

Diseño, síntesis y caracterización de materiales híbridos de redes metal orgánicas de tierras raras y grafeno

González García María Del Rosario¹, Medina Velázquez Dulce Yolotzin², Márquez Rueda María del Consuelo¹, Serrano Rivera Silvia Aymee², Ruiz Guerrero María del Rosario³, Pérez Sánchez Grethell Georgina²

¹Universidad Tecnológica de Tecámac, División de Procesos Industriales, Carretera Federal México-Pachuca Km 37.5, CP 55740, Col. Sierra Hermosa, Tecámac, Estado de México.

²Universidad Autónoma Metropolitana, División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.

³Instituto Politécnico Nacional, CIITEC, UPALM S/N Col. Lindavista, Gustavo A. Madero Cd. de México C.P. 07738, México.

*Autor para correspondencia: dyolotzin@azc.uam.mx

Recibido:

25/febrero/2020

Aceptado:

29/octubre/2020

Palabras clave:

Luminiscencia,
lantánidos,
híbridos

Keywords:

Luminescence,
lanthanides,
hybrids

RESUMEN

La finalidad de este proyecto es obtener materiales híbridos de redes metal orgánicas de tierras raras y grafeno para aumentar la emisión de los lantánidos en sus respectivas longitudes de onda (verde y rojo). Los sistemas orgánometálicos estudiados fueron Terbio: Tenoltrifluoroacetona y Europio: Tenoltrifluoroacetona en una proporción de [1:3] respectivamente. Una vez realizada la síntesis se hizo un análisis de luminiscencia, con el objetivo de comparar la emisión de los orgánicos con y sin la incorporación de óxido de grafeno. Posteriormente se sintetizó el óxido de grafeno por el método de Hummer modificado y se caracterizó por Difracción de Rayos X para verificar la fase estructural. Para la formación del material híbrido se añadió el óxido de grafeno al material orgánico antes de la precipitación de este. Finalmente, se hicieron caracterizaciones de Luminiscencia, Difracción de Rayos X y Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier de los materiales híbridos.

ABSTRACT

The purpose of this project is to obtain hybrid materials from rare earth and graphene organic metal networks to increase the emission of lanthanides in their respective wavelengths (green and red). The metalorganic systems studied were Terbium: Thenoyltrifluoroacetone and Europium: Thenoyltrifluoroacetone in a proportion of [1:3] respectively. Once the synthesis was performed, a luminescence analysis was carried out, with the aim of comparing the emission of the organics with and without the incorporation of graphene oxide. Graphene oxide was subsequently synthesized by the modified Hummer method and characterized by X-ray Diffraction to verify the structural phase. For the formation of the hybrid material, graphene oxide was added to the organic material before its precipitation. Finally, characterizations of Luminescence, X-ray Diffraction and Fourier Transform Infrared Spectroscopy of the hybrid materials were made.

Introducción

Recientemente, el estudio de compuestos luminiscentes ha crecido debido a la gran cantidad de áreas en las que se pueden aplicar estos materiales (óptica, medicina, electrónica, etc.).

Se presta especial atención a los materiales dopados con lantánidos debido a su alto rendimiento cuántico, emisión espectral estrecha y vida útil prolongada, que dependen del anfitrión y del campo cristalino alrededor de los iones lantánidos (Medina et al., 2019).

Existe una gran variedad de centros luminiscentes debido a su amplia banda prohibida y su estabilidad térmica y química (BaI et al., 2006; (robindro et al., 2008).

Este es el caso de los iones de tierras raras, que se ha encontrado que ofrecen excelentes rendimientos de luminiscencia cuando se incorporan a esta matriz anfitriona, presentando emisiones radiativas asociadas con procesos de recombinación dentro de sus propios niveles de energía electrónica (BaI et al., 2006; Robindro et al., 2008; Chang, 1963; Mukherjee et al., 2008).

El efecto de la luminiscencia es la emisión de luz que genera un material apropiado el cual ha absorbido energía de una fuente (UV, IR, rayos-X, un haz de electrones, reacciones químicas etc.).

Dicha energía absorbida lleva a los átomos del material a un estado excitado, y entonces, debido a que los estados excitados son inestables, el material experimenta otra transición, regresando a su estado base, y la energía absorbida en un principio ahora es liberada en forma de luz (Ropp, 2004).

Entre las muchas áreas de investigación de los materiales luminiscentes, el estudio de ligantes orgánicos dopados con tierras raras (como las β -dicetonas) está creciendo rápidamente, ya que es posible aumentar considerablemente la intensidad de emisión de los compuestos debido al llamado "efecto antena" y la transferencia de carga del sistema de niveles singulares y triples (T) (S) a niveles internos del ion de tierras raras (Litsis et al. 2015; Reddy et al., 2009).

A partir de estos materiales, el TTA es un material orgánico luminiscente muy prometedor, que muestra excelentes propiedades de fluorescencia sobre la base de la transferencia de energía desde el ligando orgánico a los iones centrales de tierras raras (Liu et al., 2010).

Para estudiar el aumento en la intensidad de la emisión de los lantánidos se trabajó con materiales orgánicos como agentes quelantes, y por el efecto antena.

En este caso tenoltrifluoroacetona y fenantrolina debido a la conformación de las moléculas integradas por Flúor; Un elemento importante dentro de la luminiscencia. De esta manera se buscó un material que presentará propiedades mecánicas prometedoras, como la alta resistencia y de fácil obtención, el más accesible fue el óxido de grafeno, un material que ha estado en constante análisis por los resultados que han obtenido para los dispositivos optoelectrónicos.

Los materiales que se obtuvieron fueron metal orgánicos (tenoltrifluoroacetona anclado a los lantánidos) y metales híbridos (tenoltrifluoroacetona, fenantrolina, lantánidos y óxido de grafeno).

Se realizaron diversas caracterizaciones como Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y luminiscencia.

Las redes metálicos-orgánicos con iones de lantánidos ofrecen un gran potencial en el área óptica porque pueden proporcionar propiedades de flexibilidad, baja densidad, síntesis de métodos de bajo costo e insolubilidad en el agua, lo que les da ventaja sobre los materiales a base de fósforos tradicionales (Konstantin et al., 2019).

Metodología

Las propiedades fotoluminiscentes del material híbrido metal orgánico de tierras raras y grafeno, obtenidos con un espectrofluorímetro Horiba Jobin-Yvon Fluorolog con una lámpara de Xenón de 450W. Los perfiles de tiempo de decaimiento fueron registrados en el modo fosforescencia utilizando un tiempo de retraso de 0.01ms.

Para la caracterización por Difracción de Rayos-X, se utilizó un difractómetro X'Pert Pro de la marca Phillips en un rango de 3.8-80 de 2θ a un voltaje de aceleración de 45Kv y un amperaje de 40 Ma, con una longitud de onda de $\text{CuK}\alpha=1.5418$. Todos los difractogramas obtenidos se registraron con un tamaño de paso de 0.02 θ y 0.4 s, respectivamente.

Para el análisis por Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía por Dispersión de Energía, se utilizó un microscopio electrónico de barrido modelo Supra 55 PV de la marca Zeiss, con el software Oxford Instruments. Las muestras se analizaron sin recibir algún tratamiento previo.

Para realizar la síntesis de los materiales híbridos se comenzó pesando los reactivos, 0.01 g de óxido de grafeno (GO), 0.6760 g de Tb (NO₃)₃*5(H₂O), 0.2279g de

EuCl₃*6(H₂O) y 15 ml de la solución preparada de TTA: fenantrolina (Phen).

Para la obtención de polvos de las redes metal-orgánicas, fue necesario pesar las cantidades estequiométricas de los precursores, a fin de obtener 5g. de polvo. Para homogeneizar, estos precursores fueron disueltos en agua desionizada y el ligando orgánico en etanol colocados en agitación constante, después mezclar ambas soluciones, agregar bicarbonato de sodio de tal forma que el pH se regulara a 7, centrifugar y recoger el polvo para introducirlo a una estufa a 80°C durante 24h, con el fin de eliminar el exceso de agua.

Resultados y discusión

Para el análisis de resultados de los sistemas orgánicos se utilizó el compuesto Tenoltrifluoroacetona y las tierras raras a una proporción de [1:3] respectivamente.

Previamente a la síntesis, se realizaron cálculos estequiométricos para obtener la cantidad teórica en gramos de cada reactivo, teniendo así a los lantánidos como precursores. A continuación, se muestra la tabla 1 correspondiente a los cálculos con respecto a los sistemas TTA:Ln.

Tabla 1. Datos de concentración y masa atómica de los reactivos utilizados en cada síntesis.

Reactivo	Masa Atómica	Concentración	
		TTA	Ln
EuCl ₃ .6(H ₂ O)	366.41 g/mol	1.55mmol	0.516mmol
Tb(NO ₃) ₃ *5(H ₂ O)	434.931g/mol	1.55mmol	0.516mmol
C ₈ H ₉ F ₃ O ₂ S	222.18g/mol	1.55mmol	0.516mmol
C ₁₂ H ₈ N ₂	180.21 g/mol	----	----

Además, en la síntesis de los materiales metal orgánicos y de los híbridos se obtuvo el pH neutro en todas las reacciones.

Es importante mencionar que el pH desempeña un papel vital en el estudio del entorno local del lantano-ion en el complejo diseñado. La intensidad de fotoluminiscencia está altamente influenciada por el pH de la solución.

La dependencia del pH de los espectros de emisión de fluorescencia de los complejos en solución revela que la intensidad de emisión aumentó con un pH hasta 7.0 y disminuyó disminuye con un pH diferente a neutro, ver tabla 2.

Esto puede deberse al hecho de que los nitrógenos de los ligandos de la fenantrolina utilizados para la arquitectura de los complejos son sensibles a la protonación, por lo que la intensidad de emisión disminuyó significativamente con el aumento del pH más allá del intervalo neutral (Threjo et al., 2019).

Tabla 2. Datos de peso y pH de los reactivos utilizados en la obtención de los materiales híbridos.

Reactivos	Peso (g, ml)	pH ₀	pH _f
EuCl ₃ * 6 (H ₂ O)	0.2279 g	2.09	7.34
Tb(NO ₃) ₃ * 5 (H ₂ O)	0.6760 g	3.47	7.01
Solución TTA-phen	15 ml		
GO	Eu:0.01 g y Tb:0.01 g		
NaHCO ₃	0.2 g		

De acuerdo con los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales híbridos (TTA:Phen:Eu:GO; TTA:Phen:Tb:GO) y orgánicos (TTA:Eu; TTA:Tb) las siguientes gráficas 1 y 2 son correspondientes de la caracterización de luminiscencia

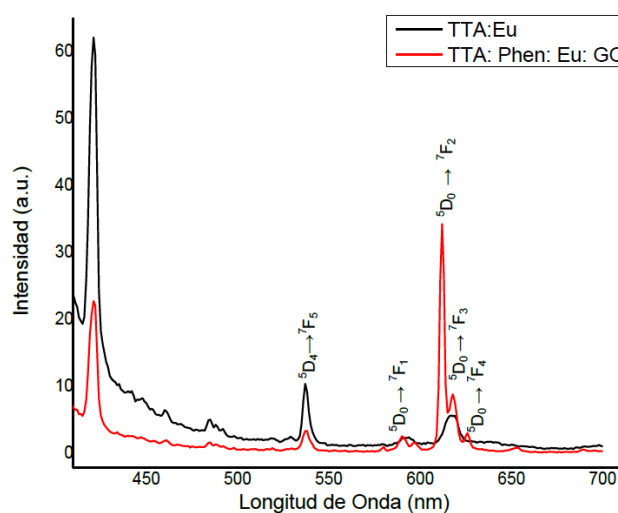


Figura 1. Gráfica comparativa de Luminiscencia del TTA:Eu y el material híbrido.

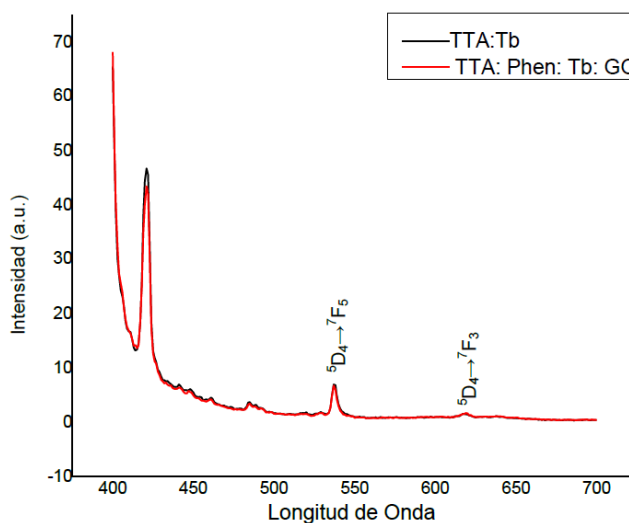


Figura 2. Gráfica comparativa de Luminiscencia del TTA:Tb y el material híbrido.

En las gráficas anteriores se mostró la comparación de los sistemas estudiados, tanto orgánicos como híbridos, teniendo al TTA: Ln en color negro y al TTA:Phen:Ln:GO en color rojo.

En los resultados de luminiscencia del europio apareció un pico característico de la emisión a una longitud de onda de 613-614 nm pero a baja intensidad, correspondiente a la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (613 nm y 614 nm) (Threjo et al., 2019).

$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ es una transición hipersensible, lo que implica que su intensidad está mucho más influenciada por la simetría local del ion Eu^{3+} y la naturaleza de los ligandos. La intensidad de la transición hipersensible $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ se usa a menudo como una medida para la asimetría del sitio Eu^{3+} (Threjo et al., 2019).

Una característica importante de los espectros de emisión de ambos complejos en estado solvatado es que la alta intensidad de la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Threjo et al., 2019).

También muestro otros picos menos intensos a 592nm asociado a la transición $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$, a 618nm correspondiente con la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ y a 628nm asociada a la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (Dhoble et al., 2016).

A menos de los 450 nm el pico característico del compuesto orgánico (TTA), este ligando realizó el efecto antena proporcionando su energía para aumentar la intensidad de la emisión del lantánido, al igual que el uso de la fenantrolina para la adherencia del óxido de grafeno y el pico correspondiente a los 613-614nm.

Se observó claramente una mayor intensidad, teniendo en conjunto un material híbrido con mejores propiedades luminiscentes emitiendo en rojo. Por efectos de contaminación en la gráfica del europio apareció el pico correspondiente al terbio en 542nm.

Para el otro lantánido (Tb) no es tan notorio el cambio de emisión ni de intensidad, sin embargo, muestro los picos de emisión correspondientes basados en las transiciones $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (542 nm) y $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (619 nm) a muy baja intensidad.

En la transición $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (619 nm) se observó los iones Tb^{3+} y en la transición $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ es hipersensible a 542 nm la cual fue predominante en el pico de emisión. Los espectros de emisión mostraron que el complejo Tb emitió en color verde (Qisong, et al., 2017).

En la caracterización mediante Difracción de rayos-X (DRX), se obtuvieron los difractogramas de la figura 3

correspondientes para cada uno de los materiales híbridos.

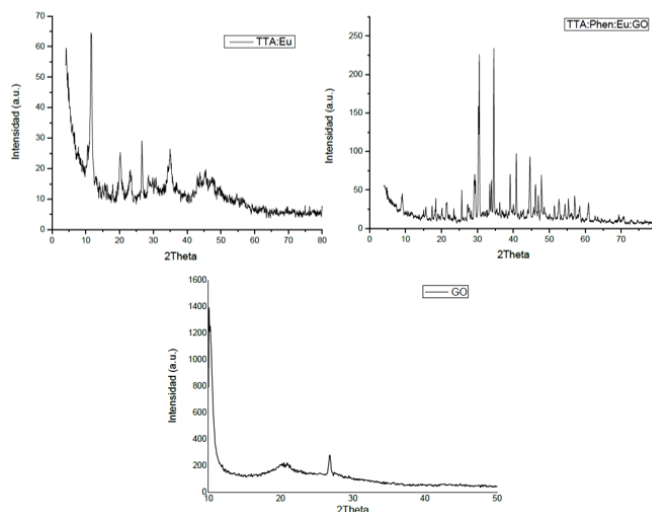


Figura 3. Difractogramas de los materiales híbridos TTA:Eu, TTA-phen-Eu-GO y GO, respectivamente.

La figura 4 superior izquierda es correspondiente a los resultados de rayos x del compuesto metal orgánico TTA:Eu muestro picos no tan definidos ni intensos lo que quiere decir que es un compuesto amorfo en comparación con el material híbrido.

En la figura 4 superior derecha se observó el comportamiento cristalino del compuesto híbrido TTA:Phen:Eu:GO donde se confirmó a partir de los picos 20° , 21° , 21.6° , 27° , 28° (Manjusha et al. 2018), y la presencia de óxido de grafeno de acuerdo con el patrón DRX del GO.

El pico de difracción característico se observó aproximadamente a $2\theta = 10.6^\circ$ correspondiente a la figura 4 inferior que se asocia al espacio de 0.83 nm y la presencia de un pico a baja intensidad característico del grafito aproximadamente a $2\theta = 27^\circ$.

De esta forma fue representativo en las gráficas correspondientes al material híbrido de los dos lantánidos (Eu y Tb) con una variación en la cristalinidad de los polvos.

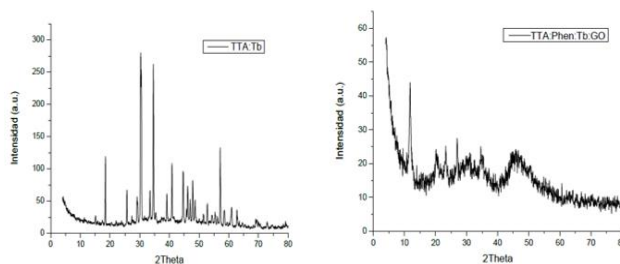


Figura 4. Difractogramas de los materiales híbridos TTA:Tb y TTA-phen-Tb-GO, respectivamente.

Para estudiar la estructura de los materiales metal orgánicos e híbridos en conjunto con el terbio, se realizó DRX.

En la figura 5 izquierda se mostraron los resultados obtenidos de los polvos TTA:Tb, como se observó, la muestra es cristalina, en comparación de la figura 5 derecha correspondiente al material híbrido la cual mostro una naturaleza amorfa.

Lo que sugiere que la presencia del óxido de grafeno en conjunto con la fenantrolina promueve un bajo proceso de cristalización.

Esto puede ser debido al hecho de que, a mayores contenidos de dopaje, la longitud de coherencia (el tamaño mínimo de un agregado en dirección fuera del plano) disminuye significativamente y, por lo tanto, los agregados con mayor contenido de lantánido (Tb) serían más grandes.

Otra observación interesante es que la intensidad de los picos varía enormemente, lo que podría indicar un cambio morfológico dependiendo del contenido de Tb³⁺ (medina et al., 2019).

Para este proyecto se realizó la caracterización de FTIR a las muestras obtenidas del europio metal orgánico e híbrido.

Esta espectroscopía realiza su trabajo cuando la radiación IR pasa a través de una muestra y parte de la radiación es absorbida por la muestra y otra parte pasa (se transmite). La señal resultante en el detector es un espectro que representa una "huella digital" molecular de la muestra.

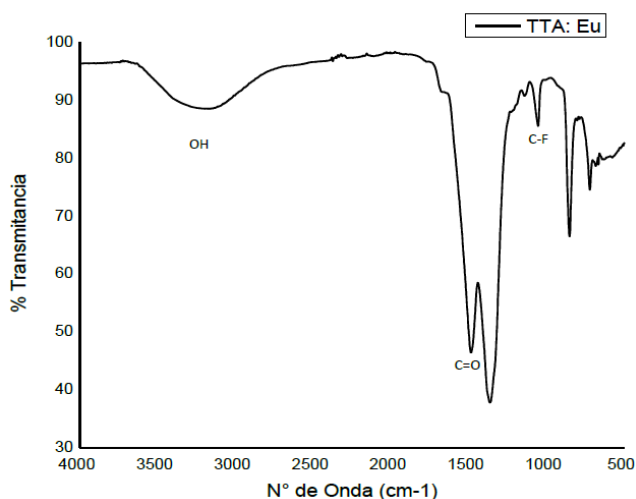


Figura 5. Espectro de la muestra de TTA: Eu.

En la figura 6 se muestra la gráfica de los resultados obtenidos por la caracterización de FTIR, en la cual se observó una banda ancha en el rango de 3600-3000cm⁻¹ que es atribuible a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo (OH) que surgen del agua químicamente y adsorbido físicamente en los polvos.

Los enlaces C-F no reaccionados presentes en TTA son observados en un rango de los 1202 y 1142 cm⁻¹ lo cual se atribuyen a lo asimétrico y simétrico de la vibración.

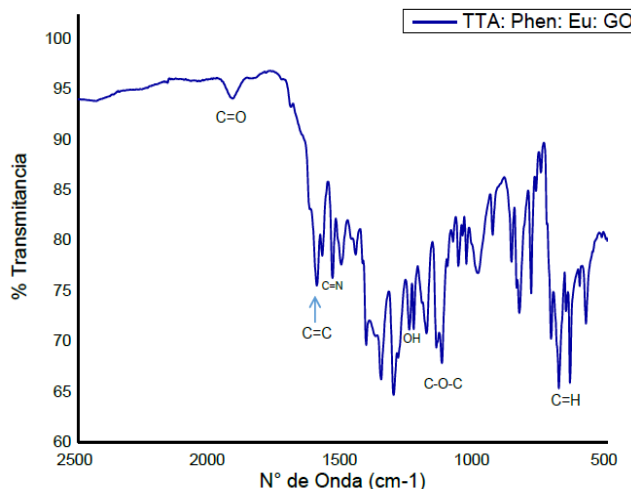


Figura 6. Espectro de la muestra de TTA:Phen:Eu:GO.

El espectro de la muestra del material híbrido del europio mostró una banda en un rango de los 3600-3000cm⁻¹ correspondiente al grupo funcional OH en la cual se observó un estiramiento asimétrico debido a la presencia de agua entre las capas del grafeno.

Además, tiene otras bandas relacionadas con el estiramiento del grupo C=C aproximadamente a 1631cm⁻¹, el estiramiento del grupo C-O-C en un rango de 1117-1215 cm⁻¹ y también una banda de baja intensidad del estiramiento del grupo C=O (1741 cm⁻¹). Este resultado indico la presencia de algunos grupos funcionales en la estructura del grafito.

La señal alta de C=O indico la introducción de grupos de oxígeno en esta estructura debido a la formación de alcoholes, carboxílicos ácidos, aldehídos, cetonas, éteres y epóxidos. Según la literatura, la oxidación del grafito introduce grupos funcionales oxigenados a la estructura, produciendo el GO.

También se observó el estiramiento vibrante del pico del enlace C=N en la fenantrolina que se desplazó a 1601 cm⁻¹ y el pico del enlace de C-H desplazado a 724 y 843 cm⁻¹ esto se debió a que la fenantrolina participó en la coordinación con Eu³⁺.

Se realizó un estudio de microscopia electrónico de barrido a una muestra de un material metal orgánico (TTA:Ln) y a otro híbrido (TTA:Phen:Ln:GO).

En este caso como se observó en la figura 7 los polvos del material metal orgánico mostraron una especie de placas porosas con la incorporación del TTA en cada una de ellas; a comparación de la figura 8 correspondiente al material híbrido con la incorporación del óxido de grafeno se observó una forma específica y una especie de película delgada que le provocó una superficie lisa y más definida.

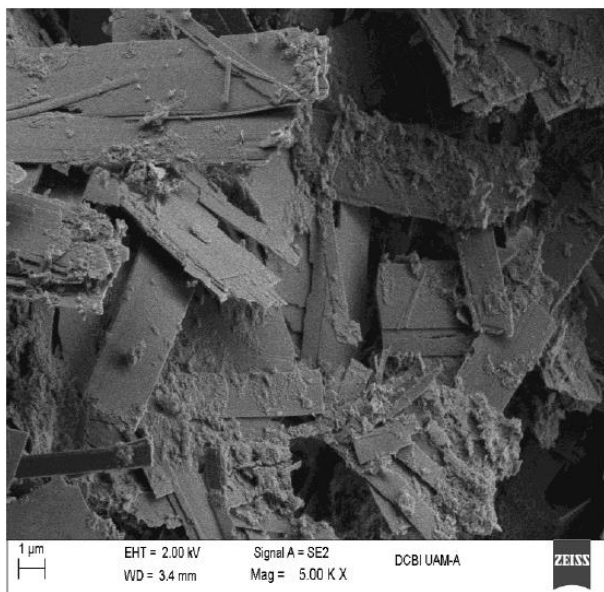


Figura 7. Micrografía del metal orgánico TTA:Ln.

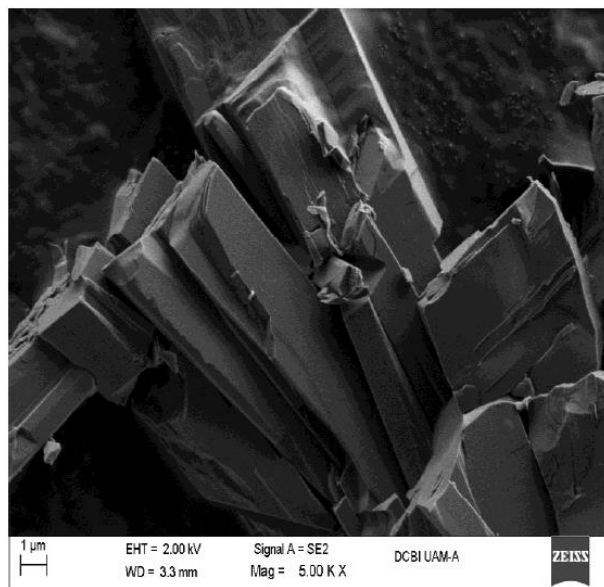


Figura 8. Micrografía del material híbrido TTA: Phen: Ln: GO.

Conclusiones

Una vez realizado todo el proceso se concluye que efectivamente el compuesto orgánico tenoltrifluoroacetona realiza la función de un agente quelante y al momento de combinarse con los lantánidos, produce el efecto antena proporcionando su energía para que emita en sus respectivas longitudes de onda, en el infrarrojo y ultravioleta.

Por lo tanto, son materiales con mejores propiedades luminiscentes que pueden ser utilizados en aparatos optoelectrónicos proporcionando una mayor intensidad y estabilidad.

Del mismo modo, el haber trabajado con óxido de grafeno que fue un material obtenido de la reducción del grafito fue ocupado dentro de la reacción anclado a la molécula con la ayuda de la fenantrolina, generando que la mayoría de los materiales híbridos emitan con mayor intensidad.

Trabajar con un pH neutro en todas las reacciones resulta eficiente, debido a que implica directamente con la luminiscencia del material, mantener una reacción acida durante todo el proceso resultaría solo iones en solución.

Para futuras investigaciones se realizarán más caracterizaciones de los materiales para observar la vida media de cada uno de los lantánidos estudiados y de qué forma podrían generar más energía a menos costo. Además, tener la base de este trabajo para obtener una aplicación.

Se recomienda continuar trabajando con el TTA, phen, GO o algunos otros compuestos orgánicos de la misma familia con tierras raras que tengan pocos niveles de energía para emitir y generar polvos de estos materiales a diferentes concentraciones o pH para discutir la intensidad de emisión.

Agradecimientos

A CONACYT, por el financiamiento otorgado a través del proyecto 254280 y del programa "Programa de Becas Nacionales".

Referencias

Bai X., H. Song G. Pan Z. Liu S. Lu W. Di X. Ren Y. Lei Q. Dai L. Fan (2006). Luminescent enhancement in europium-doped yttria nanotubes coated with yttria. *Appl. Phys. Lett.*, 143104, 88.

Chang N.C. (1963). Fluorescence and stimulated emission from trivalent europium in yttrium oxide, *J. Appl. Phys.*, 34, 3500-3504.

- Dhoble, Dipti Chitnis N. Thejo Kalyani S.J., (2016). Optik, Portrayal of structural, thermal and optical properties of pH Eu(TTA)₃bipy hybrid organic complex for OLEDs. *International Journal for Light and Electron Optics*.
- Konstantin P.Z., Łukasz M., P. Gawryszewska, Vera I. Tsaryuk, Valentina A. Kudryashova, (2019). Europium and terbium pyrrole-2-carboxylates: Structures, luminescence, and energy transfer, *Inorganica Chimica Acta*.
- Litsis O.O., V.A. Ovchynnikov, V.P. Scherbatskii, S.G. Nedilko, T.Y. Sliva, V.V. Dyakonenko, O.V. Shishkin, V.I. Davydov, P. Gawryszewska, V.M. Amirkhanov, (2015). Lanthanide mixed-ligand complexes of the [Ln(CAPH)₃(Phen)] and [La_xEu_{1-x}(CAPH)₃(Phen)] (CAPH = carbacylamidophosphate) type. A comparative study of their spectral properties. 35, *Dalton Trans*, 44, 15508-15522.
- Liu Q., D.M. Wang, Y.Y. Li, M. Yan, Q. Wei, B. Du., (2010). Synthesis and luminescent properties of Eu(TTA)₃·3H₂O nanocrystallines. *Luminescence*, 25, 307-310.
- Manjusha P.D., Sangeeta G. I., Subhash B. K., Deoram V. N., Pankaj K. (2018). Photoluminescent electrospun europium complex Eu(TTA)₃phen embedded polymer blends nanofibers, 440033, India, Department of Physics, Rashtrasant Tukadoji Maharaj Nagpur University, Nagpur.
- Medina D.Y., Caldillo U., Morales R.A., Reyes M.J., López R. E., Escudero R., Ruiz G.R., Morales P.M. (2019). Synthesis of luminescent terbium-thenoyltrifluoro acetone MOF nanorods for green laser application, *Optical Materials*.
- Medina-Velazquez D.Y., U. Caldiño, A. Morales-Ramirez, J. Reyes-Miranda, R.E. Lopez, R. Escudero, R. Ruiz-Guerrero, M.F. Morales Perez, (2019). Synthesis of luminescent terbium-thenoyltrifluoro acetone MOF nanorods for green laser application. *Optical Materials*, 87, 3-10.
- Mukherjee S., V. Sudarsan, R.K. Vatsa, S.V. Godbole, R.M. Kadam, U.M. Bhatta, A.K. Tyagi, (2008). *Effect of structure, particle size and relative concentration of Eu³⁺ and Tb³⁺ ions on the luminescence properties of Eu³⁺-co-doped Y₂O₃:Tb nanoparticles*. *Nanotechnology*, 19, 325704.
- Qisong Shi, Yuxuan Zhao, Bin Hu, Yilei Fu, Yongri Liang, Yingluan Xie, (2017). Electrospinning preparation and properties of Tb (TTA)₃(TPPO)₂/PANI/ PVP electrical-luminescence bifunctional nanofibers. 102617, Beijing, *College of Materials Science and Engineering*, Beijing Institute of Petrochemical Technology.
- Reddy M.L.P., A.H. Cowley, K.V. Vasudevan, S. Biju, (2009). 3-Phenyl-4-acyl-5-isoxazonolate complex of Tb³⁺ doped into poly-[small beta]-hydroxybutyrate matrix as a promising light-conversion molecular device. 29, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 5179-5187.
- Robindro L., R.S. Ningthoujam, V. Sudarsan, I. Srivastava, S. Dorendrajit, G.K. Dey, S.K. Kulshreshtha, (2008). Luminescence study on Eu³⁺ doped Y₂O₃ nanoparticles: particle size, concentration and core-shell formation effects. *Nanotechnology*, 19, 055201.
- Ropp R.C. (2004). Luminescence and the Solid State. U.S.A: Warren U.S.A.
- Threjo K.N., Dipti C., Dhoble J.S., Judd-Ofelt (2019). Analysis on pH sensitive Eu(tta)₃bipy and Eu(dmh)₃phen hybrid organic complexes in various organic solvents for solution processed OLEDs. *Materials Science for Energy Technologies*, 2, 589-599.
- Zubair Ahmed, Khalid Iftikhar, (2019). Blue to Near infrared Photoluminescence from distorted SAP (C4V) tris(hexafluoroacetylacetonato)Ho(III) and Tm(III) complexes with Indazole, *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*.