. He, Z. Zheng, J. Hou, Environmentally Friendly Solvent-Processed Organic Solar Cells that are Highly Efficient and Adaptable for the Blade-Coating Method, *Adv. Mater.* 30 (2018). <https://doi.org/10.1002/adma.201704837>.
- [85] L. Ye, Y. Xiong, Q. Zhang, S. Li, C. Wang, Z. Jiang, J. Hou, W. You, H. Ade, Surpassing 10% Efficiency Benchmark for Nonfullerene Organic Solar Cells by Scalable Coating in Air from Single Nonhalogenated Solvent, *Adv. Mater.* 30 (2018). <https://doi.org/10.1002/adma.201705485>.
- [86] Y.-F. Chang, C.-H. Yu, S.-C. Yang, I.-H. Hong, S.-C. Jiang, H.-F. Meng, H.-L. Huang, H.-W. Zan, S.-F. Horng, Great improvement of operation-lifetime for all-solution OLEDs with mixed hosts by blade coating, *Org. Electron.* 42 (2017) 75–86. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.12.003>.
- [87] H. Hu, L. Ye, M. Ghasemi, N. Balar, J.J. Rech, S.J. Stuard, W. You, B.T. O'Connor, H. Ade, Highly Efficient, Stable, and Ductile Ternary Nonfullerene Organic Solar Cells from a Two-Donor Polymer Blend, *Adv. Mater.* 31 (2019). <https://doi.org/10.1002/adma.201808279>.
- [88] L. Zhang, B. Lin, B. Hu, X. Xu, W. Ma, Blade-Cast Nonfullerene Organic Solar Cells in Air with Excellent Morphology, Efficiency, and Stability, *Adv. Mater.* 30 (2018). <https://doi.org/10.1002/adma.201800343>.
- [89] J. Zhou, T. Ge, E. Ng, J.S. Chang, Fully additive low-cost printed electronics with very low process variations, *IEEE Trans. Electron Devices.* 63 (2016) 793–799. <https://doi.org/10.1109/TED.2015.2508484>.
- [90] Z.-Y. Liu, S.-R. Tseng, Y.-C. Chao, C.-Y. Chen, H.-F. Meng, S.-F. Horng, Y.-H. Wu, S.-H.

- Chen, Solution-processed small molecular electron transport layer for multilayer polymer light-emitting diodes, *Synth. Met.* 161 (2011) 426–430. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.12.021>.
- [91] Y.-C. Lai, Y.-F. Chang, P.-T. Tsai, J.-K. Chang, W.-H. Tseng, Y.-C. Lin, C.-Y. Hsiao, H.-W. Zan, C.-I. Wu, G.-C. Chi, H.-F. Meng, P. Yu, Rear interface engineering of hybrid organicsilicon nanowire solar cells via blade coating, *Opt. Express.* 24 (2016) A414–A423. <https://doi.org/10.1364/OE.24.00A414>.
- [92] M.J. Percino, M. Cerón, E. Pérez-Gutiérrez, V. Perumal, M.A. Siegler, T. Subbiah, P. Ceballos, P. Gordillo-Guerra, J. Bonilla-Cruz, F.E. Longoria, Preferential orientation of crystals and its influence on the emission wavelength of acrylonitrile derivatives treated with polar solvents, *Cryst. Res. Technol.* 54 (2019) 1800156.
- [93] M. Gülüm, A. Bilgin, Regression models for predicting some important fuel properties of corn and hazelnut oil biodiesel–diesel fuel blends, in: *Exergetic, Energ. Environ. Dimens.*, Elsevier, 2018: pp. 829–850.
- [94] F. Henn, R. Tannert, Hydrophobization of Monolithic Resorcinol-Formaldehyde Xerogels by Means of Silylation, *Gels.* 8 (2022) 304.
- [95] L. Carbognani, L. Carbognani-Arambarri, F. Lopez-Linares, P. Pereira-Almao, Suitable Density Determination for Heavy Hydrocarbons by Solution Pycnometry: Virgin and Thermal Cracked Athabasca Vacuum Residue Fractions, *Energy & Fuels.* 25 (2011) 3663–3670. <https://doi.org/10.1021/ef200780d>.
- [96] Y. Liu, B. Wang, Y. Dong, X. Zhao, J. Yin, Distinctly Different Electroresponsive Electrorheological Effect in Low-Molecular-Weight and Polymerized Ionic Liquids: Rheological and Dielectric Relaxation Studies, *J. Phys. Chem. B.* 122 (2018) 12184–12193. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08699>.
- [97] E. da R. Vieira, L.V. Biehl, J.L.B. Medeiros, V.M. Costa, R.J. Macedo, Evaluation of the characteristics of an AISI 1045 steel quenched in different concentration of polymer solutions of polyvinylpyrrolidone, *Sci. Rep.* 11 (2021) 1313. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-79060-0>.
- [98] G. Wypych, *Handbook of Solvents, Volume 2: Use, Health, and Environment*, Elsevier, 2019.
- [99] D.-H. Lee, J.S. Choi, H. Chae, C.-H. Chung, S.M. Cho, Highly efficient phosphorescent polymer OLEDs fabricated by screen printing, *Displays.* 29 (2008) 436–439.
- [100] P. Wang, J. Fang, S. Qin, Y. Kang, D.-M. Zhu, Molecular Weight Dependence of Viscosity and Shear Modulus of Polyethylene Glycol (PEG) Solution Boundary Layers, *J. Phys. Chem.*

C. 113 (2009) 13793–13800. <https://doi.org/10.1021/jp903060q>.

- [101] K.E. Strawhecker, S.K. Kumar, J.F. Douglas, A. Karim, The critical role of solvent evaporation on the roughness of spin-cast polymer films, *Macromolecules*. 34 (2001) 4669–4672.

ANEXO II: NOMBRE IUPAC DE LOS COMPUESTOS DE LA TABLA I

Abreviatura	Nombre IUPAC
(Ir(ppy) ₃)	tris(2-fenilpiridina)iridio(III)
26DCzPPy	2,6-bis (3-(9H-carbazol-9-il)fenil)piridina
Alq ₃	Tris-(8-hidroxiquinolina)aluminio
BAlq	Bis(8-hidroxi-2metilquinolina)-(4-fenilfenoxi)aluminio
BDT-TPA-sTh	4,4'-(4,8-bis(5-(heptan-4-il)tiofen-2-il)benzo[1,2-b:4,5-b']ditiofeno-2,6-diilo) bis(N,N-bis(4-metoxifenil)anilina)
Blue D	4-4'-(1E,1'E)-2,2'-(naftaleno-2,6-diil)bis(etano-2,1-diil)bis(N,N-bis(4-hexil-fenilo)) anilina)
BPhen	4,7-difenil-1,10-fenantrolina
BQR	(5Z,5'Z)-5,5'-(((4-(5-(2-etilhexil)-4-hexiltiofen-2-il)-8-(tiofen-2-il)benzo[1,2 -b:4,5-b']ditiofeno-2,6-diil)bis(3',3'',3'''-trihexil-[2,2':5',2'':5'' ,2'''-cuatertiofeno]-5''',5'-diil))bis(metanoililideno))bis(3-hexil-2-tioxotiazolidin-4-ona)
BUBD-1	N,N'-(((1E,1'E)-1,4-fenilenobis(eteno-2,1-diil))bis(4,1-fenileno))bis(2-etil-6-metil-N -fenil-anilina)
C8-BTBT	2,7-dioctil[1]benzotieno[3,2-b][1]benzotiofeno
CBP	4,4'-bis(N-carbazolil)-1,1'-bifenilo
CzPO2	(5-(9H-carbazol-9-yl)-1,3-phenylene)bis(diphenylphosphine oxide)
CzSi	9-(4-(terc-butyl)fenil)-3,6-bis(trifenilsilil)-9H-carbazol
diFIDT-di(C(CN) ₂)	2,2'-(2,7-dihexil-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']ditiofeno-4,9-diilideno)dimalononitrilo
diF-TES-ADT	2,8-difluoro-5,11-bis(trietilsililetinilo) antraditiofeno
DPyPA	9, 10-bis (3-(piridin-3-il) fenil) antraceno
DR3TBDTT	(5Z,5'Z)-5,5'-(((4,8-bis(5-(2-etilhexil)tiofen-2-il)benzo[1,2-b:4,5-b'] ditiofeno-2,6-diil)bis(3,3''-dioctilo-[2,2':5',2''-

	tertiofeno]-5",5-diil))bis(metanoilideno))bis(3-etil-4-tioxotiazolidin-2-ona)
DTS(FBTTh2)2	7,7'-[4,4-Bis(2-etilhexil)-4H-silolo[3,2-b:4,5-b']ditiófeno-2,6-diil]bis[6-fluoro-4-(5'-hexil-[2,2'-bitiofeno]-5-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol]
FATPA	4,4,8,8,12,12-hexa-p-tolil-8,12-dihidro-4H-benzo[9,1]quinolizino[3,4,5,6,7-defg]acridina
Flpic	bis(3,5-difluoro-2-(2-piridil)fenil-(2-carboxipiridil)iridio(III)
Ir(mppy)3	tris[2-(p-tolil)piridina]iridio(III)
IT-4F, ITIC-2F	2,2'-[[6,6,12,12-Tetrakis(4-hexilfenil)-6,12-dihidroditieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1, 2-b:5,6-b']ditiófeno-2,8-diil]bis[metilidino(5,6-difluoro-3-oxo-1H-indeno-2,1(3H)-diilideno)]]bis[propanodinitrilo]
ITIC	2,2'-[[6,6,12,12-Tetrakis(4-hexilfenil)-6,12-dihidroditieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1, 2-b:5,6-b']ditiófeno-2,8-diil]bis[metilidino(5,6-difluoro-3-oxo-1H-indeno-2,1(3H)-diilideno)]]bis[propanodinitrilo]
ITI-M	2-metil-9,10-di(naftalen-2-il)antraceno
MADN	2-metil-9,10-di(naftalen-2-il)antraceno
MO-IDIC-2F	(3,9-bis(2-metileno-5 o 6-fluoro-(3-(1,1-dicianometileno)-indanona)-4,4,9,9-tetrahexil-5,10-dimetoxil-4,9 - dihidro-s-indaceno[1,2-b:5,6-b'] ditiófeno)
NPB	N,N'-di(naft-1-il)-N,N'-difenilbencidina
Os(fptz)2dhpm)	-
OXD-7	1,3-bis(2-(4-terc-butilfenil)-1,3,4-oxadiazol-5-yl)benzeno
PBD	2-(4-bifenilil)-5-(4-terc-butilfenil)-1,3,4-oxadiazol
p-DTS(FBTTh2)2	7,7'-(4,4-bis(2-etilhexil)-4Hsilolo[3,2-b:4,5-b']ditiófeno-2,6-diil)bis(6-fluoro-5-(5'-hexil-[2,2'-bitiofeno]-5-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol)

PO-01-TB	iridio(III)bis(4-(4-t-butilfenil)tieno[3,2-c]piridinato-N,C20)acetilacetato
PR-02	bis[4-(4-terc-butilfenil)tieno[3,2-c]piridina][N,N0-diisopropilbenamidinato]iridio(III)
PT-404	1-(7-(9, 9'-biantracen-10-il)-9, 9-dioctil-9Hfluoren-2-il) pireno
Rubreno	5,6,11,12-tetrafeniltetraceno
SimCP2	Bis[3,5-di(9H-carbazol-9-il)fenil]difenilsilano
Spiro-MeOTAD	2,2',7,7'-Tetrakis(N,N-p-dimetoxi-fenilamino)-9,9'-espirobifluoreno
SPPO13	2,7-bis(difenilfosforil)-9,9'-espirobifluoreno
T:FOIC	-
TAPC	Di-[4-(N,N-ditolilamino)-fenil]ciclohexano
TAZ	3-(4-bifenil)-4-fenil-5-(4-terc-butilfenil)-1,2,4-triazol
TBCPF	9,9-bis[4-(3,6-di-terc-butylcarbazol-9-il) fenil]fluoreno
TBPc	2,5,8,11-Tetra-terc-butylperileno
TCTA	4,4',4''-tris-(N-carbazolil)-trifenilamina
TIPS-Pentaceno	6,13-bis(triisopropilsililetinil)pentaceno
TPAC	di-[4-(N,Nditolil-amino)-fenil] ciclohexano
TPBi	1,3,5-tris(1-fenil-1H-benzo[d]imidazol-2-il)benceno
TPD	N,N'-Bis(3-metilfenil)-N,N'-bis(fenil)bencidina
Y6-2Cl	2,2'-((2Z,2'Z)-((12,13-bis(2-etilhexil)-3,9-diundecil-12,13-dihidro-[1,2,5]tiadiazolo[3,4-e]tieno[2',3':4',5']tieno[2',3':4,5]pirrolo[3,2-g]tieno[2',3':4,5]tieno[3,2-b]indol-2,10-diil)bis(metanoililideno))bis(5,6-dicloro-3-oxo-2,3-dihidro-1H-indeno-2,1-diilideno))dimalononitrilo