



CENTRO DE INVESTIGACIONES  
EN ÓPTICA, A.C.

# **Study of the dynamics of excited species in organic semiconductors implemented in solar cells and lasers**



## **TESIS DOCTORAL**

*Diciembre de 2016  
León, Guanajuato, México*



CENTRO DE INVESTIGACIONES  
EN ÓPTICA, A.C.

# Study of the dynamics of excited species in organic semiconductors implemented in solar cells and lasers



Que para obtener el grado de

**Doctor en Ciencias Ópticas**

Presenta

***Sergio Augusto Romero servin***

*Asesores: Dr. Ramón Carriles Jaimes*

*Dr. Gabriel Ramos Ortiz*

*Diciembre de 2016*  
*León, Guanajuato, México*

## Agradecimientos

A mi hijo (**Jorel Augusto Romero Calvillo**) quien me ha enseñado lo que es realmente importante en la vida, quien representa toda mi fortaleza y a quien dedico mi vida y esta tesis.

A mi esposa (**Brenda Elizabeth Calvillo Castañeda**) quien ha estado siempre a mi lado para apoyarme y brindarme su cariño y comprensión y a esas personas que marcaran nuevamente mi vida (Luka y Valeska, mis mellizos).

A esas personas trascendentes en mi vida, mis asesores (**Dr. Ramón Carriles Jaimes y Dr. Gabriel Ramos Ortiz**) quienes siempre han tenido la paciencia, la calma y las palabras adecuadas para orientare, enseñarme, corregirme y ser competitivo en el desempeño de mis funciones no solo como estudiante sino como persona. Además me han brindado todo su conocimiento y amistad durante el tiempo que he tenido el privilegio de conocer y quienes estoy seguro lograremos muchos logros palmo a palmo.

Al **Químico Martín Olmos López** por su valiosa amistad, apoyo y orientación para la preparación de las muestras utilizadas en el presente trabajo de tesis.

Al **Ing. Físico Manuel de Anda Villa**, quien colaboro conmigo en la toma de datos y me dio la oportunidad de transmitirle mi conocimiento y tuvo confianza en mí para fungir como su sinodal en la obtención de su título universitario.

Al **Dr. José Luis Maldonado Rivera** quien siempre me ha tendido la mano cuando he necesitado de su ayuda y quien destinó parte de su valioso tiempo para revisar mis artículos de investigación y realizó las aportaciones que permitieron dar rumbo a las publicaciones y quien revisó este documento realizando, como siempre aportaciones que dieron cause asertivo a su contenido.

A la **Dra. Marisol Güizado Rodríguez** por la síntesis de los polímeros utilizados para la capa activa de la capa activa de las celdas solares estudiadas en mi trabajo doctoral y por la revisión del presente documento que enriqueció con sus comentarios y correcciones.

Al **Dr. Mario Alejandro Rodríguez Rivera** por la síntesis de la molécula derivada de Boro estudiada en el presente trabajo y por brindarme todo el apoyo químico para lograr la comprensión de algunos temas.

Al **Dr. Mikhail Zolotukhin** por la síntesis del polímero PF-1 utilizado en el presente trabajo.

Al **Centro de Investigaciones en Óptica A. C.** por el apoyo brindado en el uso de sus instalaciones, laboratorios de investigación y para la presentación de mis resultados experimentales en congresos nacionales e internacionales.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por el valioso apoyo económico brindado durante el transcurso de mi Doctorado en Ciencias y sin el cual hubiese sido imposible culminarlo a través de los proyectos CONACyT 131467, 132946, 215708 y 151842, CONACyT-SENER 153094 y CeMIE-Sol207450/7 del Fondo Sectorial CONACyT-SENER-SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA.

# CONTENIDO

<b>Resumen</b>	<b>1</b>
<b>Abstract</b>	<b>4</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>6</b>
<b>2 Teoría de Semiconductores Orgánicos</b>	<b>15</b>
2.1 <i>Introducción</i>	15
2.2 <i>Breve Clasificación de semiconductores orgánicos</i>	17
2.3 <i>Aspectos teóricos de Generación y Dinámica de especies excitadas en semiconductores Orgánicos</i>	20
<b>3 Técnicas experimentales</b>	<b>40</b>
3.1 <i>Espectroscopia por Absorción Inducida (TA)</i>	40
3.1.1 Arreglo experimental de la técnica de bombeo–prueba	43
3.1.2 Detalles técnicos	46
3.2 <i>Resonador Láser sintonizable</i>	51
<b>4 Resultados y discusiones</b>	<b>53</b>
4.1 <i>Dinámica de especies excitadas en la capa activa de celdas solares orgánicas</i>	53
4.1.1 Introducción	53
4.1.2 Mediciones de Absorción Transitoria	57
4.1.2.1 Celda MEH-PPV:PCBM	57
4.1.2.2 Celda P1:PCBM	65
4.2 <i>Laseo y dinámica de especies excitadas en polifluoreno</i>	74
4.2.1 Introducción	74
4.2.2 Parámetros de Laseo	78
4.2.3 Mediciones de absorción transitoria	84
<b>5 Conclusiones</b>	<b>86</b>
<b>6 Trabajo Futuro</b>	<b>90</b>
<b>7 Referencias</b>	<b>92</b>

---

## RESUMEN

---

Recientemente se han desarrollado nuevos materiales orgánicos para ser empleados como dispositivos fotovoltaicos (OPVs; por sus siglas en inglés “*Organic Photovoltaics*”) y sistemas láser. Para optimizar el funcionamiento de estos dispositivos y así hacer viable su potencial comercialización, es necesario tener un conocimiento detallado de los procesos que determinan la eficiencia de los materiales orgánicos y que son de interés para el trabajo que aquí se presenta son: fotogeneración y transporte de cargas, dinámica de especies excitadas, luminiscencia, emisión estimulada y ganancia óptica. En el presente trabajo se estudiaron las propiedades fotofísicas de nuevos polímeros sintetizados por grupos de investigación mexicanos que en colaboración durante los últimos años han dedicado sus esfuerzos al diseño y síntesis de nuevos materiales y su implementación en aplicaciones fotónicas y optoelectrónicas. En particular, esta tesis se enfoca al estudio de polímeros derivados de tiofeno con propiedades fotovoltaicas así como un polímero derivado de fluoreno altamente luminiscente y con ganancia óptica.

La primera parte de este trabajo contempla el análisis de la fotofísica de una serie de cuatro politiofenos no regiorregulares (denotados como P1–P4) que han sido empleados en la capa activa de OPVs. La motivación por estudiar estos polímeros radica en poderlos dopar con moléculas de bajo peso molecular que permitan realzar su propiedades fotovoltaicas. En particular, en los polímeros P1-P4 se observó un incremento en la eficiencia de conversión fotovoltaica de un factor de dos cuando son dopados con la molécula (6-nitro-3-(E)-3-(4-dimetilaminofenil)alideno)-2,3-dihidrobenczo[d]-[1,3,2]oxazaborol) derivada de Boro (M1). La finalidad del estudio es dilucidar los mecanismos responsables del aumento en la

eficiencia en vías de, potencialmente, poder implementarlos en otros sistemas que contienen polímeros no regiorregulares de bajo costo. El análisis de la capa activa mediante la técnica de absorción transitoria (TA; por sus siglas en inglés “*Transient Absorption*”) muestra que la presencia de M1 es capaz de incrementar el tiempo de vida de las especies excitadas en el politiofeno una vez que evita el tránsito de las especies excitadas sobre la banda polarónica por lo ha sido posible concluir que la presencia de M1 provoca una mayor densidad de especies con la posibilidad de disociarse en cargas libres, contribuyendo así al aumento observado en la eficiencia de conversión para estos dispositivos.

La segunda parte de este trabajo contempla el análisis de un polímero de conjugación cruzada basado en el monómero 4,7-bis[2-(9,9-dimetil) fluorenil]benzo[1,2,5]tiadiazolo. El polímero es denotado como PF-1 y en estudios previos ha demostrado ser un buen semiconductor, que al ser excitado genera canales de decaimiento radiativo con una eficiencia de casi el 100%. Otra aspecto que hace sumamente atractivo a este polímero, es que conserva sus propiedades ópticas al pasar de fase líquida (solución) a la fase sólida (en películas delgadas y nanoestructuras). Durante su estudio se determinaron parámetros como: umbral de láser, longitud de onda de emisión y sintonizabilidad, sección transversal de emisión estimulada y tiempo de vida de fluorescencia. Los resultados obtenidos muestran que las características de PF-1 bombeado por un fotón son comparables con el colorante láser ampliamente utilizado rodamina 6G, posicionando al polímero PF-1 como un posible candidato para aplicaciones de láser. Los resultados obtenidos para el polímero PF-1 aunados a su excelente sección transversal de excitación por dos fotones (alta absorción no lineal de dos fotones) generan un panorama interesante para implementar láseres de estado sólido que puedan ser excitados con energías ópticas correspondientes al infrarrojo cercano.

Nuestros resultados sin duda adquieren relevancia en el contexto de los nuevos avances que han sido reportados en la literatura respecto a nuevas plataformas tanto para OPVs como para medios activos láseres orgánicos.



---

## ABSTRACT

---

Recently new organic materials have been developed to be used as photovoltaic devices (OPVs) and laser systems. To optimize the operation of these devices and to make viable their potential commercialization, it is necessary to have a detailed knowledge of the processes that determine the efficiency of organic materials and which are of interest for the work that is presented here are: photogeneration and transport of excitons, excited species dynamics, luminescence, stimulated emission and optical gain. In the present work, the photophysical properties of new polymers synthesized by Mexican research groups have been studied. In recent years, they have dedicated their efforts to the design and synthesis of new materials and their implementation in photonic and opto-electronic applications. In particular, this dissertation focuses on the study of polymers derived from thiophene with photovoltaic properties as well as a highly luminous and optical gain of a fluorene derivative polymer.

The first part of this work contemplates the analysis of the photophysics of a series of four non-regiorregular polythiophenes (denoted as P1-P4) that have been used in the active layer of OPVs. The motivation to study these polymers lies in being able to combine them with molecules of low molecular weight that allow to enhance their photovoltaic properties. In particular, in the P1-P4 polymers an increase in photovoltaic conversion efficiency of a factor of two was observed when doped with the molecule (6-nitro-3- (E) -3- (4-dimethylaminophenyl) alidene) -2,3-dihydrobenzo [d] [1,3,2] oxazaborol) derivative of Boron (M1). The purpose of the study is to elucidate the mechanisms responsible for the increase in efficiency, potentially being able to implement them in other systems containing

low-cost non-regioirregular polymers. The analysis of the active layer by means of the transient absorption technique (TA) shows that the presence of M1 is able to increase the life time of the excited species in the polythiophene once it avoids The transit of the excited species on the polaronic band has been possible to conclude that the presence of M1 causes a greater density of species with the possibility of dissociating in free loads, thus contributing to the observed increase in the conversion efficiency for these devices.

The second part of this work contemplates the analysis of a cross-conjugated polymer based on the 4,7-bis [2- (9,9-dimethyl) fluorenyl] benzo [1,2,5] thiadiazole monomer. The polymer is denoted as PF-1 and in previous studies it has been shown to be a good semiconductor, which, when excited, generates radiative decay channels with an efficiency of almost 100%. Another aspect that makes this polymer extremely attractive is that it retains its optical properties when passing from liquid phase (solution) to the solid phase (thin films and nanostructures). During its study parameters such as laser threshold, emission wavelength and tenability, stimulated emission cross section and fluorescence life time were determined. The results show that the characteristics of PF-1 pumped by a photon are comparable with the widely used laser dye rhodamine 6G, positioning the PF-1 polymer as a possible candidate for lasing applications. The results obtained for the PF-1 polymer coupled with its excellent two-photon excitation cross-section (high non-linear absorption of two photons) generate an interesting picture to implement solid state lasers that can be excited with near-infrared optical energies.

Our results undoubtedly acquire relevance in the context of the new advances that have been reported in the literature regarding new platforms for both OPVs and active organic lasers.

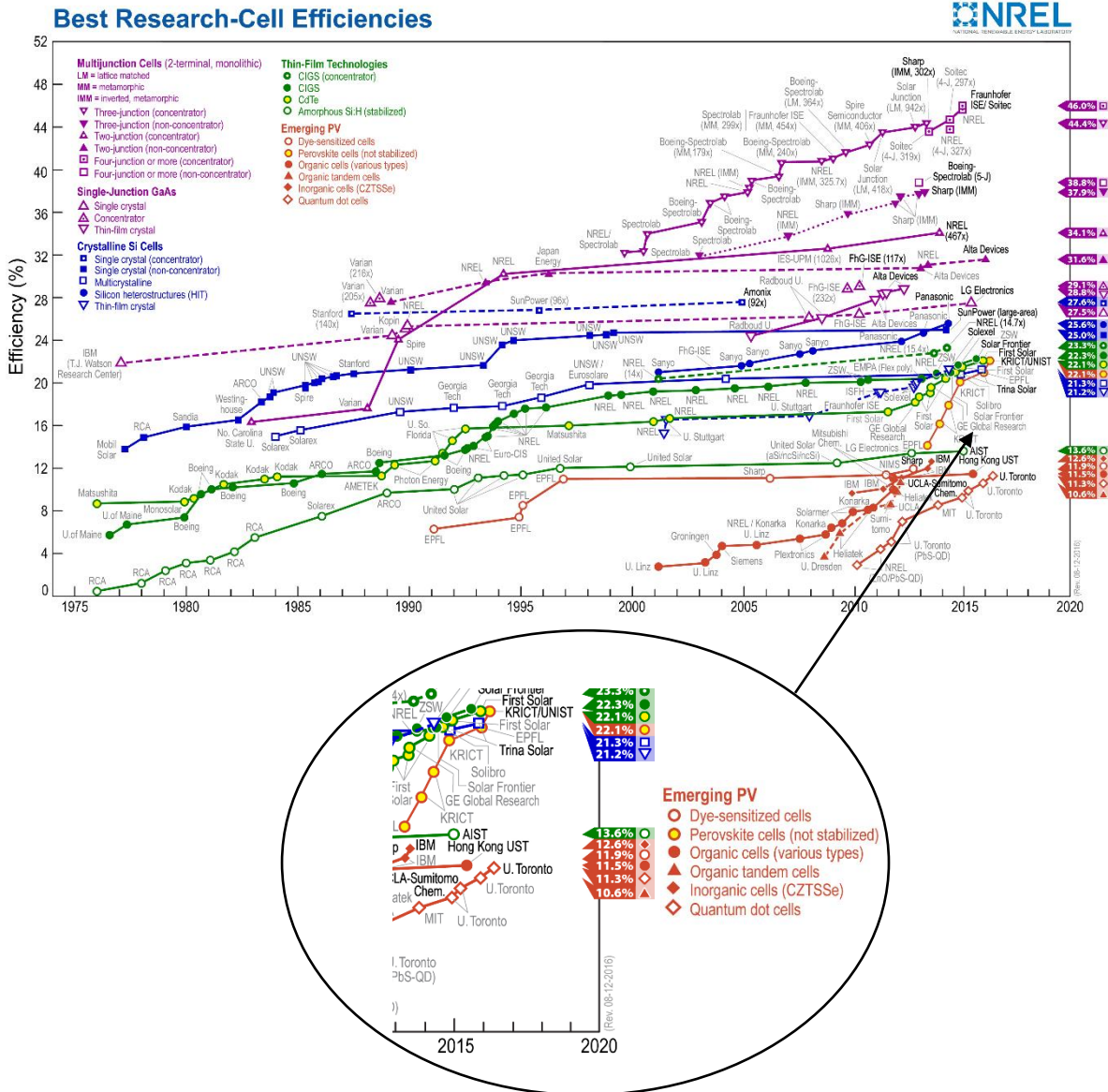
---

# 1. INTRODUCCIÓN

---

La tecnología de semiconductores inorgánicos ha estado en constante desarrollo desde la década de los 50's, como una alternativa para la generación de energía eléctrica. En particular, la industria de celdas solares de silicio desde sus inicios en el año de 1953 con eficiencias del orden del 5% ha ido evolucionando hasta lograr eficiencias por encima del 20% [1]. Desafortunadamente, la tecnología basada en materiales inorgánicos requiere condiciones muy especializadas de producción implicando altos costos y haciendo poco rentable esta tecnología en aplicaciones generalizadas, quedándose limitada a usos específicos. Aunado a lo anterior, algunos de sus componentes presentan efectos negativos sobre el medio ambiente confiriéndoles el carácter de no sustentables [2].

Como una alternativa que ha venido evolucionando desde la década de los 70's se encuentra el uso de polímeros orgánicos semiconductores para la fabricación de celdas solares debido a que los costos y métodos de fabricación son más competitivos [3]. El crecimiento en la eficiencia para estos dispositivos orgánicos fue relativamente lento pues pasaron del 0.001% al 7% durante el periodo comprendido entre 1975 y 2011 [3–5]. Recientemente, derivado del interés científico y tecnológico, se han reportado valores de eficiencias que alcanzan el 13% [6, 7] y de hasta 22% para celdas de perovskita (celdas híbridas) [7, 8], como se muestra en la Figura 1. Para lograr estas eficiencias, los dispositivos OPVs (por sus siglas en inglés; *Organic Photovoltaics*) han sido objeto de una intensa investigación desde diferentes aristas tales como los métodos de depósito de los electrodos, el diseño de nuevas arquitecturas, la síntesis de nuevos materiales para la capa activa y su fotofísica, entre otros [9–16].



**Figura 1.** Evolución de las eficiencias para diferentes tecnologías en celdas solares. Imagen tomada de [http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency_chart.jpg)

Dentro de las ventajas de los materiales orgánicos sobre su contraparte inorgánica se encuentran la posibilidad de manipular su estructura molecular para modificar sus propiedades opto-electrónicas lo que posibilita el diseño de semiconductores prácticamente hechos de acuerdo a la aplicación que se desee [17], el fácil procesamiento para generar

películas delgadas vía depósito por inmersión, centrifugado, impresión o microestampado, así como las propiedades mecánicas que le confieren flexibilidad [18].

Como uno de los aportes científicos del presente trabajo de tesis al campo de los dispositivos OPV se estudia la fotofísica de la capa activa con arquitectura de heterounión de bulto constituida por politiofeno y fulereno, y dopada con un compuesto de coordinación conteniendo Boro en su estructura. La capa activa es aquella región en la cual la radiación electromagnética es absorbida para dar lugar a los procesos de fotogeneración, transporte y disociación en cargas libres. Típicamente, la capa activa de heterounión de bulto se conforma con la unión de un material donador (politiofeno en nuestro caso) y uno aceptor de electrones (fulereno). En este trabajo, la heterounión de bulto ha sido complementada por el complejo de Boro. La inclusión de esta molécula persigue un doble objetivo: por una parte absorber radiación óptica en el rango espectral en el que los politiofenos con baja regiorregularidad no absorben eficientemente, asegurando así una absorción eficiente en el rango visible; por otra parte, actuar como un donador de electrones. Las moléculas y los polímeros orgánicos utilizados en la capa activa están conformados principalmente por heterociclos o cadenas aromáticas con una conjugación del tipo  $\pi$  que son muy importantes ya que sus enlaces covalentes permiten una deslocalización electrónica a través de su estructura molecular, favoreciendo con esto el transporte de las especies excitadas generadas [19, 20].

Diversas técnicas espectroscópicas resueltas en tiempo se han utilizado para generar estudios más completos y complejos sobre semiconductores orgánicos a partir de la aparición de la tecnología de láseres ultrarrápidos (duración temporal de picosegundos a femtosegundos)

[21]. La espectroscopia resuelta en tiempo (TDS; por sus siglas in inglés *Time Domain Spectroscopy*) a través del esquema de bombeo–prueba (*pump–probe*) engloba una serie de técnicas ópticas que permiten la caracterización electrónica y de las propiedades estructurales de especies excitadas en materiales [21, 22]. Utilizando una fuente de radiación láser pulsada y sintonizable, y una etapa de retraso temporal, el experimento de bombeo–prueba permite realizar un estudio de la fotofísica de un material a través del análisis de la dinámica de las especies excitadas. Para tal efecto el experimento de bombeo prueba consiste del traslape espacial y temporal de dos haces láser pulsados uno de ellos denominado bombeo y otro denominado prueba. El primero de ellos es típicamente más energético y es el encargado de producir especies excitadas en el material bajo estudio; mientras que el segundo monitorea tanto temporal como energéticamente la evolución de las especies excitadas, por ejemplo al interactuar directamente sobre ellas mediante un proceso de absorción transitoria inducida [21, 22]. La técnica óptica que se utilizó para inferir la dinámica de las especies excitadas mediante experimentos de bombeo-prueba lleva por nombre absorción transitoria resuelta en tiempo (TA; por sus siglas en inglés, *Transient Absorption*) y consiste en la detección del cambio en la transmisión del haz de prueba derivado de la interacción con las especies excitadas producidas por el haz de bombeo. La interacción del haz de prueba con las especies excitadas creadas por el haz de bombeo produce un transiente de absorción fotoinducida que decrece o aumenta temporalmente acorde al tiempo de vida de la especie a monitorear así como a los mecanismos de relajación que tienen lugar después de la excitación. Dado que no todas las especies presentan absorción fotoinducida (PA; por sus siglas en inglés *Photoinduced Absorption*) a la misma frecuencia óptica, es necesario variar la longitud de onda del haz de prueba con la finalidad de analizar distintas especies excitadas como excitones, singuletes, tripletes, polarones, bipolarones, singuletes, tripletes, entre otros [23–

44]. Es conveniente precisar que la dinámica de las especies excitadas analizadas en el presente trabajo se produce en ventanas temporales que pueden ir desde los femtosegundos hasta unos cuantos nanosegundos posteriores a la excitación, haciendo necesario el uso de retrasos temporales relativos entre los pulsos de bombeo y prueba con resolución de, a lo más, centenas de femtosegundos así como láseres pulsados en el régimen de femtosegundos.

De acuerdo a lo antes discutido se tiene que los polímeros  $\pi$ -conjugados poseen bandas energéticas que favorecen la absorción de radiación óptica y, por ende, la dinámica de especies excitadas. En el caso de OPVs esta absorción en la capa activa produce excitones que se disocian para dar lugar a cargas libres, las cuales son responsables de generar potencia eléctrica útil [23–44]. Debido a lo anterior el interés en OPVs ha traído como consecuencia el diseño y síntesis de una amplia variedad de nuevos polímeros semiconductores [6–20]. En el presente trabajo de investigación el interés se enfoca por una parte en estudiar procesos fotofísicos en politiofenos que encuentran aplicación en OPVs, como ya se mencionó anteriormente.

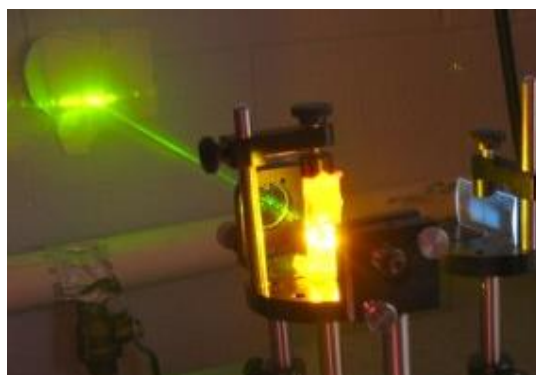
Por otra parte, también existen polímeros semiconductores que generan de manera eficiente excitones, pero que en lugar de producir cargas libres se recombinan de manera eficiente mediante canales de decaimiento radiativo como es el caso de los polifluorenos [45–47]. Estos polímeros son de interés para aplicaciones como dispositivos luminiscentes y como medios activos Láser.

Al igual que la tecnología de celdas solares, en el sector eléctrico desde sus inicios en 1962 la industria del diodo emisor de luz (LED, por sus siglas en inglés “*Light Emitting Diode*”) se ha posicionado como una alternativa tecnológicamente viable para la iluminación de bajo costo [48]. No obstante, en 1990 se reportó la electroluminiscencia en un derivado de poli-fenilvinileno (PPV) con una eficiencia superior al 20% [49]. A partir de entonces, la investigación en torno a los polímeros con propiedades tanto electroluminiscentes como fluorescentes cobro relevancia en la comunidad científica con la finalidad de cubrir el espectro visible y reproducir los colores fundamentales para la industria (rojo, verde y azul) de la electrónica, en la rama de displays.

El nacimiento de la tecnología láser en materiales orgánicos y polímeros se remonta al año de 1967 con la molécula rodamina 6G inmersa en una matriz de polimetilmetacrilato (PMMA) [50], como se muestra en la Figura 2. A partir de entonces se ha realizado una intensa investigación en el ámbito de materiales como medio activo para laseo durante la década de los 70 y 80’s, siendo la baja fotoestabilidad como el principal problema a abatir. No obstante, en 1990 se reportó la electroluminiscencia en un derivado de poli-fenilvinileno (PPV) con una eficiencia superior al 20% [51]. Posteriormente, en 1996 se observaría la emisión láser en un polímero orgánico semiconductor en estado sólido [52], abriendo la posibilidad de implementar el bombeo eléctrico en lugar del óptico. En ese momento, los láseres de materiales polímero presentaban un menor umbral de laseo ya que no era necesario utilizar matrices inertes como en el caso de los colorantes. Sin embargo, el trabajo de Hide, Heeger y colaboradores mostró una retroalimentación distribuida aleatoria de emisión estimulada del polímero poli[2-metoxi-5-(2’-etilhexiloxi)-p-fenilenovinileno] (MEH-PPV) al utilizar nanopartículas de óxido de titanio, evitando el uso de una cavidad resonante de



espejos y reduciendo el umbral de laseo [52]. Diversos mecanismos de retroalimentación como guías de onda [53] y microcavidades [54] se implementaron sobre polímeros semiconductores en estado sólido. Dentro de las configuraciones mencionadas, la retroalimentación distribuida (DFB; por sus siglas en inglés *Distributed Feedback*) es probablemente la más estudiada ya que es posible grabar la red de difracción directamente en un sustrato mediante litografía por ultravioleta (UV) para después depositar directamente la película de polímero sobre ella. Finalmente, utilizando láseres orgánicos con DFB bombeados por OLED (por sus siglas en inglés; *Organic Light Emission Diode*) o PLED (por sus siglas en inglés; *Polymer Light Emission Diode*) se han podido fabricar diodos láseres orgánicos [55, 56].



**Figura 2.** Láser de colorante Rodamina 6G. (Imagen tomada de <http://technology.niagarac.on.ca/people/mcsele/lasers/LasersDye.html>).

Un segundo aporte científico del presente trabajo de tesis se deriva entonces del estudio de la fotofísica y la caracterización como medio activo de laseo del polímero derivado de fluoreno (PF-1). Estos derivados de fluoreno han mostrado importantes características físicas y químicas derivadas de la unidad plana de bifenil que les permite no solo generar altas eficiencias de fluorescencia sino además mejorar su solubilidad, estabilidad térmica y

procesabilidad [45, 46, 57]. Aunado a esto, el polímero PF-1 presenta una conjugación cruzada lo que le permite producir una fuerte transferencia de carga en el interior de la cadena de polímero favoreciendo aún más la recombinación por fluorescencia de las especies excitadas [58].

La caracterización del PF-1 se realizó desde dos perspectivas diferentes, la primera como medio activo (en solución) para láser en una cavidad formada por un espejo plano semireflectivo y un una rejilla de difracción. Este esquema permitió obtener los parámetros de láser para PF-1 posicionándolo como un candidato viable al compararse con el estándar utilizado rodamina 6G. Por otro lado se analizó la sección transversal de emisión estimulada utilizando excitación bifotónica bajo el esquema del experimento de bombeo-prueba mediante la técnica de absorción transitoria. La motivación y razón de excitar este polímero mediante la absorción de dos fotones (absorción bifotónica) radica en el interés por generar radiación láser en el rango visible utilizando un bombeo óptico en el infrarrojo. Los polímeros como los polifluorenos pueden implementarse en estado sólido en microcavidades que permitan reducir notablemente el umbral de bombeo óptico.

Finalmente, debe resaltarse el hecho de que los polímeros aquí estudiados (tanto los politiofenos P1-P4 como el polifluoreno PF-1) han sido sintetizados en instituciones de investigación nacionales con la finalidad de que sean empleados en aplicaciones optoelectrónicas orgánicas. La implementación de estas aplicaciones, así como el estudio de las propiedades ópticas intrínsecas de los polímeros orgánicos, se han llevado a cabo en el CIO bajo una perspectiva multidisciplinaria. Esta tesis tiene por tanto como objetivo general aportar nuevo conocimiento sobre las propiedades ópticas de estos materiales. Esta

información es de suma importancia pues por una parte sirve como retroalimentación en el diseño de nuevos polímeros con propiedades optimizadas, y por otra parte permite conocer los alcances de su aplicación en opto-electrónica (OPVs) y fotónica (láseres orgánicos de estado sólido).

---

## 2. TEORÍA DE SEMICONDUCTORES ORGÁNICOS

---

### 2.1 INTRODUCCIÓN

El estudio de semiconductores orgánicos se remonta a los trabajos de Szent-Gyorgyi sobre bioquímica y de Bayliss sobre polímeros orgánicos conjugados en 1941 y 1948, respectivamente [59, 60]. A partir de entonces, la concepción de los materiales orgánicos como eléctricamente aislantes empieza a modificarse propiciando un interés en la comunidad científica para su investigación y diseño que se ha extendido hasta nuestra época.

A principios de 1960 se determinan las propiedades fotoconductoras, fotoluminiscentes y electroluminiscentes de cristales orgánicos de antraceno y, con ello se abrió un abanico de posibilidades para la implementación de los materiales orgánicos en dispositivos [61–64]. No obstante, esto no sería una realidad una vez que los cristales requerían de condiciones muy particulares de orientación en su proceso de fabricación, haciendo no solo complicado lograrlo sino además con un alto costo. La síntesis de nuevos materiales comienza su desarrollo a partir del reporte en 1973 de John Ferraris en el cual publica la síntesis de un material orgánico con alta conductividad capaz de competir con compuestos metálicos que consistía en la unión de un aceptor electrónico (tetraciano-p-quinodimetano (TCNQ)) y un donador electrónico (tetratiofulvaleno (TTF)) [65]. Había iniciado entonces la verdadera revolución para los materiales orgánicos semiconductores consolidándose en 1977 con los trabajos de Hideki Shirikawa, Alan J. Heeger y Alan G. MacDiarmid al descubrir que era posible modular la conductividad del poliacetileno (PA) mediante el dopado de especies

aceptoras de electrones como I<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> o Cl<sub>2</sub> [66, 67], recibiendo el premio Nobel de química en el año 2000, “por el descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores”. Debido al gran impacto de estos resultados, se inició un nuevo campo de investigación interdisciplinario que conjuntaría el conocimiento químico, físico y de ingeniería, simultáneamente. Actualmente, este campo se conoce como electrónica y fotónica molecular y tiene como uno de sus principales objetivos el uso de semiconductores orgánicos del tipo  $\pi$ -conjugado (basados en polímero y/o moléculas de bajo peso molecular) como sustituto de semiconductores basados en silicio. Por otro lado, como se mencionó anteriormente, el uso de semiconductores orgánicos presenta ventajas sobre su contraparte inorgánica tales como:

- Versatilidad de procesamiento en solución y depósito mediante técnicas como centrifugado (*spin coating*), inmersión, impresión y microestampado.
- Interesantes propiedades mecánicas que le confieren flexibilidad sin pérdida de eficiencia.
- La posibilidad de manipular la estructura de estos materiales para modificar sus propiedades opto-electrónicas, lo que posibilita el diseño de semiconductores prácticamente hechos de acuerdo a la aplicación que se desee [17, 18].

Algunos de los principales inconvenientes al utilizar materiales orgánicos recaen en la baja movilidad ( $<5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) que presentan, así como una posible inestabilidad bajo condiciones ambientales requiriendo en ocasiones que los dispositivos deban ser encapsulados [68]. Uno de los principales retos de la ingeniería molecular tanto ahora como a futuro es el de optimizar la eficiencia y el rendimiento de dispositivos electrónicos basados en semiconductores orgánicos a través de un profundo conocimiento de sus propiedades físicas y químicas. En

este sentido, y como ya se mencionó anteriormente, los dispositivos que han sido el motor del desarrollo de esta tecnología en las últimas décadas son OLEDs, OPVs y OFETs [3, 17, 18]. Estos desarrollos a su vez han impactado otras áreas en las que los materiales  $\pi$ -conjugados tienen potenciales aplicaciones, como láseres de polímero y aplicaciones bio-fotónicas (para la generación de bio-imágenes, diagnóstico y terapia de enfermedades).

## 2.2 BREVE CLASIFICACIÓN DE SEMICONDUCTORES ORGÁNICOS

Existe un sin número de variedades de semiconductores orgánicos, por lo que su clasificación no resulta sencilla. Algunos criterios de clasificación pueden incluir tamaño, aplicaciones, propiedades (térmicas, reológicas, eléctricas, mecánicas, ópticas, etc.), composición, y dopaje, entre otros. En el presente trabajo, y a manera de una ejemplificación breve, se realiza una clasificación en torno a una idea general de los sistemas empleados como semiconductores orgánicos basados en diversas familias de compuestos: oligoacenos (moléculas pequeñas), oligómeros y polímeros (complejos de transferencia de carga), y fullerenos, nanotubos y grafenos [68–72]. La Figura 3 muestra las estructuras químicas de las familias de compuestos y, para una mejor comprensión de éstas, a continuación se menciona una breve descripción de ellas:

- a) Oligoacenos: Son moléculas como el pentaceno (cinco unidades repetidas,  $n = 5$ ) o el tetraceno ( $n = 4$ ), así como sus derivados, cuyas estructuras cristalinas están bien definidas. Su interacción es del tipo  $\pi$ -stacking y es la de mayor influencia para determinar las capacidades de transporte de carga. En química supramolecular, el  $\pi$ -stacking se presenta en moléculas aromáticas y se deriva de la interacción entre los

orbitales  $\pi$  de la misma ( $\pi$ - $\pi$ ) debido al traslape de orbitales  $p$  en los sistemas conjugados.

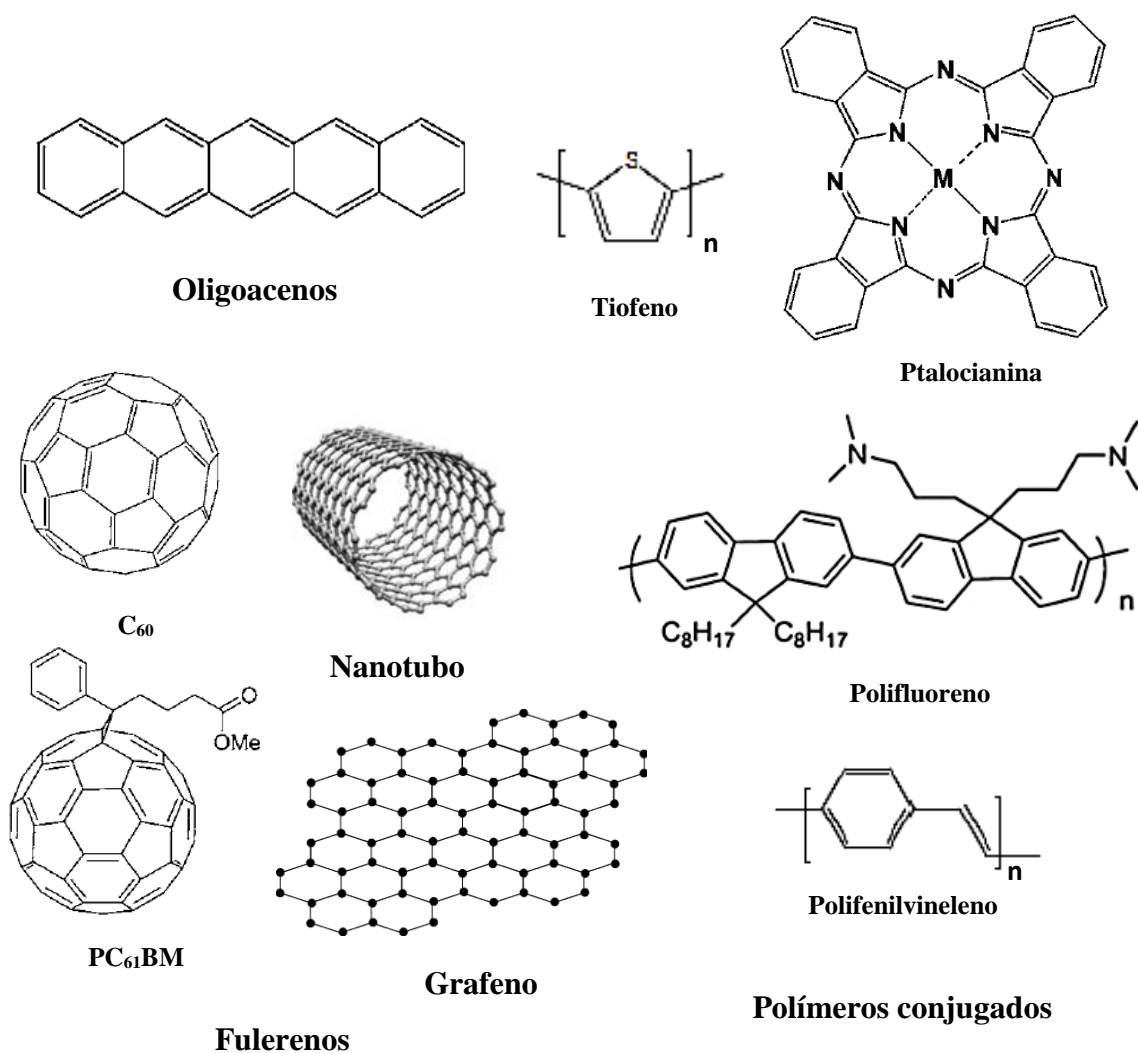
La investigación sobre este tipo de materiales se enfoca en gran parte a la relación que existe entre su estructura y sus propiedades de transporte de carga [73–77].

- b) Oligómeros y polímeros: formados por la repetición de un número finito y viable de unidades idénticas llamadas monómeros. En estos sistemas, las propiedades electrónicas dependen del grado de conjugación que se presente (enlaces dobles y simples alternados entre sí) a lo largo de todo el esqueleto molecular (denominado comúnmente *backbone*). En los oligómeros y polímeros, las propiedades moleculares por lo general convergen a un valor límite al aumentar la longitud de la cadena por lo que es posible predecir las propiedades de los polímeros a través de sus oligómeros [78–81]. En particular, los polímeros son considerados como sistemas macromoleculares y es posible clasificarlos en tres tipos: lineales (derivados de fenilvinileno, tiofeno y fluoreno, entre otros), ramificados (ftalocianinas) e híper-ramificados (dendrímeros) [78–81]. Con respecto a dispositivos de semiconductores orgánicos, dentro de los polímeros y oligómeros más estudiados se encuentran los derivados de tiofeno y fenilvinileno. Una modificación que han sufrido los oligotiofenos serían los tienoacenos que consisten en la fusión de anillos de tiofeno que presentan un incremento de la deslocalización  $\pi$ , favoreciendo una mayor interacción del tipo  $\pi$ -*stacking*, dando lugar a movilidades elevadas [82, 83]. Por su parte, algunos de los derivados de tiofeno como el P3HT regiorregular, es uno de los polímeros más estudiados y utilizados para la formación de OPVs bajo una arquitectura de heterounión de bulto (BHJ, por sus siglas en inglés, *Bulk Heterojunction*) [84]. En este sentido, los polímeros derivados de tiofenos han sido importantes una vez que se obtienen mediante una síntesis relativamente sencilla y poseen una combinación prácticamente

única entre una conjugación electrónica eficiente y una buena estabilidad química bajo condiciones ambientales [84–87]. Además de éstos, otros compuestos como los PAE (Poliarilenoetileno) han sido centro de atención por sus propiedades de luminiscencia, transporte y transferencia de carga (dinámica) [88, 89], así como los polifluorenos por sus propiedades ópticas no lineales y luminiscentes [90–94].

- c) Fullerenos, nanotubos y grafenos: estos compuestos constituyen la tercera forma alotrópica del carbono, junto con el diamante y el grafito. Dentro de los fullerenos más utilizados se encuentran  $C_{60}$ ,  $PC_{61}BM$ ,  $C_{70}$  y  $PC_{71}BM$ , todos conformados por una serie de átomos de carbono situados en una superficie esférica en la que cada carbono se une a su vecino mediante orbitales híbridos del tipo  $sp^2$ . El  $C_{60}$  y sus derivados se caracterizan por tener una buena conducción de electrones a través de sus orbitales LUMO (por sus siglas en inglés, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), generalmente con bajos niveles de energía, facilitando la extracción de carga y una movilidad de aproximadamente  $0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [95]. Los nanotubos por su parte, poseen buenas propiedades eléctricas y mecánicas posicionándolos como candidatos idóneos en dispositivos electrónicos de escala nanométrica [96]. Finalmente, el grafeno consiste de una sola capa de átomos de carbono formando una hoja hexagonal. Esta estructura presenta gran aromaticidad y permite una excelente deslocalización de los electrones a lo largo de toda la capa. Es precisamente esta aromaticidad la que confiere al grafeno excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas [97].





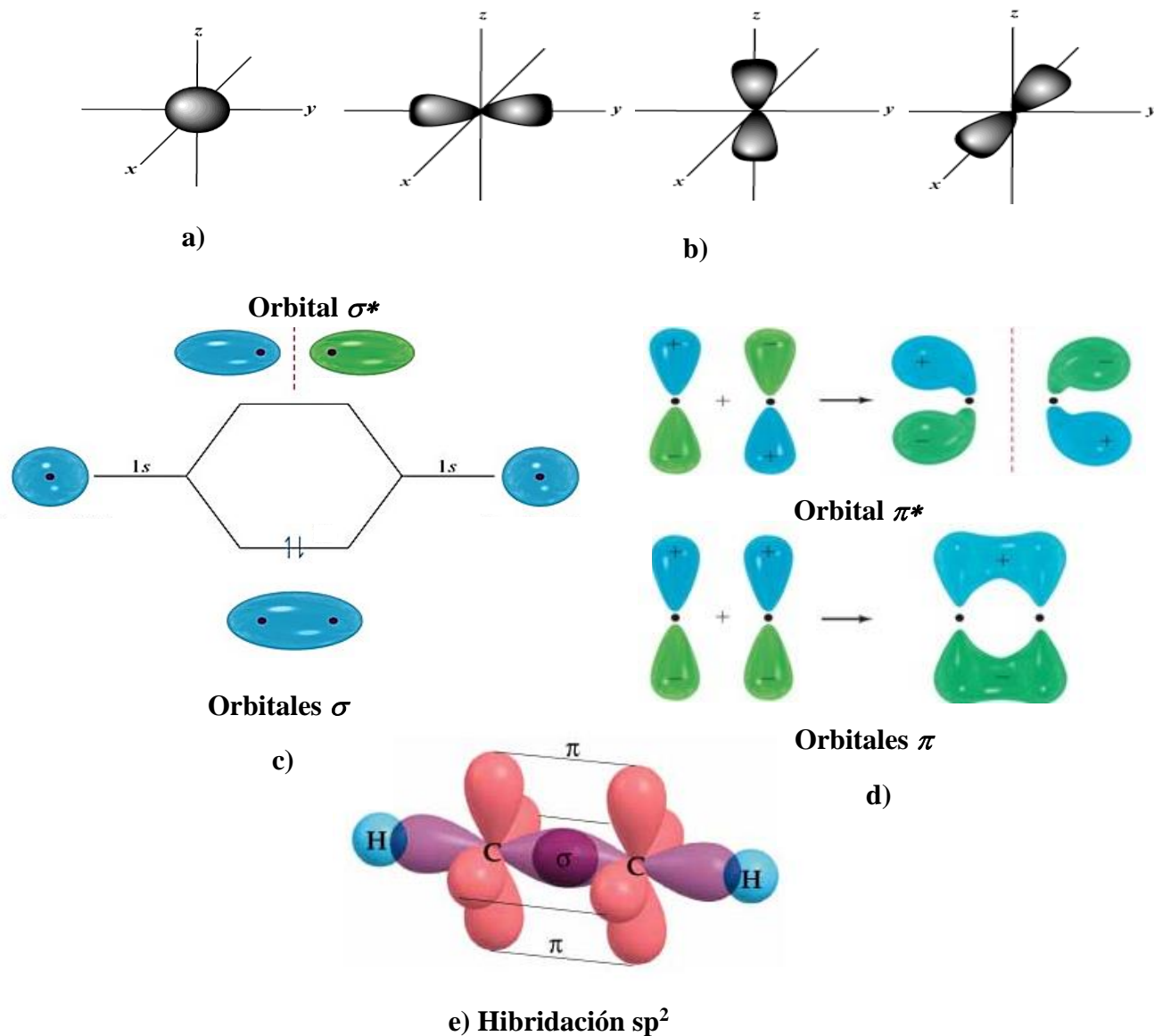
**Figura 3.** Estructura química de algunas familias de semiconductores orgánicos. Imágenes tomadas de referencia [81], <https://quimicosonador.wordpress.com/2012/12/>, <https://lidiakonlaquimica.files.wordpress.com/2015/09/estructura-nanotubo-carbono-grafito.png>

## 2.3 ASPECTOS TEÓRICOS DE GENERACIÓN Y DINÁMICA DE ESPECIES EXCITADAS EN SEMICONDUCTORES ORGÁNICOS

### *Orbitales moleculares*

Las propiedades electrónicas y ópticas de un sistema atómico se interpretan de una manera más adecuada si se utiliza la teoría mecano-cuántica del enlace de valencia, en la cual se

asume, para el enlace de valencia, que en la unión entre dos átomos de una molécula interviene una interacción entre dos electrones formando pares de electrones con ciertas restricciones geométricas. Dicha interacción se concibe como el apareamiento localizado de dos electrones alojados en orbitales atómicos. La teoría del orbital molecular propone que si dos átomos se encuentran muy próximos, sus orbitales se traslapan conformando nuevos orbitales que pueden ser enlazantes, no enlazantes (orbitales  $n$ ) y antienlazantes. Estos orbitales se posicionan en función del aumento en su energía, siendo los enlazantes aquellos con menor energía, mientras que los antienlazantes tienen mayor energía. La característica principal de estos orbitales es que pueden extenderse a todos los átomos de una molécula manteniéndolos unidos. De esta forma, el traslape de dos orbitales  $s$  produce orbitales del tipo  $\sigma$  (enlazante) y  $\sigma^*$  (antienlazante) mientras que el traslape de dos orbitales  $p$  produce orbitales del tipo  $\pi$  (enlazante) y  $\pi^*$  (antienlazante). Por otra parte, el traslape entre orbitales  $s$  y  $p$  conforma orbitales híbridos ( $sp^n$ ) que se superponen creando nuevos enlaces ( $\sigma$  y  $\pi$ ) y, a su vez justifican la geometría molecular [18, 68, 69, 98–100].



**Figura 4.** Representación de los orbitales a) s, b) p, c)  $\sigma$  y d)  $\pi$ . Imagen tomada de <http://gruposkepler.blogspot.mx/2012/06/numeros-cuanticos.html>, e) hibridación  $sp^2$ . Imagen tomada de <http://www.quimitube.com/videos/hibridacion-sp-con-enlaces-triples-carbono-carbono-etino-o-acetileno>

La Figura 4 muestra la formación de los orbitales enlazantes y antienlazantes  $\sigma$  y  $\pi$  a partir de los orbitales s y p, respectivamente. Un enlace se lleva a cabo cuando un orbital enlazante se encuentra lleno y su antienlazante correspondiente está vacío. Si un electrón situado en un orbital enlazante es excitado, por ejemplo mediante radiación electromagnética, a su antienlazante, entonces la interacción del par electrónico se rompe [98, 99]. Las propiedades

de conducción en los sistemas macromoleculares orgánicos surgen de la deslocalización electrónica a través de su esqueleto aromático en donde cada átomo de carbono presenta hibridación de tipo  $sp^2$ . Típicamente, este tipo de hibridación surge de la combinación de un orbital  $s$  y dos orbitales  $p$  conformando enlaces simples  $\sigma$  y enlaces dobles  $\sigma$  y  $\pi$ , como se muestra en el panel e) de la Figura 4. De esta manera la cadena unidimensional se conforma con enlaces simples y dobles alternados entre sí y su distancia representa un parámetro importante a considerar al cuantificar la distorsión de la cadena. Este parámetro se conoce como distancia de alternancia de enlaces (BLA, por sus siglas en inglés *Bond Length Alternation*) [68, 69, 101].

### ***Transiciones electrónicas***

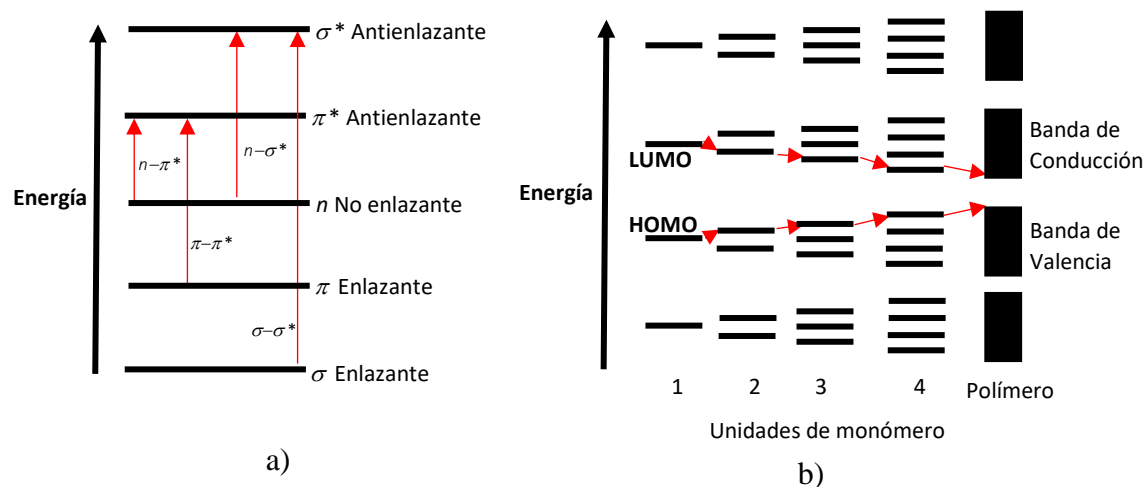
Como se mencionó anteriormente, cuando un electrón que se encuentra en un orbital molecular enlazante es excitado y, en consecuencia, promovido a su correspondiente orbital antienlazante se da lugar a un proceso de transferencia electrónica entre niveles moleculares. A este respecto, el orbital enlazante conforma el HOMO (por sus siglas en inglés, *Highest Occupied Molecular Orbital*), mientras que el orbital antienlazante el LUMO, de manera que las transiciones electrónicas tiene lugar entre el HOMO y el LUMO, como se muestra de manera cualitativa en la Figura 5–a). Estas transiciones se pueden clasificar de la siguiente manera:

- a)  $\sigma-\sigma^*$ , con la mayor energía (región ultravioleta de vacío, 100 – 200 nm del espectro de radiación electromagnética).

b)  $n-\sigma^*$ , localizadas en la región del ultravioleta comprendida entre los 150 – 250 nm.

La energía de estas transiciones depende del tipo de enlace atómico y de la extensión de la estructura de la molécula.

c)  $\pi-\pi^*$ ,  $n-\pi^*$ , con energías más bajas que las transiciones  $\sigma-\sigma^*$  y  $n-\sigma^*$  se localizan en el rango entre 200–700 nm.



**Figura 5.** a) Esquema de las transiciones electrónicas entre orbitales moleculares, b) Proceso de formación de bandas energéticas como resultado de un aumento en el número de unidades repetidas en un polímero.

En un sistema macromolecular los orbitales moleculares se convierten en bandas (ver Figura 5–b)), de tal forma que las transiciones de absorción se agrupan formando diferentes regiones ensanchadas conocidas como bandas de absorción y pueden ser principales y/o secundarias.

Los materiales orgánicos pueden ser utilizados como semiconductores del tipo  $p$  (conductores de huecos) a través de la banda energética HOMO o como material tipo  $n$  a través de la banda energética LUMO. La mayoría de los materiales semiconductores orgánicos que no han sido modificados o dopados tienden a comportarse como materiales del tipo  $p$  debido a sus bajos niveles energéticos para el HOMO. Desafortunadamente, estos

mismos materiales presentan altos niveles LUMO lo cual dificulta en conjunto la generación de carga y su transporte a lo largo del material además de contribuir a una inestabilidad química en condiciones ambientales [18, 68, 69, 98–101]. Uno de los retos que aborda la ingeniería molecular es el de diseñar nuevos materiales con bajos niveles de LUMO y una manera de hacerlo es a través de la incorporación de grupos funcionales como F, Cl, CN, CF<sub>3</sub>, entre otros [18, 68, 100].

Para lograr sistemas semiconductores con buenas propiedades ópticas (absorción y emisión) y electrónicas es importante considerar la separación entre el HOMO y el LUMO. A dicha separación se le conoce comúnmente como el *band gap* [68, 69] del semiconductor y su control se vuelve importante ya que representa uno de los factores que conducen al diseño de polímeros con altas eficiencias de fotoluminiscencia y absorción (OPVs) [95] y electroluminiscencia (OLEDs) [18]. De acuerdo con los trabajos de Roncali [102], el *band gap* de un semiconductor orgánico está determinado por la suma de cinco componentes:

$$E_g = E_{BLA} + E_{res} + E_{Sub} + E_{\theta} + E_{Int} \quad (1)$$

en donde,  $E_{BLA}$  se relaciona con las diferentes longitudes de enlace químico en el sistema conjugado que intervienen para la deslocalización de los electrones;  $E_{res}$  es la energía resonante no equivalente entre las formas aromáticas y quinoidales del sistema conjugado;  $E_{Sub}$  se determina por la presencia de electrones donados o aceptados por el anillo aromático;  $E_{\theta}$  es determinado por el ángulo diedro entre dos anillos vecinos;  $E_{Int}$  es determinado por la interacción intermolecular.

De acuerdo con esto, una manera de modificar el *band gap* puede ser:

1. Reducción en  $E_{res}$  mediante la incorporación de enlaces dobles entre anillos aromáticos, lo cual conlleva a un decremento tanto en el grado de aromaticidad así como en las interacciones del tipo estéricas, cuya consecuencia directa es un mayor planaridad en el sistema.
2. Un incremento en la rigidez de la cadena conjugada como consecuencia de un aumento en el número de enlaces covalentes contribuyendo a la planaridad del sistema e incrementando la eficiencia de fotoluminiscencia.
3. La incorporación de grupos aceptores o donadores sobre la cadena. Por lo general se obtiene un mejor resultado con la incorporación de sustituyentes donadores como los grupos alquilo y alquilo-sulfanilo.
4. Un incremento en el porcentaje de formas quinónicas en la cadena.
5. La colocación de sustituyentes donadores y aceptores alternados propiciando un ensanchamiento de las bandas de conducción y valencia.

A medida que el número de unidades aumenta, las bandas energéticas se ensanchan reduciendo la separación del *band gap*, como se muestra en la Figura 5-b). No obstante, existen otros factores que limitan el ancho del *band gap* tales como la planaridad de la molécula, la presencia de unidades aceptoras y receptoras, el atrapamiento de especies excitadas, la repetitividad de la estructura conjugada derivada del mismo monómero (regiorregularidad), la formación de nuevos niveles energéticos producto de las impurezas u orbitales no enlazados, entre otros [63, 65, 69, 101]. Considerando estos factores es posible obtener sistemas con *band gap* bajos (aproximadamente 1.8 eV) [103].

### *Estados electrónicos excitados*

Cuando se disocia un par electrónico que conforma un enlace covalente por excitación electrónica, la especie excitada promovida al orbital antienlazante puede conformar ciertas configuraciones en el estado excitado según el acoplamiento y orientación de su espín. De esta forma, al excitar un par de electrones que conforman al enlace covalente, uno de ellos será promovido al estado excitado y en el caso de conservar la misma orientación de su espín respecto al estado base el espín resultante es cero y el estado excitado se denomina estado singulete. En caso contrario, el espín resultante es uno y se forma un estado excitado del tipo triplete. Es importante recalcar que para cada estado singulete ( $E_1, E_2, E_3, \dots$ ) existe un correspondiente estado triplete asociado ( $T_1, T_2, T_3, \dots$ ). Además el decaimiento por recombinación de estados singuletes produce emisión por fluorescencia mientras que para los estados tripletes produce emisión por fosforescencia [98–100, 104–106]. Existen múltiples formas de promover el efecto luminiscente en materiales orgánicos considerando diferentes formas de excitación electrónica como: radiación electromagnética en las regiones UV y Visible (fotoluminiscencia) [11]; campo eléctrico externo (electroluminiscencia) [18]; reacción química (quimioluminiscencia) [107]; ultrasonido (sonoluminiscencia) [108]; excitación térmica (termoluminiscencia) [109]; o un campo magnético externo (magneto-luminiscencia) [110].

Durante las transiciones electrónicas de los sistemas luminiscentes el electrón deja en el orbital enlazante un hueco conformando un par electrón–hueco acoplado por un potencial coulombico. El par electrón–hueco por lo general se denomina excitón y se representa como una cuasi partícula de espín entero con la capacidad de desplazarse a través del HOMO y el LUMO sobre la red formada en un sistema macromolecular [23–25]. En materiales



inorgánicos los excitones son del tipo *Wannier–Mott* con una distancia de separación menor a 10 nm y una energía de acoplamiento del orden de los 10 meV, por lo que se pueden disociar fácilmente con la energía térmica ( $E_T \sim 25 \text{ meV}$ ) [68, 111]. En los semiconductores orgánicos los excitones son del tipo *Frenkel* con una interacción mucho mayor (1–1.5 eV) debido en parte a los bajos valores de sus constantes dieléctricas al igual que a la distancia de separación ( $r < 1 \text{ nm}$ ) [26, 68].

### ***Fotogeneración de carga eléctrica en OPVs***

En esta sección se describe el mecanismo de fotogeneración de cargas que es fundamental para el funcionamiento de OPVs. Como se mencionó anteriormente, si un semiconductor orgánico absorbe radiación electromagnética con una energía igual o mayor al *band gap*, se produce un par electrón–hueco unido por un potencial del tipo coulombiano de la forma:

$$V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \quad (2)$$

Donde  $e$  es la carga del electrón,  $\epsilon_r$  la constante dieléctrica del medio,  $\epsilon_0$  la permitividad del vacío y  $r$  es la distancia de separación entre el par electrón–hueco [112]. El excitón formado es de tipo singlete y se puede desplazar a lo largo de la cadena del polímero conductor durante unas cuantas decenas de nanosegundos hasta alcanzar su longitud de difusión para posteriormente recombinarse [26, 68]. Una forma de disociar al excitón es mediante la presencia de un material aceptor de electrones de tal forma que se genere un potencial en la interface con el polímero semiconductor con una intensidad mayor a la del potencial que mantiene ligado al excitón [3, 95]. Otros mecanismos de disociación conocidos consisten en

la aplicación de un campo eléctrico externo así como la interacción con impurezas y defectos en el semiconductor [7, 85]. En comparación con un material inorgánico, los excitones formados en un polímero conjugado poseen una mayor localización espacial originada por el acoplamiento del excitón que induce una deformación en la cadena, por lo que la creación de especies excitadas va generalmente acompañada de una relajación en la estructura molecular [85]. Para un polímero regiorregular que no posee segmentos de oxidación u algún tipo de dopaje (no degenerado), como lo es el caso del politiofeno, la relajación molecular se caracteriza por un reajuste en la longitud de alternancia del enlace C–C que conlleva a un cambio de la forma aromática a la forma quinoidal en algunas unidades de monómero en la cadena disminuyéndose hasta restaurar nuevamente la forma aromática. El resultado del reajuste en la longitud de alternancia del enlace provoca una mayor rigidez y planaridad [27]. Por su parte, en los derivados de PPV la literatura sugiere que los excitones del tipo singulete pueden extenderse hasta por seis unidades de monómero; mientras que los excitones del tipo triplete pese a que provocan una mayor deformación estructural en la cadena poseen una longitud menor con tan solo una o dos unidades de monómero [70]. Es precisamente esta relajación en la estructura de la cadena la que provoca una mayor energía de acoplamiento entre excitones en los polímeros conjugados respecto a los semiconductores inorgánicos [113]. Sin embargo, el hecho de que los polímeros semiconductores presentan menores constantes dieléctricas contribuye al aumento en el potencial de acoplamiento una vez que suprime los efectos de apantallamiento sobre las cargas [85].

Para lograr dispositivos (OPVs, en esta caso) eficientes, el excitón debe moverse de la cadena de polímero a la interfaz con el material aceptor de electrones para lograr su disociación difundiéndose aleatoriamente sobre una mezcla del tipo donador/aceptor. Esta difusión

aleatoria, generalmente se describe mediante un proceso de transferencia incoherente de energía del tipo Förster el cual se puede producir tanto intramolecular como intermolecularmente y típicamente presenta una energía menor que la del excitón. Este proceso de transferencia de energía resulta en atrapamiento de excitones en las inhomogeneidades de la cadena del polímero derivado del aumento en la cantidad de estados excitados. Estas inhomogeneidades son por lo general producidas por defectos en la cadena (enlaces covalentes no conectados) y por la presencia de agregados [28, 114].

Una vez que los excitones alcanzan la interface entre el aceptor y el donador se produce un estado de transferencia de carga (CT, por sus siglas en inglés *Charge Transfer*) generado por el gap de energía que existe entre el nivel LUMO del aceptor y el nivel HOMO del donador. De esta forma por lo general en los polímeros conjugados que no han sido mezclados con un material aceptor es complicado alcanzar la disociación a través de este estado CT debido a los bajos valores de movilidad de cargas ( $<5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ), la distancia típica de desplazamiento de excitones ( $\approx 100 \text{ nm}$ ) y de las cargas cuasi-libres ( $\approx 3 \text{ nm}$ ) así como al pobre apantallamiento de cargas que presentan, provocando recombinación de excitones en forma de emisión fotónica o fonónica [24, 30, 31]. Para cuantificar la probabilidad de que un excitón se pueda disociar en un polímero conjugado nos remontamos al modelo de *Onsager*, el cual propone que un fotón absorbido provoca un excitón localizado conformado por un hueco acoplado a un electrón cuya energía es mayor que la energía térmica. Este electrón caliente experimenta movilidad sobre la cadena hasta alcanzar su equilibrio térmico a una cierta distancia del hueco, denominada longitud térmica [26, 32, 33, 115–121]. El par electrón–hueco formado a la longitud térmica posee la energía del estado CT y la competencia que existe entre la disociación o recombinación se delimita por el radio de captura de *Coulomb*

$r_c$  definido como la distancia a la cual la atracción coulombica es igual a la energía térmica  $k_bT$ , esto es:

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0k_B T} \quad (3)$$

Donde  $e$  es la carga del electrón,  $\epsilon_r$  la constante dieléctrica del medio,  $\epsilon_0$  la permitividad eléctrica de vacío,  $k_B$  la constante de *Boltzmann* y  $T$  la temperatura. Si la longitud térmica es mayor que el radio de captura de *Coulomb* entonces el excitón se disociará, y en caso contrario dependerá de una cierta probabilidad de escape sujeta a la presencia de un campo eléctrico externo, de lo contrario el excitón se recombina. Esta propuesta hecha por *Onsager* fue modificada en 1984 por *Braun* quien remarcó la importancia de asignarle un tiempo de vida finito al estado CT [26, 32, 33, 115–121]. Este tiempo de vida se deriva del hecho que en la propuesta de *Onsager*, si la separación entre los iones que conforman el excitón se reducía a cero, entonces se daba un proceso de recombinación y el excitón desaparece; sin embargo para *Braun* este argumento es inapropiado una vez que *Onsager* propone longitudes térmicas entre 2.5–3.5 nm para la probabilidad de escape por presencia de un campo eléctrico externo, contrario a las reportadas en la literatura (del orden o menor a 1 nm) [26, 32, 33, 115–121]. *Braun* redefine la probabilidad de escape por presencia de un campo eléctrico externo en términos de una constante  $k_d$  para la disociación y una constante  $k_f$  para la recombinación, de la forma:

$$P(E) = \frac{k_d(E)}{k_f + k_d(E)} = k_d(E)\tau(E) \quad (4)$$

Donde  $P(E)$  es la probabilidad de escape y  $\tau(E)$  es el tiempo de vida del estado CT. Los tiempos de vida para el estado CT encontrados con la aproximación de *Braun* corresponden a  $\tau = 10^{-8}$  s y son congruentes con los reportados en la literatura para algunas mezclas de polímero y fulereno [26, 32, 33, 115–121]. Para el caso particular de una heterounión de bulto, el estado CT se forma en la interfaz entre los materiales aceptor y donador, limitando aún más la teoría de *Onsager. Arkhipov* [26, 32, 33, 115–121] por su parte, propone una nueva modificación que consiste en la formación parcial de un dipolo en los niveles HOMO del material donador y LUMO del material aceptor que a la postre se convierte en el estado CT con una energía superior al potencial de acoplamiento del excitón, propiciando un proceso mucho más eficiente en la disociación de aquellos excitones que han logrado llegar a la interface. Sin embargo, este modelo supone una mayor concentración de material aceptor y una alineación horizontal entre los niveles energéticos de la cadena de polímero y el fulereno y al mismo tiempo, un arreglo apropiado de los mismos que favorezca el transporte de electrones ya sea por cascada o por intercambio isoenergético [26, 32, 33, 115–121]. En la práctica al momento de producir materiales aceptores y donadores para dispositivos del tipo OPVs es deseable que exista un *band gap* de al menos 0.3 eV entre niveles LUMO para lograr un transporte de electrones eficiente vía cascada aunque se han realizado celdas en las cuales no se cumple con esta restricción reflejando la presencia de un transporte isoenergético, siendo este último menos eficiente que el primero [3, 5, 70].

### ***Transporte de carga***

En los semiconductores, la movilidad de los portadores de carga ( $\mu$ ), de acuerdo con el modelo de *Holstein* [34, 122, 123], se puede analizar desde la perspectiva de dos mecanismos principales: el primero relacionado con el transporte a través de los niveles o bandas energéticas (conocido como *tunnelling*); y, el segundo mediante *hopping*, derivado de una deslocalización de carga a lo largo de toda la red del material. De esta manera es posible considerar la movilidad de las especies portadoras de carga de la siguiente manera:

$$\mu = \mu_{\text{tun}} + \mu_{\text{hop}} \quad (5)$$

Donde,  $\mu_{\text{tun}}$  corresponde a la conducción entre bandas (*tunnelling*) conocido también como transporte a bajas temperaturas,  $\mu_{\text{hop}}$  debido al transporte por *hopping* a temperatura ambiente. En los sistemas de polímeros orgánicos se presenta un transporte del tipo *hopping* incoherente producto de la distorsión que existe en la cadena, caracterizado por pequeños saltos entre moléculas adyacentes mediante un proceso térmico en sistemas para los cuales la carga se encuentra localizada [34, 70, 122, 123].

De acuerdo con la teoría de *Marcus* [34, 122, 123], las especies excitadas se deslocalizan en moléculas individuales dentro de la cadena del polímero provocando una redistribución de las moléculas al igual que una reorganización estructural. Como consecuencia de esto, se producen interacciones entre las especies excitadas y la cadena, generando nuevos estados energéticos denominados polarones. El transporte de excitones por hopping se caracteriza

entonces por un proceso difusivo relacionado con el coeficiente de difusión (D) del material, típicamente relacionado con la longitud de la cadena, a través de la ecuación [34, 122, 123]:

$$\mu_{hop} = \frac{eD}{k_B T} \quad (6)$$

Para el caso particular de los semiconductores orgánicos del tipo  $\pi$ -conjugado, como los utilizados en el presente trabajo de tesis, el coeficiente D se considera solo en términos del producto de la velocidad de transferencia de carga entre moléculas ( $v_m$ ) y la distancia ( $l$ ) entre dos moléculas subsecuentes implicadas en el proceso de transferencia de carga. La expresión para determinar  $v_m$  se conoce como ecuación semiclásica de *Marcus* y está dada por:

$$v_m = \frac{4\pi^2}{h} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} t^2 \exp\left[\frac{-\lambda}{4\pi k_B T}\right] \quad (7)$$

Donde el parámetro ( $\lambda$ ) representa la energía de reorganización, relacionada con el impacto de la fotogeneración de excitones sobre la geometría molecular así como la polarización de las moléculas subyacentes y ( $t$ ) el acoplamiento electrónico relacionado con las interacciones entre las moléculas implicadas. Al utilizar esta aproximación es posible evaluar la movilidad debida al *hopping* en los polímeros semiconductores orgánicos del tipo  $\pi$ -conjugado de la siguiente manera [35–38]:

$$\mu_{hop} = \frac{el^2}{k_B T} \frac{4\pi^2}{h} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} t^2 \exp\left[\frac{-\lambda}{4\pi k_B T}\right] \quad (8)$$

Por otro lado, el modelo de *Mott* parte de un acercamiento energético de los niveles involucrados en el transporte de los excitones [39]. Este acercamiento implica el hecho que los excitones saltan de un nivel energético a otro alrededor del nivel de *Fermi*, produciéndose así una serie de estados energéticos disponibles con una energía menor a la del nivel LUMO de la cadena de polímero conformando una banda energética denominada polarónica que se localiza en ciertas regiones de la cadena de polímero dependiendo básicamente de aquellas deformaciones o cambios estructurales locales. El argumento central de la propuesta de *Mott* recae en el hecho que en las inmediaciones del nivel de *Fermi* el *band gap* entre los niveles HOMO y LUMO es menor, por lo que es posible suponer una distribución de estados uniforme con una tasa de transición entre niveles *i* y *j* dada por [39]:

$$\exp \left[ -\frac{E_j - E_i}{kT} \right] \quad (9)$$

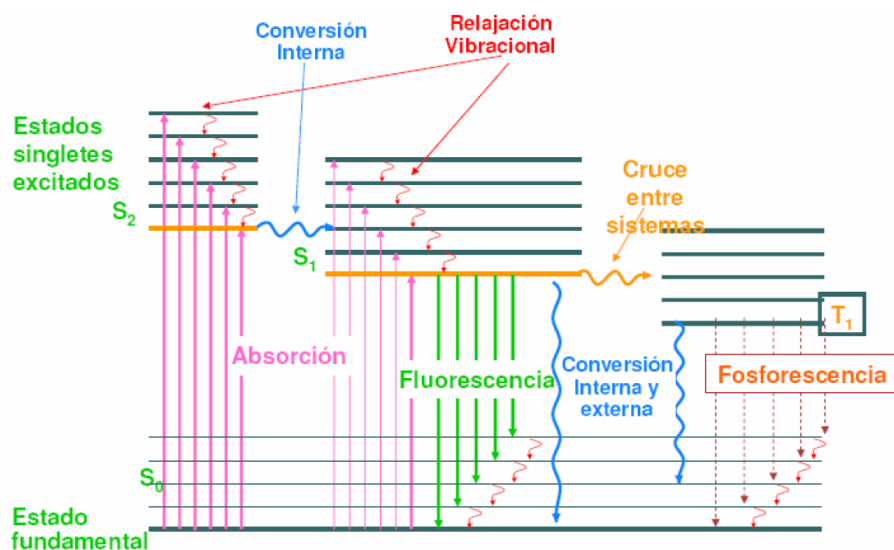
Finalmente, es importante mencionar que un transporte eficiente implica una buena movilidad entre moléculas; sin embargo existen algunos factores que afectan a la movilidad de los excitones como el empaquetamiento molecular, las impurezas y defectos, la temperatura y el campo eléctrico, entre otros. Es posible distinguir dos tipos de empaquetamiento molecular: *herringbone* y  *$\pi$ -stacking*. El primero de ellos es debido a las interacciones  $\pi$ - $\pi$  y CH- $\pi$  y se presenta generalmente en moléculas pequeñas y oligómeros; mientras que el segundo se deriva del traslape intermolecular de los orbitales *p* en los sistemas con conjugación  $\pi$  y es predominante de los polímeros. Por su parte, las impurezas y defectos producen trampas para los excitones. En los polímeros orgánicos, las trampas por lo general se asocian tanto a la presencia de elementos no enlazados en la cadena de polímero, como a



una deformación de tipo diagonal a lo largo de la cadena debido a la presencia de distintos tamaños de moléculas con diferentes longitudes entre ellas cuya consecuencia directa recae en fluctuaciones locales en los niveles HOMO y LUMO [26, 39, 85].

### ***Procesos de emisión***

La emisión en materiales orgánicos se debe a los procesos de recombinación en los estados excitados electrónicos, los cuales pueden ser del tipo radiativo (emisión de fotones) o no radiativo (emisión de fonones) y se describe mediante el diagrama de *Jablonski* como se muestra en la Figura 6.



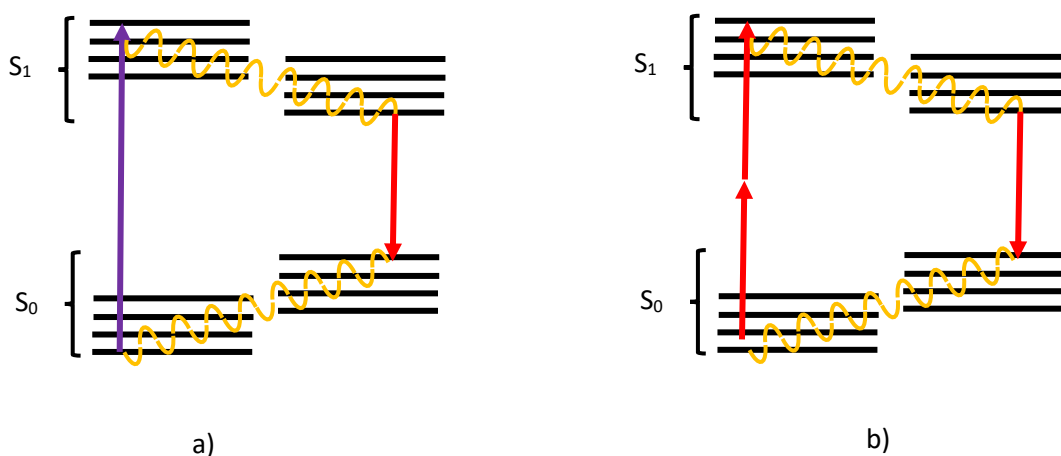
**Figura 6.** Diagrama de Jablonski. Imagen tomada de [http://catedras.quimica.unlp.edu.ar/qa3/Clases\\_Teoricas/Fluorescencia.pdf](http://catedras.quimica.unlp.edu.ar/qa3/Clases_Teoricas/Fluorescencia.pdf)

Conforme a lo discutido anteriormente, y como se ilustra en el diagrama mostrado en la Figura 6, los estados electrónicos son del tipo singlete y triplete y se denotan por S y T respectivamente. De acuerdo con el principio de *Frank Condon*, es posible considerar las transiciones en forma vertical en el diagrama de *Jablonski* una vez que durante las

transiciones electrónicas las posiciones de los núcleos en la cadena aromática no cambian [122]. Los electrones alcanzan los estados excitados  $S_1$  o  $S_2$  directamente por absorción de radiación de forma prácticamente instantánea durante los primeros femtosegundos seguidos a la excitación; posterior a esto ocurre una conversión interna o relajación vibracional que puede prolongarse inclusive hasta algunas pocas centenas de picosegundos. El proceso de emisión por fluorescencia sigue a la conversión interna y se origina por el decaimiento de las especies excitadas hacia los niveles fundamentales  $S_0$ , siendo el proceso completo de fluorescencia con una duración de unos pocos nanosegundos [34, 70]. Por otro lado, cuando las especies excitadas se encuentran en el nivel  $S_1$  se puede producir un entrecruzamiento de sistemas derivado de la conversión del espín hacia un estado triplete presentando un decaimiento por fosforescencia que se puede prolongar hasta los milisegundos [34, 70].

En materiales orgánicos, además de los procesos de emisión espontánea pueden tener lugar los procesos de emisión estimulada. Los procesos de emisión espontánea son de interés práctico para OLEDs y PLEDs, y los de emisión estimulada para láseres orgánicos. Debe destacarse que en algunos polímeros  $\pi$ -conjugados la sección transversal de emisión estimulada puede ser notablemente grande, lo cual posibilita la observación de ganancia óptica aún sin el uso de retroalimentación por medio de cavidades externas. Para explicar de una mejor forma los procesos de emisión estimulada en compuestos orgánicos se recurre a un sistema de cuatro niveles (véase panel a) de la Figura 7), en los cuales se presenta la excitación por absorción en el nivel energético más bajo del estado  $S_0$  seguido de una relajación vibracional hacia los niveles más bajos del estado  $S_1$  que dan pie a un proceso de emisión que puede ser espontánea o estimulada entre estos niveles. Es importante notar que la emisión estimulada está condicionada a la existencia de otros fotones, por lo que

típicamente es necesario contar con una cavidad resonante. Finalmente se presenta una nueva relajación vibracional que va del nivel más alto al nivel más bajo del estado  $S_0$ . Es importante notar que la longitud de onda de emisión es mayor que la longitud de onda de absorción por lo que es posible observar un corrimiento al rojo entre ambas conocido como corrimiento *Stokes* [124].



**Figura 7.** a) Diagrama de cuatro niveles, b) diagrama de cuatro niveles para excitación bifotónica.

En los dispositivos de láser se pretende que la excitación no sea continua puesto que, como se mencionó anteriormente, ocurre un proceso de entrecruzamiento de sistemas que da origen a excitones de tipo triplete con un tiempo de vida mayor, disminuyendo la eficiencia del láser. El uso de un láser pulsado como fuente de bombeo permite observar la dinámica de especies excitadas una vez que favorece un decaimiento que da origen a procesos de emisión de los estados singuletes y al mismo tiempo una relajación de los estados tripletes creados por entrecruzamiento de sistemas. Esta es una de las principales razones por las cuales no se ha conseguido un láser orgánico que opere en modo continuo [124]. Por otra parte, es importante recalcar que existen procesos de tipo multifotón que permiten la creación de especies

excitadas, como se muestra en el panel b) de la Figura 7. Estos procesos resultan importantes una vez que conducen a la posibilidad de utilizar radiación en el infrarrojo cercano como bombeo potencializando las propiedades no lineales en los polímeros y disminuyendo el costo de producción de láseres de este tipo una vez que se evita el uso de cristales que produzcan segundo o tercer armónico óptico sobre el haz fundamental de bombeo,

---

## 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

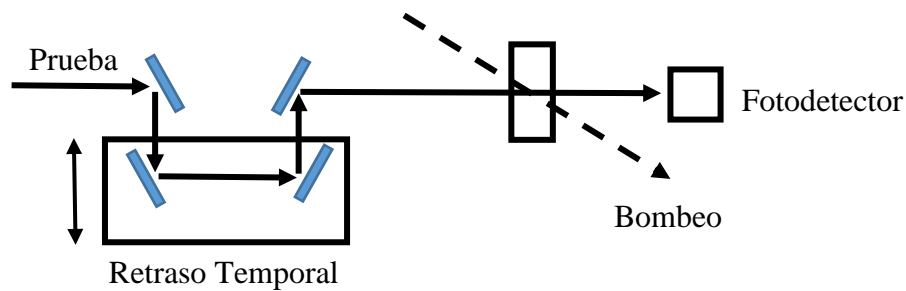
---

### 3.1 ESPECTROSCOPIA POR ABSORCIÓN TRANSITORIA (TA)

En general, la absorción de un material que no ha sido excitado se representa por  $\alpha(\omega)$ , donde  $\omega$  es la frecuencia óptica incidente; sin embargo, cuando un material es excitado con una energía igual o superior a su *band gap*, éste produce especies excitadas y su absorción se modifica en una cantidad  $\Delta\alpha(\omega)$  mostrando una evolución del tipo exponencial caracterizada por una serie de constantes de tiempo asociadas a los diferentes procesos físicos que se llevan a cabo durante la dinámica de las especies excitadas por lo que es posible definir la cantidad  $\Delta\alpha(\omega)$  de la siguiente manera [21, 125]:

$$\Delta\alpha(\tau, \omega) = \Delta\alpha(\omega) \exp(-\tau/\tau_{\text{ex}}) \quad (10)$$

en donde  $\tau$  representa el retraso temporal entre los pulsos de bombeo y prueba ocasionado por la diferencia de camino óptico entre ellos, como se puede observar en la Figura 8, y  $\tau_{\text{ex}}$  el tiempo de decaimiento derivado de la dinámica de las especies excitadas producidas en el material.



**Figura 8.** Retraso temporal  $\tau$  entre los pulsos de bombeo y prueba derivado y controlado por la diferencia de camino óptico entre los pulsos.

La intensidad transmitida por el material será entonces:

$$I(\tau) = I_0 \exp(-\alpha L) \exp \left[ -\Delta\alpha \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_{ex}}\right) L \right] \quad (11)$$

Donde L representa el espesor de la muestra. Si se asume que  $\Delta\alpha L \ll 1$  es posible hacer una aproximación para la segunda exponencial mediante una serie de Taylor de la forma:

$$I(\tau) \approx I_0 \exp(-\alpha L) \left[ 1 - \Delta\alpha \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_{ex}}\right) L \right] \quad (12)$$

De esa manera, el cambio relativo de la intensidad transmitida respecto al retraso entre los pulsos se puede expresar de la siguiente manera:

$$-\frac{\Delta T}{T} = -\frac{I(\tau) - I_{tr}}{I_{tr}} = \Delta\alpha \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_{ex}}\right) L \quad (13)$$

En donde  $I_{tr} = I_0 \exp(-\alpha L)$  representa la absorción en ausencia del haz de bombeo [21, 125]. El panel a) de la Figura 9 muestra la curva que se obtiene para la expresión  $-\frac{\Delta T}{T}$  en los experimentos de bombeo-prueba a través de la TA.

Finalmente, para comprender de una mejor forma el cambio en la absorción fotoinducida por el haz de bombeo es necesario considerar que existe un cambio en los coeficientes de absorción en el material ocasionado por una inversión de población inducida por la absorción instantánea del haz de bombeo, de tal forma que se generan especies excitadas en los distintos

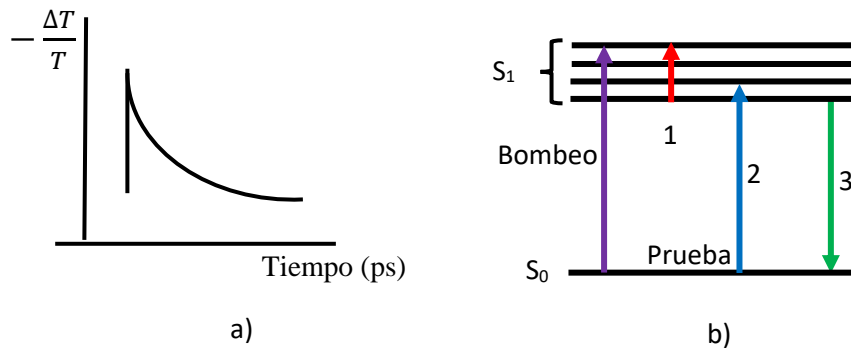
niveles energéticos permitidos en el material. Si se hace una consideración de las transiciones que ocurren entre dos estados electrónicos, el coeficiente de absorción fotoinducido será [40]:

$$\alpha = \sum \sigma_{ij}(\omega)(N_i - N_j) \quad (14)$$

Donde  $\sigma_{ij}$  representa la sección transversal de absorción,  $N_i, N_j$  Son las densidades de población en los diferentes estados energéticos del material. La expresión  $N_i - N_j = \Delta N_j(\tau)$  establece la evolución temporal de la población en los estados siendo  $\tau$  el retraso temporal entre los pulsos de manera que es posible dilucidar las siguientes formas para el cambio en la transmisión:

1. Si el haz de prueba posee una energía menor a la energía del *band gap*, entonces los fotones del haz de prueba podrán ser absorbidos por el material ocasionando un  $\frac{\Delta T}{T} < 0$ . Este efecto se conoce como absorción fotoinducida.
2. Si el haz de prueba coincide con una transición electrónica entonces se obtiene una cantidad  $\frac{\Delta T}{T} > 0$  y se produce un aumento en la transmisión al disminuir las especies a probar derivado de la inversión de población. Este fenómeno se conoce como blanqueo (PB; por sus siglas en inglés *Photobleaching*) y se presenta en regiones en donde el material posee bandas de absorción.
3. Si el haz de prueba coincide con una transición de emisión estimulada se presenta nuevamente una señal transitoria  $\frac{\Delta T}{T} > 0$  [40, 41].

El panel b) de la Figura 9 muestra de forma esquemática las formas de cambio en la transmisión descritas en el párrafo anterior y denotado con número 1 para la absorción inducida, 2 para el blanqueo y 3 para la emisión estimulada.

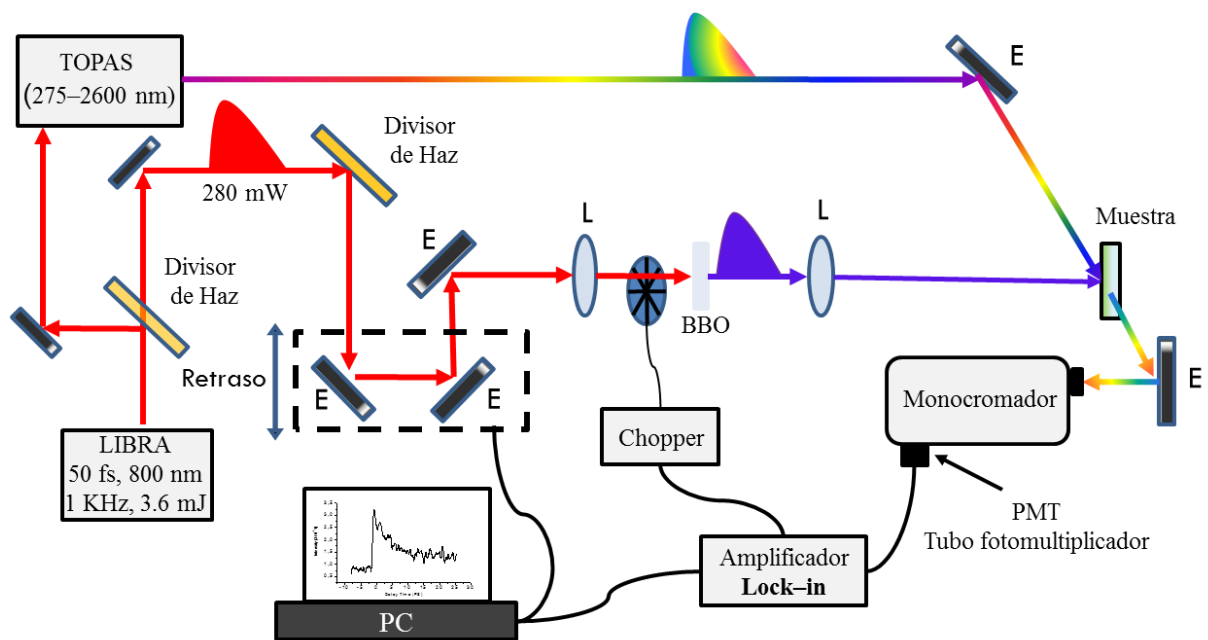


**Figura 9.** a) Curva típica obtenida por la técnica de absorción transitoria y b) esquema energético de las diferentes formas de cambio en la transmisión en el haz de prueba.

### 3.1.1 Arreglo experimental de la técnica de Absorción Transitoria (TA)

El arreglo experimental para implementar la técnica de absorción transitoria se muestra en la Figura 10. Utiliza un láser titanio–zafiro con una etapa de amplificación regenerativa modelo Libra de la compañía *Coherent* (longitud de onda central de 800 nm, duración del pulso 50 fs, energía de 3.4 mJ por pulso, tasa de repetición 1 kHz). La salida del amplificador Libra se divide en dos brazos, el primero con una energía de 1 mJ alimenta a un amplificador óptico paramétrico (TOPAS; por sus siglas en inglés *Tunable Optical Parametric Amplifier System*) sintonizable en el rango 295–2600 nm y con una energía de salida variable, que a la postre será el haz de prueba.

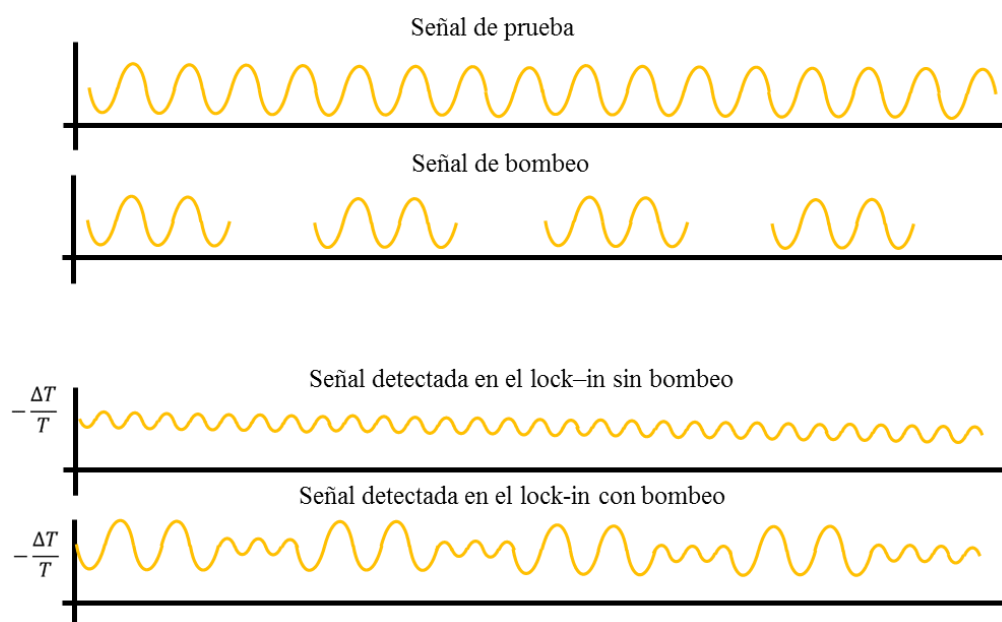




**Figura 10.** Arreglo experimental de la técnica de absorción transitoria utilizado.

El segundo brazo con una potencia de aproximadamente 280 mW se utiliza para producir el haz de bombeo y alimentar un tercer haz para detección de longitudes de onda superiores a los 800 nm (no mostrado en la figura 10, véase la sección 3.1.2 de este capítulo). El segundo brazo se divide nuevamente y una parte del haz con una energía del orden de 140 mW incide en una plataforma deslizante que produce el retraso temporal entre el haz de prueba y el haz de bombeo. Se dobla la frecuencia del haz de bombeo mediante un cristal de Óxido de Borato de Bario (BBO) con un ángulo de acoplamiento de  $28.1^\circ$  y un espesor de  $500 \mu\text{m}$  para producir el segundo armónico óptico ( $\lambda = 400 \text{ nm}$ ) con una energía de  $0.7 \mu\text{J/pulso}$  aproximadamente. Se coloca un modulador óptico (*Chopper*) con una frecuencia aproximada de 52 Hz con la finalidad de producir una modulación en el cambio de señal producido por el haz de prueba derivado de la interacción con el haz de bombeo, como se muestra en la Figura 11. Los dos haces se traslapan espacialmente sobre la muestra y el haz de prueba

transmitido después de la interacción incide directamente sobre un monocromador (*Acton Research, SpectraPro-2500*) para ser detectado a través de un tubo fotomultiplicador (PMT; por sus siglas en inglés *Photomultiplier Tube*) *Hamamatsu RT400U-02*, con corte de sensibilidad en 820 nm. La señal del PMT se registra en un amplificador *lock-in*, utilizando la frecuencia de referencia del *chopper*, mediante un sistema integrado de automatización que controla simultáneamente el movimiento de la plataforma deslizante y la señal capturada por el *lock-in*. La Figura 11 muestra esquemáticamente la detección por medio de la técnica de *lock-in*.



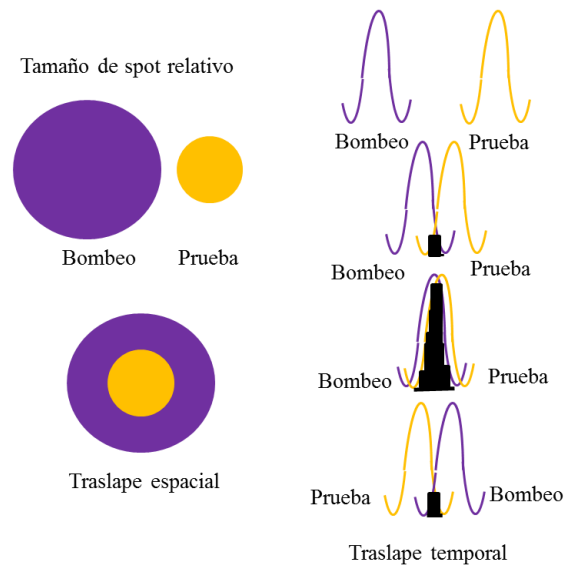
**Figura 11.** Panel superior, señal de prueba y bombeo modulada. Panel inferior, señal detectada por el amplificador *lock-in*

### 3.1.2 Detalles técnicos

#### *Traslape y ángulo entre los haces*

Para poder realizar el experimento de bombeo–prueba es fundamental identificar la posición de la plataforma deslizante en la que ocurre el traslape temporal de los pulsos de prueba y bombeo. Para conseguir el traslape temporal es importante igualar el camino óptico recorrido por cada uno de los haces en el lugar en donde se coloca la muestra. Es importante recalcar que el camino óptico total de cada uno de los haces en el arreglo mostrado en la Figura 10 es superior a los 6 m, considerando que el TOPAS utilizado provee un camino óptico de 1.9 m aproximadamente. Dada la duración del pulso (50 fs) el traslape espacial necesario para obtener la condición de traslape temporal no debe exceder los 10  $\mu\text{m}$  para que se produzca una buena señal de TA. Generalmente es útil el uso de correlación cruzada entre el haz de prueba y el de bombeo para verificar el traslape espacial de los pulsos. Otro aspecto que es importante considerar recae en el ángulo relativo entre los haces de prueba y bombeo pues éste debe mantenerse por debajo de los  $15^\circ$  de lo contrario la distancia de interacción disminuye y verificar el traslape temporal se vuelve más complicado.

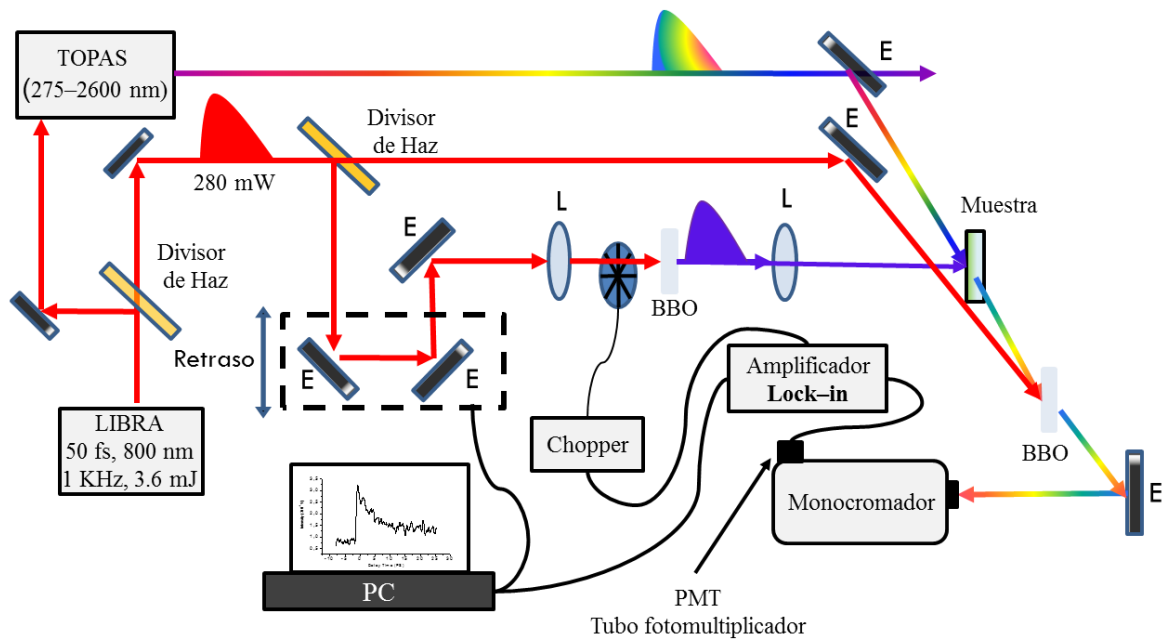
El traslape espacial se refiere básicamente al hecho de que los spots de ambos haces comparten un espacio físico común. Para esto, es conveniente que el tamaño de spot del haz de bombeo sea mayor al correspondiente para el haz de prueba. Con este sencillo método de traslape espacial se consigue una excitación uniforme sobre la muestra además de solventar algún posible movimiento en el spot del haz de bombeo derivado de la plataforma deslizante o de una mala alineación del sistema. La Figura 12 muestra los aspectos a considerar para ambos traslapes.



**Figura 12.** Traslape espacial y temporal de los haces de bombeo y prueba. La región de traslape temporal entre los pulsos se muestra remarcada.

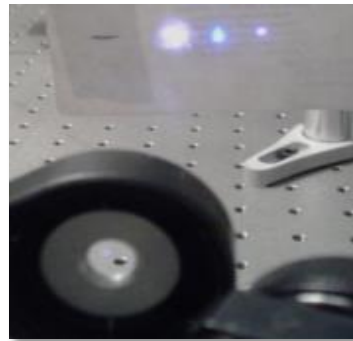
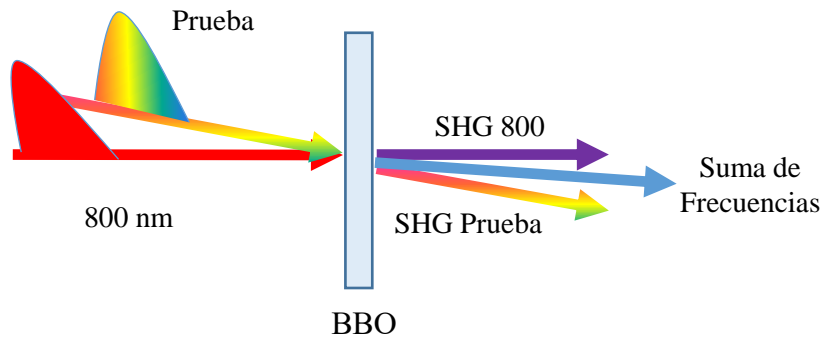
### ***Detección de frecuencias por encima de la sensibilidad espectral del PMT***

Como se mencionó anteriormente, la técnica de absorción transitoria permite monitorear la evolución temporal de diferentes especies excitadas producidas en la muestra. En base a esto, se puede detectar el blanqueo en la muestra, la emisión estimulada (cuando existe) y los polarones dentro de la región visible del espectro; sin embargo los excitones se pueden detectar a partir de los 850 nm aproximadamente y los portadores de carga alrededor de los 3  $\mu\text{m}$ , dependiendo del material bajo estudio [41]. Si bien existen detectores que son capaces de medir en la región del infrarrojo cercano y medio, éstos requieren de un enfriamiento adicional y su costo por lo general es muy alto. Para realizar la detección de señal en longitudes de onda superiores de la sensibilidad de nuestro PMT ( $<820\text{ nm}$ ) se implementó una modificación en el arreglo experimental incorporando un tercer brazo para utilizar la técnica de suma de frecuencias, como se muestra en la Figura 13.



**Figura 13.** Arreglo de TA modificado para detección de señales por encima de la detección espectral del PMT utilizado.

Para la detección de señales con una longitud de onda superior a 820 nm (longitud de onda máxima de detección de nuestro PMT) se implementó la técnica de suma de frecuencias justo después del traslape entre los haces de bombeo y prueba sobre la muestra. Para esto, se habilita un tercer haz ( $\lambda = 800$  nm) y se mezcla utilizando un cristal de BBO (espesor de 200  $\mu\text{m}$  y ángulo de acoplamiento de  $29.1^\circ$ ) con el haz de prueba modulado como se muestra en la Figura 14. La señal proveniente de la suma de frecuencias se encuentra de nuevo en la región de sensibilidad del PMT y se introduce en el monocromador para ser detectada y analizada por la computadora. Para tener el control del traslape temporal entre el tercer haz y el haz de prueba se instala una segunda plataforma deslizante.

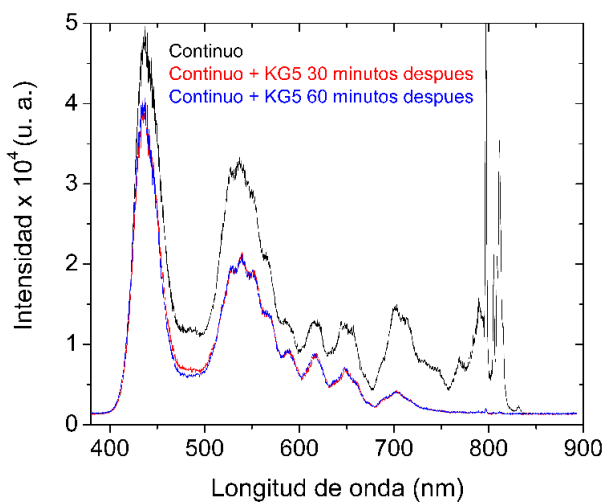
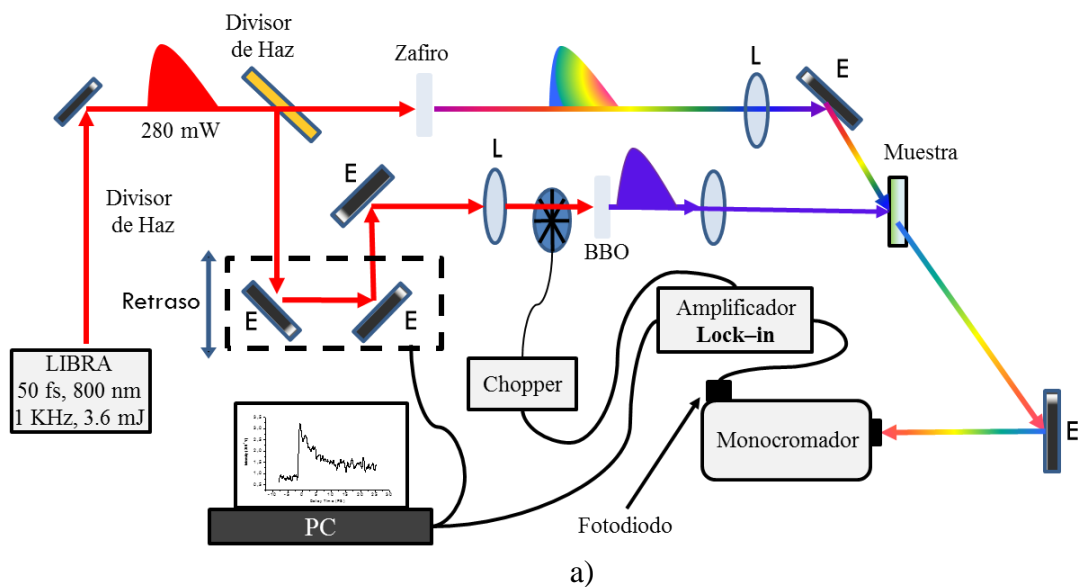


**Figura 14.** Imagen superior, esquema de suma de frecuencias utilizado para la detección de longitudes de onda superiores al rango de detección del PMT. Imagen inferior, fotografía de la suma del haz de prueba con el haz fundamental a 800 nm del tercer brazo; el haz láser central corresponde a la suma de frecuencias ópticas. Los haces localizados a los costados corresponden al segundo armónico (400 nm) del haz fundamental (izquierdo) y al segundo armónico (450 nm) de la señal de TA (derecho).

### ***Absorción transitoria utilizando supercontinuo***

Las mediciones de absorción transitoria se implementaron utilizando el arreglo experimental de bombeo–prueba que se presenta en el panel a) de la Figura 15. El haz de prueba corresponde a supercontinuo generado en un cristal de zafiro cortado en Z con un espesor de 1 mm utilizando la interacción no lineal del haz fundamental (800 nm,  $1\mu\text{J}$  de energía). El contenido espectral del haz de supercontinuo se extiende en la región desde los 400 hasta los 800 nm y presenta una variación del 5% en un lapso de 60 minutos (véase panel b) de la Figura 15) con una alta reproducibilidad entre cada pulso del haz fundamental. Para evitar daño o generación de efectos no lineales en la muestra así como prevenir el daño en el equipo

de detección, se colocan filtros pasa bajas KG5 con la finalidad de bloquear el haz fundamental (800 nm). Este filtro tiene una longitud de onda de corte en 700 nm con una transmitancia aproximada del 75% en el rango de 300 a 700 nm.



**Figura 15.** a) Arreglo experimental para la técnica de absorción transitoria; b) espectro de supercontinuo generado en el cristal de zafiro cortado en Z.

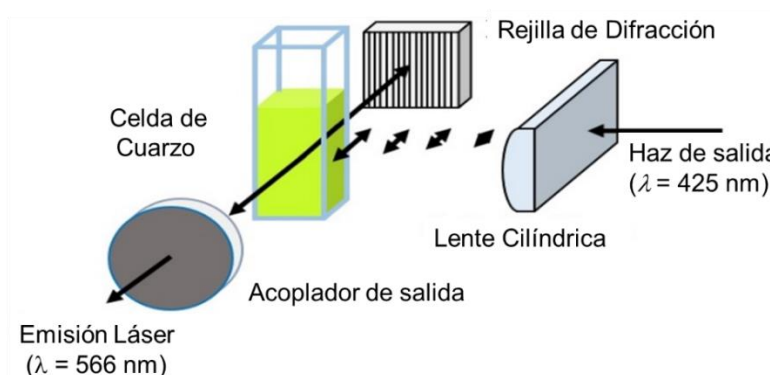
La señal es detectada por un fotodiodo y procesada a través de un amplificador *lock-in* para ser graficada por computadora con ayuda de un *software* creado en la plataforma *labview* y diseñado especialmente para este propósito. El objetivo de implementar el supercontinuo como haz de prueba radica en el hecho de tomar todo el espectro visible; desafortunadamente, derivado de problemas instrumentales no fue posible la adquisición de una medición completa, limitándonos a una sola longitud de onda. Por otra parte, la señal que se obtiene en el fotodiodo es muy baja y presenta mucho ruido por lo que resulta necesario aislar de manera efectiva la señal del haz de prueba bloqueando por completo cualquier remanente en la señal de bombeo así como el ruido de fondo.

### **3.2 RESONADOR LÁSER SINTONIZABLE**

Para las mediciones de los parámetros de laseo de PF-1, se utilizó el arreglo experimental que se muestra en la Figura 16, que consiste en una celda de cuarzo de 10 mm (que contiene una solución de PF-1 como medio activo) colocada dentro de un resonador plano no dispersivo formado por un espejo semitransparente (reflectividad  $\approx 95\%$ ) y una rejilla de difracción. El resonador es bombeado transversalmente a una longitud de onda de 425 nm utilizando un oscilador óptico paramétrico (OPO, por sus siglas en inglés *Optical Parametric Oscillator*) modelo *flexiscan* con una energía de 180 mJ y una duración de pulso de 6 ns. El OPO a su vez es bombeado por el tercer armónico óptico (355 nm) de un láser de Nd:YAG modelo *Quanta Ray* emitiendo a 1064 nm con una tasa de repetición de 10 Hz en el régimen de nanosegundos. El haz de bombeo para el resonador pasa por una etapa de filtros de densidad neutra con la finalidad de tener control sobre su intensidad. Posteriormente, para bombear al resonador se utiliza una lente cilíndrica de 100 mm de distancia focal que genera un “*spot* lineal” de área del orden  $0.01 \text{ cm}^2$  dentro de la celda de cuarzo. El haz de bombeo



produjo la emisión del polímero PF-1; debido a que la región activa es de aproximadamente 1 cm de largo, se observa fácilmente radiación producida por emisión estimulada que se sale del resonador por medio del espejo semitransparente, para ser analizado por un espectrómetro marca *Ocean Optics* modelo USB4000 con una resolución espectral de 0.7 nm.



**Figura 16.** Arreglo experimental para la caracterización del polímero PF-1 como medio activo para láser.

La sección transversal de emisión estimulada ( $\sigma_e$ ) se calcula mediante la expresión matemática de la referencia [126]:

$$\sigma_e = \frac{\lambda_e^4 E(\lambda) \varphi_f}{8\pi c_0 n^2 \tau_f} \quad (15)$$

Donde  $\lambda_e$  es la longitud de onda de emisión,  $n$  es el índice de refracción del disolvente,  $c_0$  es la velocidad de la luz en el vacío,  $\tau_f$  es el tiempo de vida de fluorescencia de PF-1,  $E(\lambda)$  corresponde a la función de normalización de la fluorescencia y  $\varphi_f$  es la eficiencia cuántica.

---

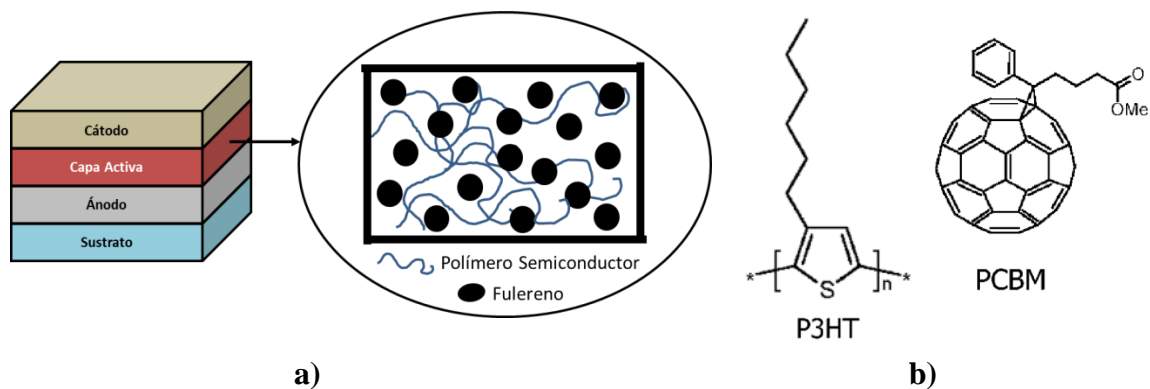
## 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

---

### 4.1 DINÁMICA DE ESPECIES EXCITADAS EN LA CAPA ACTIVA DE CELDAS SOLARES ORGÁNICAS

#### 4.1.1 Introducción

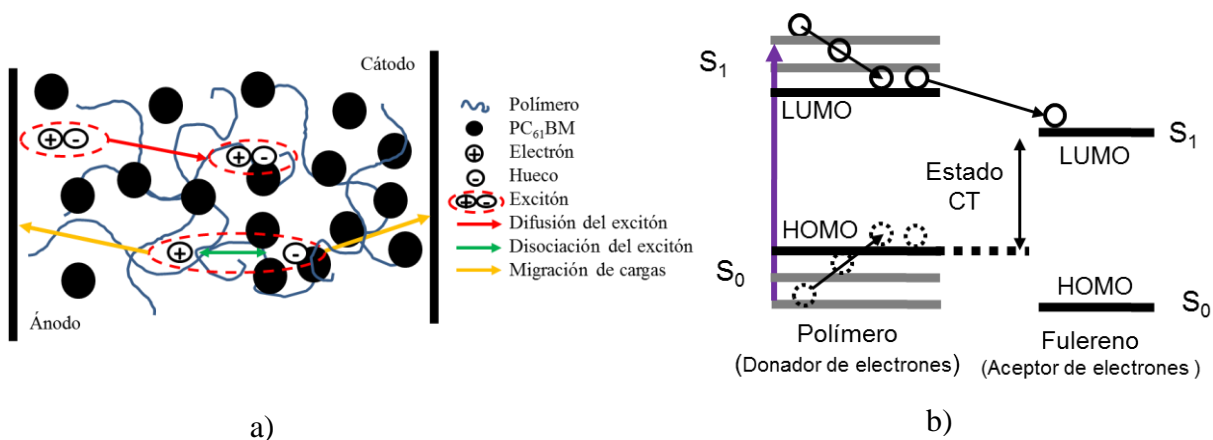
Como ya se mencionó anteriormente, en general, una celda solar convencional (de semiconductor inorgánico como el silicio) consta de dos capas de material semiconductor, una positiva (tipo p) y una negativa (tipo n), que se intercalan para formar una unión del tipo p/n. Cuando el semiconductor absorbe radiación electromagnética por encima del *band gap*, se promueve un par electrón–hueco que al llegar a la interface entre la unión p/n se pueden disociar en cargas libres que se dirigen a los electrodos generando una corriente eléctrica [3, 10]. En el presente trabajo se estudia una celda con arquitectura de tipo BHJ, cuya capa activa consiste de una película delgada de aproximadamente 100 nm formada por una mezcla homogénea de un donador de electrones (polímero semiconductor altamente conjugado) y un material aceptor de electrones (generalmente un fullereno) [3, 13, 41]. Diversas regiones de interfaz donador/aceptor se pueden encontrar en casi cualquier punto dentro de la película, permitiendo con esto incrementar una posible disociación de excitones [3, 5, 14]. Al respecto de los materiales donadores, el polímero derivado de tiofeno P3HT (poli(3-hexiltiofeno)), cuya estructura se muestra en el panel b) de la Figura 17 ha sido ampliamente estudiado ya que se puede encontrar desde una forma con baja regiorregularidad hasta una altamente regiorregular [3, 5, 14, 41] y su uso en OPVs ha permitido producir dispositivos estables baratos y con buenas eficiencias.



**Figura 17.** a) Esquema básico de una celda de heterounión de bulto, b) estructuras químicas de P3HT y PCBM, tomadas de la referencia [3].

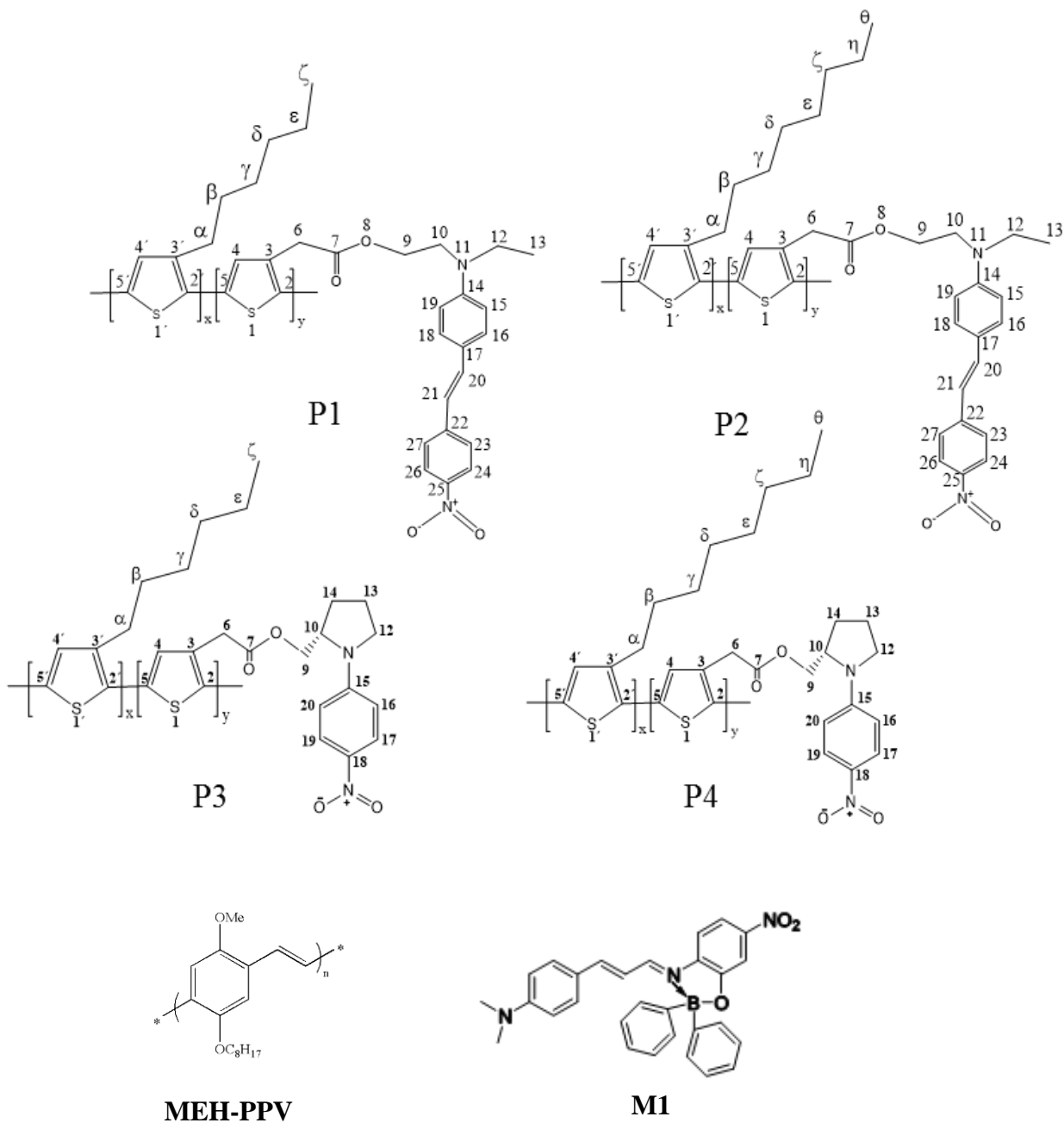
En relación de los materiales aceptores de electrones el más comúnmente utilizado en la mezcla con P3HT para la capa activa es el [6,6]-fenil- $C_{61}$ -ácido butírico ester metilo(PCBM), permitiendo un fácil transporte de electrones a través de su nivel LUMO una vez que su nivel HOMO se encuentra relativamente bajo en energía y completamente lleno [29]. Su estructura se muestra en el panel b) de la Figura 17.

El principio básico de operación de la capa activa consiste en la absorción de radiación electromagnética por parte del polímero donador de electrones creando un excitón que se desplazará a lo largo de la cadena del polímero hasta alcanzar la interfaz con el material aceptor de electrones para disociarse, como se muestra en el panel a) de la Figura 18. Como se discutió en el capítulo 2, la disociación del excitón en cargas libres depende del estado CT, el cual para la capa activa se puede estimar considerando la diferencia energética entre el nivel HOMO del polímero donador y el nivel LUMO del material aceptor, como se muestra en el panel b) de la Figura 18 [26, 29–33, 115–120].



**Figura 18.** a) Procesos que ocurren dentro de la capa activa y b) Diagrama energético de una celda solar orgánica en una arquitectura de tipo BHJ.

En trabajos previos realizados en el Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia (GPOM) del CIO y publicado en las referencias [127] y [129], se analizó la eficiencia de conversión en diversas celdas solares cuyas capas activas se conformaron de los polímeros MEH-PPV y de una familia de derivados de tiofeno 2-(tiofeno-3-yl)acetato de 2-(etil(4-(4-nitrostiril)fenil)amino)etil con 3-hexiltiofeno (P1), 2-(tiofeno-3-yl)acetato de 2-(etil(4-(4-nitroestiril)fenil)amino)etil con 3-octiltiofeno (P2), 3-hexiltiofeno con 2-(tiofeno-3-yl)acetato de (S)-(-)-1-(4-nitrofenil)pirrolidin-2-il) metilo (P3) y 3-octiltiofeno y metilo 2-(tiofeno-3-yl) acetato de (S)-(-)-1-(4-nitrofenil pirrolidin-2-il) metilo (P4). En estos trabajos se reportó, entre otras cosas, el aumento de la eficiencia de conversión en un factor, de al menos dos, al introducir en la capa activa el derivado de Boro, (6-nitro-3-(E)-3-(4-dimetilaminofenil) alilideno)-2,3-dihidrobenzo[d]-[1,3,2] oxazaborolo), denominada M1. La estructura química de todos los compuestos antes mencionados para la conformación de las distintas capas activas se muestran en la Figura 19.



**Figura 19.** Estructura química de la familia de derivados de tiofeno (P1–P4), el polímero MEH–PPV y la molécula M1.

Al respecto de los polímeros P1–P4 En particular, estos polímeros poseen una síntesis relativamente sencilla basada en la polimerización del oxidante FeCl<sub>3</sub>; la cual se puede producir sin la necesidad de condiciones especiales ni la presencia de un ambiente

controlado, permitiendo con esto su posible síntesis a niveles industriales y a bajo costo. Sin embargo, la familia de tiofenos sintetizados presenta una baja regiorregularidad por lo que la eficiencia obtenida en OPVs con estos polímeros es baja. No obstante, como ya se dijo anteriormente, se observó que al incluir el complejo de Boro M1 en las capas activas de MEH-PPV y la familia P1-P4, se presentó un aumento en la eficiencia de conversión que no ha sido del todo comprendido, por lo que el estudio realizado en el presente trabajo coadyuva al entendimiento de los mecanismos que hacen posible este incremento en la eficiencia de conversión a través de un estudio de la fotofísica en la capa activa. El interés por conocer los mecanismos que dan origen al aumento de eficiencia en OPVs que emplean una tercera molécula dentro de la BHJ radica en que dicho conocimiento puede incidir en la fabricación de celdas solares de bajo costo en las cuales se usan polímeros de propiedades fotovoltaicas relativamente pobres, pero que con el uso de la tercera molécula es posible incrementar la eficiencia del dispositivo hasta un valor que sea de utilidad para algunas aplicaciones prácticas. Nótese, por ejemplo, que polímeros económicos y de bajo desempeño fotovoltaico pueden usarse en celdas desechables.

#### ***4.1.2 Mediciones de Absorción transitoria***

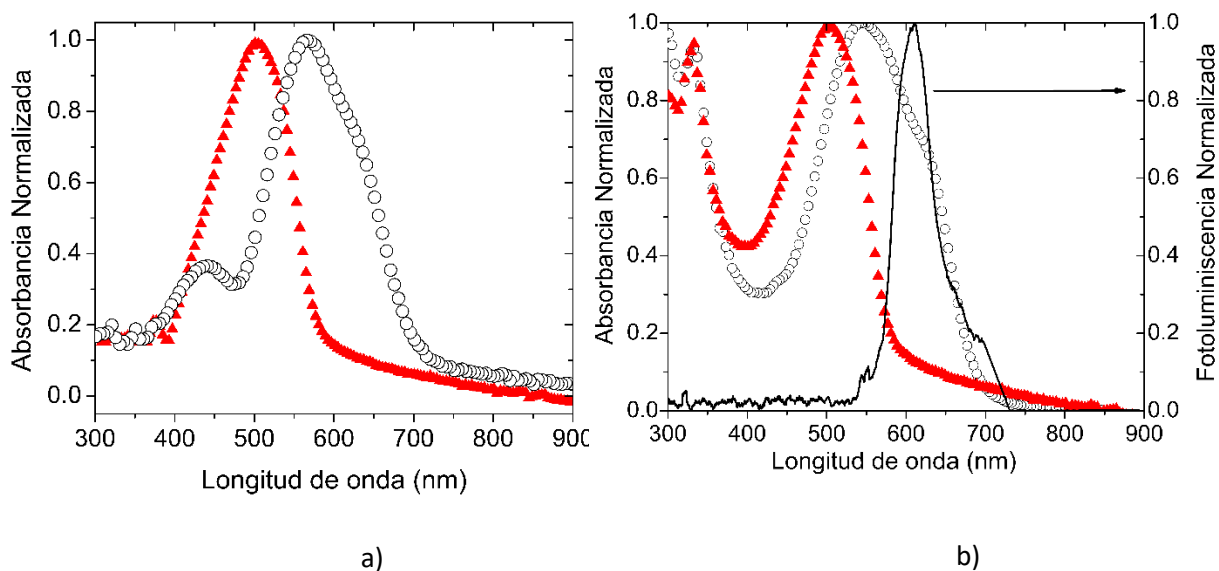
##### **4.1.2.1 Celda MEH-PPV:PCBM**

La Tabla 1 muestra la eficiencia de conversión  $\eta$  para las celdas solares fabricadas con el polímero MEH-PPV y reportadas en la referencia [127].

**Tabla 1.** Eficiencia de las celdas solares fabricadas en el Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia (GPOM) y reportadas en la referencia [127].

<b>Componentes (relación de cantidad en peso)</b>	<b><math>\eta</math> (%)</b>
MEH-PPV:PC <sub>61</sub> BM (1:2)	0.11
MEH-PPV:PC <sub>61</sub> BM:M1 (1:2:1)	0.36

El panel a) de la Figura 20 muestra los espectros de absorción para el polímero MEH-PPV (triángulos rojos) y para la molécula M1 (círculos), ambos en solución; se observan sus máximos de absorción en los 500 nm y en los 560 nm, respectivamente. M1, por su parte, muestra un pequeño hombro alrededor de los 650 nm y un pico secundario sobre los 430 nm. El panel b) de la Figura 20 muestra los espectros de absorción, tomados en estado sólido, para las mezclas MEH-PPV:PCBM en una proporción (1:2) en peso (triángulos rojos) y MEH-PPV:PCBM:M1 en una proporción (1:2:1) en peso (círculos) así como el espectro de emisión por fotoluminiscencia para el polímero MEH-PPV (línea), tomado en estado sólido. A partir del panel a) de la Figura 20 es posible inferir que la mezcla entre las moléculas MEH-PPV y M1 formarán bandas complementarias de absorción.



**Figura 20.** a) Espectros de absorción del polímero MEH-PPV (triángulos rojos) y de la molécula M1 (círculos) tomados en solución; b) Espectros de absorción para las mezclas MEH-PPV:PCBM (1:2) (triángulos rojos) y MEH-PPV:PCBM:M1 (1:2:1) (círculos), así como el espectro de emisión por fotoluminiscencia para el polímero MEH-PPV (línea) tomados en estado sólido.

El panel b) de la Figura 20 muestra un ensanchamiento en la región de absorción extendiéndola hasta los 650 nm con un ancho medio de 175 nm, aproximadamente, comenzando en los 475 nm. Con este hecho es posible inferir que al estar en presencia de luz solar, derivado simplemente de la absorción de radiación electromagnética, se incrementará la población de excitones con la posibilidad de disociarse en portadores de carga libres. Además de lo anterior, se observa en el panel b) de la Figura 20 una fuerte región común de absorción para ambas mezclas alrededor de los 325 nm que corresponde al material aceptor de electrones PCBM [29]. Finalmente, se aprecia un traslape del hombro característico de M1 con la región de emisión de MEH-PPV, lo cual abre la posibilidad de que existan mecanismos de transferencia de energía resonante del tipo *Föster* (FRET) [28, 70, 87] entre MEH-PPV y M1. No obstante, se observó que la alta concentración del fulereno (PCBM)

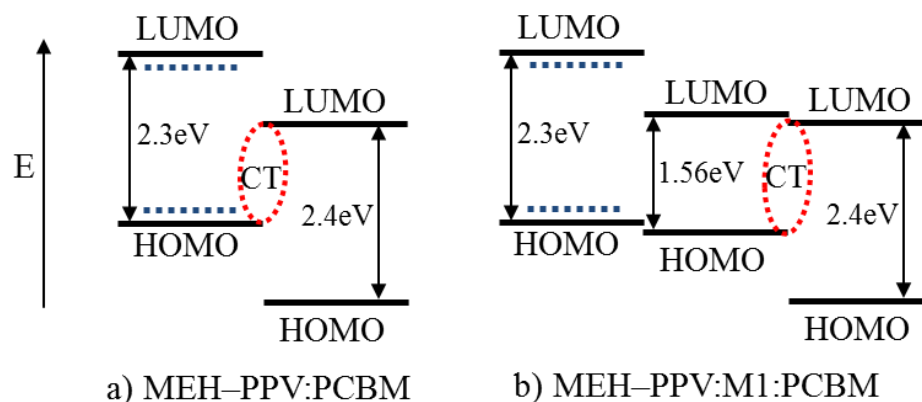


aunado a la presencia de la molécula M1 extingue por completo la fluorescencia de MEH-PPV, como se observa en la Figura 21.



**Figura 21.** Extinción de la fluorescencia por la presencia de PCBM y la molécula M1. La fotografía a la izquierda muestra la emisión por fluorescencia en color naranja de la molécula MEH-PPV bajo una excitación de 400 nm. La fotografía central muestra la extinción de la fluorescencia parcialmente debido a la presencia del fulereno PCBM (relación 2:1 en peso). La fotografía a la derecha muestra la extinción total de fluorescencia en la molécula MEH-PPV debido a la presencia de la molécula M1 (relación 1:1 en peso).

Con la observación anterior, no es factible inferir completamente el efecto de M1 basándose simplemente en sus características de absorción y/o emisión, por lo que es necesario considerar los procesos de creación y transferencia de excitones así como su dinámica y evolución temporal. En este sentido, de acuerdo con lo descrito en el capítulo 2, el excitón es creado entre los niveles HOMO y LUMO del elemento donador debido a la absorción de radiación electromagnética con una energía igual o mayor al *band gap* óptico [23, 25, 85]. Este excitón creado, proviene de la formación de un estado excitado del tipo singulete [68, 98–100, 104–106, 111], con una longitud de difusión promedio de 10 nm [68, 111] y se encuentra sujeto a una fuerte atracción coulombica, que en la mayoría de ocasiones es mayor que otras posibles contribuciones energéticas que puedan coexistir tales como la energía térmica o la interacción entre electrones [23, 25, 81].



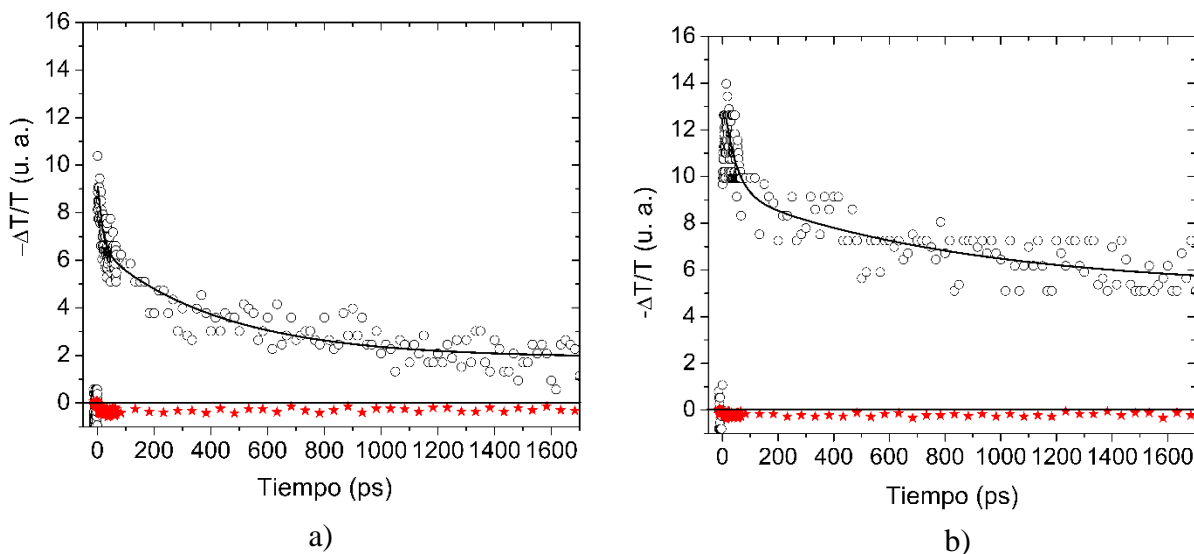
**Figura 22.** Niveles HOMO y LUMO para las mezclas a) MEH-PPV:PCBM y b) MEH-PPV:M1:PCBM.

La Figura 22 muestra los niveles HOMO y LUMO para las dos mezclas, basados en los resultados presentados en la Tabla 2. Se puede observar un posicionamiento en cascada entre niveles LUMO en ambos casos, favoreciendo con esto una eficiente transferencia de electrones hacia la interfaz con PCBM [26, 32, 33, 115–121].

**Tabla 2.** Niveles electroquímicos HOMO y LUMO y *band gap* de MEH-PPV, la molécula M1 y PCBM reportados en la referencia [44].

Nivel Electroquímico	MEH-PPV (eV)	M1 (eV)	PCBM (eV)
LUMO	-2.85	-3.66	-3.70
HOMO	-5.15	-5.22	-6.10
GAP	2.30	1.56	2.40

Como se mencionó en el capítulo 2 de esta tesis, el electrón que se encuentra en el excitón se transfiere directamente del LUMO de material donador hacia el LUMO del material aceptor al alcanzar la interfaz entre ellos, dejando al hueco en el nivel HOMO del material donador. Para conseguir la disociación del excitón, éste debe poseer una energía de ligadura mayor a la energía del estado CT [26, 32, 33, 115–121]. La molécula M1, de acuerdo al análisis de niveles de energía, puede crear dos posibilidades para que exista presencia de excitones en el estado CT con la posibilidad de disociarse: la primera consiste en la formación de un puente entre los estados LUMO del donador (MEH–PPV) y del aceptor (PCBM), lo cual propicia una mejor transferencia de electrones a la interfaz por transporte isoenergético como se muestra en el panel b) de la Figura 22; mientras que la segunda radica en la existencia de excitones creados directamente en M1 por absorción de radiación, incrementando con esto la población de excitones con posibilidad de disociarse. La existencia y certeza de estas dos posibles vías para incrementar la eficiencia de la celda solar se debe corroborar mediante análisis por absorción transitoria.



**Figura 23.** Curva de absorción transitoria para las mezclas de a) MEH-PPV:PCBM (1:2 en peso) y b) MEH-PPV:PCBM:M1 (1:2:1 en peso). Longitud de onda de bombeo de 400 nm con 0.7  $\mu$ J de energía; longitudes de onda de prueba de 650 nm (círculos) y 550 nm (estrellas). La línea sobre la curva corresponde a un ajuste biexponencial y la línea en  $-\Delta T/T=0$  es una guía para el observador

La Figura 23 muestra las curvas de absorción transitoria para las mezclas MEH-PPV:PCBM (panel a)) y para MEH-PPV:PCBM:M1 (panel b)). En ambos paneles se utilizó un bombeo con longitud de onda de 400 nm y 0.7  $\mu$ J de energía. Las curvas de absorción transitoria fueron tomadas a una longitud de onda de prueba de 650 nm para las gráficas en círculos y de 550 nm para las gráficas en estrellas. Al respecto de la longitud de onda de prueba a 550 nm, en ambos casos se observa una señal  $-\Delta T/T$  negativa que permanece prácticamente constante durante el primer nanosegundo y que se puede asociar al blanqueo de la muestra correspondiente a la interacción (absorción) del haz de prueba con aquellas especies remanentes en el estado base tanto de MEH-PPV como de M1 que no han sido excitadas por el haz de bombeo sobre la muestra. Por su parte, para las curvas tomadas a 650 nm se observa, para ambas mezclas, un transiente de absorción seguido de un decaimiento que se prolonga hasta los nanosegundos. En este caso, al realizar un ajuste biexponencial del promedio de al

menos ocho curvas de absorción transitoria para cada mezcla, se determinan las siguientes constantes temporales:  $\tau_1 = 20$  ps y  $\tau_2 = 430$  ps, para la mezcla que no contiene M1, mientras que para la mezcla que si contiene M1  $\tau_1=82$  ps y  $\tau_2=1.53$  ns [44].

En ausencia de la molécula M1, las constantes temporales coinciden con los valores típicos reportados para MEH-PPV correspondientes a emisión estimulada y su relajación, alrededor de los 400 ps y 1 ns, respectivamente [44, 23, 70]. Estos valores reflejan la existencia de una banda polarónica que se localiza entre la región comprendida desde los 600 hasta los 800 nm cuya consecuencia directa es la extinción de emisión estimulada debido al decaimiento de los excitones directamente a esta banda [23, 70]. Al estar presente la molécula M1 se observa un aumento en las constantes temporales provocado por un decaimiento de las especies excitadas directamente al nivel LUMO de M1 evitando el paso por la banda polarónica, propiciando con esto una interacción mayor de las especies excitadas con el haz de prueba.

**Tabla 3.** Constantes de tiempo considerando un decaimiento biexponencial para diferentes longitudes de onda de prueba reportadas en la referencia [44].

Longitud de onda de prueba(nm)	Constantes de tiempo para un decaimiento biexponencial			
	MEH-PPV:PCBM		MEH-PPV:PCBM:M1	
	Corta $\tau_1$ (ps)	Larga $\tau_2$ (ns)	Corta $\tau_1$ (ps)	Larga $\tau_2$ (ns)
650	20	0.43	82	1.53
735	55	0.51	74	1.64
900	13	1	NA	2.32

Para realizar un mejor análisis de la dinámica de especies excitadas, la Tabla 3 muestra las constantes temporales de las curvas de absorción transitoria a otras energías del haz de prueba. Al utilizar una longitud de onda de prueba de 735 nm, se corrobora las hipótesis realizadas para la longitud de prueba de 650 nm sobre el efecto que M1 presenta sobre la

mezcla una vez que a esta longitud de onda nos localizamos aún sobre la banda polarónica y las constantes temporales son muy similares.

A partir de los valores obtenidos en la Tabla 2 mediante mediciones de voltametría cíclica, es posible calcular la energía del estado CT en 853 nm para la mezcla de MEH-PPV:PCBM y en 814 nm para la mezcla de MEH-PPV:PCBM:M1. De acuerdo a los datos obtenidos para las constantes temporales a 900 nm, se propone que la disociación de excitones en el estado CT para la mezcla que no incluye la molécula M1 se presenta durante los primeros 13 ps con un tiempo de vida máximo de un nanosegundo. No obstante, el lapso temporal entre 13 ps y 1 ns corresponde a una posible recombinación de excitones derivado de procesos de relajación. En el caso particular de M1 no fue posible determinar la constante temporal  $\tau_1$  por lo que se presume que la disociación de excitones en la interfaz ocurre, a lo más, durante los primeros picosegundos después de la excitación; esto es consistente con los tiempos reportados para el transporte por cascada que son del orden de 50 a 100 fs. Sin embargo se mantiene el hecho que la constante temporal  $\tau_2$  se extiende hasta los 2 ns corroborando la hipótesis de que la presencia de M1 provoca un mayor tiempo de vida de los excitones [44].

#### 4.1.2.2 Celda P1:PCBM

La Tabla 4 resume las eficiencias obtenidas para las celdas solares fabricadas en la referencia [126], encontrándose bajas eficiencias de conversión; no obstante, la presencia de la molécula M1 incrementa la eficiencia de conversión en al menos un factor de 2 para P1, P2 y P4. La caracterización detallada de las celdas solares se puede encontrar en la referencia [128].

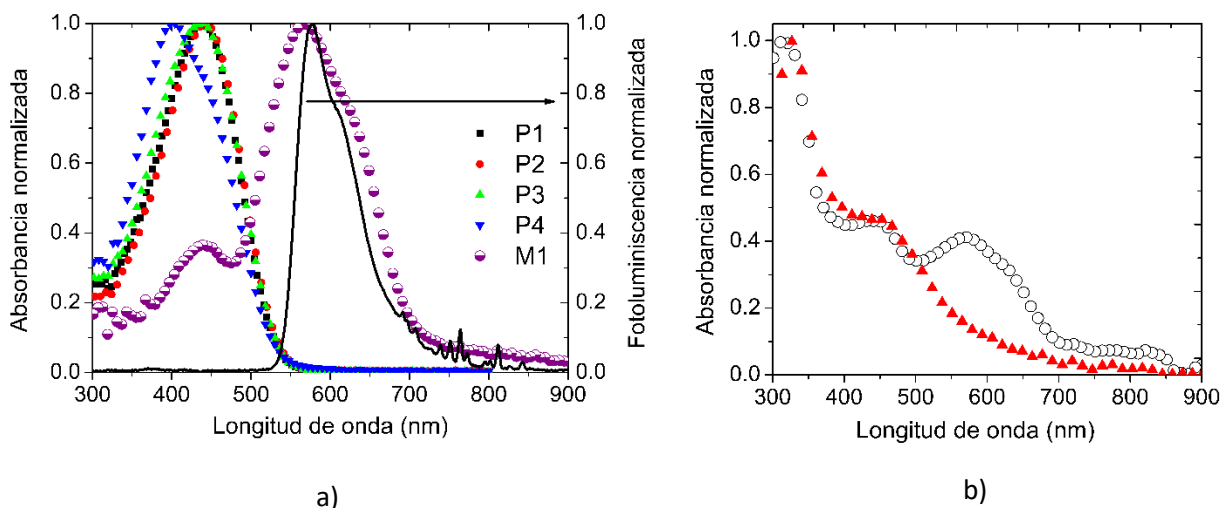
**Tabla 4.** Eficiencias de conversión obtenidas para las celdas solares fabricadas utilizando la familia de derivados de tiofeno P1–P4, tomadas de la referencia [128].

<b>Componentes (relación en peso)</b>	<b><math>\eta</math> (%)</b>
P1:PCBM (1:2)	0.17
P1:PCBM:M1 (1:2:1)	0.39
P2:PCBM (1:2)	0.15
P2:PCBM:M1 (1:2:1)	0.41
P3:PCBM (1:2)	0.14
P3:PCBM:M1 (1:2:1)	0.18
P4:PCBM (1:2)	0.02
P4:PCBM:M1 (1:2:1)	0.04

Se puede corroborar el aumento en la eficiencia de conversión para P3 aunque no es tan significativo como para los demás elementos de la familia, pues corresponde solo al 30% aproximadamente. Por su parte P4 muestra una muy pobre eficiencia de conversión derivado de una pobre calidad óptica en las películas así como al tipo de disolvente utilizado durante su fabricación [128]. En base a esto se ha seleccionado a P1 para realizar los estudios de TA una vez que es la que mejor eficiencia de conversión presenta.

El panel a) de la Figura 24 muestra los espectros de absorción para la familia de derivados de tiofeno P1, P2, P3 y P4, tomados en solución. P1, P2 y P3 presentan su máximo de absorción alrededor de los 440 nm con un ancho medio de 120 nm. P4, por su parte, posee su máximo sobre los 400 nm y un pequeño hombro alrededor de los 455 nm. En el mismo panel se presenta el espectro de absorción para la molécula M1 así como el espectro de fotoluminiscencia para P1. Al respecto de M1, como se discutió en la sección anterior, posee su máximo de absorción en los 560 nm, una segunda región de máxima absorción sobre los 425 nm y un hombro en los 650 nm. Finalmente, P1 presenta su máximo de fotoluminiscencia

alrededor de los 570 nm con un ancho medio de 80 nm y un pequeño hombro alrededor de los 625 nm. De acuerdo con las características de absorción tanto de la familia de tiofenos como de M1, es posible inferir que la presencia de M1 puede formar bandas de absorción complementarias al mezclarse con algún miembro de la familia de politiofenos.

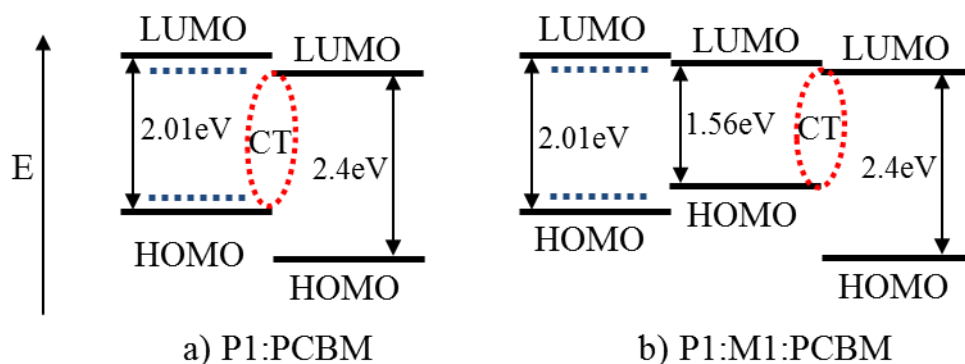


**Figura 24.** a) Espectros de absorción normalizados de la familia de derivados de tiofeno P1 (cuadros negros), P2 (círculos rojos), P3 (triángulos verde) y P4 (triángulos invertidos azules), de la molécula M1 (círculos morados rellenos parcialmente) y la curva de fotoluminiscencia (línea sólida) tomados en solución; b) espectros de absorción normalizada para las mezclas P1:PCBM (1:2) (triángulos rojos) y P1:PCBM:M1 (1:2:1) (círculos negros).

Al respecto, el panel b) de la Figura 24 muestra el espectro de absorción de las mezclas de P1 con PCBM (triángulos rojos) así como la incorporación de M1 a la mezcla (círculos). En ambos casos se observa una fuerte región de absorción alrededor de los 325 nm que corresponde a la presencia del fullereno PCBM [29]. Además de lo anterior y como se ha supuesto en los párrafos anteriores, la presencia de M1 produce una nueva región de absorción, por lo que una primera aproximación nos conduce a que la presencia de M1 incrementa la población de excitones en la capa activa y cuya consecuencia directa puede recaer en un aumento a la eficiencia de conversión en las celdas solares.



Se observa también un traslape entre la región de emisión para P1 y la región de absorción de M1 abriendo la posibilidad de FRET; sin embargo se ha reportado que para derivados de tiofeno con bajos potenciales de ionización, como es el caso en este estudio, la extinción de la fotoluminiscencia se consigue con concentraciones que se encuentran en el orden o por encima del 5% en peso de PCBM [41, 42], por lo que una posible contribución de FRET queda descartada ya que las concentraciones utilizadas para la capa activa son del orden del 200%. Aunado a lo anterior, la familia P1–P4 muestra bajas eficiencias cuánticas de fluorescencia (0.15, 0.13, 0.1 y 0.12, respectivamente) [128]. A partir de esto se asume que el efecto de M1 no depende simplemente de sus propiedades de absorción. .



**Figura 25.** Niveles energéticos HOMO y LUMO para la mezclas que conforman la capa activa de las celdas solares, a) P1:PCBM (1:2) and b) P1:PCBM:M1 (1:2:1).

La Figura 25 muestra los niveles HOMO y LUMO de las mezclas P1:PCBM y P1:PCBM:M1, observándose un posicionamiento en cascada entre los niveles LUMO que favorece la disociación de excitones por transferencia de electrones entre niveles LUMO. Los procesos de disociación de carga se pueden entender bajo el modelo de dos etapas, en el

cual se crea el estado CT en la interfaz entre el tiofeno y el material aceptor [26, 29–33, 115–121]. Mediante los datos mostrados en la Tabla 5 se calcula el estado CT para la mezcla que contiene M1 en 1.52 eV (814 nm) y en 1.85 eV (668 nm) para la mezcla que no contiene M1. El estado CT puede someterse a un entrecruzamiento de sistemas entre los estados singulete y triplete creados en el tiofeno [26, 68]. Debido a lo anterior, la disociación del excitón en cargas libres compite con una recombinación dividida entre un excitón singulete al estado base o un excitón triplete a un estado no radiativo [26, 68]. Esta recombinación dividida se convierte en un factor que limita la eficiencia de la celda solar. En los derivados de tiofeno, la extinción de la fluorescencia debido a PCBM provoca una alta tasa de excitones de estado triplete producto de un entrecruzamiento de sistemas que se localiza entre 1 y 1.7 eV (1236 y 727 nm) [105, 106].

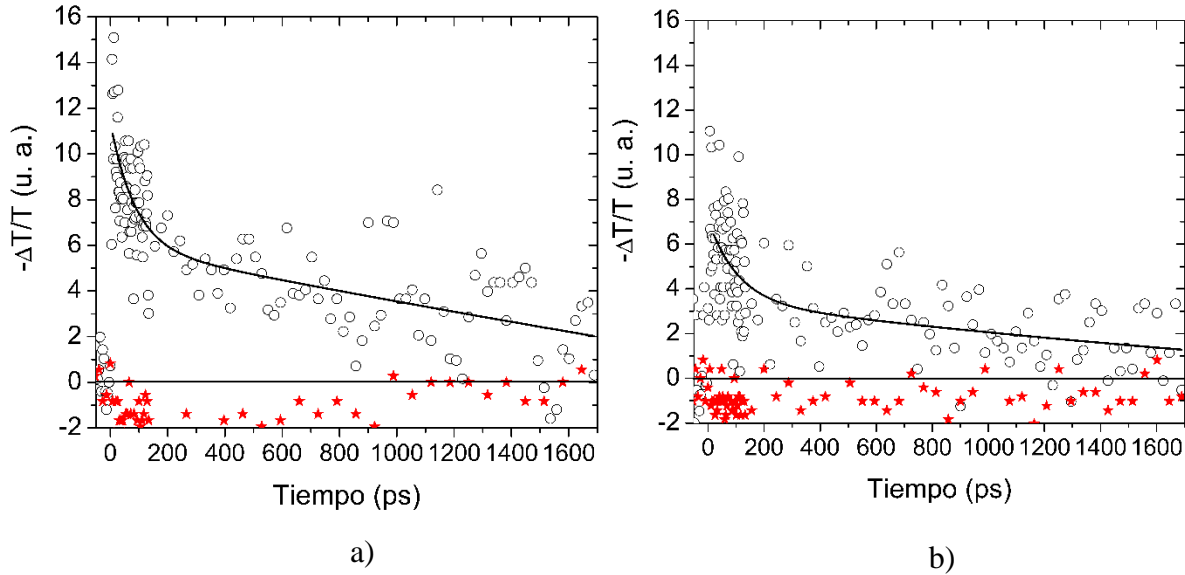
**Tabla 5.** Niveles Electroquímicos HOMO, LUMO y *Band gap* de P1, M1 y PCBM obtenidos mediante voltametría cíclica, tomados de la referencia [44].

Nivel Electroquímico	P1 (eV)	M1 (eV)	PCBM (eV)
LUMO (eV)	-3.54	-3.66	-3.7
HOMO (eV)	-5.55	-5.22	-6.1
<i>Band gap</i> (eV)	2.01	1.56	2.4

Además de lo anterior se ha reportado para los derivados de politiofeno, exceptuando a P3HT, que la extinción de la fluorescencia debido a la presencia de PCBM en altas concentraciones es probable que altere la conversión interna y el entrecruzamiento de sistema produciendo un catión en el tiofeno (P1<sup>+</sup>) seguido de un anión en el fullereno (PCBM<sup>-</sup>) después de la excitación y el transporte y disociación de excitones en la interfaz [42]. Se ha

demostrado también que los derivados de politiofenos con una absorción alrededor de los 494 nm presentan dos bandas polarónicas, una sobre los 825 nm y otra alrededor de los 2.47  $\mu\text{m}$  [130], concluyendo que los polarones son las especies dominantes a esas longitudes de onda una vez que se crea un cambio en la estructura química del derivado de tiofeno, de aromática a quinónica, cuya consecuencia es una mayor movilidad de excitones hacia la banda polarónica derivado de un decaimiento en cascada [130]. En particular, las estructuras de la familia de derivados de tiofeno sintetizados presentan una banda polarónica entre los 700 y los 800 nm así como una ramificación conjugada que permite una posible deslocalización de excitones creando nuevos canales de probable transferencia hacia la interfaz con PCBM, como se puede observar en su estructura química (véase Figura 19).

Podemos decir entonces que la presencia de M1 provoca dos efectos principales: el primero radica en la formación de un puente entre los niveles LUMO de P1 y PCBM haciendo más eficiente el transporte de excitones a la interfaz con PCBM vía transporte isoenergético evitando la formación de otras especies excitadas tales como tripletes y polarones; mientras que el segundo contempla una reducción en el *band gap* de energía del estado CT favoreciendo la disociación de excitones al requerir una energía menor. De lo anterior se desprende que la incorporación de M1 puede producir nuevos canales para el transporte de carga, cuyos mecanismos deben ser corroborados con mediciones resueltas en tiempo.



**Figura 26.** Curvas de absorción transitoria para las mezclas a) P1:PCBM y b) P1:PCBM:M1 con una longitud de onda de bombeo de 400 nm y energía de  $0.7 \mu\text{J}/\text{pulso}$  y una longitud de onda de prueba de 735 nm (círculos) y 550 nm (estrellas). La línea sobre la curva representa el ajuste biexponencial de los datos y la línea en  $\Delta T/T = 0$  es una guía para el observador.

Para elucidar estos mecanismos, la Figura 26 muestra el promedio de al menos 8 mediciones de la curva de absorción transitoria para las mezclas de P1:PCBM y P1:PCBM:M1 utilizando 400 nm como longitud de onda de bombeo y 735 nm y 550 nm como longitudes de onda de prueba. Para la longitud de onda de prueba a 550 nm se observa una señal  $-\Delta T/T$  negativa que de acuerdo con lo discutido en secciones anteriores corresponde al blanqueo del estado base durante los primeros instantes después de la fotoexcitación. Una excitación a 400 nm se localiza cercana tanto al máximo de absorción para P1 (alrededor de los 440 nm) como a una segunda región de absorción para M1 (alrededor de los 425 nm), por lo que es de esperar que M1 produzca sus propios excitones con la capacidad de contribuir a la población que se habrá de disociar y, en consecuencia, coadyuvar a un incremento en la eficiencia de la celda solar. Por otro lado, al utilizar la longitud de onda de prueba en 735 nm (círculos), se observa una transiente de señal positiva justo después de la excitación que decae de forma rápida durante

los primeros 200 picosegundos, seguido de un decaimiento más lento que se extiende hasta el primer nanosegundo. La curva de ajuste biexponencial (línea sobre la curva) muestra los siguientes tiempos de decaimiento:  $\tau_1=12$  ps,  $\tau_2=450$  ps para la mezcla que no contiene M1 y  $\tau_1=86$  ps,  $\tau_2=2.2$  ns para la mezcla con M1 [44]. A partir de estos datos podemos observar como la presencia de M1 extiende los tiempos de decaimiento derivado de la interacción del haz de prueba con una mayor población de excitones generados tanto por P1 como por M1 justo después de la excitación. De acuerdo con este hecho, cuando la molécula M1 no está presente, la fotoexcitación sobre P1 genera excitones que son rápidamente atrapados en la banda polarónica en donde, a la postre serán recombinados. Sin embargo, la presencia de M1, posicionado como un puente entre P1 y PCBM permite el transporte de algunos excitones directamente entre los niveles LUMO de P1 y M1 mediante mecanismos de transporte isoenergético sin la necesidad de caer en la banda polarónica, por lo que su disociación en la interfaz con PCBM se presume más probable.

Al respecto de la segunda constante de decaimiento, nuevamente se observa un aumento en la constante de tiempo bajo la presencia de M1 que corresponde a dos mecanismos posibles: el primero de ellos derivado de la relajación de aquellos excitones que permanecen en P1 cuya dinámica se manifiesta a través de la formación de polarones y el entrecruzamiento de sistemas para formar tripletes cuyas constantes temporales típicamente se extienden desde unos pocos nanosegundos hasta microsegundos, respectivamente [43]. Por otro lado, el segundo mecanismo se asocia al hecho de que el transporte isoenergético entre los niveles LUMO típicamente requiere tiempos que van desde los cientos de picosegundos hasta unos pocos nanosegundos [28]. Para corroborar estos mecanismos y realizar un análisis más exhaustivo de la dinámica de las especies excitadas se realizó un cambio en la longitud de

onda de prueba y se obtuvieron las curvas de absorción transitoria cuyas constantes temporales se muestran en la Tabla 6.

**Tabla 6.** Constantes de tiempo considerando un decaimiento biexponencial para diferentes longitudes de onda de prueba [44].

Longitud de onda de prueba (nm)	Constantes de tiempo para un decaimiento biexponencial			
	P1:PCBM		P1:PCBM:M1	
	Corta $\tau_1$ (ps)	Larga $\tau_2$ (ns)	Corta $\tau_1$ (ps)	Larga $\tau_2$ (ns)
650	17	0.36	47	2.31
735	12	0.45	86	2.26
900	4	1.25	0.92	0.212

Cuando se utilizó la longitud de prueba de 650 nm se supuso una energía mayor a la de la banda polarónica (localizada entre los 700 y los 800 nm) y se determinaron las siguientes constantes temporales:  $\tau_1=17$  ps,  $\tau_2=360$  ps para la mezcla que no contiene M1 y  $\tau_1=47$  ps,  $\tau_2=2.31$  ns para la mezcla con M1 [44]. Si analizamos la muestra que no contiene M1 se puede observar un incremento respecto al haz de prueba a 735 nm para  $\tau_1$  de 12 ps a 17 ps [44], derivado del hecho de que a 650 nm nos hemos posicionado justo en una de las “alas” de la banda polarónica y la cantidad de especies excitadas que decaen a ella es menor, lo que ocasiona una mayor interacción con el haz de prueba, cuya consecuencia directa es una dinámica más lenta. Sin embargo, si analizamos la segunda constante temporal  $\tau_2$  se observa una reducción de 450 ps a 360 ps producto de un aparente llenado de la banda polarónica que dará pie a otros procesos de recombinación o entrecruzamiento de sistemas, como se discutió en párrafos anteriores. Al estar presente M1, se observa una reducción en  $\tau_1$  de 86 ps a 47 ps [44] derivado del hombro de absorción de M1 localizado alrededor de los 625 nm por lo se crea un compromiso entre las especies excitadas en P1 y una posible señal de blanqueo en

M1. Esto se corrobora con una variación poco significativa para la segunda constante temporal.

Finalmente, para el caso cuando el haz de prueba se ha sintonizado a 900 nm se monitorea una energía por debajo del estado CT para las dos mezclas, obteniéndose las siguientes constantes temporales:  $\tau_1=4$  ps,  $\tau_2=1250$  ps para la mezcla que no contiene M1 y  $\tau_1=0.92$  ps,  $\tau_2=212$  ps para la mezcla con M1 [44].

Es posible concluir que la presencia de M1 en cada uno de los sistemas coadyuva a un mejor transporte de excitones hacia la interfaz con PCBM mediante dos posibles mecanismos. El primero de ellos derivado de la alineación entre los niveles LUMO que favorece un transporte isoenergético y al mismo tiempo funciona como un puente que evita el decaimiento de los excitones en la banda polarónica. El segundo por su parte consiste en la fotogeneración y transporte de excitones generados directamente en M1 por absorción de radiación electromagnética.

## **4.2 LASEO Y DINÁMICA DE ESPECIES EXCITADAS EN POLIFLUORENO**

### ***4.2.1 Introducción***

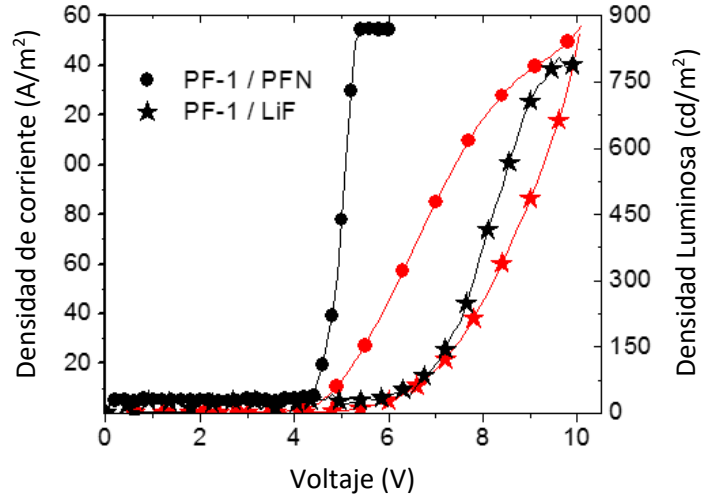
Diversos estudios de nuevos materiales para ser utilizados como medios activos se han realizado en la línea de las propiedades de absorción, la longitud de onda de emisión, el ancho de banda y la eficiencia cuántica [131–133]. Uno de los principales retos que presentan los materiales que se diseñan para aplicaciones de laseo recae en aumentar su fotoestabilidad así como en disminuir los umbrales de laseo de manera que sea posible utilizar fuentes de excitación alternativas a los láseres pulsados [55, 56, 134, 135].

Dentro de las distintas configuraciones para las cavidades resonantes láser, las estructuras difractivas han sido las más estudiadas [56, 129, 131, 133]. Estas estructuras consisten en sistemas nanoestructurados periódicos que proporcionan una retroalimentación continua a lo largo de todo el dispositivo, evitando con esto la necesidad de utilizar espejos reflejantes. Desde el punto de vista de su fabricación, suelen ser integradas como guías de onda y su sintonizabilidad se relaciona con su periodicidad. Denominados láseres con retroalimentación distribuida (DFB; por sus siglas en inglés *Distributed Feedback*), presentan un gran potencial para el desarrollo de aplicaciones de biosensores y sensores químicos [136–139].

En el presente trabajo, se caracterizó un polímero con conjugación cruzada derivado de fluoreno (PF–1) basado en el monómero 4,7-bis[2-(9,9-dimetil)fluorenil]benzo[1,2,5]tiadiazol como medio activo para aplicaciones de láser. En estudios previos PF–1 mostró excelentes propiedades fluorescentes inducidas tanto por la absorción de un fotón, como por la absorción de dos fotones en el rango de los 740 a los 820 nm con una eficiencia cuántica cercana al 100% [140], así como propiedades ópticas no lineales para la conversión de frecuencias por armónicos ópticos en el rango de telecomunicaciones (1100–1600 nm) [141].

Debido a sus excelentes propiedades luminiscentes se fabricaron y caracterizaron PLEDs bajo una arquitectura de tipo multicapa utilizando PF–1 como material emisor en conjunto con los inyectores de electrones PFN y LiF. Para la caracterización de los PLEDs, se tomaron las curvas de corriente–voltaje y densidad lumínica–voltaje, como se muestra en la Figura 27 para ambos dispositivos.





**Figura 27.** Curvas de voltaje–corriente (datos en color rojo) y densidad lumínica–voltaje (datos en color negro) para el PLED que contiene PFN (círculos) y para el PLED que contiene LiF (estrellas).

Los resultados mostrados en la Figura 27 para las curvas de corriente-voltaje y densidad de ambos PLED fabricados muestran, en ambos casos, un incremento en la corriente a partir de los 4 V alcanzando su máximo en aproximadamente 150 A/m<sup>2</sup> a los 10V. Para el PLED que contiene PFN (círculos negros) se observa un máximo de emisión cerca de los 878 cd/m<sup>2</sup> en el rango entre 4.5 y 5 V [142]. Por su parte el PLED que contiene LiF muestra un incremento en la densidad luminosa en el rango entre los 6.5 y los 9 V alcanzando su máximo en los 805 cd/m<sup>2</sup> (vease Figura 27 estrellas negras). Para el PLED que contiene PFN se determinó un voltaje de encendido entre los 4 y los 4.5 V con un máximo de eficiencia en los 40 cd/A a los 5.5 V y los 20 A/m<sup>2</sup> seguido de un descenso en la eficiencia que alcanza los 17 cd/A durante el rango comprendido entre los 5.5–6.5 V y los 20–55 A/m<sup>2</sup>. Al respecto del PLED que contiene LiF el voltaje de encendido ocurre alrededor de los 6.5 V con un máximo de eficiencia de 9 cd/A en el rango entre 8 y 8.5 V. Se observa una variación mínima en la

eficiencia durante el rango de 0 a 75 A/m<sup>2</sup> con su máximo en 30 A/m<sup>2</sup> [142]. Los parámetros obtenidos para nuestros PLED y su comparativo se muestra en la Tabla 7.

**Tabla 7.** Parámetros de los PLEDs fabricados y su comparativa con otros PLEDs emitiendo en longitudes de onda similares tomados de la referencia [142].

Material	longitud de onda de emisión $\lambda$ (nm)	Voltaje de encendido (V)	Densidad Lumínica (cd/m <sup>2</sup> )	Eficiencia (cd/A)
PF-1/PFN	551	4.5	878	40
PF-1/LiF	551	6.5	805	9
DDH	555	8	600	NA
FPtppND	545	9	1000	25.9
PIM-1	515	10	10	1.71
Carbazol homopolímero	527 <sup>a</sup>	5	NA	0.45–15, 23 <sup>b</sup>

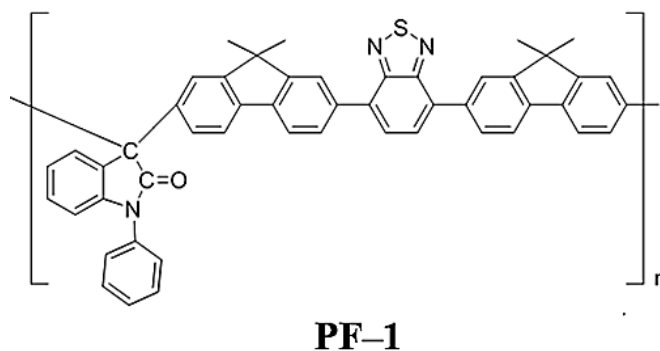
<sup>a</sup> Emisión de estados tripletes; <sup>b</sup> Eficiencia tomada para diferentes concentraciones de TPBI.

Estos resultados han motivado la investigación que aquí se presenta demostrando que el polifluoreno PF-1 exhibe eficientemente ganancia óptica permitiéndole ser un candidato potencial para aplicaciones fotónicas. La caracterización de PF-1 realizada en el presente trabajo se presenta en dos vertientes, la primera en términos de los parámetros de laseo utilizando una cavidad resonante formada por un espejo plano y una rejilla de difracción; la segunda en términos de un arreglo de bombeo-prueba en el régimen ultrarrápido con la finalidad de analizar la dinámica de especies excitadas para determinar la ganancia de emisión estimulada con excitación multifotónica. En general, los derivados de fluoreno han llamado la atención por sus propiedades físicas y químicas tales como su buena estabilidad química y versatilidad en su procesamiento para ser depositados de manera simple y sencilla en películas delgadas. Poseen una unidad plana bifenil que permite una mejora en la solubilidad [20, 46, 57]. A pesar de que al incrustar un material donador en la cadena de un polímero con conjugación cruzada se presenta una transferencia de carga a lo largo de la

cadena del polímero incrementando la intensidad de fluorescencia [58], los compuestos que presentan una conjugación cruzada no han sido utilizados como materiales activos en dispositivos fotónicos.

#### 4.2.2 Parámetros de laseo

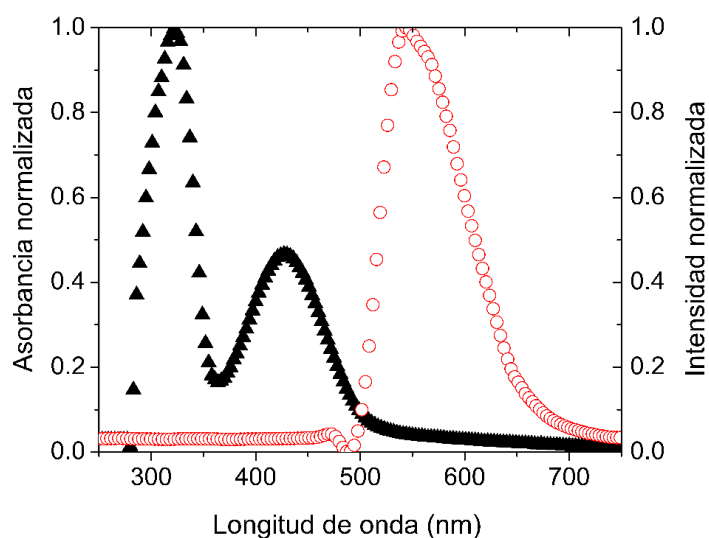
La síntesis del monómero derivado de fluoreno 4,7-bis[2-(9,9-dimetil)fluorenil] benzo[1,2,5]tiadiazol así como el polímero derivado del fluoreno con conjugación cruzada (PF-1) se puede consultar en la referencia [141]. La estructura química del polímero PF-1 se muestra en la Figura 28.



**Figura 28.** Estructura química del polímero PF-1 derivado de fluoreno.

La Figura 29 muestra la curva de absorción para el polímero PF-1 (triángulos) tomado con un espectrofotómetro marca *Perkin Elmer* modelo *Lambda 900* (en un rango de 280 a 700 nm), a partir de una solución con una concentración de  $10^{-4}$  M utilizando clorobenceno como disolvente. Se pueden observar dos bandas de absorción, una principal centrada en los 325 nm con un ancho medio de 50 nm y una secundaria con aproximadamente el 50% de la

amplitud centrada en los 427 nm con un ancho medio de 75 nm. La banda de absorción principal se atribuye a la transición  $\pi-\pi^*$  de la cadena conjugada; mientras que la banda secundaria se asocia a la transición  $n-\pi^*$ , como se asentó en el capítulo 2 [141, 143]. La Figura 29 muestra además la curva de fluorescencia tomada con un espectrómetro portátil marca *Ocean Optics* modelo USB4000 utilizando una lámpara ultravioleta para iluminar la solución descrita anteriormente. La curva de fluorescencia se localiza en la región verde-amarilla del espectro visible y posee su pico centrado alrededor de los 544 nm con un ancho medio de 80 nm mostrando una asimetría.

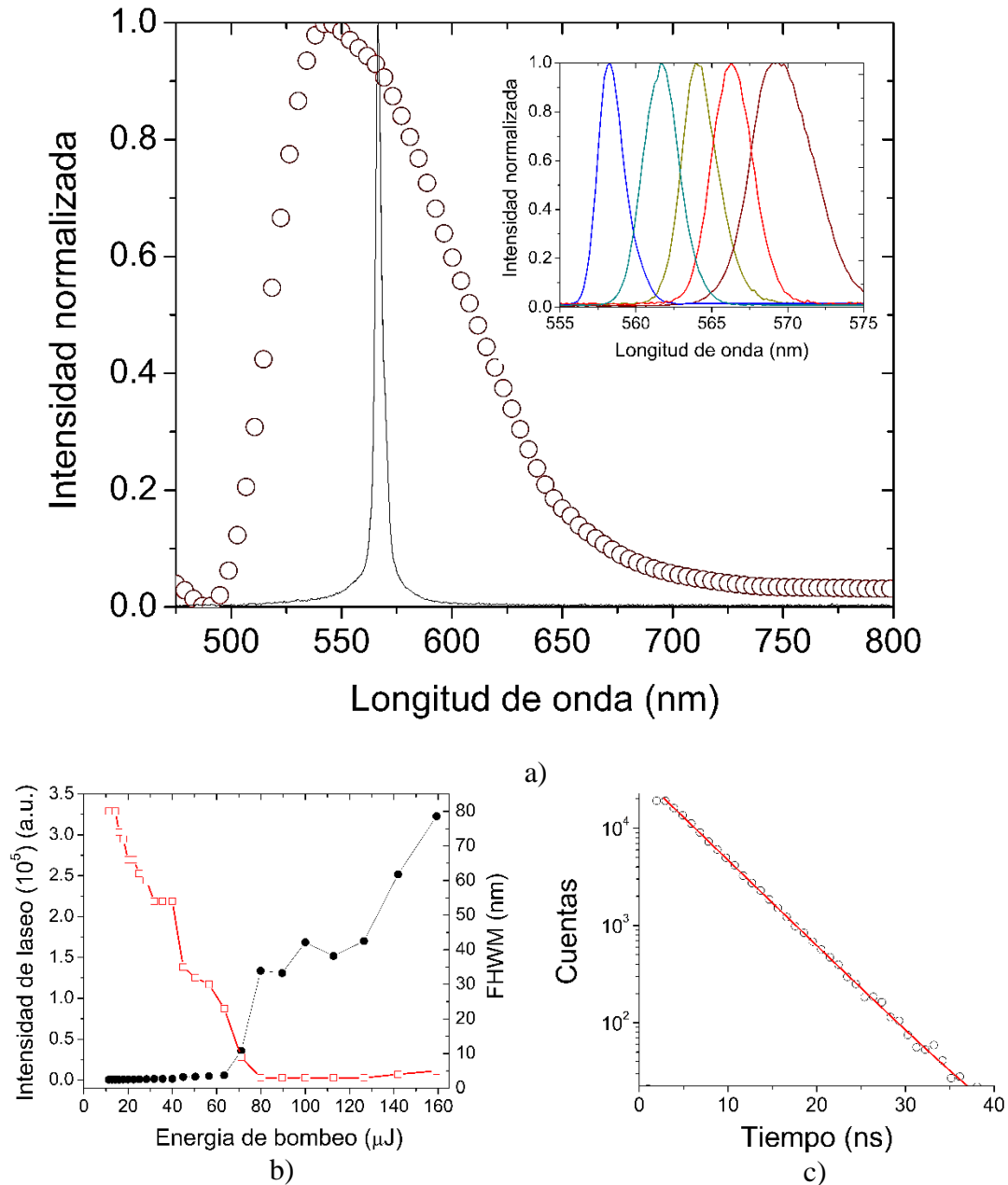


**Figura 29.** a) Espectros de absorción (triángulos) y fluorescencia (círculos) para el polímero PF-1 tomados en solución de clorobenceno.

El polímero PF-1 se preparó en solución de clorobenceno con una concentración de  $10^{-4}$  M y se introdujo directamente en la celda de cuarzo utilizando el arreglo experimental descrito en la Figura 16 del capítulo 3. Para realizar el cálculo de la sección transversal de emisión estimulada se determinó el tiempo de vida de fluorescencia para el polímero PF-1, con un

valor de 4.9 ns para el ajuste lineal a los datos experimentales, utilizando un fluorómetro modelo *Tempo* bajo una excitación de 370 nm en una solución con cloroformo como disolvente. Previamente, se calibró el fluorómetro utilizando el colorante [1,4-bis(4-metilo-5-fenilo-2-oxazolil)benceno] (POPOP) en una solución con metanol como disolvente obteniéndose un tiempo de vida de fluorescencia de 0.93 ns, el cual es consistente con lo reportado en la literatura para este colorante [126].

La Figura 30 muestra la emisión láser de PF-1 en solución ( $10^{-4}$  M en clorobenceno) bombeado a una longitud de onda de 425 nm, con potencia pico de 13 kW (fluencia 7.8 mJ/cm<sup>2</sup>, intensidad 1.3 MW/cm<sup>2</sup> y tasa de repetición de 10 Hz). La línea de láser se encuentra centrada en los 566 nm, posee un ancho medio de 3.8 nm y una sintonizabilidad en el rango entre los 555 nm y los 575 nm (véase *inset* en el panel a) de la Figura 30). Fuera de este rango de sintonizabilidad se observa la emisión láser sin embargo la intensidad de láser es inestable. El umbral de láser a una longitud de onda de 566 nm se determinó alrededor de los 75 μJ de energía (fluencia 7.5 mJ/cm<sup>2</sup>) como se muestra en el panel b) de la Figura 30. En el mismo panel es posible observar que al aumentar la energía de bombeo en un rango entre 10 μJ y 70 μJ, el ancho medio reduce de 80 nm a 7 nm, respectivamente. De la misma forma la intensidad de láser aumenta hasta poco menos de  $0.5 \times 10^5$  en unidades arbitrarias. Para energías superiores a los 75 μJ se observa un ancho medio constante por debajo de 5 nm y un incremento en la intensidad de láser desde  $0.5 \times 10^5$  hasta los  $3.25 \times 10^5$  aproximadamente a los 160 μJ de energía de bombeo.



**Figura 30.** Curvas características para determinar los parámetros de láser para PF-1 en solución: a) Espectro de fluorescencia (círculos) y láser (línea). *Inset*, sintonizabilidad; b) FWHM (cuadros rojos) e intensidad de láser (círculos negros) a una longitud de onda de emisión de 566 nm en función de la energía de bombeo; c) Tiempo de vida de fluorescencia de 4.9 ns obtenido mediante un ajuste lineal a los datos experimentales (línea roja).

El panel c) de la Figura 30 (línea roja) muestra el decaimiento de la fluorescencia con un valor de constante temporal de ajuste en 4.9 ns. El valor calculado para  $\sigma_e$  es  $4.24 \times 10^{-16}$

cm<sup>2</sup> y es comparable con los valores obtenidos para los colorantes orgánicos: rodamina 6G, POPOP y DDFP [126, 144, 145].

Como se mencionó anteriormente, el umbral es un factor importante para la implementación de nuevos materiales como medios activos en aplicaciones de láser. En este sentido el umbral determinado para PF-1 (75 μJ) así como sus demás parámetros determinados, se equiparan muy bien con los del colorante ampliamente utilizado rodamina 6G (umbral de láser 70–75 μJ, intensidad 4.4 MW/cm<sup>2</sup> tiempo de vida de fluorescencia 3.9 ns y eficiencia cuántica del orden del 89 %) [145–147]. La Tabla 8 muestra la comparación entre PF-1 y los colorantes POPOP, DDFP y rodamina 6G.

**Tabla 8.** Sección transversal de emisión de láser ( $\sigma_e$ ), tiempo de vida de fluorescencia ( $\tau_f$ ) y  $\lambda$  de máxima emisión de láser de PF-1 y su comparación con otros compuestos orgánicos utilizados como medios activos para láser.

Material	Disolvente	$\lambda$ de máxima emisión de láser (nm)	$\sigma_e \times 10^{-16} \text{ cm}^2$	$\tau_f$ (ns)	Rango de fluorescencia (nm)	Referencia
PF-1	Clorobenceno	566	4.24	4.9	520 – 600	[142]
Rodamina 6G	Etanol	566	4.17	3.9 <sup>a</sup>	530 – 590	[146, 147]
POPOP	Metanol	555	2.82	0.93	400 – 460	[126]
DDFP	DMSO	515	3.23	2.3	470 – 535	[144]

<sup>a</sup> en solución de metanol.

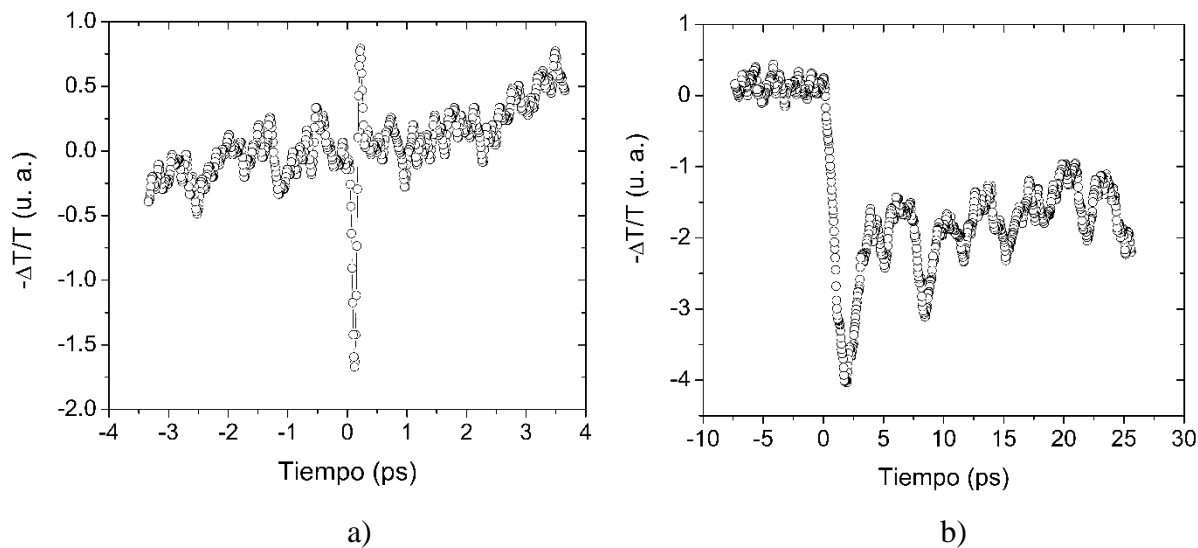
Finalmente, los resultados presentados en esta sección posicionan a PF-1 como un material que posee un espectro de emisión ancho (FWHM 80 nm), buena sintonizabilidad y una sección transversal de emisión estimulada comparable con otros materiales utilizados como medios activos para aplicaciones de láser, por lo tanto PF-1 es un potencial candidato para ser implementado como medio activo en un láser de estado sólido de tipo DFB o bien en

estructuras más novedosas como microresonadores. Debe nuevamente destacarse que la motivación en explorar el uso de PF-1 como medio activo de láser se debe al hecho de que exhibe absorción de dos fotones del orden de  $10^4$  GM [140] y por lo tanto podría ser excitado ópticamente con radiación infrarroja para producir láser en la región visible del espectro, esto es, con dicho polifluoreno se podría fabricar un láser con excitación de dos fotones. Implementando el medio activo en una microcavidad o microresonador garantizaría un alto factor Q, que a su vez permitirían obtener láser a bajos umbrales. Ciertamente en esta sección se ha demostrado el láser con una cavidad simple y de grandes dimensiones, la cual no es de un interés práctico significativo pues implica el uso del polímero en solución. Desde el punto de vista fotofísico, es posible atribuir los parámetros de láser estimados para PF-1 a una eficiente generación de especies excitadas derivado de las transiciones  $\pi-\pi^*$  y  $n-\pi^*$  en los diferentes segmentos de la cadena de polímero. El tiempo de vida de fluorescencia nos proporciona la pauta para suponer que las especies excitadas creadas en diferentes partes de la cadena de polímero decaen en una ventana de tiempo que se prolonga por encima de los 4 ns. Esta aproximación coincide con las conclusiones de varios autores quienes observaron que los valores correspondientes a la sección transversal de emisión estimulada y al tiempo de vida de fluorescencia se incrementaron derivado de un aumento en los tiempos de recombinación ocasionado por el tránsito de excitones a través de la cadena de polímero [148–150]. En base a la discusión anterior se realizaron mediciones de absorción transitoria para corroborar la dinámica de especies excitadas en PF-1.



### ***4.2.3 Mediciones de Absorción Transitoria***

Las mediciones de absorción transitoria se realizaron en estado sólido y se presentan en la Figura 31. El panel a) de la Figura 31 muestra la curva de absorción transitoria obtenida para el polímero PF-1 a una longitud de onda de detección de 555 nm. Esta longitud de onda se seleccionó una vez que se localiza muy cerca del máximo de emisión para PF-1. En la curva presentada en el panel a) de la Figura 31 es posible observar una señal  $-\Delta T/T$  negativa asociada a un proceso de emisión estimulada por el haz de prueba sobre la muestra [41]. Sin embargo, se presenta solamente un transiente de señal con una duración menor a los 250 fs. Esta señal corresponde a un proceso de emisión estimulada; sin embargo no se observa un decaimiento exponencial suave en la señal una vez que los valores reportados para derivados de fluoreno se extienden hasta los 3 ns [47, 151]. Este hecho se debe principalmente a una fotodegradación cuya consecuencia es el apagamiento de la emisión de PF-1 al incidir la radiación del haz de bombeo a 400 nm. Se utilizó 800 nm como haz de bombeo observándose nuevamente una fotodegradación en la muestra sin poder obtener una curva experimental que permitiera observar el efecto de la emisión estimulada por dos fotones. Lo anterior fue consecuencia de que los valores más altos reportados para la emisión por dos fotones se reportaron a 740 nm con una pobre contribución a 800 nm, como se puede observar en la referencia [140]



**Figura 31.** a) Curva de absorción transitoria para el derivado de fluoreno PF-1; b) curva de absorción transitoria para MEH-PPV.

Finalmente, para descartar cualquier posible error en el arreglo experimental se realizaron mediciones adicionales de absorción transitoria para el polímero MEH-PPV (véase panel b) de la Figura 31) utilizando una longitud de prueba de 580 nm. Al igual que para PF-1, en la curva se puede observar una señal  $-\Delta T/T$  negativa que corresponde al proceso de emisión estimulada para MEH-PPV [23]. La señal presenta un decaimiento durante los primeros 5 ps para después permanecer relativamente constante en la ventana de observación hasta 20 ps que se prolonga hasta los 400 ps de acuerdo con la literatura [23].

---

## 5. CONCLUSIONES

---

La espectroscopia de absorción transitoria o ultrarrápida de especies excitadas, permite una caracterización integral de algunos aspectos de fotogeneración, transporte y recombinación en semiconductores orgánicos analizando propiedades que proporcionan una pauta para la optimización de los dispositivos en los que se implementan.

Se implementó satisfactoriamente el arreglo de bombeo-prueba utilizando la técnica de absorción transitoria con una buena resolución temporal que permitió describir los procesos físicos implicados en la fotogeneración y el transporte de especies excitadas sobre materiales en estado sólido con espesores del orden de los 150 nm.

Utilizar supercontinuo como haz de prueba requiere de equipo como una cámara CCD que permita captar todo su espectro con la finalidad de monitorear simultáneamente diferentes especies excitadas, sin embargo implementar el supercontinuo abre un nuevo reto en cuanto a estabilidad e intensidad para cada una de las diferentes longitudes de onda que lo componen.

La caracterización de la capa activa de celdas solares se condujo en una primera instancia a través del polímero altamente estudiado MEH-PPV con la finalidad de caracterizar y calibrar nuestro arreglo experimental. Se determinaron cuatro longitudes de onda para el haz de prueba: 550 nm para corroborar el signo de la señal TA una vez que se asume negativa para este; 650 nm para monitorear la banda polarónica que se forma en MEH-PPV; 735 nm nuevamente posicionados en la banda polarónica; finalmente 900 nm para monitorear el estado de transferencia de carga y elucidar la disociación de excitones. La molécula M1 adherida en la capa activa de la mezcla que contiene MEH-PPV provoca un aumento en las

constantes temporales para las longitudes de onda de prueba utilizadas. La incorporación de M1, genera sus propios excitones por absorción de radiación electromagnética con el bombeo utilizado (400 nm) una vez que se encuentra dentro de su región de absorción. Desde la perspectiva del diagrama de niveles energéticos, existe una alineación entre los niveles LUMO de M1 y PCBM que conlleva a una transferencia de tipo isoenergética entre estos niveles cuyo tiempo de tránsito es del orden de los cientos de picosegundos. De estos estudios concluimos que M1 evita que los excitones creados en MEH-PPV se confinen en la banda polarónica una vez que se favorece un decaimiento en cascada entre los niveles LUMO de MEH-PPV y M1.

Se confirma la hipótesis realizada a partir de los diagramas energéticos sobre el hecho de que la presencia de M1 evita el tránsito por la banda polarónica creada en MEH-PPV una vez que la relajación de las especies excitadas se prolonga por encima del primer nanosegundo en comparación con los 400 ps que contempla la literatura para decaimiento en la banda polarónica.

Utilizando las mismas longitudes de onda de prueba (550 nm, 650 nm, 735 nm y 900 nm) para el polímero P1. La hipótesis planteada en base a los niveles energéticos indica un posicionamiento isoenergético entre los niveles LUMO de M1 y PCBM así como en cascada para los niveles LUMO de P1 y M1. Existe un posicionamiento entre los niveles HOMO de P1 y M1 que favorece la extracción de huecos sobre P1. Es posible concluir que los excitones creados en P1 podrán transportarse directamente a M1, evitando con esto el tránsito por la banda polarónica. Se presenta una reducción en el *gap* energético del estado CT favoreciendo una mayor disociación de excitones al estar presente M1.

La presencia de M1 manifiesta un aumento en las constantes temporales tal y como ocurrió para el caso de MEH-PPV, corroborando la hipótesis planteada.

M1 evita el tránsito de excitones en la banda polarónica una vez que se determinó un aumento en las constantes temporales de decaimiento.

Para los dos sistemas analizados, MEH-PPV y P1, M1 provoca un ensanchamiento en la región de absorción y un aumento en las constantes temporales de decaimiento dando como consecuencia una mayor presencia de las especies excitadas en vías de disociarse en la interfaz entre los donadores (MEH-PPV y P1) y el aceptor (PCBM).

La caracterización de PF-1 como medio activo láser mostró parámetros de láser comparables favorablemente con rodamina 6G, siendo estos: bajo umbral de láser ( $75 \mu\text{J}$ ), sintonizabilidad de 25 nm, tiempo de vida de fluorescencia de 4.9 ns y sección transversal de emisión estimulada de  $\sigma_e$  es  $4.24 \times 10^{-16}$ . Sin embargo, se observa fotodegradación a la longitud de onda de bombeo de la cavidad resonante (427 nm).

Las mediciones de absorción transitoria realizadas utilizando supercontinuo como haz de prueba para el polímero MEH-PPV muestran una señal negativa, producto de la emisión estimulada con un decaimiento que se extiende durante toda la ventana temporal (30 ps) y que, de acuerdo a la literatura, se prolonga hasta los 400 ps. Al realizar las mediciones de absorción transitoria para el polímero PF-1, se observa una señal negativa proveniente de la emisión estimulada. Desafortunadamente la señal cae al instante, considerando la resolución de nuestro arreglo experimental, debido a la presencia de fotodegradación. Finalmente, se optó por realizar mediciones utilizando 800 nm como haz de bombeo para producir emisión por absorción multifotónica sin poder observar señal alguna.

La técnica de absorción transitoria permite el estudio de materiales sobre los aspectos de su fotofísica. El espectrómetro construido en el laboratorio de óptica ultrarrápida del CIO abre

la posibilidad de estudiar materiales para entender su funcionamiento como semiconductores en dispositivos fotónicos de manera tal que sea posible identificar los procesos de mejora y las áreas de oportunidad para potencializarlos como candidatos en aplicaciones tecnológicamente viables. El comprender los procesos fotofísicos de las especies excitadas en materiales orgánicos nos permite diseñar, modificar y adaptar los semiconductores orgánicos prácticamente a cualquier aplicación potencializando sus características a través de la electrónica molecular.

---

## 6. TRABAJO FUTURO

---

Algunos aspectos que han quedado plasmados en el presente trabajo para ser considerados a un futuro y que enriquecerán el estudio de la dinámica de especies excitadas en el CIO son:

1. La implementación de diferentes longitudes de onda para el bombeo, permitiendo con esto el análisis de cada uno de los distintos componentes (material aceptor, material donador, entre otros) que integran una muestra bajo estudio en una mezcla de materiales semiconductores. A manera de ejemplo, los elementos que conformaron la capa activa de las celdas solares bajo estudio presentan diferentes bandas de absorción y con el uso de diferentes longitudes de bombeo es posible excitar cada elemento que conforma la celda analizando su contribución específica mediante el análisis de las especies excitadas generadas. De la misma manera es posible analizar la dinámica de especies excitadas en el material aceptor de electrones, comparando entre diferentes tipos de aceptores comprendiendo las ventajas de utilizar uno u otro. Finalmente, en la construcción de celdas del tipo *TANDEM* utilizando más de un material donador se vuelve crucial analizar la contribución de cada uno de los elementos donadores de electrones.
2. La implementación de una cámara *CCD* de alta sensibilidad para detección tanto en la región visible como en la región del infrarrojo que permita el estudio de un conjunto de longitudes de onda simultáneamente con lo que se puede mapear los diferentes procesos fotofísicos como las bandas polarónicas y el transporte de

excitones. Uno de los retos que el arreglo presentado en el presente trabajo tuvo fue la incorporación de longitudes de onda por encima de los 1200 nm ya que a partir de ésta se pueden monitorear la difusión de excitones comprendiendo aún más la fotofísica de la muestra bajo estudio.

3. Es importante recalcar que a partir del arreglo de bombeo–prueba es posible implementar técnicas ópticas ultrarrápidas adicionales como la fluorescencia resuelta en tiempo, la suma de frecuencias y autocorrelación cruzada para análisis de pulsos ultrarrápidos.
4. Finalmente, en el ámbito de la generación de conocimiento, el estudio de la fotofísica permite esa concatenación de aspectos físicos, ópticos, de materiales y químicos para comprender de mejor manera otros sistemas de semiconductores orgánicos de interés tanto científico como tecnológico coadyuvando a un campo de estudio con un perfil multidisciplinar.



---

## 7. REFERENCIAS

---

1. M. L. Najera Lopez, M. C. Silva Ortíz, M. Agüero Granados. Celda Solar como energía sustentable. *Perspectiva Sustentable* 2 (2015) 1–14.
2. Y. Matsumoto. Celdas solares de silicio: fundamento y tendencia. *Caos Conciencia* 5 (2011) 32–44.
3. H. Hoppe, N. S. Sariciftci. Organic Solar Cells: An Overview. *J. Mater. Res.* 19 (2004) 1924-1945.
4. Y. Sun, G. C. Welch, W. L. Leong, C. J. Takacs, G. C. Bazan, A. J. Heeger, Solution-processed small-molecule solar cells with 6.7% efficiency, *Nature Mater.* 11 (2012) 44–48.
5. H. Zhou, L. Yang, and W. You. Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells. *Macromolecules* 45 (2012) 607–632.
6. H. Kang, G. Kim, J. Kim, S. Kwon, H. Kim, K. Lee. Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells: Five Core Technologies for Their Commercialization. *Adv. Mater.* (2016) 1–41.
7. A. Polman, M. Knight, E. C. Garnett, B. Ehrler, W. C. Sinke. Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges. *Science* 352 (2016) aad4424-1–aad442410.
8. L. Zheng, D. Zhang, Y. Ma, Z. Lu, Z. Chen, S. Wang, L. Xiao, Q. Gong. Morphology control of the perovskite films for efficient solar cells. *Dalton Trans.* 44 (2015) 10582.
9. C. W. Tang, A. C. Albrecht. Photovoltaic effects of metal-chlorophyll-a-metal sandwich cells. *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 2139–2149.
10. C. W. Tang. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986) 183–185.
11. Y. Ohori, T. Hoashi, Y. Yanagi, T. Okukawa, S. Fujii, H. Kataura, Y. Nishioka. Organic Solar Cells Based on Ternary Blend Active Layer of Two Donors PTB7, P3HT and Acceptor PC61BM. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 27, 5 (2014), 569–575.

12. J. Y. Kim, S. H. Kim, H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, A. J. Heeger. New architecture for high efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based titanium oxide as an optical spacer. *Adv. Mater.* 18 (2006) 572–576.
13. S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A. J. Heeger. Bulk heterojunction solar cell with internal quantum efficiency approaching 100%. *Nature Photonics* 3 (2009) 297–302.
14. G. Li, R. Zhu, Y. Yang. Polymer solar cells. *Nature Photonics* 6 (2012) 153–161.
15. W. Wong. Challenges in organometallic research—great opportunity for solar cells and OLEDs. *J. Organomet. Chem.* 694 (2009), 2644–2647.
16. F. Qiao, A. Liu, Y. Zhou, Y. Xiao, P.O. Yang. Bulk heterojunction organic solar cell based on a novel fluorescent fluorine-boron complex. *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 1283–1286.
17. C. D. Dimitrakopoulos, P. Malefant. Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics. *Adv. Mater.*, 14 (2002) 99–117.
18. J. M. Shaw, P. F. Seidler. Organic electronics: Introduction. *IBM J. Res. & Dev.* 45 (2001) 3–9.
19. T. Maruyama, K. Kubota, T. Yamamoto.  $\pi$ -Conjugated soluble poly(6-hexylpyridine-2,5-diyl) and poly(6,6'-dihexyl-2,2'-bipyridine-5,5'-diyl) with high molecular weights and n-type conducting properties. Synthesis, electrical and optical properties, and chemical reactivities of the polymers. *Macromolecules* 26 (1993) 4055–4057.
20. A. Pivrikas, N. S. Sariciftci, G. Juska, R. Österbacka. A Review of Charge Transport and Recombination in Polymer/Fullerene Organic Solar Cells. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 15 (2007) 677–696.
21. J. C. Diels, W. Rudolph. *Ultrashort Laser Pulse Phenomena* second edition. Academic Press in an imprint of Elsevier (2006).
22. S. Chouthe. Ultrafast Dynamics of ZnO using femtosecond pump probe spectroscopy. Documento recuperado de <http://d-nb.info/1024976068/34>
23. I. B. Martini, A. D. Smith, B. J. Schwartz. Exciton-exciton annihilation and the production of interchain species in conjugated polymer films: comparing the ultrafast

- stimulated emission and photoluminescence dynamics of MEH-PPV. *Phys. Rev. B* 69 (2004) 35204.
24. T. Nguyen, B. Martini, J. Liu, B. J. Schwartz. Controlling Interchain Interactions in Conjugated Polymers: the effects of Chain Morphology on Exciton–Exciton annihilation and aggregation in MEH–PPV films. *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 237–255.
  25. I. G. Hill, A. Kahn, Z. G. Soos, R. A. Pascal. Charge-separation energy in films of  $\pi$ -conjugated organic molecules. *Chem. Phys. Lett.* 327 (2000) 181–188.
  26. G. D. Scholes, G. Rumbles. Excitons in nanoscale systems. *Nature Materials* 5 (2006) 683–696.
  27. R. A. J. Janssen, L. Smilowitz, N. S. Sariciftci, D. Moses. Triplet-state photoexcitations of oligothiophene films and solutions. *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 1787–1798.
  28. I. G. Scheblykin, A. Yartsev, T. Pullerits, V Gulbinas, V. Sundström. Excited state and charge photogeneration dynamics in conjugated polymers. *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 6303–6321.
  29. J. J. Benson-Smith, L. Goris, K. Vandewal, K. Haenen, J. V. Manca, D. Vanderzande, D. D. C. Bradley, J. Nelson. Formation of a ground-state Charge-Transfer complex in polyfluorene/[6,6]-Phenyl-C<sub>61</sub> Butyric Acid Methyl Ester (PCBM) blend films and its role in the function of polymer/PCBM solar cells. *J. Adv. Funct. Mater* 17 (2007) 451–457.
  30. A. C. Morteani, P. Sreearunothai, L. M. Herz, R. H. Friend, C. Silva. Exciton Regeneration at polymeric semiconductor heterojunctions. *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 247402.
  31. M. A. Loi, S. Toffanin, M. Muccini, M. Forster, U. Scherf, M. Scharber. Charge Transfer Excitons in Bulk Heterojunctions of a Polyfluorene Copolymer and a Fullerene Derivative. *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 2111–2116.
  32. V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom. Photocurrent Generation in Polymer-Fullerene Bulk Heterojunctions. *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 216601.

33. C. L. Braun. Electric field assisted dissociation of charge transfer states as a mechanism of photocarrier production. *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 4157–4161.
34. J. L. Bredas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil. Charge-transfer and energy-transfer processes in  $\pi$ -conjugated oligomers and polymers: a molecular picture. *Chem. Rev.* 104 (2004) 4971–5003.
35. M. Bixon, M. Jortner. Electron Transfer past and future (R. A. Marcus). *Adv. Chem. Phys.* 106 (1999) 1. Recuperado de:  
[https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=uP9-rvWC7lkC&oi=fnd&pg=PP2&dq=Adv.+Chem.+Phys.+106+\(1999\)+35&ots=7aLdtkctok&sig=nmUyQLGCefpIVI2tBN9W0KNNSio#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=uP9-rvWC7lkC&oi=fnd&pg=PP2&dq=Adv.+Chem.+Phys.+106+(1999)+35&ots=7aLdtkctok&sig=nmUyQLGCefpIVI2tBN9W0KNNSio#v=onepage&q&f=false)
36. N. P. Redmore, I. V. Rubtsov, M. J. Therien. Synthesis, Electronic Structure, and Electron Transfer dynamics of (Aryl)ethynyl-Bridged Donor-Acceptor Systems. *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 8769–8778.
37. V. Lemaire, D. A. da Silva, Filho, V. Coropceanu, M. Lehmann, Y. Geerts, J. Piris, M. G. Debije, A. M. van de Craats, K. Senthilkumar, L. D. A. Siebbeles, J. M. Warman, J. L. Bredas, J. Cornil. Charge Transport properties in discotic liquid crystals: A quantum-chemical Insight into structure-property relationships. *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 3271–3279.
38. D. R. Jones, A. Troisi. A method to rapidly predict the charge injection rate in dye sensitized solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 4625–4634.
39. N. Tessler, Y. Preezant, N. Rappaport, Y. Roichman. Charge Transport in disordered organic materials and its relevance to thin-film devices: a tutorial review. *Adv. Mat.* 21 (2009) 2741–2761.
40. J. Cabanillas-Gonzalez, G. Grancini, G. Lanzani. Pump-Probe Spectroscopy in organic semiconductors: monitoring fundamental processes of relevance in optoelectronics. *Adv. Mater.* 23 (2011) 5468–5485.
41. J. Piris, T. E. Dykstra, A. A. Bakulin, P. Van Loosdrecht, W. Knulst, M. Trinh, J. Schins, L. Siebbeles. Photogeneration and Ultrafast Dynamics of excitons and charges in P3HT/PCBM blends. *J. Phys. Chem.* 113 (2009) 14500–14506.

42. S. Cook, R. Katoh, A. Furube. Ultrafast studies of charge generation in PCBM:P3HT blend films following excitation of the fullerene PCBM. *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 2547–2552.
43. H. Ohkita, S. Cook, Y. Astuti, W. Duffy, S. Tierney, W. Zhang, M. Heeney, I. McCulloch, J. Nelson, D. D. C. Bradley, Charge carrier formation in polythiophene/fullerene blend films studied by transient absorption spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 3030–3042.
44. S. Romero-Servin, M. Villa, R. Carriles, G. Ramos-Ortiz, J. L. Maldonado, M. Rodríguez, M. Güizado-Rodríguez. Photophysical Study of Polymer-Based Solar Cells with an Organo-Boron Molecule in the Active Layer. *Materials* 8 (2015) 4258–4272.
45. U. Scherf, E. List. Semiconducting Polyfluorenes—Towards Reliable Structure–Property Relationships. *Adv. Mater.*, 14 (2002) 477–487.
46. G. Klaerner, R. D. Miller. Polyfluorene Derivatives: Effective Conjugation Lengths from Well-Defined Oligomers. *Macromolecules*, 31 (1998), 2007–2009.
47. A. Monkman, C. Rothe, S. King, F. Dias. Polyfluorene photophysics. Springer book *Advances in Polymer Science* 212 (2008) 187–225.
48. F. Schubert. History of light-emitting diodes. Cambridge University Press 0521823307. Recuperado de:  
[http://assets.cambridge.org/97805218/23302/excerpt/9780521823302\\_excerpt.pdf](http://assets.cambridge.org/97805218/23302/excerpt/9780521823302_excerpt.pdf)
49. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347 (1990) 539–541.
50. B. H. Soffer, B. B. McFarland. Continuously Tunable Narrow-Band Organic Dye Lasers. *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 266 – 267.
51. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347 (1990) 539–541.
52. F. Hide, B. J. Schwartz, M. A. Díaz-García, A. J. Heeger. Laser emission from solutions and films containing semiconducting polymer and titanium dioxide nanocrystals. *Chem. Phys. Lett.* 256 (1996) 424–430.

53. F. Hide, M. A. Díaz-García, B. J. Schwartz, M. R. Andersson, Q. B. Pei, A. J. Heeger. Semiconducting polymers: A new class of solid-state laser materials. *Science* 273 (1996) 695–697.
54. N. Tessler, G. J. Denton, R. H. Friend. Lasing from conjugated-polymer microcavities. *Nature*, 17 (2009) 2722–2730.
55. Y. Yang, G. A. Turnbull, I. D. Samuel. Hybrid optoelectronics: A polymer laser pumped by a nitride light-emitting diode. *Appl. Phys. Lett.*, 92 (2008) 163306.
56. G. Tsiminis, Y. Wang, A. L. Kanibolotsky, A. R. Inigo, P. J. Skabara, I. D. W. Samuel, G. A. Turnbull. Nanoimprinted Organic Semiconductor Laser Pumped by a Light-Emitting diode. *Adv. Mater.*, 25 (2013) 2826–2830.
57. S. Tao, Z. Peng, X. Zhang, P. Wang, C.-S. Lee and S.-T. Lee. Highly Efficient non-doped Blue Organic Light-Emitting Diodes Based on Fluorene Derivatives with High Thermal Stability. *Adv. Funct. Mater.*, 15 (2005), 1716–1721.
58. F. Huang, Y. Tian, C. Chen, Y. Cheng, A. Young, A. K. Jen. Cross-Conjugated Polymers with Large Two-Photon Absorption Cross-Sections for Metal Ion Sensing. *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 10673-10681.
59. A. Szent-Gyorgyi. The study of energy-levels in biochemistry. *Nature*, 148 (1941) 157–159.
60. N. Byliss. A “metallic” model for the spectra of conjugated polyenes. *J. Chem. Phys.*, 16 (1948) 287–292
61. J. Kommandeur. Photoconductivity in organic single crystals. *J. Phys. Chem. Solids*, 22 (1961) 339–349.
62. R. G. Kepler. Charge Carrier Production and Mobility in Anthracene Crystals. *Phys. Rev.*, 119 (1960) 1226–1229.
63. M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante. Electroluminescence in Organic Crystals. *J. Chem. Phys.*, 38 (1963) 2042–2043.
64. O. H. LeBlanc Jr. Hole and Electron Drift Mobilities in Anthracene. *J. Chem. Phys.*, 33 (1960) 626.
65. J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Malatka, J. H. Peristein. Electron Transfer in a New Highly Conducting Donor-Acceptor Complex. *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 948–949.

66. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chang, A. J. Heeger. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 578–580.
67. C. K. Chiang, C. R. Fincher, J. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977) 1098–1101.
68. S. S. Sun, L. R. Dalton. Basic electronic structures and charge carrier generation in organic optoelectronic materials, in introduction to organic electronic and optoelectronic materials and devices. CRC Press, Taylor & Francis Group, London, New York, 2008.
69. G. Hadziioannou, G. G. Malliaras. *Semiconducting Polymers*. Wiley–VCH, Weinheim 2007.
70. V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. S. Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J. L. Bredas. Charge Transport in Organic Semiconductors. *Chem. Rev.* 107 (2007) 926.
71. Y. Yamashita. Organic semiconductors for organic field-effect transistors. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 10 (2009) 24313.
72. J. Sworakowski, J. Ulanski. Electrical properties of organic materials. *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C* 99 (2003) 87.
73. W. Warta, N. Karl. Hot holes in naphthalene: High electric-field-dependent mobilities *Phys. Rev. B* 32 (1985) 1172.
74. R. W. I. De Boer, M. E. Gershenson, A. F. Morpurgo, V. Podzorov. Organic single-crystal field-effect transistors. *Phys. Status Solidi A* 201 (2004) 1302.
75. R. Zeis, C. Besnard, T. Siegrist, C. Schollockermann, X. L. Chi, C. Kloc. Field effect studies on rubrene and impurities of rubrene. *Chem. Mater.* 18 (2006) 244.
76. V. Podzorov, E. Menard, A. Bosissov, V. Kiryukkin, J. A. Rogers, M. E. Gershenson. Intrinsic charge transport on the surface of organic semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 86602.
77. V. Podzorov, S. E. Sysoev, E. Loginova, M. Pudalov, M. E. Gershenson. Single-crystal organic field effect transistors with the hole mobility  $\sim 8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 3504.

78. D. Fichou. Structural order in conjugated oligothiophenes and its implications on opto-electronic devices. *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 571.
79. P. C. Chang, J. Lee, D. Huang, V. A. R. Murphy, J. M. J. Frechet. Film morphology and thin film transistor performance of solution-processed oligothiophenes. *Chem. Mater.* 16 (2004) 4783.
80. Y. Sakamoto, T Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato, S. Tokito. Perfluoropentacene: high-performance pn junctions and complementary circuits with pentacene. *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 8138.
81. S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci. Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chem. Rev.* 107 (2007) 1324–1338.
82. R. Ponce-Ortiz, J. Casado, V. Hernández, J. T. López Navarrete, E. Orti, P. M. Viruela, B. Milian, S. Hotta, G. Zotti, S. Zecchin, B. Vercelli. Magnetic Properties of Quinoidal Oligothiophenes: More Than Good Candidates for Ambipolar Organic Semiconductors. *Adv. Func. Mater.* 16 (2006) 531.
83. K. Rakimiya, S. Shinamura, I. Osaka, E. Miyazaki. Thienoacene-based Organic Semiconductors. *Adv. Materials.* 23 (2011) 4347.
84. E. V. Agina, S. A. Ponomarenko, A. M. Muzafrov. Macromolecular systems with the p-type conductivity. *Russ. Chem. Bull.* 59 (2010) 1080–1098.
85. T. Clarke, J. Durrant. Charge photogeneration in organic solar cells. *Chem. Rev.* 110 (2010) 6736–6767.
86. Y. Cheng, C. Yang, C. Hsu. Synthesis of conjugated polymers for organic solar cells applications. *Chem Rev.* 109 (2009) 5868–5923.
87. S. V. Chasteen, V. Sholin, S. A. Carter, G. Rumbles. Towards optimization of device performance in conjugated polymer photovoltaics: Charge generation, transfer and transport in poly(p-phenylene-vinylene) polymer heterojunctions. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 92 (2008) 651–659.
88. U. W. F. Bunz. Poly (aryleneethynylene) s: syntheses, properties, structures, and applications. *Chem. Rev.* 100 (2000) 1605.
89. J. Seminario, A. G. Zacarias, J. M. Tour. Theoretical study of a molecular resonant tunneling diode. *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 3015.



90. A. R. Morales, K. D. Belfield, J. M. Hales, E. W. Van-Stryland, D. J. Hagan. Synthesis of two-photon absorbing unsymmetrical fluorenyl-based chromophores. *Chem. Mater.* 18 (2006) 4972–4980.
91. I. Cohanoschi, M. Garcia, C. Toro, K. D. Belfield, F. E. Hernandez. Three-photon absorption of a new series of halogenated fluorene derivatives. *Chem. Phys. Lett.* 430 (2006) 133–138.
92. A. Moore, A. Chesney, M. Bryce, A. Batsanov, J. Kelly, J. Howard, I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, G. Meshulam, G. Berkovic. Synthesis, structures and nonlinear optical properties of novel D- $\pi$ -A chromophores: Intramolecular charge transfer from 1,3-dithiole of ferrocene moieties to polynitrofluorene or dicyanomethylene moieties through conjugated linkers. *Eur. J. Org. Chem.* 14 (2001) 2671–2687.
93. H. Kim, T. Cho. Two-photon materials with large two-photon cross sections. Structure–Property relationship. *Chem. Commun.* (2009) 153–164.
94. K. Schafer, K. D. Belfield, S. Yao, P. Frederiksen, J. Hales, P. Kolattukudy. Fluorene-based fluorescent probes with high two-photon action cross-sections for biological multiphoton imaging applications. *J. Biomed. Opt.* 10 (2005) 051402.
95. C. J Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen. Plastic Solar Cells. *Adv. Mat.* 11 (2001) 15.
96. T. Durkop, B. M. Kim, M. S. Fuhrer. Properties and applications of high-mobility semiconducting nanotubes. *J. Phys.: Condens. Matter.* 16 (2004) R553.
97. J. Wu, H. A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, P. Peumans. Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes. *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 263302.
98. G. W. Castellan. *Fisicoquímica 2da. Ed.* Addison Wesley Longman, 1998.
99. J. P. Mckevlev. *Física del estado sólido y semiconductores.* Ed. Limusa México, 1980.
100. H Lawrence, V. Vlack. *Materiales para ingeniería* Ed. CECSA México, 1993.
101. C. J. Cramer, D. G. Truhlar. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 10757.
102. J. Roncali. Molecular Engineering of the band gap of  $\pi$ -conjugated systems: facing technological applications. *Macromol. Rapid. Commun.* 28 (2007) 1761–1775.

103. A. S. Özen, C. Atilgan, G. Sonmez. Noncovalent intramolecular interactions in the monomers and oligomers of acceptor and donor type low band gap conducting polymers. *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 16362.
104. J. W. Lichtman, J. A. Conchello. Fluorescence microscopy. *Nature Methods* 2 (2005) 910 – 919.
105. H Yersin, A. F. Rausch, R. Czerwieniec, T. Hofbeck, T. Fischer. The triplet state of organo-transition metal compounds. Triplet harvesting and singlet harvesting of efficient OLEDs. *Coordination Chemistry Reviews* 255 (2011) 2622–2652.
106. M. Kasha. Characterization of electronic transitions in complex molecules. *Complex Molecules* 14–19. Recuperado de:  
<http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/1950/df/df9500900014>
107. A. M. Garcia-Campaña, W. R. G. Baeyens, X. Zhang, F. Ales, L. Gamiz. Quimioluminiscencia: una interesante alternativa para la detección analítica en sistemas de flujo. *Ars. Pharm.* 42 (2001) 81–107.
108. L. A. Crum. Sonoluminescence. *Physics Today* September 1994. Recuperado de:  
[http://www.pa.msu.edu/courses/current/phy451/Experiments/sonoluminescence/1994\\_crum\\_sonoluminescence.pdf](http://www.pa.msu.edu/courses/current/phy451/Experiments/sonoluminescence/1994_crum_sonoluminescence.pdf)
109. A. W. Rutherford, A. R. Crofts, Y. Inoue. Thermoluminescence as a probe of photosystem II photochemistry the origin of the flash-induced glow peaks. *Biochimica et Biophysica Acta* 682 (1982) 457–465.
110. J. M. Calleja, H. P. Van der Meulen, J. Sanchez, R. Hey, K. J. Friedland, K. Ploog. New results on the magneto-luminescence of a two-dimensional electron gas around integer filling factors. *Solid State Communications* 119 (2001) 191–198.
111. S. R. Forrest. The limits to organic photovoltaic cell efficiency. *MRS Bull.* 30 (2005) 28.
112. S. E. Gledhill, B. Scott, B. A. Gregg. Organic and nano-structured composite photovoltaics: an overview. *J. Mater. Res.* 20 (2005) 3167.
113. R. Österbacka, M. Wohlgenannt, M. Shkunov, D. Chinn, Z. V. Vardeny. Excitons, polarons, and laser action in poly(p-phenylene vinylene) films. *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 8905–8916.

114. S. V. Chasteen, J. O. Härter, G. Rumbles, J. C. Scott, Y. Nakazaa, M. Jones, H. H. Hörhold, H. Tillman, S. A. Carter. Comparison of blended versus layered structures for poly(p-phenylene vinylene)-based polymer photovoltaics. *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 33709.
115. L. Onsager. Initial recombination of ions. *Phys. Rev.* 54 (1938) 554–557.
116. B. A. Greg, S. G. Chen, R. A. Cormier. Coulomb forces and doping in organic semiconductors. *Chem. Mater.* 16 (2004) 4586–4599.
117. M. Tachiya. Breakdown of the Onsager Theory of geminate ion recombination. *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 6929–6935.
118. P. M. Borsenbeger, A. I. Ateya. Predictions of the Onsager theory based on an exponential distribution of electron-hole separation distances. *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 909–913.
119. K. M. Hong, J. Noolandi. Solution of the time-dependent Onsager problem. *J. Chem. Phys.* 68 (1978) 5026–5039.
120. L. Onsager. Deviations from Ohm's Law in weak electrolytes. *J. Chem. Phys.* 2 (1934) 599–615.
121. V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster, P. W. M. Blom, C. Melzer, B. de Boer, J. K. J. van Duren, R. A. J. Janssen. Compositional dependence of the performance of Poly(p-phenylene vinylene):methanofullerene bulk-heterojunction solar cells. *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 795–801.
122. L. Wang, G. Nan, X. Yang, Q. Peng, Q. Li, Z. Shuai. Computational methods for design of organic materials with high charge mobility. *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 423–434.
123. X. Yang, Q. Li, Z. Shuai. Theoretical modelling of carrier transports in molecular semiconductors design of triphenylamine dimer systems. *Nanotechnology* 18 (2007) 424029.
124. Y. Wang. *Low Threshold Organic Semiconductor Lasers*. Springer Theses 2014.
125. R. Trebino. *Ultrafast Optics Course*. Recuperado de [http://onedrive.live.com/view.aspx?cid=651160a0fab1c3ef&page=vie&resid=651160A0FAB1C3EF!14000&parID=651160A0FAB1C3EF!17285&authkey=!AATo7N1cOw\\_U EhQ&app=PowerPoint](http://onedrive.live.com/view.aspx?cid=651160a0fab1c3ef&page=vie&resid=651160A0FAB1C3EF!14000&parID=651160A0FAB1C3EF!17285&authkey=!AATo7N1cOw_U EhQ&app=PowerPoint)

126. S.A. El-Daly, S. A. El-Azim, F. M. Elmekawey, B.Y. Elbaradei, S. A. Shama, A.M. Asiri. Photophysical Parameters, Excitation Energy Transfer, and Photoreactivity of 1,4-Bis(5-phenyl-2-oxazolyl)benzene (POPOP) Laser Dye. *Int. J. Photoenergy*, (2012), 1-10.
127. J. F. Salinas, J. L. Maldonado, G. Ramos-Ortiz, M. Rodríguez, M. A. Meneses-Nava, O. Barbosa-García, R. Santillan, N. Farfan. On the use of Woods metal for fabricating and testing polymeric solar cells: An easy and fast method. *Solar Energy Materials & Solar Energy* 95 (2011) 595–601.
128. J. A. Del-Oso, J. L. Maldonado, G. Ramos-Ortiz, M. Rodríguez, M. Guizado-Rodríguez, J. Escalante, B. A. Fontana-Urbe, E. Pérez-Gutiérrez, R. Santillan. New polythiophene derivatives and enhanced photovoltaic effect by a boron compound blended with them in OPVs cells. *Synth. Met.* 196 (2014) 83–91.
129. G. H. Peters, I. T. Sachs-Quintana, J. P. Kastrop, S. Beaupré, M. Leclerc, M. D. McGehee. High Efficiency Polymer Solar Cells with Long Operating Lifetimes. *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 491–494.
130. J. Roncali. Conjugated poly(thiophenes):Synthesis, functionalization and applications. *Chem. Rev.* 92 (1992) 711–738.
131. I. D. W. Samuel, G. A. Turnbull. Organic semiconductor lasers. *Chem. Rev.* 107 (2007) 1272–1295.
132. M. D. McGehee, A. J. Heeger Semiconducting (conjugated) polymers as materials for solid-state lasers. *Adv. Mater.* 12 (2000) 1655–1668.
133. N. Tessler. Lasers based on semiconducting organic materials. *Adv. Mater.* 11 (1999) 363–370.
134. S. Klinkhammer, X. Liu, Y. Huska, S. Shen, S. Vanderheiden, S. Valuch, C. Vannahme, S. Bräse, T. Mappes, U. Lemmer. Continuously tunable solution-processed organic semiconductor DFB laser pumped by laser diode. *Opt. Express* 20 (2012) 6357.
135. T. Riedl, T. Rabe, H. H. Johannes, W. Kowalsky, J. Wang, T. Weimann, P. Hinze, B. Nehls, T. Farrel, U. Scherf. Tunable organic thin-films laser pumped by an inorganic violet diode laser.

136. M. B. Christensen, J. M. Lopancinska, M. H. Jakobsen, N. A. Mortensen, M. Dufva, A. Kristensen. Polymer photonic crystal dye laser as optofluidic cell sensors. *Opt. Express*. 17 (2009) 2722–2730.
137. X. López-Yglesias, J. M. Gamba, R. C. Flagan. The physics of extreme sensitivity in whispering gallery mode optical biosensors. *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 84701.
138. Y. C. Hung, C. H. Su, H. W. Huang. Low threshold amplified spontaneous emission from dye-doped DNA biopolymer. *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 113107.
139. M. Lu, S. S. Choi, U. Irfan, B. T. Cunningham. Plastic distributed feedback laser biosensor. *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 111113.
140. L. Aparicio-Ixta, G. Ramos-Ortiz, J. L. Pichardo-Molina, J. L. Maldonado, V. M. Téllez-López, D. Martínez-Fong, M. G. Zolotukhin, S. Formine, M. A. Meneses-Nava, O. Barbosa-García. Two-photon excited fluorescence of silica nanoparticles loaded with a fluorene-based monomer and its cross-conjugated polymer: their application to cell imaging. *Nanoscale*, 4 (2012), 7751–7759.
141. G. Ramos-Ortiz, J. L. Maldonado, M. C. G. Hernández, M. G. Zolotukhin, S. Formine, N. Fröhlich, U. Scherf, F. Galbrecht, E. Preis, M. Salmon, J. Cardenas and M. I. Chavez. Synthesis, characterization and third-order non-linear optical properties of novel fluorene monomers and their cross-conjugated polymers. *Polymer*, 51 (2010), 2351–2359.
142. S. Romero-Servin, L. A. Lozano-Hernández, J. L. Maldonado, R. Carriles, G. Ramos-Ortiz, E. Pérez-Gutiérrez, U. Scherf, M. G. Zolotukhin. Light emission properties of a cross-conjugated polymer: demonstration of its use in electroluminescence and lasing devices. *Polymers* 8 (2016) 43.
143. M. C. G. Hernández, M. G. Zolotukhin, J. L. Maldonado, N. Rehmman, K. Meerholz, N. Fröhlich, C. J. Kudla, U. Scherf. A high molecular weight aromatic PhOLED matrix polymer obtained by metal-free, superacid-catalyzed polyhydroxyalkylation. *Macromolecules*, 42 (2009) 9225–9230.
144. S. A. El-Daly, A. M. Asiri, K. Alamry, S. A. Khan. Spectroscopic studies and laser activity of 3-(4-dimethylamino-phenyl)-1-(2,5-dimethyl-furan-3-yl)-propenone (DDFP): A new green laser dye. *J. Photolum.*, 137 (2013), 6-14.

145. A. Penzokofer, W. Leupacher. Fluorescence Behavior of highly concentrated Rhodamine 6G solutions. *J. Lumin.*, 37 (1987) 91-72.
146. De. O. Peterson, J. Webb, W. McColgin. Organic Dye Threshold. *J. Appl. Phys.*, 42 (1971) 1917-1928.
147. J. Wiedmann, A. Penzokofer, Excited-State Absorption Cross-Sections in Rhodamine Dyes Determined after Molecular Reorientation. *Il Nuovo Cimento*, 63B (1981), 459-469.
148. T. Pauck, R. Hennig, M. Perner, U. Lemmer, U. Siegner, R. F. Mahrt, U. Scherf, K. Müllen, H. B<sup>ü</sup>ssler, E. O. Göbel. Femtosecond dynamics of stimulated emission and photoinduced absorption in a PPP-type ladder polymer. *Chem. Phys. Lett.*, 244 (1995) 171-176.
149. M. Yan, L. J. Rothberg, E. W. Kworck, T. M. Miller. Interchain Excitations in Conjugated Polymers. *Phys. Rev. Lett.*, 75 (1995) 1992-1995.
150. L. J. Rothberg, M. Yan, F. Ppdimitrakopoulos, M. E. Galvin, E. W. Kworck, T. M. Miller. Photophysics of phenylenevinylene polymers. *Synth. Met.*, 80 (1996) 41-58.
151. B. Carlotti, R. Flamini, A. Spalletti, A. Marrocchi, F. Elisei. Comprehensive Photophysical behaviour of ethynyl fluorenes and ethynyl anthracenes investigated by fast and ultrafast time-resolved spectroscopy. *Chem. Phys. Chem.* 13 (2012) 724–735.