

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**Caracterización del MEH-PPV  
(poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,  
4-phenylene vinylene)) y su aplicación en láseres  
aleatorios.**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**M A E S T R A E N C I E N C I A  
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

**I.Q.M. ANA LAURA RAMÍREZ LEDESMA**

Tutor: Dr. Juan A. Hernández Cordero

México D.F.

2012.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

---

## Agradecimientos

A Eduardo López Molina por desvelarse a mi lado y vivir intensamente cada momento.

A mis padres Laura Marcela Ledesma González y Miguel Ángel Ramírez López por darme todo su cariño e inculcarme valores.

A Martha Beatriz Hernández por aparecer en mi camino y permanecer en él, ayudándome a caminarlo a pesar de todos los obstáculos que se presentan a diario. Gracias por ser una excelente amiga.

A mis santos, en especial a mi Babá Shangó por darme toda la fortaleza y perseverancia para hacer realidad todos mis sueños.

Al Dr. Juan A. Hernández Cordero porque aún sin conocerme me brindó todo su apoyo incondicional.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM (proyecto IN102112).

Al Dr. Ernesto Rivera García por dejarme desarrollar mi trabajo experimental en el laboratorio a su cargo.

Al Dr. Enrique Camarillo García por compartir conmigo su conocimiento y regalarme algunas horas de su tiempo.

Al Dr. Crescencio García Segundo por permitirme realizar parte de mi trabajo experimental en el laboratorio a su cargo. También a Francisco Tenopala por dedicar unas horas de su tiempo a este proyecto.

A la Dra. Larissa Alexandrova por enriquecer este trabajo.

## Resumen

El polímero MEH-PPV (poly[2-methoxy-5-[2'-ethylhexyloxy]-1, 4-phenylene vinylene]) se diluyó en solventes distintos: tetrahidrofurano y cloroformo; posteriormente se adicionaron nanopartículas de SiO<sub>2</sub> a la solución de polímero para generar 8 sistemas distintos y caracterizarlos tanto en solución como en película delgada. Las películas delgadas se depositaron por "casting" en sustrato de vidrio comercial; las películas fueron bombeadas con un láser de Nd:YAG para conocer la emisión de las mismas. Esto con el propósito de fabricar dispositivos láser aleatorio en estado sólido en futuros experimentos. Las técnicas utilizadas para la caracterización fueron espectroscopía UV-vis, espectrofluorimetría, calorimetría diferencial de barrido modulado y microscopía electrónica de barrido. A partir de la caracterización se eligieron dos de los sistemas (MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub>-100nm y MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub>-600nm), los cuales fueron utilizados para elaborar dispositivos láser aleatorio en estado líquido. Se modificó la concentración de partículas de SiO<sub>2</sub> para ver el efecto producido en los sistemas seleccionados. Los dispositivos láser aleatorio fueron bombeados con un láser de Nd:YAG con distintas potencias de bombeo (78mW a 296mW). Se obtuvieron espectros láser, se analizaron los datos de FWHM (*full width at half-maximum*) en función de la potencia de bombeo y la relación entre Potencia de bombeo vs Potencia láser.

# Contenido

<b>Resumen</b>	<b>2</b>
<b>Contenido</b>	<b>4</b>
<b>Introducción</b>	<b>10</b>
<b>1 Antecedentes</b>	<b>13</b>
1.1 ¿Qué es un polímero ?	13
1.2 Polímeros conjugados (semiconductores orgánicos con enlaces $\pi - \pi^*$ )	15
1.3 Síntesis y características del MEH-PPV	19
1.4 ¿Qué es un láser?	23
1.5 Láseres con polímeros conjugados	27
1.6 Láseres aleatorios	29
<b>2 Caracterización del MEH-PPV</b>	<b>32</b>
2.1 Preparación del MEH-PPV	32
2.2 Preparación del MEH-PPV con adición de nanopartículas de $SiO_2$	35
2.3 Películas delgadas	37
2.4 Caracterización mediante la técnica de espectroscopía UV-vis	38
2.5 Caracterización mediante la técnica de espectrofluorimetría	39
2.6 Caracterización mediante la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido Modulado	42
2.7 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM)	43
2.8 Obtención de los espectros de emisión láser aleatorio.	44
<b>3 Análisis de resultados experimentales</b>	<b>46</b>
3.1 Muestras de MEH-PPV (soluciones y películas delgadas).	46
3.2 Espectros de absorción	51
3.3 Espectros de emisión	60
3.4 Calorimetría Diferencial de Barrido Modulado (MDSC) Q100	63

3.5	Fotografías de SEM (Microscopio Electrónico de Barrido) . . . . .	65
3.6	Fenómeno de láser aleatorio . . . . .	68
	<b>Conclusiones y perspectivas</b>	<b>76</b>
	<b>A Solventes</b>	<b>79</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>79</b>
	<b>B Nanopartículas de SiO<sub>2</sub></b>	<b>81</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>84</b>

# Índice de figuras

1.1	Representación esquemática de varios tipos de polímeros. . . . .	14
1.2	Polímero con enlaces simples y múltiples alternantes. . . . .	15
1.3	Enlaces p alineados paralelamente [5]. . . . .	16
1.4	Irradiación de la excitación de un electrón en un polímero fluorescente que pasa del orbital HOMO al LUMO. En un polímero conjugado típico, dos nuevos estados energéticos son generados de la relajación dentro de la banda prohibida original del HOMO-LUMO, y cada uno se ocupa con un electrón de signo opuesto (estado excitado singlete). El polímero excitado se relaja después y cae al estado basal, emitiendo luz a una mayor longitud de onda que la absorbida (fotoluminiscencia). Modificado de [8]. . . . .	16
1.5	Transición óptica $\pi$ - $\pi^*$ . . . . .	17
1.6	Bandas y brechas de energía. . . . .	18
1.7	Esquema de la síntesis del PPV. . . . .	21
1.8	Esquema de la síntesis del MEH-PPV. . . . .	22
1.9	Elementos básicos de un láser. . . . .	23
1.10	La emisión estimulada, base de la amplificación óptica, es una de las tres formas básicas en que la luz interactúa con los átomos. . . . .	24
1.11	Sistema de cuatro niveles. . . . .	26
1.12	Resonador típico óptico. . . . .	27
1.13	Diagramas de energía para un medio activo: (a) transiciones de energía de un material láser de cuatro niveles, (b) niveles de energía de los dos menores estados singletes en un semiconductor orgánico, incluyendo las transiciones ópticas y térmicas. . . . .	28
1.14	Resonadores para láseres de polímeros. (a) Resonador láser de retroalimentación distribuida (DFB) en una dimensión; (b) Cavidad láser a base de colorante con cavidad óptica típica de Frabry-Perot. El resonador de microanillo (c) se fabrica a partir de una fibra óptica que se recubre del material polimérico; por último se presente en el inciso (d) un DFB en dos dimensiones. Las diferentes geometrías en este tipo de láseres, conducen a una gran variedad espectral, espacial y de potencia [11]. . . . .	29

1.15	Ejemplos de configuraciones diferentes de cavidades multimodo, en las cuales las condiciones retroalimentación no resonante puede ser cumplida. a) Superficie de dispersión y espejo, b) Combinación de partículas esparadoras y un medio amplificador [13]. . . . .	30
2.1	Estructura molecular del MEH-PPV [16]. . . . .	33
2.2	MEH-PPV, Sigma-Aldrich. . . . .	33
2.3	Fotografías SEM de nanopartículas de $SiO_2$ con diámetro de $100nm$ , $200nm$ y $600nm$ , respectivamente. . . . .	35
2.4	Nanopartículas de $SiO_2$ . . . . .	35
2.5	Soluciones soporte, MEH-PPV/THF (izquierda) y MEH-PPV/CF (derecha). . . . .	36
2.6	Películas delgadas. Izquierda MEH-PPV/CF/ $SiO_2$ - $600nm$ . Derecha: MEH-PPV/THF/ $SiO_2$ - $600nm$ . . . . .	37
2.7	Componentes básicos de un equipo de espectroscopía de absorción. . . . .	38
2.8	UV-vis, espectrómetro, UNICAM. . . . .	39
2.9	Muestra bombeada con láser de Nd:YAG $531nm$ . . . . .	40
2.10	Espectro de emisión del MEH-PPV disuelto en (a) cloroformo (línea roja), (b) tetrahidrofurano (línea negra), las muestras presentan una $\lambda_{max} = 560nm$ y $554nm$ , respectivamente. Las muestra fueron bombeadas con un láser continuo de Nd:YAG. . . . .	40
2.11	Componentes básicos de un espectrofluorímetro. . . . .	41
2.12	Lado izquierdo, fluorímetro. Derecha, apartado de montaje de celda. . . . .	41
2.13	Equipo para calorimetría diferencial de barrido modulado (MDSC) Q100. . . . .	43
2.14	Microscopio electrónico de barrido. . . . .	44
2.15	Montaje del sistema de bombeo y detección de los espectros láser aleatorio. En el inciso a) se tiene un láser verde de Nd:YAG con emisión en $532nm$ , b) muestra (dispositivo láser aleatorio en solución), c) fibra óptica que tiene la función de captar la luz emitida y transportarla a un monocromador, el cual está representado en el inciso d), por último inciso e), se tiene una computadora que por medio del programa over view, convierte la intensidad de luz emitida por la muestra a un gráfico de intensidad vs longitud de onda ( $nm$ ). . . . .	45
3.1	Izquierda: sistema MEH-PPV/THF. Derecha: PPV/THF/ $SiO_2$ ( $100nm$ , $200nm$ y $600nm$ ). . . . .	47
3.2	Izquierda: sistema MEH-PPV/CF. Derecha: PPV/CF/ $SiO_2$ ( $100nm$ , $200nm$ y $600nm$ ). . . . .	47
3.3	Diversos sistemas de MEH-PPV disueltos en cloroformo, (a) MEH-PPV/CF, (b) MEH-PPV/CF/ $SiO_2$ ( $100nm$ ), (c) MEH-PPV/CF/ $SiO_2$ ( $200nm$ ), (d) MEH-PPV/CF/ $SiO_2$ ( $600nm$ ). . . . .	48

3.4	Diversos sistemas de MEH-PPV disueltos en tetrahidrofurano, (a) MEH-PPV/THF, (b) MEH-PPV/THF/SiO <sub>2</sub> (100nm), (c) MEH-PPV/THF/SiO <sub>2</sub> (200nm), (d) MEH-PPV/THF/SiO <sub>2</sub> (600nm). . . . .	49
3.5	Espectro UV-vis, partiendo de una solución concentrada ( $1.82 \times 10^{-6}M$ ) se procede a hacer soluciones diluidas (con alícuotas de 4ml), y de esta manera, obtener los datos requeridos para los gráficos de absorbancia vs concentración de cada sistema. . . . .	52
3.6	Ejemplo del tipo de gráficos con los cuales se obtienen los datos de $\epsilon$ (Tabla 3.1), en este caso tenemos el sistema MEH-PPV/CF. . . . .	52
3.7	Espectro UV-vis sistema: MEH-PPV/CF. . . . .	54
3.8	Espectro UV-vis sistema MEH-PPV/CF/SiO <sub>2</sub> (100nm). . . . .	54
3.9	Espectro UV-vis sistema MEH-PPV/CF/SiO <sub>2</sub> (200nm). . . . .	55
3.10	Espectros UV-vis sistema MEH-PPV/CF/SiO <sub>2</sub> (600nm). . . . .	56
3.11	Espectro UV-vis sistema MEH-PPV/THF. . . . .	56
3.12	Espectros UV-vis sistema MEH-PPV/THF/SiO <sub>2</sub> (100nm). . . . .	57
3.13	Espectros UV-vis sistema MEH-PPV/THF/SiO <sub>2</sub> (200nm). . . . .	58
3.14	Espectros UV-vis sistema MEH-PPV/THF/SiO <sub>2</sub> (600nm). . . . .	58
3.15	Espectros de fotoluminiscencia obtenidos con a) Técnica de espectrofluorimetría comercial. b) Montaje experimental de espectrofluorimetría, Figura 2.11. . . . .	61
3.16	Espectros de fotoluminiscencia obtenidos con a) Técnica de espectrofluorimetría comercial. b) Montaje experimental de espectrofluorimetría, Figura 2.11. . . . .	62
3.17	Espectros de luminiscencia obtenidos con el montaje experimental, Figura 2.11. . . . .	63
3.18	Gráfico de un análisis DSC para una muestra de MEH-PPV (1.03mg). . .	64
3.19	Micrografías de SEM para los distintos sistemas de estudio, a) MEH-PPV/CF, b) MEH-PPV/CF/SiO <sub>2</sub> (100nm), c) MEH-PPV/CF/SiO <sub>2</sub> (200nm), d) MEH-PPV/CF/SiO <sub>2</sub> (600nm). . . . .	66
3.20	Micrografías de SEM para los distintos sistemas de estudio, a) MEH-PPV/THF, b) MEH-PPV/THF/SiO <sub>2</sub> (100nm), c) MEH-PPV/THF/SiO <sub>2</sub> (200nm), d) MEH-PPV/THF/SiO <sub>2</sub> (600nm). . . . .	67
3.21	Emisión del sistema MEH-PPV/CF/SiO <sub>2</sub> (100nm). . . . .	69
3.22	Espectros de emisión láser con efecto aleatorio obtenidos para el sistema MEH-PPV/CF/SiO <sub>2</sub> (100nm), con $2.43 \times 10^{13}$ partículas de SiO <sub>2</sub> /ml(polímero). . . . .	69
3.23	Relación entre la potencia de bombeo, densidad espectral y FWHM para el sistema MEH-PPV/CF/SiO <sub>2</sub> (100nm), con $2.43 \times 10^{13}$ partículas de SiO <sub>2</sub> /ml(polímero). . . . .	70
3.24	Espectros de emisión láser con efecto aleatorio obtenidos para el sistema MEH-PPV/CF/SiO <sub>2</sub> (100nm), con $4.86 \times 10^{13}$ partículas de SiO <sub>2</sub> /ml(polímero). . . . .	71

3.25	Relación entre la potencia de bombeo, densidad espectral y FWHM para el sistema MEH-PPV/CF/SiO <sub>2</sub> (100nm), con $4.86 \times 10^{13}$ partículas de SiO <sub>2</sub> /ml(polímero).	71
3.26	Espectros de emisión láser con efecto aleatorio obtenidos para el sistema MEH-PPV/CF/SiO <sub>2</sub> (600nm), con $1.34 \times 10^{10}$ partículas de SiO <sub>2</sub> /ml(polímero).	72
3.27	Relación entre la potencia de bombeo, densidad espectral y FWHM para el sistema MEH-PPV/CF/SiO <sub>2</sub> (600nm), con $1.34 \times 10^{10}$ partículas de SiO <sub>2</sub> /ml(polímero).	73
3.28	Espectros de emisión láser con efecto aleatorio obtenidos para el sistema MEH-PPV/CF/SiO <sub>2</sub> (600nm), con $2.69 \times 10^{10}$ partículas de SiO <sub>2</sub> /ml(polímero).	73
3.29	Relación entre la potencia de bombeo, densidad espectral y FWHM para el sistema MEH-PPV/CF/SiO <sub>2</sub> (600nm), con $2.69 \times 10^{10}$ partículas de SiO <sub>2</sub> /ml(polímero).	74
3.30	Espectros de emisión láser con efecto aleatorio obtenidos para el sistema MEH-PPV/CF/SiO <sub>2</sub> (600nm), con $2.69 \times 10^{10}$ partículas de SiO <sub>2</sub> /ml(polímero), “zoom”.	74
A.1	Estructura molecular del Tetrahidrofurano. Tetrahidrofurano calidad espectro, Sigma-Aldrich.	79
A.2	Estructura molecular del Cloroformo. Cloroformo calidad espectro, Sigma-Aldrich.	80
B.1	Espectros de absorción para nanopartículas de SiO <sub>2</sub> disueltas en cloroformo.	82
B.2	Espectro de emisión para nanopartículas de SiO <sub>2</sub> disueltas en cloroformo.	82

# Índice de tablas

3.1	Datos obtenidos de los sistemas de estudio por la técnica de espectrometría UV-vis. . . . .	59
3.2	Datos de los distintos sistemas de estudio por la técnica de espectrofluorimetría. . . . .	60

# Introducción

Durante los últimos años, se ha puesto gran interés en los polímeros conjugados, esto se debe a sus propiedades electrónicas y luminiscentes. El MEH-PPV poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1, 4-phenylene vinylene), es un polímero conjugado (con enlaces  $\pi$ - $\pi^*$ ); las regiones conjugadas se localizan en sus cadenas, a estas zonas se les conoce como regiones de deslocalización electrónica. En la región de deslocalización electrónica los átomos no pertenecen a un sólo enlace o átomo, sino a un grupo. El sistema conjugado resulta en una deslocalización general de los electrones a través de todos los orbitales p alineados paralelamente. Esta característica le brinda al material la capacidad de emitir en un intervalo de longitudes de onda que va desde los  $550nm$  hasta los  $560nm$  (aproximadamente), teniendo una emisión color naranja. A pesar de que el MEH-PPV es de los polímeros conjugados más estudiados, no se conoce mucho de su aplicación en láseres aleatorios, [1, 2, 3, 4, 5].

Por otro lado, las nanopartículas de  $SiO_2$  tienen la peculiaridad de actuar como medio dispersor de luz coherente, en soluciones que contengan un medio de ganancia como el MEH-PPV. Por ésta razón, en este trabajo se ha estudiado el efecto que produce la adición de partículas de  $SiO_2$  en sistemas compuestos por MEH-PPV, y su aplicación en láseres aleatorios.

En éste trabajo se tiene la hipótesis de que al adicionar nanopartículas de  $SiO_2$  a un medio de ganancia (MEH-PPV), las partículas esparsoras sumadas al medio emisor generaran un láser aleatorio. **Este trabajo tiene como objetivo principal lograr que alguno de los sistemas propuestos para ser estudiados presente una emisión de láser aleatorio.** Para cumplir este proyecto, en principio se llevó a cabo la caracterización de todos los sistemas. El motivo de fabricar películas delgadas es conocer si los sistemas usados presentan emisión al ser depositados. De ser así, en trabajos posteriores se pretende fabricar láseres aleatorios en estado sólido con este tipo de materiales.

Este Trabajo de Tesis está organizado del siguiente modo:

En el Capítulo 1 se hace una revisión de los conceptos generales de los polímeros, en particular los polímeros conjugados. También se muestran las características más

relevantes del MEH-PPV, como por ejemplo su proceso de síntesis. En seguida, se presentan los conceptos y los componentes básicos de un láser convencional. Posteriormente se muestra la aplicación de los polímeros conjugados en láseres convencionales y se explican concisamente algunos de los resonadores utilizados para láseres de polímeros. Finalmente en forma muy breve se expone la historia de los láseres aleatorios y sus características, aunando el reciente uso de los polímeros conjugados a estos sistemas; y se discute acerca de la diferencia entre los polímeros semiconductores con enlaces  $\pi-\pi^*$ , respecto de los tintes de colorante (Rodhamina 640) como medios de ganancia en láseres aleatorios.

En el Capítulo 2, se describe la preparación del polímero disuelto en tetrahydrofurano y cloroformo. Para luego detallar la incorporación de las nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ , y de esta manera obtener los sistemas de estudio. Posteriormente, se relata el método de depósito para la obtención de películas delgadas. Se cierra este Capítulo con las técnicas utilizadas para la caracterización tanto de los sistemas propuestos como de las películas depositadas.

En el Capítulo 3, se presentan los resultados experimentales obtenidos que son: descripción de la emisión de las películas delgadas, espectros de absorción y emisión de los sistemas en solución, micrografías de SEM tomadas a las películas delgadas y valores de la temperatura de transición vítrea del MEH-PPV. Finalmente se muestran gráficos generados con los datos obtenidos del láser aleatorio, fabricado con dos sistemas: MEH/CF/ $\text{SiO}_2$  (100nm) y MEH-PPV/CF/ $\text{SiO}_2$  (600nm).

En el Capítulo 4, se establecen las conclusiones más importantes durante el desarrollo de este trabajo y se discuten algunas perspectivas del mismo.

## Capítulo 1

# Antecedentes

La mayor motivación para estudiar las propiedades de nuevos materiales y su aplicación en dispositivos, es muy simple: generar desarrollo en la ciencia y tecnología de materiales. Durante los últimos años, se ha puesto gran interés en los polímeros conjugados, esto se debe a sus propiedades electrónicas y luminiscentes. Estas permiten generar dispositivos tales como diodos emisores de luz, celdas solares y láseres.

El presente trabajo se enfoca a la caracterización fotofísica del MEH-PPV poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1, 4-phenylene vinylene) que, a pesar de ser uno de los polímeros más estudiados, no se conoce muy ampliamente su aplicación en láseres aleatorios. Por tal motivo primero se establecen los antecedentes respecto al desarrollo del MEH-PPV, para posteriormente profundizar en la caracterización realizada tanto en solución como en película delgada. Finalmente, se mostrará el uso de este polímero en un láser aleatorio [6].

### 1.1 ¿Qué es un polímero ?

El término polímero se deriva de las raíces griegas **poli** (muchos) y **meros** (parte), la palabra por tanto, indica muchas partes y designa a una molécula compuesta por la repetición de alguna unidad simple llamada mero. Los polímeros son preparados uniendo un gran número de pequeñas moléculas llamadas monómeros [1].

Un polímero se compone de varios cientos o hasta varios millares de monómeros; el tamaño de éste dependerá del peso molecular de los mismos. El peso molecular es una cantidad adimensional dada por la suma de los pesos atómicos en la fórmula molecular. También podemos definir la masa molecular de una sustancia como la masa de un mol de la sustancia, cuyas unidades son  $[g/mol \text{ ó } kg/mol]$ .

Para generar un polímero a partir de un monómero precursor se utiliza un proceso químico llamado polimerización, en el que los monómeros se agrupan químicamente entre sí. La polimerización puede ocurrir únicamente si los monómeros involucrados en la reacción tienen una funcionalidad adecuada. El término funcionalidad es un concepto muy usado en la ciencia de polímeros; la funcionalidad de una molécula es el número de sitios que tiene para enlazarse a otras moléculas, bajo las condiciones dadas de la reacción de polimerización.

A partir de la reacción de polimerización, los polímeros pueden presentar varias formas estructurales, como: lineales, ramificadas, entrecruzadas y de escalera, ver Figura 1.1. Los polímeros lineales tienen unidades repetitivas ligadas entre sí en una longitud continua. Los polímeros ramificados son aquellos en los que sus monómeros no están únicamente ligados en una longitud continua, es decir, en un camino recto. Los polímeros entrecruzados pueden ser descritos como polímeros ramificados interconectados. Los polímeros de escalera consisten de dos ramales paralelos con ramificaciones cruzadas periódicas.

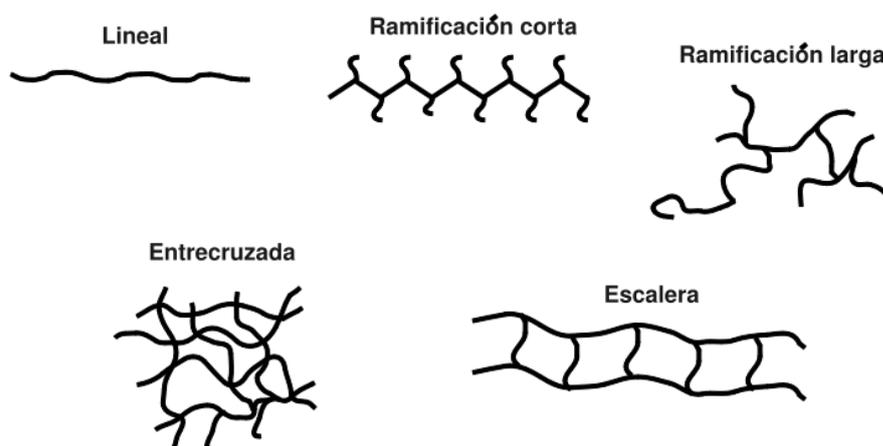


Figura 1.1: Representación esquemática de varios tipos de polímeros.

En la física de polímeros, un estudio natural del material comienza con la estructura de su cadena, seguido de su morfología; lo anterior conduce al comportamiento físico y mecánico de éste [2].

Las cadenas de polímeros tienen tres propiedades básicas:

- a) Peso molecular y distribución del peso molecular de las moléculas.
- b) Conformación de las cadenas en el espacio. El término conformación se refiere a los diferentes arreglos de átomos y sustituyentes alrededor de la cadena del

polímero.

c) Configuración de la cadena. El término configuración se refiere a la organización de los átomos a lo largo de la cadena. Algunos autores prefieren el término microestructura.

## 1.2 Polímeros conjugados (semiconductores orgánicos con enlaces $\pi - \pi^*$ )

Existen polímeros que contienen sistemas conjugados en secciones determinadas de su cadena. Un sistema conjugado consiste en moléculas cuyos átomos están unidos covalentemente mediante enlaces simples y múltiples alternantes, y con influencia mutua para producir una región llamada deslocalización electrónica. Un ejemplo de estos sistemas se esquematiza en la Figura 1.2.

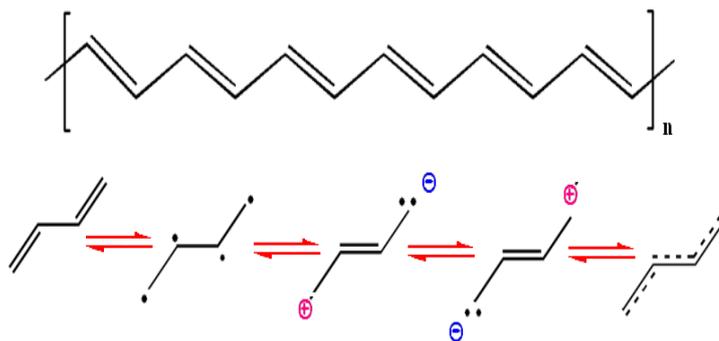


Figura 1.2: Polímero con enlaces simples y múltiples alternantes.

En la región de deslocalización electrónica los átomos no pertenecen a un sólo enlace o átomo, sino a un grupo. El sistema conjugado resulta en una deslocalización general de los electrones a través de todos los orbitales p alineados paralelamente (Figura 1.3).

Los semiconductores orgánicos son moléculas conjugadas; éstos presentan características semiconductoras debido al traslape molecular de sus orbitales. Los polímeros conjugados son moléculas de cadena larga con enlaces simples y dobles de carbono alternantes, lo cual proporciona la deslocalización electrónica. Los sistemas orgánicos conjugados son de mucho interés debido a sus propiedades únicas, tanto electrónicas como ópticas [7].

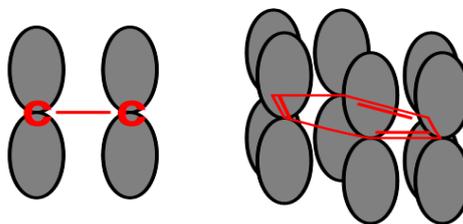


Figura 1.3: Enlaces p alineados paralelamente [5].

Con diferentes clases de polímeros conjugados, las características de luminiscencia espectral pueden ser medidas por la variación de su longitud de conjugación. De este modo, la posición energética del orbital molecular más alto ocupado (HOMO) y del orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) pueden ser sintonizados, Figura 1.4. Los polímeros conjugados también son altamente manejables, puesto que dichos materiales poliméricos pueden ser disueltos en una gran diversidad de solventes. La diferencia entre los polímeros conjugados convencionales que son insolubles, ejemplo PPV (poli-parafenilvinileno), y los que son altamente solubles, como por ejemplo: MEH-PPV, BuEH-PPV que, se debe a las rutas precursoras seguidas, o a la unión de cadenas laterales solubles en el esqueleto del polímero.

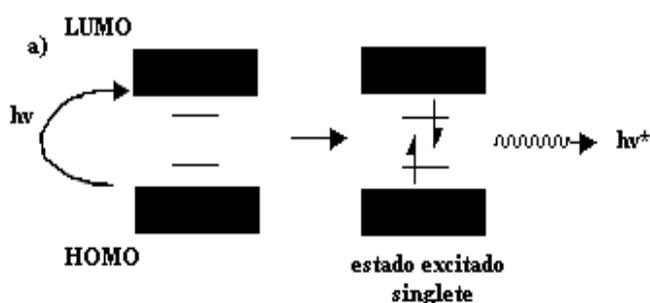
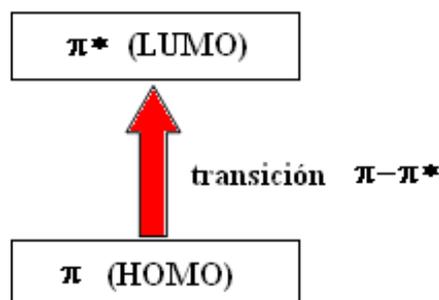


Figura 1.4: Irradiación de la excitación de un electrón en un polímero fluorescente que pasa del orbital HOMO al LUMO. En un polímero conjugado típico, dos nuevos estados energéticos son generados de la relajación dentro de la banda prohibida original del HOMO-LUMO, y cada uno se ocupa con un electrón de signo opuesto (estado excitado singlete). El polímero excitado se relaja después y cae al estado basal, emitiendo luz a una mayor longitud de onda que la absorbida (fotoluminiscencia). Modificado de [8].

Figura 1.5: Transición óptica  $\pi-\pi^*$ .

En los polímeros conjugados los átomos de carbón del esqueleto poseen una hibridación  $sp^2$ , la cual promueve una alta movilidad de cargas que permanecen moviéndose en la cadena del polímero. El acoplamiento electrón-fonón conduce a que los orbitales estables  $\pi$  (ocupados) y  $\pi^*$  (desocupados) formen la transición óptica  $\pi-\pi^*$ .

Es bien aceptado que las especies fotoexcitadas dominantes en diferentes derivados del PPV (como es el MEH-PPV) puedan ser descritas en la representación semiconductor molecular de excitones singletes (singlete: polarón-excitón). Aquí, la energía de banda prohibida es constituida por la transición óptica  $\pi-\pi^*$  del orbital molecular más alto ocupado (HOMO) al orbital molecular menor desocupado (LUMO), Figura 1.5.

El fuerte acoplamiento de electrones en la red es una importante característica de los polímeros conjugados. La fotoabsorción resulta en un estado electrónico excitado neutral que induce una deformación local en la red, la cual se relaja rápidamente para dar una configuración de energía mínima total. A la estabilización del acoplamiento en la red posterior a la excitación, se le conoce como proceso de auto-atrapamiento. Este tipo de proceso de auto-atrapamiento afecta a las especies cargadas (electrón, hueco) y también al par neutral electrón-hueco, y forma nuevas cuasipartículas llamadas polarones y excitones, respectivamente. Los polímeros semiconductores han sido sintetizados con diferentes estructuras moleculares y un amplio intervalo de bandas prohibidas de energía [3].

Pueden obtenerse polímeros luminiscentes con colores de emisión que cubren todo el espectro visible. La funcionalización de las cadenas laterales de una misma cadena principal (por ejemplo, con grupos alcoxi o alquilo) puede utilizarse para desplazar el color de la luz emitida sobre una parte importante del espectro visible.

Además el apagamiento de la emisión (*quenching*) no es un problema importante en los polímeros semiconductores. Generalmente, la eficiencia cuántica para la fotoluminiscencia procedente de películas delgadas es comparable a la de soluciones diluidas. La ausencia de un fuerte apagamiento de la emisión se debe a la deslocalización espacial de los estados excitados. Debido a que los excitones débilmente enlazados están distribuidos a lo largo de muchas unidades repetidas, el desdoblamiento Davidov que resulta de las interacciones intercadena es pequeño. Como resultado, el desorden que se presenta en las películas depositadas a partir de soluciones es lo bastante grande como para mezclar los estados oscuro y emisor del desdoblamiento Davidov. De este modo, es posible conseguir eficiencias cuánticas del 60-70% a partir de películas delgadas de polímeros semiconductores luminiscentes [4].

De acuerdo con la teoría clásica de bandas, un sólido que presenta cierto número de bandas completamente llenas, y por otro lado, contiene bandas vacías, se conoce como semiconductor. El número efectivo de electrones es diferente de cero para sólidos que contienen una banda de energía incompleta; en dicho caso, el sólido tiene un carácter metálico. Esta situación se puede apreciar de forma esquemática en la Figura 1.6, donde se muestra la distribución de electrones a 0 K. A esta temperatura, el sólido se encuentra en su estado de mínima energía, pero si la temperatura incrementa, algunos electrones localizados en la parte superior de la banda llena, son excitados a la banda vacía y de esta manera es posible la conducción eléctrica.

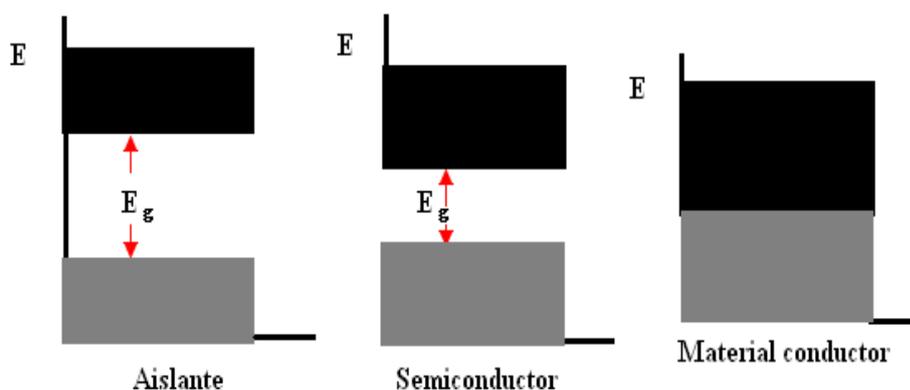


Figura 1.6: Bandas y brechas de energía.

Cuando la brecha de energía entre las bandas superiores llenas y alguna vacía es del orden de varios electron-volts, el material se comporta como un aislante. Sin embargo, si esta brecha es pequeña (por debajo de 1eV), el número de electrones

excitados térmicamente se hace apreciable, y el material se comporta como un semiconductor intrínseco. A 0 K, todos los semiconductores intrínsecos son aislantes, pero a altas temperaturas, todos los aislantes pueden ser considerados semiconductores [5].

Existen muchos aspectos acerca de la fotofísica de semiconductores orgánicos que son relevantes para los láseres. Primero, estos materiales absorben luz muy fuertemente, por lo que existe un pico en el espectro de absorción; una película delgada únicamente de 100 nm de espesor puede absorber el 90% de la luz que incide sobre ella, referencia. Esto indica que la luz puede ser absorbida en longitudes muy cortas, y dado que la emisión estimulada está cercanamente relacionada a la absorción, la ganancia en estos materiales puede ser muy alta [4].

### 1.3 Síntesis y características del MEH-PPV

Los poli-arilen vinilenos o PAVs representan el grupo más ampliamente estudiado de polímeros electroluminiscentes. El compuesto de partida, poli(para-fenilen vinileno (PPV) es insoluble, y por tanto debe ser considerado como un polímero precursor. Sin embargo, derivados como el MEH-PPV con cadenas solubles alquil, aril, silil o alcoxi, muestran buena solubilidad en disolventes orgánicos y por tanto pueden ser rápidamente procesados con técnicas como el spin-coating. Mediante una elección apropiada de sustituyentes, se puede variar el color de emisión desde el verde y el rojo hasta el infrarrojo cercano [4].

El color de emisión y la eficiencia de los PAVs se ven afectados principalmente por dos elementos estructurales: los efectos de los sustituyentes y el grado de conjugación a lo largo del esqueleto. Efectos intermoleculares tales como la agregación de las cadenas de polímero en estado sólido, pueden afectar tanto al espectro de emisión (la agregación generalmente produce un desplazamiento hacia el rojo) como a la eficiencia de la fotoluminiscencia (la agregación tiende a aumentar las vías de recombinación no radiativa).

El PPV no sustituido es un emisor en el verde-amarillento con máximos de emisión a 520nm y 551nm. La unión de grupos alcoxi conduce a un desplazamiento al rojo en la emisión, tal que el derivado 2-metoxi es un emisor amarillo ( $\lambda_{max} = 550nm$ ), y un derivado 2,5-dialcoxi como MEH-PPV exhibe emisión rojo-anaranjada ( $\lambda_{max} = 603nm, 650nm$ ) [4].

El tamaño y la posición de los sustituyentes afecta al empaquetamiento de la cadena y subsecuentemente a la eficiencia luminiscente: cadenas laterales más pesadas reducen la eficiencia de las vías de decaimiento no radiativo debido a las interacciones

intercadena y, de este modo, aumentan la eficiencia de la fotoluminiscencia (PL) y electroluminiscencia (EL). Tales interacciones pueden conducir a la formación de agregados que producen un desplazamiento hacia el rojo en la emisión en estado sólido, tal y como ha sido demostrado para MEH-PPV [4].

Un procedimiento útil para controlar el color de emisión de un polímero conjugado es controlar la longitud de conjugación de sus cromóforos, por introducción de unidades que alteran la conjugación. Otra forma de controlar la longitud de la conjugación es introducir deliberadamente unidades no conjugadas en la cadena polimérica. Esto se hace fácilmente por el procedimiento de síntesis de Wessling, que utiliza el reemplazamiento selectivo de alguno de los sustituyentes del precursor por grupos acetatos que no se eliminan para dar el doble enlace vinileno bajo las condiciones de conversión estándar. Este procedimiento ha sido utilizado para controlar el color de emisión del PPV y los alcoxi-PPVs, tales como el MEH-PPV. La presencia de una pequeña fracción de unidades no conjugadas aumenta la eficiencia debido al confinamiento excitónico, mientras que niveles altos de unidades no conjugadas reducen la eficiencia debido a un transporte de carga más pobre.

La electroluminiscencia en polímeros conjugados fue primero descubierta durante investigaciones respecto a las propiedades eléctricas del poli (para-fenileno vinileno), (PPV), la forma más simple y menos costosa del poli(para-arileno vinileno).

Como se mencionó arriba, el PPV es un emisor en el amarillo, con una emisión máxima de  $520\text{nm}$  ( $2.4\text{eV}$ ) y  $551\text{nm}$  ( $2.25\text{eV}$ ). El polímero es insoluble, intratable e infusible. Cualquier síntesis de PPV directa de un monómero produce un material insoluble, el cual no es fácilmente procesable. Sin embargo, es deseable poder procesar por spin-coating una solución de polímero para poder obtener una aplicación de ésta en algún dispositivo. La problemática se resuelve utilizando un polímero precursor procesable en solución. La ruta del precursor sulfonio para PPV fue introducida por Wessling y Zimmerman, y posteriormente modificada por otros grupos, [8].

La Figura 1.7 muestra un esquema con el esbozo de la preparación estándar del PPV. El tratamiento de 1, 4-bis (diclorometil) benceno, (1), con tetrahidrotiofeno, resulta en la formación de sal de bis-sulfonio, (2). Otros sulfuros tales como el dimetil sulfuro pueden ser empleados, pero aparecen reacciones laterales no deseadas en el grupo sulfonio en los pasos posteriores. La polimerización de una solución metanólica de monómero 2, es inducida por la adición de un poco menos de 1 mol equivalente de hidróxido de sodio acuoso a  $0\text{-}50\text{ }^\circ\text{C}$ . Si se utiliza más base, la solución de polímero resultante se muestra más brillante, debido a la eliminación de la base inducida de los grupos sulfonio. El mecanismo de ésta polimerización merece más investigación. Estudios muestran que la presencia de agentes capturadores de radicales, tales como el oxígeno, pueden disminuir severamente el peso molecular

del polímero, lo que sugiere que el intermediario p-quinodimetano (3), se somete a una polimerización por radicales libres, aunque la propagación aniónica no se puede excluir completamente. La reacción presenta un mejor rendimiento en una atmósfera inerte y es finalizada por una neutralización con ácido clorhídrico diluído. La solución casi incolora de polímero precursor (5), es posteriormente dializada con agua destilada para remover impurezas con un peso molecular menor. La masa molar del polímero precursor (5), no se puede determinar fácilmente por cromatografía de gel-permeación, debido a la naturaleza polielectrolito del polímero. El tratamiento con metanol recirculado brinda un polímero neutral (4), el cual muestra un peso molecular de  $M_n \geq 100000 \text{ g mol}^{-1}$ , resultado de la técnica de cromatografía de gel-permeación.

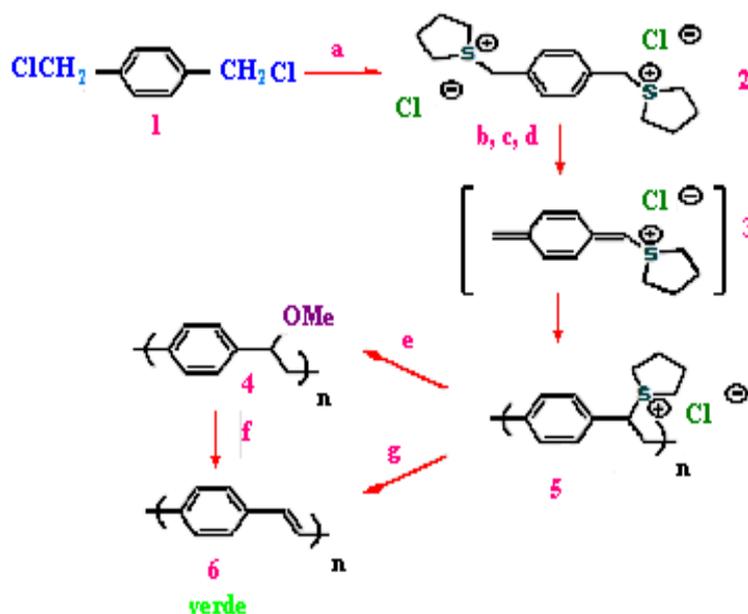


Figura 1.7: Esquema de la síntesis del PPV.

El polímero precursor (5), es convertido en PPV (6), por calentamiento de películas delgadas (utilizando la técnica de spin-coating con espesor de  $100 \text{ nm}$ ), en un intervalo de temperatura de  $180 - 300 \text{ }^\circ\text{C}$  por 12 horas de vacío ( $10^{-6} \text{ mbar}$ ).

Los poli(2, 5-dialkoxy-1, 4-parafenilenvinilenos), con al menos una cadena lateral soluble de alkoxy (ej., 2-ethylhexyloxy, 3, 7-dimethyloctyloxy, 2-methylpentyloxy,

or dodecyloxy), se disuelven fácilmente en varios solventes orgánicos como el tetrahidrofurano o el cloroformo. Las largas cadenas laterales, las cuales se apartan unas de otras por el esqueleto del polímero, tienen efectos positivos en las propiedades de fluorescencia y electroluminiscencia.

Los PPVs sustituidos por grupos dialkoxy pueden ser preparados por la ruta del precursor sulfonio, descrita para la síntesis del PPV. Aunque la ruta Wessling puede utilizarse para hacer solubles a los derivados del PPV, una polimerización por condensación-dehidrohalogenación, desarrollada por Gilch, es generalmente preferida. Se procede a través de la eliminación de la base promovida 1, 6 de los derivados 1, 4-bis (halometil) benceno. Esta es la preparación de dos pasos para el polímero conjugado.

Como en el procedimiento Wessling, el mecanismo de polimerización puede involucrar un quinodimetano, un intermediario aniónico, o una especie carbenoide. La masas molares obtenidas de los compuestos solubles poli [(2, 5-dialkoxy-para-fenil) vinileno]s, por polimerización de compuestos de bis(clorometil) con ter-butoxido de potasio, son comparables con las obtenidas por la ruta del precursor sulfonio.

La Figura 1.8 muestra un esquema con la síntesis del dialkoxy-PPV más estudiado, MEH-PPV. La cadena lateral ramificada en MEH-PPV tiene un efecto favorable respecto a la solubilidad del polímero, de hecho, éste se disuelve en solventes tales como tetrahidrofurano, cloroformo y xileno.

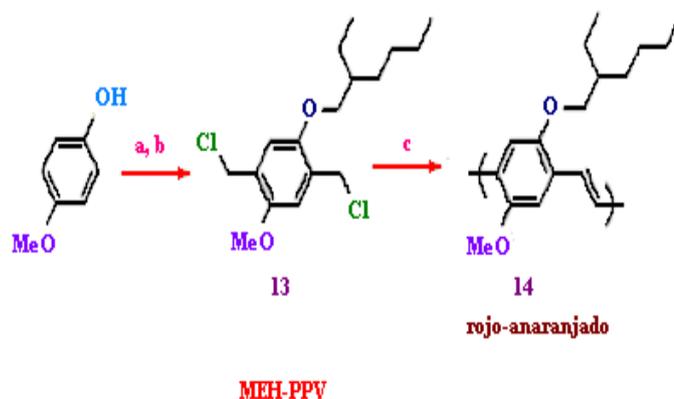


Figura 1.8: Esquema de la síntesis del MEH-PPV.

El compuesto bis (clorometil) (13), es sintetizado por alquilación de 4-metoxifenol, seguido de una clorometilación. La polimerización del monómero (13), es inducida con un exceso de 10 veces de ter-butóxido de potasio en tetrahidrofurano,

para dar el brillante color rojo-anaranjado del MEH-PPV (14). El cuidado en la concentración se tiene para evitar la gelación. Su purificación involucra varias reprecipitaciones en metanol [8]. Las cadenas laterales entrecruzadas, como en el caso del MEH-PPV, enriquecen la solubilidad en comparación con cadenas lineales de longitud y número de átomos de carbono o heteroátomos iguales. Así, el descubrimiento de polímeros conjugados electroluminiscentes como el MEH-PPV, ha sido uno de los desarrollos recientes más importantes en el campo de la electrónica molecular. Estos materiales pueden cambiar el dominio de los materiales inorgánicos en el mercado comercial, por ejemplo, en la fabricación de dispositivos láser.

## 1.4 ¿Qué es un láser?

*...¿Qué hace a la luz láser tan especial?...*

*La respuesta a ésta pregunta es que la luz láser es coherente.*

**R.S. Quimby**

La Figura 1.9, muestra los tres elementos básicos requeridos para la acción láser: (1) medio de ganancia (que tiene la función de amplificar la luz), (2) resonador óptico (donde se origina la retroalimentación óptica), (3) fuente de bombeo (suministra energía al láser) [9].

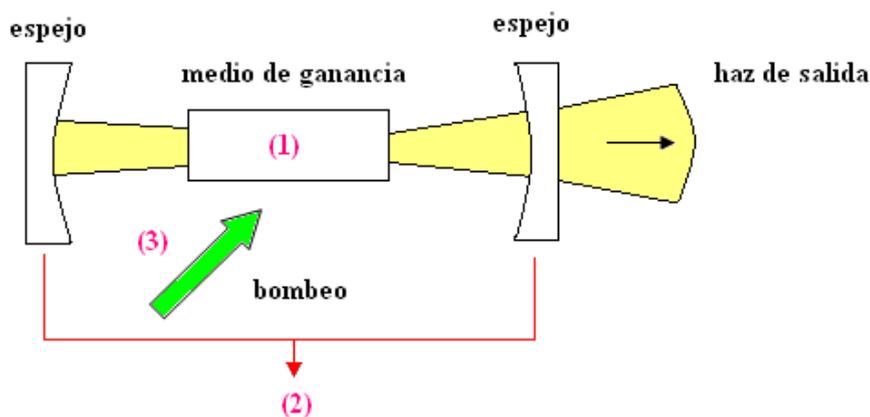


Figura 1.9: Elementos básicos de un láser.

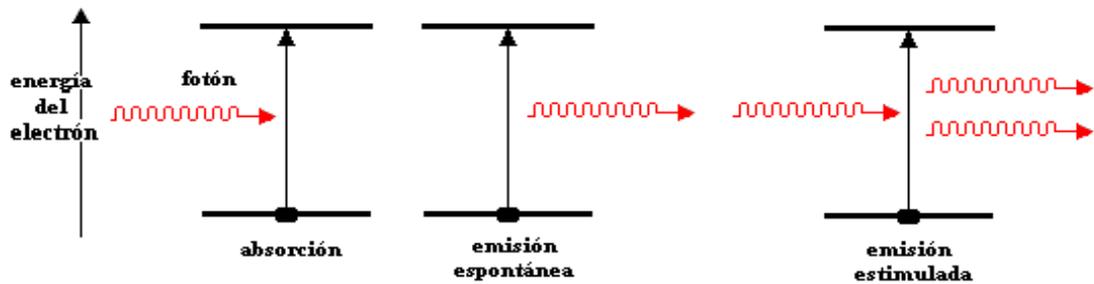


Figura 1.10: La emisión estimulada, base de la amplificación óptica, es una de las tres formas básicas en que la luz interactúa con los átomos.

El mecanismo de amplificación ocurre por emisión estimulada (Figura 1.10), proceso que fue propuesto por Albert Einstein en 1917. La idea básica de la emisión estimulada puede ser entendida considerando tres formas en que la luz interactúa con un átomo. En la absorción, un átomo inicialmente en el estado base (nivel de energía menor) es llevado a un nivel de energía mayor (estado excitado), absorbiendo el fotón incidente. El proceso inverso es la emisión espontánea, en la cual un átomo inicialmente en el estado excitado cae de regreso al estado base, emitiendo un fotón. En el tercer proceso (emisión estimulada), ya existe un fotón incidente y el átomo se encuentra en el estado excitado. El átomo puede ser estimulado para emitir otro fotón virtualmente idéntico al fotón que fue originalmente el que incidió en el átomo (un “clon” óptico). Esta duplicación de fotones constituye una amplificación, dado que un mayor número de fotones corresponde a una mayor energía en la onda de luz.

En el proceso de emisión estimulada, Figura 1.10, la energía total debe conservarse, de acuerdo con la Ley de la Conservación de la Energía. El incremento de la energía óptica proviene de la energía almacenada en los átomos y para amplificar continuamente la onda de luz, la energía debe ser tomada continuamente de los átomos. Esta transferencia de energía a los átomos es el proceso de bombeo, el cual puede tomar diferentes formas.

El proceso de emisión estimulada que da un incremento en la amplificación óptica tiene otra consecuencia importante. Debido a que los fotones recién creados son idénticos al fotón original, el campo  $E$  de los fotones refuerza a cada uno de los otros, así, la luz resultante es coherente.

Uno de los componentes con mayor importancia para un láser convencional es el mecanismo de retroalimentación óptica, el cual consiste de espejos u otros elementos reflectivos. Es esta retroalimentación óptica, en combinación con una amplificación

óptica (resultado de la emisión estimulada), la que favorece las oscilaciones del láser coherente. El arreglo más simple de retroalimentación óptica, es un par de espejos colocados a los costados del medio de ganancia, formando una cavidad o resonador óptico 1.12.

La densidad de probabilidad  $(s - 1)$  que tiene un átomo de absorber un fotón está dada por la expresión [10]:

$$W_i = \phi\sigma(\nu), \quad (1.1)$$

donde  $\phi$  es la densidad de flujo de fotones y  $\sigma(\nu)$ :

$$\sigma(\nu) = \left( \frac{\lambda^2}{8\pi t_{sp}} \right) g(\nu) \quad (1.2)$$

es la transición de la sección transversal a la frecuencia  $\nu$ .  $g(\nu)$  es la función de forma de línea normalizada,  $t_{sp}$  el tiempo de vida espontáneo y  $\lambda$  la longitud de onda de la luz del medio de ganancia. Puede demostrarse que la densidad de probabilidad es la misma para la emisión estimulada y la absorción.

Asumiendo que la densidad promedio de fotones absorbidos es  $N_1W_i$  y, la densidad promedio de fotones generados como resultado de la emisión estimulada es  $N_2W_i$ . Es posible estimar el número de fotones obtenidos (o ganados) por segundo por unidad de volumen ( $NW_i$ ). Aquí  $N = N_2 - N_1 > 0$ , es la diferencia de densidad de población. De esta manera, nos referimos a  $N$  como diferencia de población. Cuando  $N$  es positiva existe una inversión de población, en tal caso, el medio activo puede actuar como un amplificador y la densidad de fotones se puede incrementar.

Teniendo claro lo anterior, cabe recalcar la importancia de la fuente externa de energía que se requiere para alcanzar la amplificación necesaria, y así, obtener la inversión de población en la transición de nuestro interés. La fuente de bombeo puede ser óptica, eléctrica o química.

Las ecuaciones de razón de cambio, conjuntan las razones de cambio de las densidades de población  $N_1$  y  $N_2$  (resultado del bombeo), con las transiciones radiativas y no radiativas. De esta forma, la razón de cambio de la densidad electrónica en cada nivel de energía de un sistema se lleva a cabo con un diagrama de niveles, referencia.

Típicamente se buscan materiales que cumplan con la característica de tener diagramas de cuarto o tercer nivel, esto con la finalidad de usar procesos de excitación que incrementen la población de átomos en el nivel 2, mientras que en el nivel 1 se tiene un decremento de la misma.

En la Figura 1.11, se tiene un sistema de cuatro niveles, donde  $R$  representa

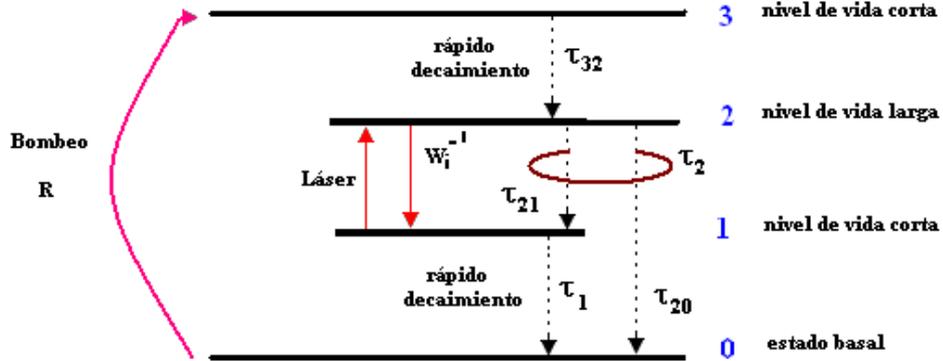


Figura 1.11: Sistema de cuatro niveles.

la fuente externa de bombeo. Las interacciones ópticas de interés (transición láser) para dicho sistema toman lugar entre los niveles 2 y 1.

Un decaimiento radiativo es aquél en el que un electrón pasa de un nivel energético mayor a uno menor y se emite un fotón. Para un átomo aislado, este es el único proceso de decaimiento para despoblar los estados excitados. Si un átomo en un nivel energético alto puede interactuar con otros átomos vecinos, la energía se transferirá a los átomos que lo rodean en un proceso de decaimiento no radiativo. En la mayoría de los sistemas de cuatro niveles, las componentes de decaimientos no radiativos en la transición 2-1 son despreciables,  $\tau_{nr}^{-1}$  (contribución no radiativa, Ecuación 1.3).

Definiendo:

$$\tau_{21}^{-1} = \tau_{sp}^{-1} + \tau_{nr}^{-1}, \quad (1.3)$$

donde  $\tau_{21}$  es el tiempo de vida de la transición, y utilizando las ecuaciones de razón de cambio podemos obtener:

$$N = \frac{N_o}{1 + \tau_s W_i}, \quad (1.4)$$

como diferencia de población ( $N_o$  es la diferencia de población en estado estacionario, en ausencia de radiación amplificada) y:

$$\tau_s = \frac{\tau_{sp}}{1 + \tau_{sp} W}, \quad (1.5)$$

como tiempo de vida del fotón [10].

Dado que  $W$ ,  $\tau_s$ , son cantidades propias de cada material, podemos decir que la cantidad de electrones que decaen de manera radiativa y no radiativa y su tiempo de vida será un valor único para un material dado.

Uno de los componentes con mayor importancia para un láser convencional es el mecanismo de retroalimentación óptica, el cual consiste de espejos u otros elementos reflectivos. El arreglo más simple de retroalimentación óptica, es un par de espejos colocados a los costados del medio de ganancia, formando una cavidad óptica, o resonador óptico.

Sabiendo lo anterior, podemos decir que la cantidad de electrones que decaen de manera radiativa y no radiativa es característica del material, es decir, para un material se tendrá un tiempo de vida, diferente a otro. Y por otro lado, inferimos que la potencia de bombeo debe ser lo suficientemente alta para generar la inversión de población deseada, Figura 1.12.

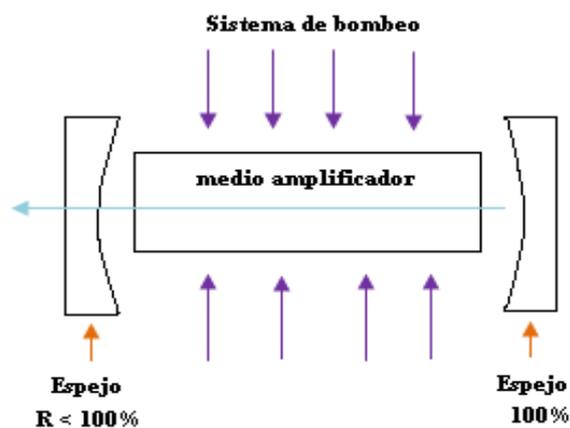


Figura 1.12: Resonador típico óptico.

## 1.5 Láseres con polímeros conjugados

Los polímeros tales como el [(MEH-PPV poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1, 4-phenylene vinylene)] presentan acción láser. El proceso de emisión estimulada visto anteriormente, también se presenta en materiales orgánicos semiconductores (Figura 1.13).

Se ha observado que los semiconductores orgánicos operan como sistemas de cuatro niveles, puesto que su estructura y relajación entre vibraciones en el estado

excitado cambian los niveles de energía. Los niveles de energía de un semiconductor orgánico típico son mostrados en la Figura 1.13b. La figura muestra el estado basal y el primer estado singlete excitado. Cada uno de estos niveles de energía se divide en subniveles vibracionales. El espaciamiento de dichos subniveles es de aproximadamente  $0.2eV$ , así que a temperatura ambiente, hay una excitación térmica pequeña del nivel menor. La luz puede excitar a la molécula de su estado basal a un nivel excitado vibracional singlete (correspondiente a la transición 1 de la Figura 1.13a), esto es seguido de un rápido enfriamiento vibracional en medio del estado singlete (transición 2). La acción láser, que tiene lugar en la transición 3, puede originarse por un nivel excitado vibracional del estado basal, seguido por una relajación vibracional (transición 4) [11].

Los electrones  $\pi$  del átomo de carbono forman dos distribuciones planares, uno arriba y uno abajo, Figura 1.3, del plano de la molécula. Los estados electrónicos de la molécula originados por los electrones  $\pi$ , los cuales asumimos que se mueven libremente dentro de las distribuciones planares, son limitados únicamente por el potencial repulsivo del grupo en cada extremo del la molécula de polímero. Los niveles de energía de los electrones son, por tanto, simplemente los de un electrón libre en un pozo de potencial. Cada nivel puede de hecho ser ocupado por dos electrones con espín opuesto. Este estado molecular, tendrá, por tanto, un momento angular de espín cero (estado singlete), el cual esta representado en la Figura 1.13 por  $S_0$ . El primer estado singlete excitado denotado por  $S_1$ , se obtiene por la promoción de uno de los dos electrones de la capa superior sin que el espín cambie, al nivel superior. Si el espín cambia, el estado resultante es un triplete. Los estados de singlete excitado y triplete resultan cuando el electrón es promovido al siguiente

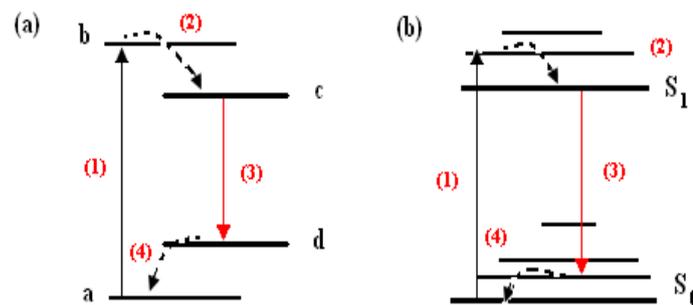


Figura 1.13: Diagramas de energía para un medio activo: (a) transiciones de energía de un material láser de cuatro niveles, (b) niveles de energía de los dos menores estados singletes en un semiconductor orgánico, incluyendo las transiciones ópticas y térmicas.

nivel. Cada estado electrónico está hecho de un conjunto de niveles vibracionales y rotacionales, la separación entre los niveles vibracionales es típicamente de  $1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ , mientras que la separación de niveles rotacionales es típicamente 100 veces más pequeña. Cuando una molécula es sometida a radiación electromagnética, las transiciones singlete-singlete son permitidas; mientras que las transiciones singlete-triplete son prohibidas. Por lo tanto, la interacción con la radiación electromagnética puede llevar a la molécula del nivel base  $S_0$  a uno de los niveles vibracionales del estado  $S_1$  [12].

Existe una gran variedad de resonadores ópticos para polímeros conjugados tanto en solución como en estado sólido. En la Figura 1.14, se muestran algunos de éstos. En la siguiente sección, se expone otra variedad de dispositivos láser, fabricados a partir de polímeros conjugados: conocidos como láseres aleatorios.

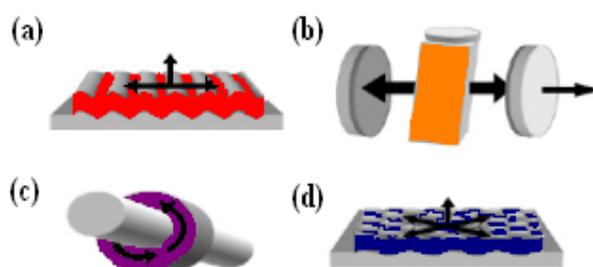


Figura 1.14: Resonadores para láseres de polímeros. (a) Resonador láser de retroalimentación distribuida (DFB) en una dimensión; (b) Cavity láser a base de colorante con cavity óptica típica de Frabry-Perot. El resonador de microanillo (c) se fabrica a partir de una fibra óptica que se recubre del material polimérico; por último se presente en el inciso (d) un DFB en dos dimensiones. Las diferentes geometrías en este tipo de láseres, conducen a una gran variedad espectral, espacial y de potencia [11].

En la siguiente sección, se expone otra variedad de dispositivos láser, fabricados a partir de polímeros conjugados: conocidos como láseres aleatorios.

## 1.6 Láseres aleatorios

En un láser con cavity de Fabry-Perot, la emisión láser es coherente y sus frecuencias son determinadas por los eigenvalores del resonador. Un láser con retroalimentación no resonante es un caso extremo del láser multimodal, con muy fuertes interacciones entre los modos. Este tipo de láser no tiene coherencia espacial, no es

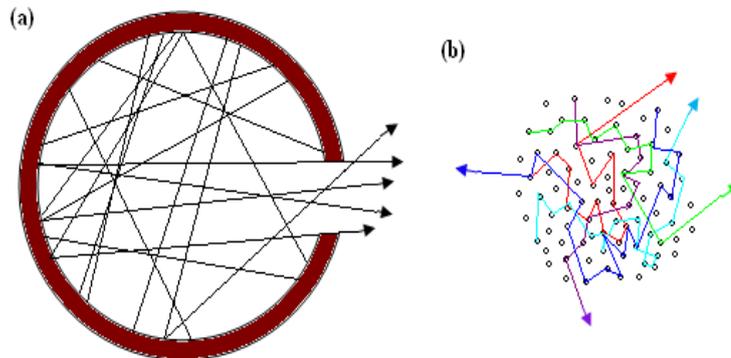


Figura 1.15: Ejemplos de configuraciones diferentes de cavidades multimodo, en las cuales las condiciones retroalimentación no resonante puede ser cumplida. a) Superficie de dispersión y espejo, b) Combinación de partículas esparsoras y un medio amplificador [13].

estable en fase y su estadística de fotones (Bose-Einstein) es muy diferente de la de un láser monomodal regular (Poisson).

Un láser con retroalimentación no resonante es un caso extremo del láser multimodal, con muy fuertes interacciones entre los modos. Este tipo de láser no tiene coherencia espacial, no es estable en fase y su estadística de fotones (Bose-Einstein) es muy diferente de la de un láser monomodal regular (Poisson), Figura 1.15.

En 1967, Letokhov realizó una predicción teórica acerca de la posibilidad de generar luz láser mediante partículas esparsoras con absorción negativa. En el sistema propuesto, el material esparsor (partículas) al mismo tiempo funciona como medio activo para el láser y como un resonador efectivo, proporcionando retroalimentación no resonante. Esto fue probablemente el primer reporte de lo que ahora llamamos láser aleatorio. Recientemente, las aplicaciones propuestas para los láseres aleatorios incluyen las médicas, específicamente en el área de diagnósticos médicos.

En 1993 y 1994, Lawandy mostró que cuando la densidad de bombeo de una mezcla en solución de Rodamina 640 y nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , excedía un valor de umbral crítico, (1) la banda de emisión se angostaba dramáticamente, de  $80\text{nm}$  a  $5\text{nm}$  aproximadamente, (2) el tiempo de decaimiento en la emisión se acortaba de  $4\text{ns}$  a  $300\text{ps}$ , y (3) la intensidad del pico de emisión aumentaba superlinealmente, lo que se asemeja a una dependencia en intensidad de entrada-salida como en los láseres convencionales [14]. Estos constituyen los primeros reportes experimentales sobre láseres aleatorios.

Una diferencia importante entre los polímeros conjugados y los láseres líquidos de

colorante (Rhodamina), es que los láseres de colorante a determinada concentración sufren de un apagamiento (las bandas de absorción se empatan a las bandas de emisión), y los polímeros conjugados no. De acuerdo con esto, se puede obtener una mayor ganancia en polímeros como el MEH-PPV.

Debido a lo anterior, es necesario enfatizar la importancia de llevar a cabo la caracterización de sistemas como los que se exhibirán a continuación (por ejemplo: MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub>), ya que en base al conocimiento de las bandas tanto de emisión como de absorción (entre otras cosas) se puede predecir si un material es un buen candidato para fabricar dispositivos láser.

## Capítulo 2

# Caracterización del MEH-PPV

Existe una gran variedad de técnicas de caracterización que ayudan a determinar las propiedades fotofísicas y térmicas de polímeros como el MEH-PPV, como también hay una gran variedad de microscopios que nos ayudan a revelar la morfología de películas delgadas. Para el estudio de sistemas como los descritos en este proyecto las técnicas elementales para conocer las propiedades de interés son las mencionadas en el presente capítulo.

## 2.1 Preparación del MEH-PPV

La estructura molecular del poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1, 4-phenylene vinylene) le brinda al material la característica de poder ser diluido en solventes diversos (Figura 2.1). El peso molecular del polímero es de  $(40,000-70,000)g/mol$ , ( $M_n$ =peso de las cadenas de polímero/número de cadenas), el material exhibe una emisión en el rojo-anaranjado con una  $\lambda_{max} = 600.8nm$  diluido en cloroformo y una  $\lambda_{max} = 597.4nm$  disuelto en tetrahidrofurano.

Antes de ser diluido, el polímero se encuentra en forma de polvo brillante y de coloración rojiza, como se muestra en la Figura 2.2. El reactivo se adquirió por medio de Sigma-Aldrich, con un contenido total de  $1g$ .

El interés de tener el polímero conjugado en solución es poder procesarlo, y de esta manera realizar la caracterización fotofísica deseada. También es atractivo obtener películas delgadas del mismo (por spin-coating o casting), ya que éstas se utilizan para generar dispositivos con diversas aplicaciones tecnológicas [15]. Los solventes utilizados para hacer las diluciones correspondientes son: tetrahidrofurano (THF) y cloroformo (CF), ver Apéndice A. La elección de dichos solventes se basa en estudios previos en los cuales se reporta una alta solubilidad del MEH-PPV en

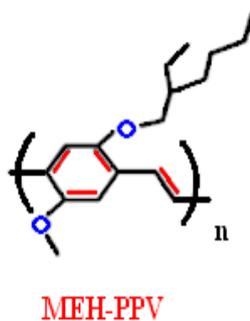


Figura 2.1: Estructura molecular del MEH-PPV [16].

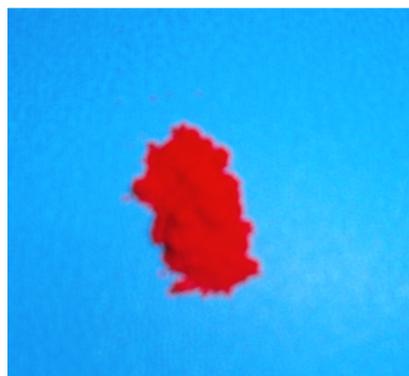


Figura 2.2: MEH-PPV, Sigma-Aldrich.

los mismos [17].

Respecto a la preparación de las soluciones, se pesaron  $100\text{mg}$  de polímero con ayuda de la balanza analítica Mettler Toledo, ( $\text{max}=120\text{g}$  y  $\text{d}=0.1\text{mg}$ ). Posteriormente se depositó el polvo en un matraz de  $100\text{ml}$  PYREX y se llevó a aforo con los distintos solventes (THF y CF). Estas soluciones sirven como soluciones soporte, puesto que de ellas parten todos los experimentos presentados en este trabajo.

Teniendo preparadas las soluciones soporte (MEH-PPV/THF y MEH-PPV/CF), se procede al llenado de matraces de  $10\text{ml}$  hasta el aforo. Sin embargo, como se describirá enseguida, para las soluciones con determinado contenido de  $\text{SiO}_2$ , primeramente se colocan las nanopartículas (previamente pesadas) y enseguida se lleva al aforo. Es importante resaltar que tanto los matraces de  $100\text{ml}$  aforados, como los de  $10\text{ml}$  con aforo, utilizados para realizar las distintas disoluciones, tienen que estar calibrados para asegurar la reproducibilidad de experimento. La elección de la concentración se tomó con base en un ensayo previo de prueba-error, puesto que no se encontraron datos de una concentración ideal en ninguno de los artículos consultados. No obstante, la concentración elegida cumple con los requerimientos deseados, estos son: buena emisión y ausencia de auto-apagamiento. La preparación de las soluciones fue extremadamente cuidadosa, puesto que el polímero presenta una alta estática, que genera adherencia al material de vidrio utilizado para pesar el mismo. El material de vidrio utilizado se lavó previamente para evitar la presencia de contaminantes externos, los cuales podrían afectar severamente los resultados de las medidas, por ejemplo, las realizadas en el fluorímetro.

Para conservar las soluciones, una vez llevadas a aforo en los matraces, se sellan con parafina, se envuelven en papel aluminio y se guardan en un refrigerador industrial Thermo (Electron Corporation). Lo anterior nos ayuda a evitar la degradación del material, causada por la interacción de la luz con el mismo y evitar una vez más, la entrada de agentes externos que puedan alterar cualquier tipo de medición.

Se ha reportado en recientes publicaciones que la adición de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  produce un efecto dispersivo en un medio amplificador [13, 14]. El propósito de adicionar múltiples tamaños de partículas de  $\text{SiO}_2$  es conocer las interacciones que se generan con el polímero en solución y en estado sólido. Además, de revelar la influencia del tamaño de las partículas en el efecto dispersivo del láser aleatorio que se caracterizará.

## 2.2 Preparación del MEH-PPV con adición de nanopartículas de $SiO_2$

Se realizó un análisis profundo de las interacciones que se producen a partir de los sistemas MEH-PPV/THF y MEH-PPV/CF con y sin adición de partículas de  $SiO_2$ , tanto en solución como en película delgada.

Las nanopartículas utilizadas fueron elaboradas en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo tecnológico (CCADET) por el método de Stöber modificado [18]. Las nanopartículas poseen forma esférica y los diámetros que se usaron son de  $100nm$ ,  $200nm$  y  $600nm$  (Figura 2.3).

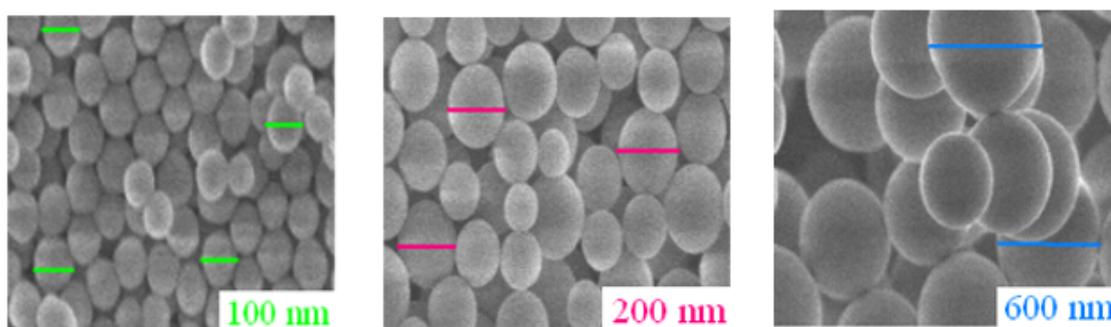


Figura 2.3: Fotografías SEM de nanopartículas de  $SiO_2$  con diámetro de  $100nm$ ,  $200nm$  y  $600nm$ , respectivamente.

Debido al proceso de síntesis, las partículas de  $SiO_2$  se obtienen en solución acuosa, y esto no es conveniente al momento de adicionarlas a las soluciones puesto



Figura 2.4: Nanopartículas de  $SiO_2$ .

que el MEH-PPV no es soluble en agua, por esta razón, es necesario secarlas cuidadosamente. El secado se llevó a cabo con un foco de 60W, en un ambiente estable (con la menor entrada y salida de aire); el espacio que se ocupó para secar las partículas se aisló con papel aluminio, esto se hizo convenientemente para generar más calor (Figura 2.4). Una vez secas las partículas, se deben manejar con mucho cuidado, puesto que presentan una fuerte adherencia a cualquier tipo de material.

Teniendo la solución de polímero, se procede a la adición de  $SiO_2$ . Posteriormente, se sonicán las soluciones durante más de 12 horas. Lo anterior se hace con el propósito de que las partículas queden totalmente dispersas en la solución, y de esta manera conseguir el sistema deseado para su estudio.

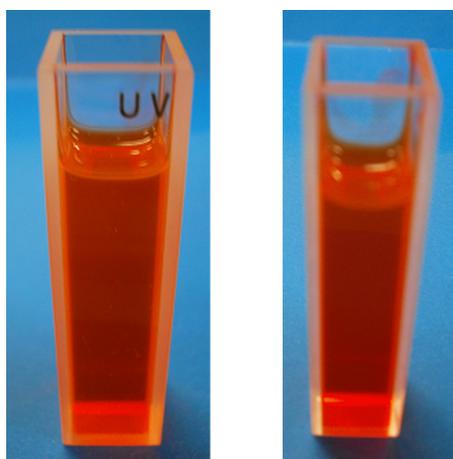


Figura 2.5: Soluciones soporte, MEH-PPV/THF (izquierda) y MEH-PPV/CF (derecha).

Siguiendo el procedimiento anterior se obtuvieron 8 sistemas distintos para analizar, que son:

1. MEH-PPV/THF
2. MEH-PPV/THF/ $SiO_2$ -100nm
3. MEH-PPV/THF/ $SiO_2$ -200nm
4. MEH-PPV/THF/ $SiO_2$ -600nm
5. MEH-PPV/CF
6. MEH-PPV/CF/ $SiO_2$ -100nm

7. MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub>-200nm
8. MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub>-600nm

Sabiendo que la mayor parte de la tecnología de dispositivos tanto electrónicos como ópticos se tienen en estado sólido, es importante generar películas delgadas a partir de las distintas soluciones obtenidas [19]. Con los 8 sistemas conseguidos, se fabricaron películas delgadas para lograr emisión en estado sólido y, de esta manera, conocer si alguno de los sistemas de estudio es candidato para la fabricación de un dispositivo.

## 2.3 Películas delgadas

Para preparar las películas delgadas, se toman pequeñas cantidades de solución polimérica con pipetas Pasteur. Posteriormente, se deposita en vidrios previamente higienizados para evitar contaminación. La solución se deja evaporar a temperatura ambiente en una campana de extracción [20]. Este método de depósito es conocido como casting, y el mayor inconveniente de utilizar ésta técnica es la falta de control en el grosor, lo que trae como consecuencia inhomogeneidad en la película. La acción de depósito y evaporación se repite hasta obtener un grosor óptimo (Figura 2.6).

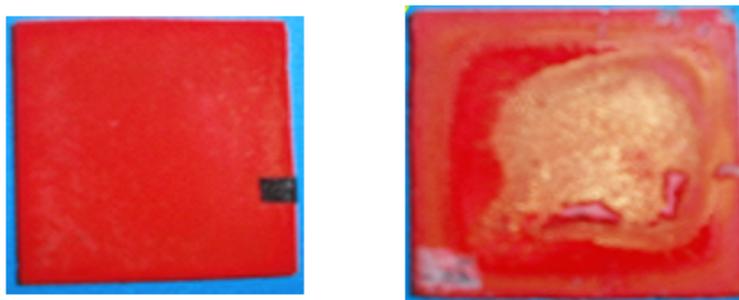


Figura 2.6: Películas delgadas. Izquierda MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub>-600nm. Derecha: MEH-PPV/THF/SiO<sub>2</sub>-600nm.

Los vidrios para depósito se deben limpiar perfectamente para eliminar exceso de grasa y contaminantes que puedan existir. Esto se hace sumergiéndolos en acetona y sonicando durante 5min. Después se sumergen en metanol calidad reactivo y se sonicán nuevamente durante 5min. Posteriormente se secan con N<sub>2</sub>, puesto que es un gas inerte. Teniendo los sistemas de estudio tanto en solución como en

estado sólido, se procede a realizar la caracterización fotofísica de los mismos. Lo anterior, se consiguió a partir de dos técnicas estandarizadas: espectroscopía UV-vis y fluorimetría.

## 2.4 Caracterización mediante la técnica de espectroscopía UV-vis

La espectroscopía de absorción UV-vis, Figura 2.7, involucra la absorción de luz UV/visible por parte de una molécula promoviendo el paso de un electrón desde un orbital molecular fundamental a un orbital excitado. Las longitudes de onda abarcadas en esta técnica se encuentran en el intervalo de  $200\text{nm}$  a  $900\text{nm}$  [21].

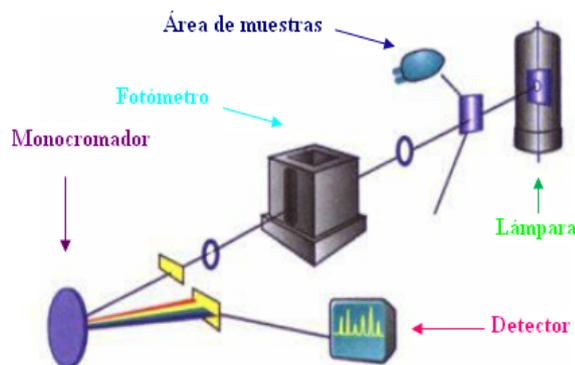


Figura 2.7: Componentes básicos de un equipo de espectroscopía de absorción.

Se trabajó con un espectrómetro modelo UV300, UNICAM. Las muestras en solución se colocaron en celdas de cuarzo con volumen de  $3\text{ml}$ , Sigma-Aldrich, y cada medición se realiza con dos celdas. Como se puede observar en la Figura 2.8, la celda de la izquierda corresponde a la muestra y la de la derecha corresponde al solvente (blanco).

Las celdas de cuarzo se utilizan para barridos que van desde el espectro UV hasta el visible, debido a que el cuarzo no absorbe a ninguna de éstas longitudes de onda. Las celdas tienen la característica de contar con dos paredes opacas y dos paredes transparentes que dejan pasar la luz al monocromador. Para calibrar el equipo, primero se realiza el barrido sólo con aire. Posteriormente se coloca el solvente en el que estén diluidas las muestras, es decir, si el sistema es MEH-PPV/CF, primero se tiene que realizar un barrido con cloroformo en ambas celdas, para obtener un



Figura 2.8: UV-vis, espectrómetro, UNICAM.

blanco de referencia. Una vez que se corre el blanco, se procede a analizar todas las muestras deseadas.

La técnica UV-vis es de gran utilidad debido a que las bandas de absorción son características de cada compuesto y nos dan información respecto a las vibraciones moleculares y sus transiciones electrónicas. También proporciona información concerniente a las longitudes máximas de absorción de los materiales analizados, sabiendo que la longitud de absorción de un compuesto es característica única del mismo (huella digital). De ésta forma, con ayuda de la ley de Lambert-Beer, se pudieron obtener datos del coeficiente molar de extinción, el cual varía para cada sistema. Por último es posible también observar otro fenómeno muy interesante en las bandas de absorción, que es la agregación del material.

## 2.5 Caracterización mediante la técnica de espectrofluorimetría

Los espectros de emisión, en principio se obtuvieron con un montaje experimental en el laboratorio de Espectroscopía Óptica 116, a cargo del Dr. Enrique Camarillo, en el Instituto de Física, UNAM. El montaje consta de un monocromador, el cual recibe la señal emitida por el polímero a través de rejillas (slits). También se utilizaron dos lentes para concentrar el haz de luz emitido, una lente dirigida al monocromador; la otra lente se conecta al láser de bombeo con la muestra (ver Figura 2.11). El láser de bombeo es continuo, Nd:YAG (verde) con una potencia de  $10mW$ , Figura 2.9.

Los espectros de emisión en esta parte de la experimentación se obtuvieron con un barrido de  $232nm$  a  $700nm$ . El propósito de ésta caracterización es encontrar la longitud máxima de emisión de cada sustancia (características únicas de cada

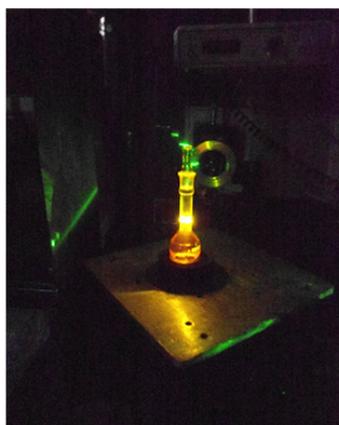


Figura 2.9: Muestra bombeada con láser de Nd:YAG 531nm.

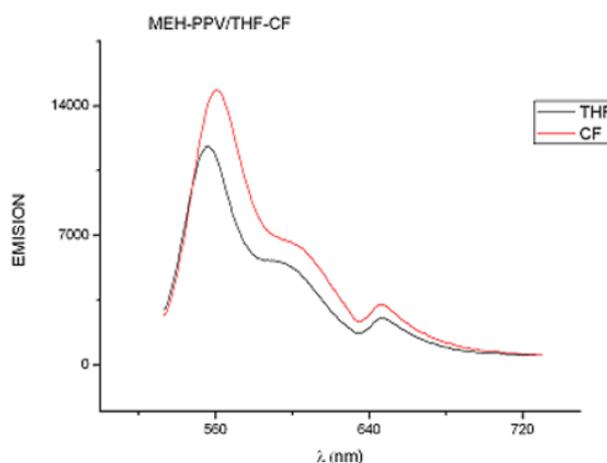


Figura 2.10: Espectro de emisión del MEH-PPV disuelto en (a) cloroformo (línea roja), (b) tetrahidrofurano (línea negra), las muestras presentan una  $\lambda_{max} = 560nm$  y  $554nm$ , respectivamente. Las muestra fueron bombeadas con un láser continuo de Nd:YAG.

una de ellas) y verificar el ancho espectral de las mismas. Como se puede ver en la Figura 2.10, para los sistemas MEH-PPV/THF y MEH-PPV/CF se muestran las longitudes de emisión obtenidas por esta técnica alternativa de espectrofluorimetría.

Otro método que se utilizó para obtener los espectros de emisión fue con un fluorímetro, a cargo del Dr. Ernesto Rivera García con este equipo se obtuvieron

cada uno de los espectros de emisión para las distintas soluciones de MEH-PPV con adición de  $\text{SiO}_2$  y con ausencia de éste.

Los componentes principales de un espectrofluorímetro son la fuente de luz (1), el selector de onda (2), la celda para la muestra (3), un segundo selector de onda para aislar la fluorescencia emitida (4) y el detector (5) (Figura 2.11).

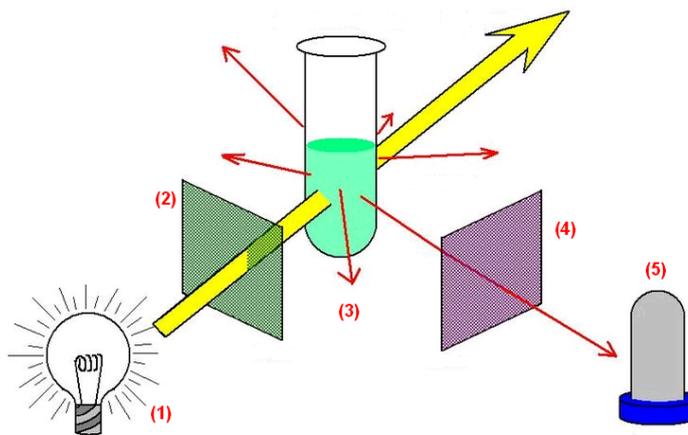


Figura 2.11: Componentes básicos de un espectrofluorímetro.

En el equipo utilizado (Figura 2.12) se ocupa una celda de cuarzo con volumen de  $3\text{ml}$ , la cual tiene las cuatro paredes transparentes. Para realizar el análisis,



Figura 2.12: Lado izquierdo, fluorímetro. Derecha, apartado de montaje de celda.

se tienen que lavar perfectamente las celdas, ya que el equipo tiene un límite de detección en ppt (partes por trillón). Esto nos indica que cualquier impureza tanto en la celda como en la solución afecta negativamente la medición. Por otro lado, las muestras que se utilizan para realizar el análisis deben tener la característica de contar con una absorbancia de 0.1 (o menor), de lo contrario se satura el equipo y no se obtiene la medición deseada. El equipo ofrece la posibilidad de cambiar para cada muestra la longitud de onda de bombeo.

Los espectros de emisión obtenidos por la técnica de fluorimetría sirven para verificar la longitud máxima de emisión de cada sustancia. Además permite asegurar que cada sistema tiene la capacidad de emisión sin aparición de un auto-apagamiento, a pesar de la presencia de partículas de  $SiO_2$ . También es interesante saber el ancho de la banda de emisión y la separación que existe entre la longitud máxima de absorción y la longitud máxima de emisión. Por otra parte, permite evaluar los corrimientos de las bandas de emisión a causa de agregados o a la adición del  $SiO_2$ .

## 2.6 Caracterización mediante la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido Modulada

Después de conocer las propiedades fotofísicas del material, debemos tener en cuenta sus propiedades térmicas. Puesto que es de interés conocer la temperatura de descomposición del polímero en cuestión, se utilizó la técnica de calorimetría diferencial de barrido.

Ésta técnica determina la temperatura y flujo de calor asociados con transmisiones en materiales, en función del tiempo y de la temperatura. También proporciona datos cuantitativos y cualitativos en procesos endotérmicos y exotérmicos de materiales durante transiciones físicas que pueden ser causadas por cambios de fases, fusión, oxidación, u otros cambios relativos al calor.

El equipo utilizado proporciona mediciones de calorimetría de muestras sólidas o líquidas utilizando crisoles de Aluminio simples o herméticas. El rango de temperatura comprende entre  $-90$  hasta  $450^\circ C$  gracias al sistema de refrigeración autónomo para el control de temperatura de la celda. Las velocidades de calentamiento permitidas van desde  $0.1^\circ C/min$  hasta  $20^\circ C/min$ . Además, cuenta con modulación de temperatura, muy útil para la investigación de transiciones que no son perceptibles con calorimetría normal. Esto se logra al aplicar al material un cambio de temperatura cíclico y a su vez una rampa de temperatura, lo que permite determinar flujos de calor reversible y no reversible. El gas de arrastre utilizado es Nitrógeno seco. Su



Figura 2.13: Equipo para calorimetría diferencial de barrido modulado (MDSC) Q100.

uso principal es la caracterización de materiales poliméricos, metálicos y cerámicos.

Con la técnica descrita se obtuvieron las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) de cada una de los sistemas en película delgada. La temperatura de transición vítrea es la temperatura a la que se da la pseudotransición del polímero cuando pasa de ser rígido a ser blando.

## 2.7 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para tener conocimiento de la morfología de las películas delgadas, y entender más la interacción polímeropartículas, se llevó a cabo el análisis de la superficie de las muestras a partir de la técnica de microscopía electrónica de barrido.

La técnica de microscopía electrónica de barrido se utiliza para la observación y análisis de superficies suministrando información de relieve, textura, tamaño, forma de grano y composición química de muestras biológicas y minerales.

Un microscopio de barrido electrónico consta de 1) un haz de electrones para excitar la muestra, 2) un analizador de energía, la contraparte de un monocromador, 3) un detector de electrones, 4) un sistema de alto vacío. El sistema entero comúnmente se encuentra protegido del campo magnético de la Tierra, además existen otros accesorios adicionales.

Puesto que las películas delgadas se depositaron en vidrio común, y éste es un material aislante, para poder revelar la morfología de las muestras se tuvieron que recubrir con polvo de oro y se colocaron unas bandas de carbono a los extremos, de esta manera se cierra el circuito dentro del microscopio y se revela la morfología de



Figura 2.14: Microscopio electrónico de barrido.

la muestra.

El SEM reveló la morfología de cada una de las películas delgadas obtenidas de las distintas combinaciones de polímero-solvente-tamaño de partícula. Con esto y con la caracterización previa, tenemos ya conocimiento de los sistemas que podemos utilizar para la fabricación de un dispositivo láser aleatorio. Como se verá en el siguiente capítulo, sólo los sistemas 6 y 7 (MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub> (200nm) y MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub> (600nm), respectivamente) fueron utilizados para la aplicación deseada.

## 2.8 Obtención de los espectros de emisión láser aleatorio.

El montaje utilizado para la obtención de los espectros de emisión láser es otra variante de la técnica espectroscópica de fluorimetría y consta de los componentes mostrados en la Figura 2.15. El montaje experimental consta de: (a) un láser verde de Nd:YAG con emisión en 532nm, (b) muestra (dispositivo láser aleatorio en solución), (c) fibra óptica que tiene la función de captar la luz emitida y transportarla a un espectrógrafo, el cual está representado en el inciso (d), por último, se tiene una computadora que por medio del programa lab view, convierte la intensidad de luz emitida por la muestra a un gráfico de intensidad vs longitud de onda (nm).

Después de obtener la emisión láser deseada a partir de los sistemas mencionados, se fabricaron películas delgadas por medio de la técnica de depósito ya conocida

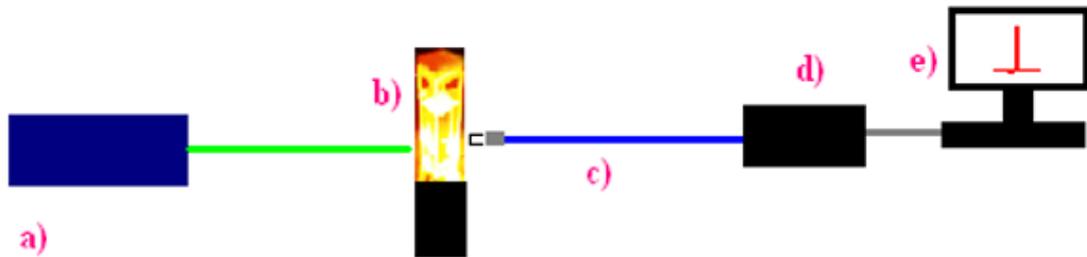


Figura 2.15: Montaje del sistema de bombeo y detección de los espectros láser aleatorio. En el inciso a) se tiene un láser verde de Nd:YAG con emisión en  $532\text{nm}$ , b) muestra (dispositivo láser aleatorio en solución), c) fibra óptica que tiene la función de captar la luz emitida y transportarla a un monocromador, el cual está representado en el inciso d), por último inciso e), se tiene una computadora que por medio del programa over view, convierte la intensidad de luz emitida por la muestra a un gráfico de intensidad vs longitud de onda ( $\text{nm}$ ).

(casting). En las siguientes secciones se muestran los resultados de la caracterización de los sistemas.

## Capítulo 3

# Análisis de resultados experimentales

En este capítulo se hace un análisis de las propiedades fotofísicas del MEH-PPV, tanto en solución como en película delgada, con y sin adición de nanopartículas de SiO<sub>2</sub>. También se presentan las micrografías SEM que revelan la morfología de los sistemas de estudio. Además, se muestran los espectros obtenidos para la emisión láser aleatorio.

### 3.1 Muestras de MEH-PPV (soluciones y películas delgadas).

El polímero MEH-PPV se diluyó en dos solventes distintos: THF y CF. Las muestras en solución manifestaron distintos comportamientos. Para el sistema MEH-PPV/THF se tiene una coloración rojiza como se muestra en la Figura 3.1 (izquierda), mientras que para el sistema MEH-PPV/THF/SiO<sub>2</sub> (100nm, 200nm y 600nm), se tiene una coloración naranja, como se puede observar, Figura 3.1 (derecha), por otro lado, para el sistema MEH-PPV/CF en comparación al sistema MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub> (100nm, 200nm y 600nm), podemos notar en la Figura 3.2, una diferencia de color con un contraste todavía más evidente, es decir, con la adición de SiO<sub>2</sub> la muestra presenta un tono más anaranjado.

Las coloraciones desiguales pueden atribuirse a un fenómeno físico de interacción entre el polímero y las partículas de SiO<sub>2</sub>. Esto se comprueba comparando los espectros de absorción y emisión de los sistemas con y sin adición de SiO<sub>2</sub>, ya que no se encuentra un corrimiento en la longitud de onda máxima de absorción para los distintos sistemas, como tampoco una variación importante para los espectros



Figura 3.1: Izquierda: sistema MEH-PPV/THF. Derecha: PPV/THF/SiO<sub>2</sub>(100nm, 200nm y 600nm).

de emisión.



Figura 3.2: Izquierda: sistema MEH-PPV/CF. Derecha: PPV/CF/SiO<sub>2</sub>(100nm, 200nm y 600nm).

Aunque todos los sistemas presenten espectros de emisión, y esto podría indicar que son candidatos para fabricar dispositivos láser aleatorio, tanto en forma líquida como en estado sólido, el resultado es otro. La presencia de emisión en líquido no garantiza la emisión en estado sólido, puesto que cada solvente presenta distinta polaridad. El efecto en las interacciones polímero-solvente varía dependiendo del solvente ocupado. Esto se confirma con las películas obtenidas por “casting”, las cuales proporcionaron información muy relevante ya que a partir de ellas se descubrió que los sistemas de polímero disuelto en tetrahidrofurano no son candidatos para la aplicación de dispositivos láser aleatorio en estado sólido.

También existe una variación en el rendimiento del material respecto a sus propiedades fotofísicas, ya que el rendimiento puede ser mejor si se utiliza un solvente adecuado. Como se ve en las siguientes Figuras 3.3 y 3.4, existe un cambio en la superficie de las películas en cada uno de los sistemas.

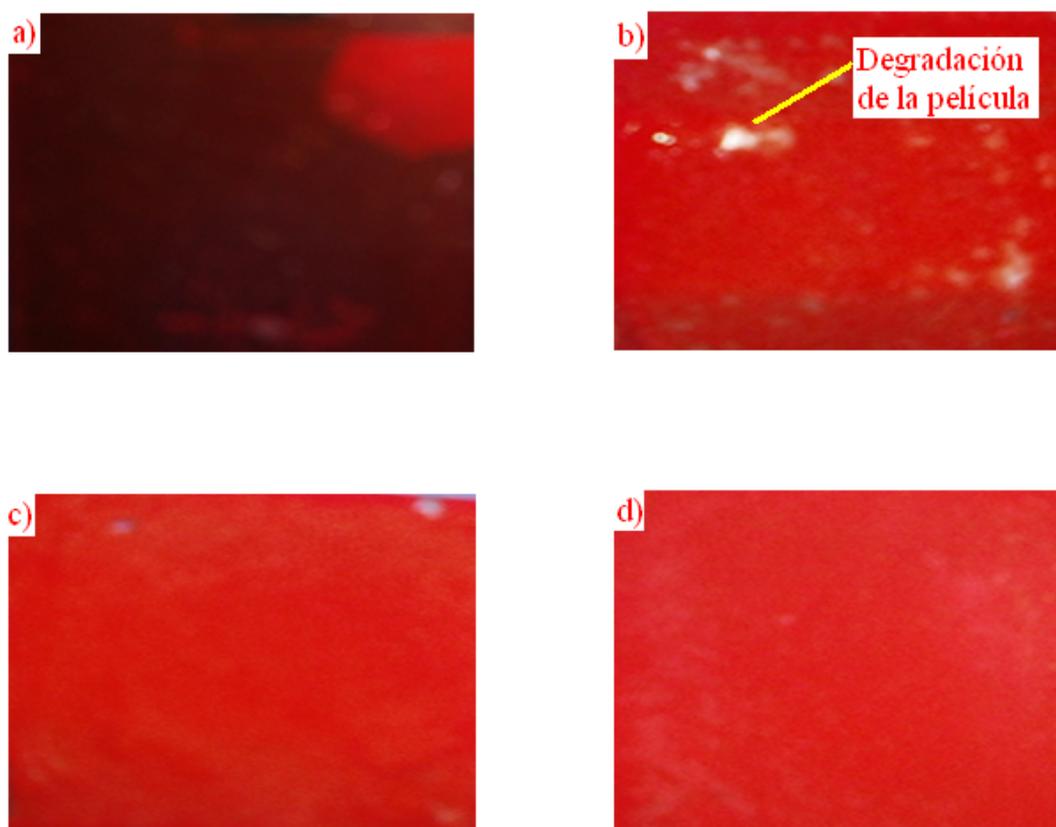


Figura 3.3: Diversos sistemas de MEH-PPV disueltos en cloroformo, (a) MEH-PPV/CF, (b) MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub> (100nm), (c) MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub> (200nm), (d) MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub> (600nm).

En la Figura 3.3 inciso (a), podemos observar el sistema MEH-PPV/CF; la superficie es completamente transparente, esto indica que el polímero es totalmente soluble en cloroformo. La película presentó una emisión satisfactoria, con una  $\lambda_{emission} = 607.78nm$  que se discutirá con mayor detalle más adelante. La resistencia de la superficie al contacto con el medio ambiente es buena, y esto se ve reflejado en la poca degradación a lo largo de varias semanas.

Inciso (b) de la Figura 3.3, la superficie de la película MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub> (100nm) es muy homogénea. En contraste al caso anterior, la película es muy frágil

y el menor contacto con algún agente externo propicia su degradación. La longitud de emisión para la película es  $\lambda_{emision} = 617.6nm$

El sistema del inciso (c) de la Figura 3.3 (MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub>, 200nm), exhibió buenas propiedades mecánicas, ya que ante la exposición al medio ambiente no se degradó. La longitud de emisión para la película es  $\lambda_{emision} = 610.98nm$ . La intensidad de emisión en la película es similar con la película formada a partir de MEH-PPV/CF.

Se obtuvieron películas delgadas del sistema MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub> (600nm), inciso (d) de la Figura 3.3, análogamente al sistema anterior, la degradación por exposición al medio ambiente fue mínima. La emisión es de  $\lambda_{emision} = 610.9nm$ .

En el sistema mostrado en la Figura 3.4 (MEH-PPV/THF) el solvente no alcanza

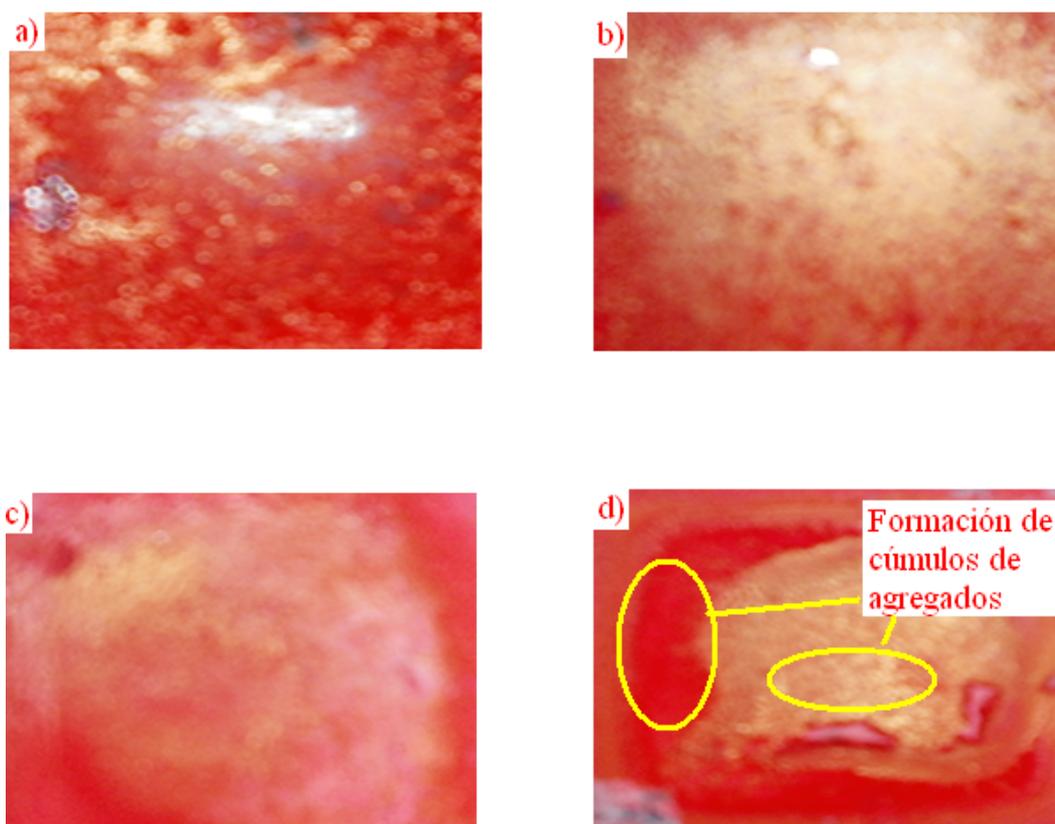


Figura 3.4: Diversos sistemas de MEH-PPV disueltos en tetrahidrofurano, (a) MEH-PPV/THF, (b) MEH-PPV/THF/SiO<sub>2</sub> (100nm), (c) MEH-PPV/THF/SiO<sub>2</sub> (200nm), (d) MEH-PPV/THF/SiO<sub>2</sub> (600nm).

a diluir al polímero en su totalidad lo que promueve la formación de cúmulos con agregados en zonas preferenciales y trae como consecuencia áreas de sustrato sin depósito, lo que se traduce en una completa inhomogeneidad que no es favorable para la emisión.

Nuevamente se tiene inhomogeneidad en la película expuesta en el inciso (b) de la Figura 3.4, pero puede apreciarse que es mucho menor en comparación al sistema anterior. La  $\lambda_{emision} = 632.31nm$ , lo que hace que el sistema sea candidato para realizar dispositivos tipo láser aleatorio en estado sólido. Un inconveniente en este sistema es la pronta degradación de la película por exposición al medio ambiente. La intensidad de emisión es pobre, aunque esto puede optimizarse con otra técnica de depósito.

La película del inciso (c) de la Figura 3.4 muestra una superficie bastante irregular, además presenta una alta degradación por causa de la exposición al medio ambiente. Se puede notar la formación de cúmulos en zonas preferenciales, lo que provoca una vez más, que existan lugares de sustrato sin depósito. No se obtuvo un espectro de emisión para el sistema a causa del solvente utilizado (THF).

De forma análoga con la película anterior, en el inciso (d) de la Figura 3.4, se tiene una degradación muy notoria. Nuevamente no se obtienen espectros de emisión. En la fotografía se ve con mayor claridad la formación de cúmulos, también son evidentes las zonas sin depósito. Cabe recalcar que el depósito de películas a base de tetrahidrofurano es muy complicado, ya que durante el mismo, el solvente redissuelve las capas antes depositadas, y esto evita tener depósitos uniformes.

Así, se puede establecer que las películas fabricadas con el polímero disuelto en THF presentan pobres propiedades mecánicas y una emisión nula. A lo largo de la discusión de resultados se podrá notar el énfasis en los resultados obtenidos a partir de los sistemas a base de MEH-PPV/CF. Lo anterior se debe a que dichos sistemas presentan características favorables para la posible fabricación de dispositivos en estado sólido aplicados a láseres aleatorios.

Una parte de la caracterización fotofísica consistió en obtener los espectros de absorción de los sistemas de estudio. Es importante señalar que la técnica UV-vis se utilizó para obtener datos de los sistemas sólo en solución. El propósito principal de utilizar esta técnica es revelar la existencia de agregados, formación de especies nuevas a partir de la adición de las partículas de  $SiO_2$  y obtener las longitudes de absorción máxima para así determinar el coeficiente de extinción molar,  $\epsilon$ , entre otros aspectos.

## 3.2 Espectros de absorción

Si un haz de luz blanca pasa a través de una celda de vidrio que ha sido llenada con un líquido, la radiación emergente es de menor potencia que la radiación que entra. La disminución en la potencia es por lo general de diferente grado para los distintos colores. Esta pérdida se debe en parte a las reflexiones en la superficie y en parte al esparcimiento provocado por cualquiera de las partículas en suspensión que se encuentran en el fluido; en cambio en los líquidos claros, el fenómeno ocurre debido a la absorción de la energía radiante. Si la energía absorbida es mayor para algunas longitudes de onda del visible que para otras, el haz emergente aparecerá “coloreado”. El color aparente de la solución es siempre el complemento del color absorbido [21].

El tratamiento cuantitativo de la absorción de la energía radiante por la materia depende del principio general conocido como Ley de Lambert y Beer, la cual se expresa de la siguiente manera:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon lc, \quad (3.1)$$

donde  $A$  es la absorbancia,  $I_0$  es la intensidad inicial de la luz,  $I$  es la intensidad final,  $\epsilon$  el coeficiente molar de extinción,  $l$  es la longitud atravesada por la luz del medio (que en este caso es igual a  $1\text{cm}$ ) y  $c$  la concentración de la sustancia.

El coeficiente molar de extinción es de gran importancia puesto que indica la capacidad de una sustancia de absorber la luz a una longitud de onda dada, por unidad de masa o por concentración molar (coeficiente másico de extinción, también llamado coeficiente de atenuación o coeficiente másico de absorción, o bien, coeficiente molar de extinción, respectivamente). El coeficiente de extinción,  $\epsilon$ , es la pendiente de la línea recta trazada en un gráfico de absorbancia *vs* concentración, en este caso, tiene unidades de  $\text{Lsolución}/\text{moles de MEH-PPV}$ , y es único para cada uno de los sistemas propuestos. Cabe recalcar, que debe obtenerse en el límite permitido por la Ley de Lambert y Beer (absorbancia menor a 1). En la Figura 3.5, se puede ver uno de los gráficos de donde se extrajeron los datos para obtener el coeficiente de extinción, tomando tres puntos (mínimo) de parejas ordenadas absorbancia - longitud de onda, se procede a la realización de un gráfico como el mostrado en la Figura 3.6.

Para los sistemas MEH-PPV/CF, MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub> (100nm), MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub> (200nm), MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub> (600nm) se tiene un  $\epsilon = (4945436.91, 5.84 \times 10^6, 6.19 \times 10^6, 5.50 \times 10^6)$  L/moles de MEH-PPV, respectivamente. Con esto se puede afirmar que la absorción de la sustancia aumenta a medida que se agrega un tamaño de partícula más grande, a excepción del tamaño de partícula de 600nm. Esto se puede explicar de la siguiente manera: sabiendo que las disoluciones ver-

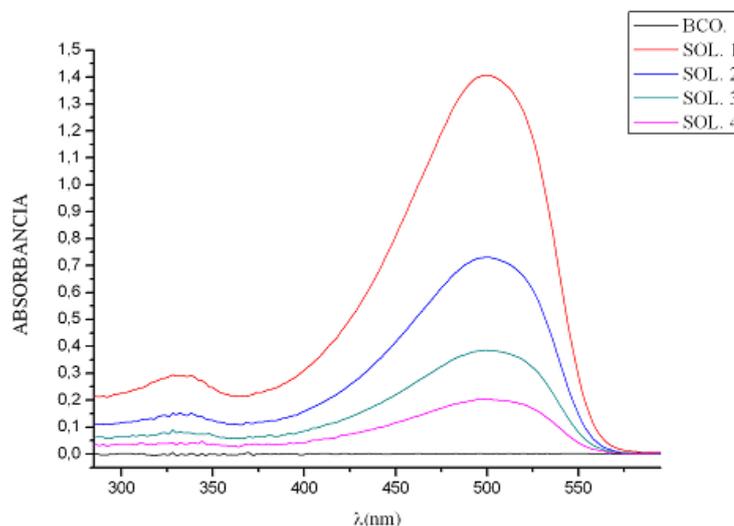


Figura 3.5: Espectro UV-vis, partiendo de una solución concentrada ( $1.82 \times 10^{-6}M$ ) se procede a hacer soluciones diluidas (con alícuotas de  $4ml$ ), y de esta manera, obtener los datos requeridos para los gráficos de absorbancia vs concentración de cada sistema.

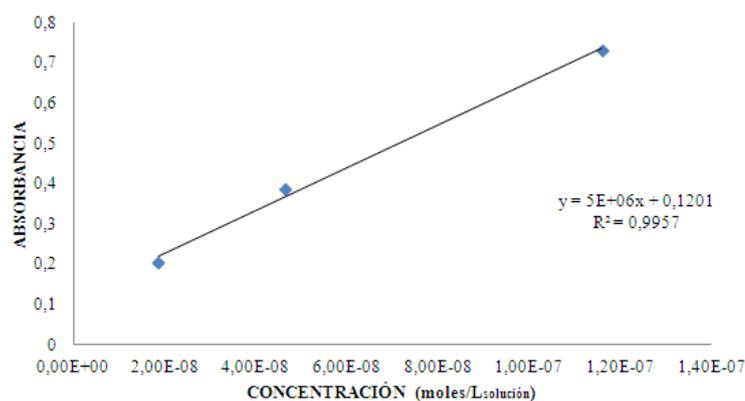


Figura 3.6: Ejemplo del tipo de gráficos con los cuales se obtienen los datos de  $\epsilon$  (Tabla 3.1), en este caso tenemos el sistema MEH-PPV/CF.

daderas sin partículas en suspensión son transparentes, prácticamente no dispersan o esparcen la luz; el rompimiento de la tendencia del aumento del coeficiente de extinción, nos indica que al agregar partículas de  $600nm$  de diámetro ya no se tiene una disolución verdadera, es decir, se presenta un fenómeno conocido como el efecto Tyndall, el cual pone de manifiesto la presencia de partículas coloidales en una disolución, al dispersar o esparcir éstas a la luz.

Por otro lado, con los sistemas MEH-PPV/THF, MEH-PPV/THF/SiO<sub>2</sub> ( $100nm$ ), MEH-PPV/THF/SiO<sub>2</sub> ( $200nm$ ), MEH-PPV/THF/SiO<sub>2</sub> ( $600nm$ ) se tiene un  $\epsilon = (3819416.37, 3.26 \times 10^6, 4.93 \times 10^6, 5.30 \times 10^6)$  L/moles de MEH-PPV, respectivamente. Aquí se puede observar claramente que la tendencia va en aumento siempre, lo que hace evidente que para el mismo polímero disuelto con solventes diferentes, no se obtienen los mismos resultados, ya que cada solvente provoca distintos fenómenos físicos. Por ejemplo, cuando se tiene el MEH-PPV disuelto en THF se observa un ordenamiento de la estructura molecular del polímero, a diferencia del sistema MEH-PPV/CF donde se percibe poco ordenamiento de las cadenas del polímero a pesar de la existencia de interacciones cara a cara, las cuales forman agregados tipo H como se explicará más adelante.

Existen tres principales tipos de agregados: los agregados H donde los cromóforos se emparejan cara a cara, los agregados J donde las moléculas se acoplan en dos formas distintas: cabeza-cola, o bien, cabeza-cabeza; por último, los agregados oblicuos, [22, 23]. En el trabajo expuesto para todos los sistemas de estudio, se tiene la presencia de agregados tipo H, como se observa en la Figura 3.7.

En la Figura 3.7, se muestran los espectros de absorción para el sistema MEH-PPV/CF; donde la longitud de onda de agregación se encuentra a  $332.21nm$ . Es importante notar que cuando disminuye la concentración, la agregación desaparece. Lo anterior indica que la escasa cantidad de polímero trae como consecuencia la inexistencia de interacciones entre cadenas. Por otra parte, la región entre los  $200nm$  y  $400nm$ , llamada ultravioleta cercana, es de gran utilidad en la determinación estructural de insaturación conjugada. En la región visible que va desde  $400nm$  hasta  $800nm$ , se detectan los compuestos fuertemente conjugados, como es el caso del MEH-PPV que presenta una longitud máxima de absorción en los  $499.67nm$  aproximadamente.

Se sabe que en la región por debajo de los  $200nm$ , conocida como ultravioleta lejano, absorben materiales como el cuarzo y el vidrio. Entonces, recordando que se utilizó SiO<sub>2</sub> como medio dispersor en el polímero luminiscente, en la Figura 3.8, no se debería de ver una absorción tan grande en el intervalo de los  $240nm$  hasta  $310nm$ . Pero el hecho de que aparezca ésta banda de absorción, nos da un indicio de la formación de una nueva especie (remarcando que la determinación estructural de insaturación conjugada se encuentra entre  $200nm$  y  $400nm$ ), creada a partir del

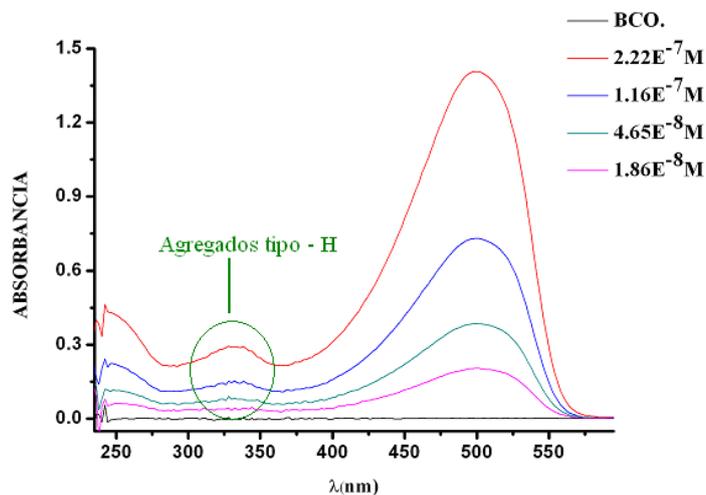


Figura 3.7: Espectro UV-vis sistema: MEH-PPV/CF.

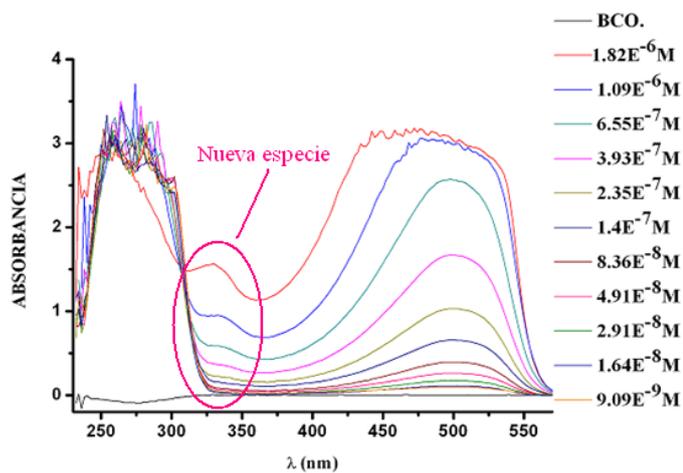


Figura 3.8: Espectro UV-vis sistema MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub> (100nm).

MEH-PPV y las partículas de  $\text{SiO}_2$ . Cabe recalcar que en el sistema MEH-PPV/CF, no se presenta éste fenómeno. Además, la longitud de onda de agregación para el sistema MEH-PPV/CF/ $\text{SiO}_2$  ( $100\text{nm}$ ) se encuentra en los  $327.89\text{nm}$ , valor cercano a los  $310\text{nm}$  donde se ve el término del intervalo de la banda de absorción que surge de la especie nueva.

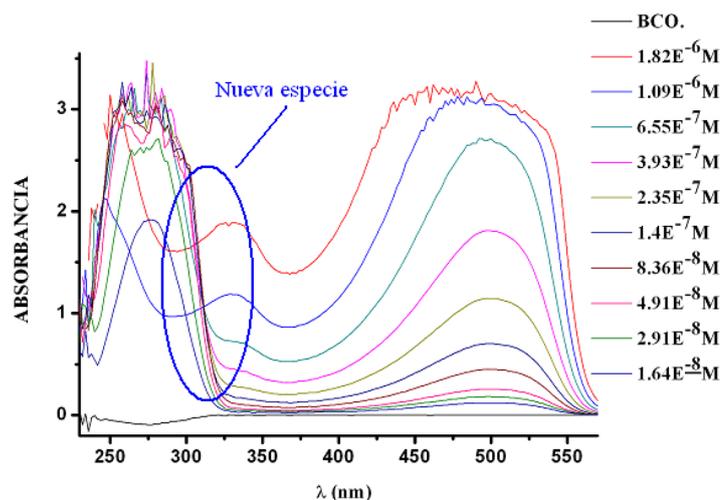


Figura 3.9: Espectro UV-vis sistema MEH-PPV/CF/ $\text{SiO}_2$  ( $200\text{nm}$ ).

En la Figura 3.9, podemos notar la existencia de la especie formada a partir del MEH-PPV y las partículas de  $\text{SiO}_2$  ( $200\text{nm}$ ), también se conoce el dato de la longitud de onda de agregación que es de  $328.89\text{nm}$ , aunque para las soluciones 1 y 2, con concentraciones de  $1.82 \times 10^{-6}\text{M}$  y  $1.09 \times 10^{-6}\text{M}$  (respectivamente), no se tenga una definición del intervalo de la banda perteneciente a la especie nueva.

En el sistema MEH-PPV/CF/ $\text{SiO}_2$  ( $600\text{nm}$ ), que se exhibe en la Figura 3.10 se repite el fenómeno del sistema MEH-PPV/CF/ $\text{SiO}_2$  ( $200\text{nm}$ ), que consiste en la no aparición de un intervalo de la banda de absorción correspondiente a la especie nueva (que va desde  $244\text{nm}$  a  $306\text{nm}$ , para este caso). Con esto, se puede inferir que a altas concentraciones de partículas de  $\text{SiO}_2$  la solución deja de ser verdadera (como se mencionó anteriormente) y pasa a ser una solución coloidal. Para el propósito de éste proyecto, esta característica podría resultar beneficiosa al emplear este sistema para un láser aleatorio.

En los espectros de absorción para el sistema MEH-PPV/THF (Figura 3.11), se tienen aspectos muy similares respecto al sistema MEH-PPV/CF. La longitud de onda de agregación se encuentra a  $329.21\text{nm}$  y la longitud máxima de absorción

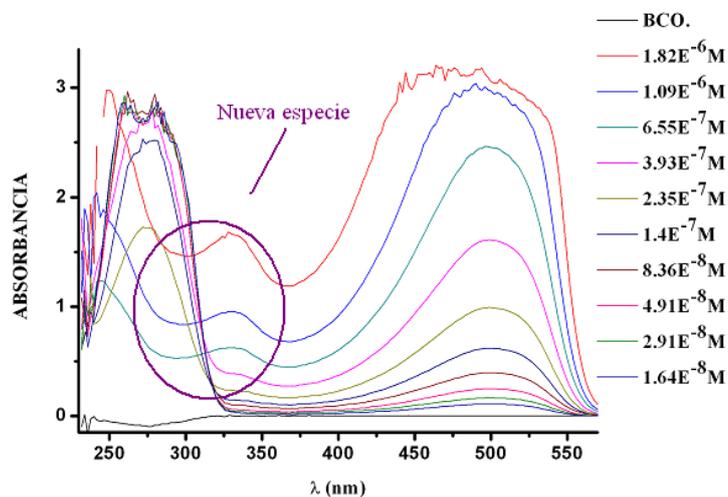


Figura 3.10: Espectros UV-vis sistema MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub> (600nm).

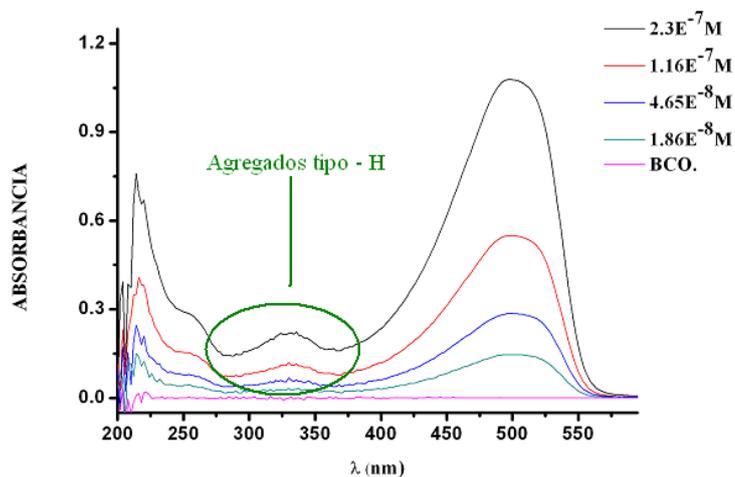


Figura 3.11: Espectro UV-vis sistema MEH-PPV/THF.

a  $498.63nm$ . La coincidencia en los espectros de absorción se debe a que ambos solventes son polares, lo cual no quiere decir que todos los resultados obtenidos a partir de la dilución del polímero en cada uno de los solventes sean los mismos (como ya se ha comprobado).

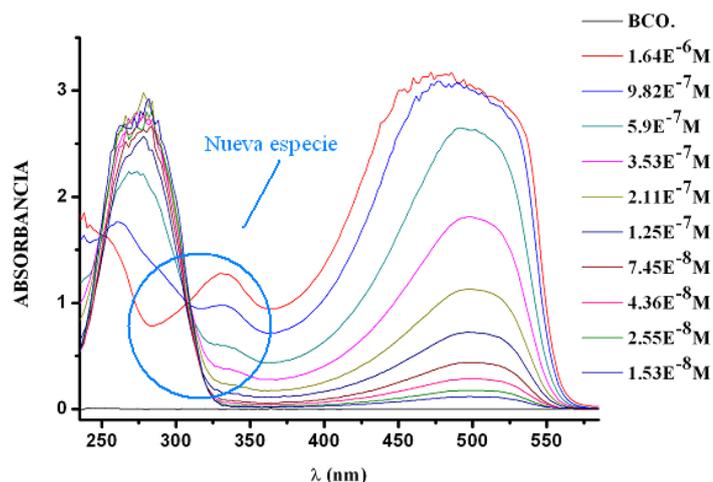


Figura 3.12: Espectros UV-vis sistema MEH-PPV/THF/SiO<sub>2</sub> (100nm).

Los espectros de absorción para el sistema MEH-PPV/THF/SiO<sub>2</sub> (100nm), Figura 3.12, presentan una longitud de onda de agregación en  $331.97nm$  y longitud máxima de absorción de  $499.29nm$ . Se vuelve a notar la posible existencia de soluciones coloidales a concentraciones altas, en la Figura 3.13, que muestra los espectros de absorción para el sistema MEH-PPV/THF/SiO<sub>2</sub> (200nm). Los datos de la longitud de agregación, longitud máxima de absorción, etc., se pueden consultar en la Tabla 3.1. Para el sistema MEH-PPV/THF/SiO<sub>2</sub> (600nm) Figura 3.14, se tiene la formación de la nueva especie, y se puede notar que a altas concentraciones no se pierde la definición en la banda de absorción que va desde los  $250nm$  hasta  $306nm$ .

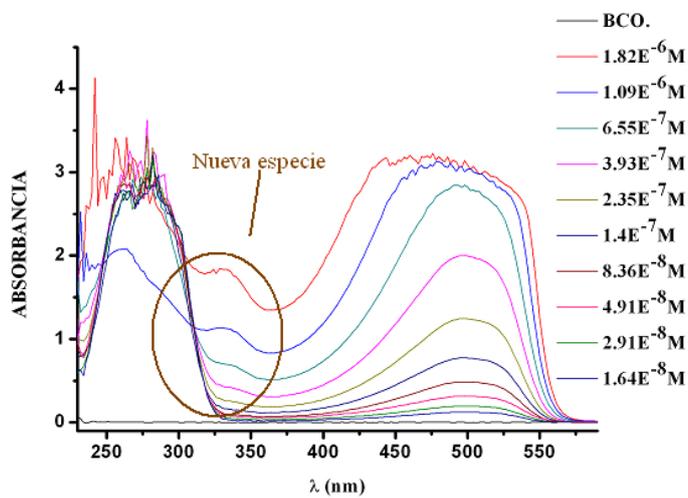


Figura 3.13: Espectros UV-vis sistema MEH-PPV/THF/SiO<sub>2</sub> (200nm).

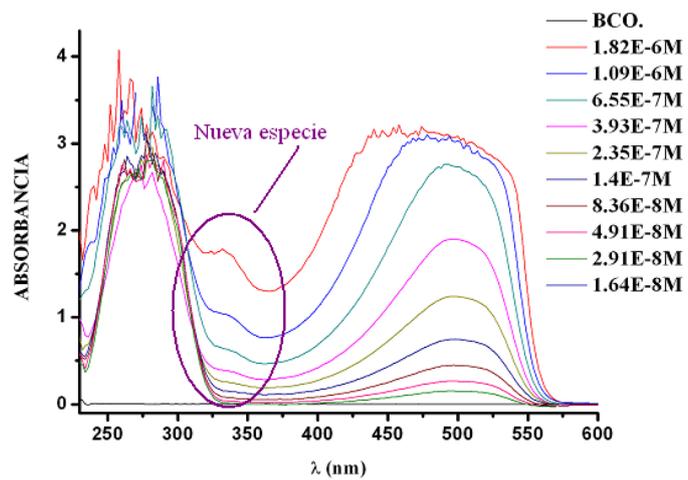


Figura 3.14: Espectros UV-vis sistema MEH-PPV/THF/SiO<sub>2</sub> (600nm).

La energía de la banda prohibida de la transición  $\pi-\pi^*$  para los polímeros conjugados puede ser evaluada partiendo de sus espectros de absorción, [24]. La  $\lambda_{cut-off}$  del espectro de absorción UV puede ser utilizada para evaluar la energía del comienzo de la transición entre las bandas  $\pi-\pi^*$ , las cuales están dadas por la expresión:

$$E_g = \frac{1240}{\lambda_{cut-off}}. \quad (3.2)$$

La Ecuación 3.2 nos indica que la banda prohibida decrece conforme incrementa el máximo de absorción de longitud de onda. A su vez, cuando la concentración se incrementa, la energía de banda prohibida disminuye. La longitud de conjugación en las cadenas se incrementa con el aumento de la concentración a través de los segmentos de agregación.

Como se puede ver de la Tabla 3.1, para los sistemas diluidos en THF se tiene una longitud máxima de absorción promedio de  $497.5nm$  y para el CF  $498.8nm$ , con valores de  $\lambda_{cut-off}$  de  $572.24nm$  y  $581.11nm$ , respectivamente. Esto indica que para el polímero disuelto en cloroformo, se tienen en general menores  $E_g$ , en comparación con los sistemas diluidos en THF. También es importante recalcar que con el aumento en tamaños de partícula, se favorece la disminución de la  $E_g$ . Esto también es útil para láseres ya que si cambia  $E_g$ , se modifica  $\lambda_{emission}$ .

Sistemas	$\epsilon$ (L/moles MEH-PPV)	$\lambda$ máx (nm)	$\lambda$ agregación (nm)	$\lambda$ cut off (nm)
MEH-PPV/CF	4945436.91	497.58	332.71	580.77
MEH-PPV/CF/SiO <sub>2</sub> (100nm)	5,84E+06	498.53	330.88	572.13
MEH-PPV/CF/SiO <sub>2</sub> (200nm)	6,19E+06	498.53	329.03	584.21
MEH-PPV/CF/SiO <sub>2</sub> (600nm)	5,50E+06	498.53	329.03	580.51
MEH-PPV/THF	3819416.37	498.9	330.21	564.7
MEH-PPV/THF/SiO <sub>2</sub> (100nm)	3.26E+06	497.97	330.21	585.29
MEH-PPV/THF/SiO <sub>2</sub> (200nm)	4.93E+06	496.58	331.85	578.42
MEH-PPV/THF/SiO <sub>2</sub> (600nm)	4.93E+06	498.88	334.68	576.96

Tabla 3.1: Datos obtenidos de los sistemas de estudio por la técnica de espectrometría UV-vis.

Una mayor agregación de segmentos solubles, está asociada con una superior longitud de cadena efectiva de electrones  $\pi$ , saltando a lo largo de los enlaces dobles y simples de la cadena, o bien, entre dos cadenas principales adyacentes. De acuerdo con esto, la cantidad de agregación de las cadenas moleculares conjugadas, tiene una influencia significativa en las características fotofísicas del material [24].

### 3.3 Espectros de emisión

La información obtenida de los espectros de emisión es la siguiente: longitud de onda de emisión, longitud de onda *cut off*, y comparaciones entre la emisión de los sistemas polímero-solvente respecto a los sistemas polímero-solvente-SiO<sub>2</sub>. En la Tabla 3.2, se muestran los datos correspondientes a cada sistema de estudio. Cabe señalar que los espectros de emisión se obtuvieron a partir de los sistemas en solución.

Sistema	$\lambda$ emisión (nm)		$\lambda$ cut off (nm)	
	Fluorímetro	Experimental	Fluorímetro	Experimental
MEH-PPV/CF	554.86	560.43	705.16	729.51
MEH-PPV/CF 100nm	548.91	556.31	694.24	696.12
MEH-PPV/CF 200nm	553.53	554.59	695.64	694.96
MEH-PPV/CF 600nm	551.62	556.38	699.88	685.76
MEH-PPV/THF	—	555.75	—	725.52
MEH-PPV/THF 100nm	—	552.79	—	704.81
MEH-PPV/THF 200nm	—	551.08	—	691.24
MEH-PPV/THF 600nm	—	553.41	—	690.71

Tabla 3.2: Datos de los distintos sistemas de estudio por la técnica de espectrofluorimetría.

La variación de exactitud en la medición entre ambos equipos de fluorescencia radica en que la calibración de los aparatos es distinta. El propósito de mostrar los resultados de los dos equipos es que, como se puede ver en la Tabla 3.2, en el fluorímetro comercial no se pudieron obtener datos para las soluciones de polímero disuelto en tetrahidrofurano, a causa de la saturación del equipo con este tipo de muestras. Además, resulta enriquecedor comparar datos experimentales de técnicas alternativas para una misma prueba.

Puesto que la intensidad de emisión depende de la concentración de la solución, las pruebas se realizaron con una sola concentración inicial para todas las muestras, la cual fue de  $1.82 \times 10^{-5}$  M. En la Figura 3.15, se muestran los espectros de emisión para el MEH-PPV, disuelto en THF y CF. Es evidente que para el sistema MEH-PPV/THF, la intensidad de emisión es mucho menor en comparación con el sistema MEH-PPV/CF, esto también indica que el cloroformo disuelve mejor al polímero.

Un aspecto relevante de los espectros expuestos en la Figura 3.16, es que los espectros se obtuvieron a una misma concentración de MEH-PPV ( $1.82 \times 10^{-5}$  M), y se ve claramente que con la adición de las partículas de SiO<sub>2</sub> (conforme aumentan su tamaño) disminuyen la intensidad de emisión del sistema. Esto ocurre a concentraciones bajas del polímero disuelto en cloroformo, pero como se verá más adelante,

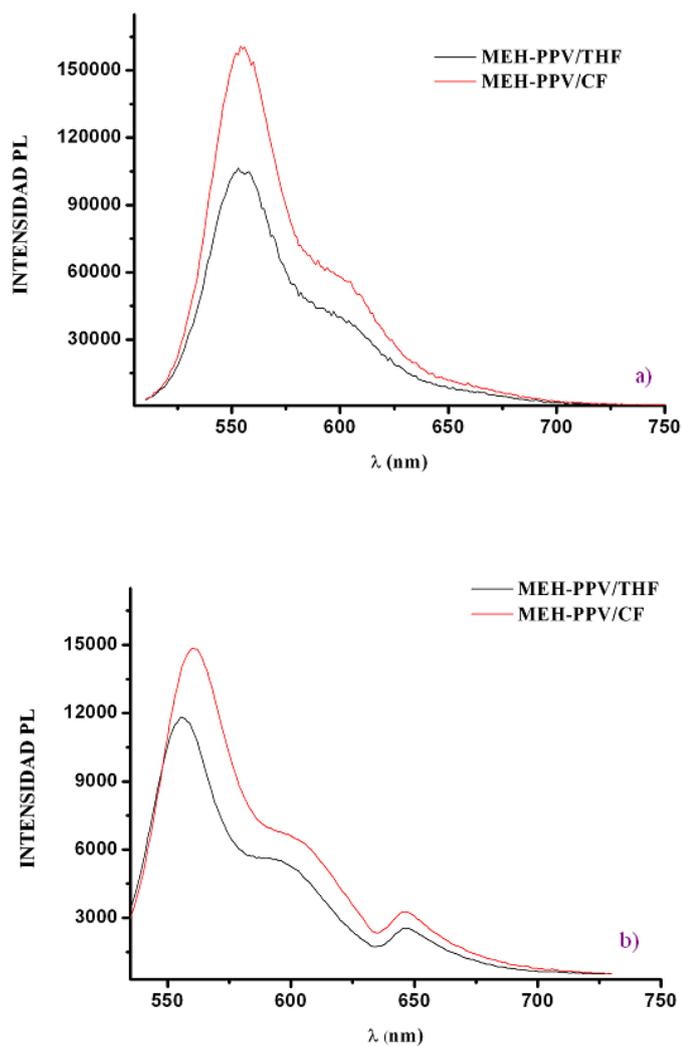


Figura 3.15: Espectros de fotoluminiscencia obtenidos con a) Técnica de espectrofluorimetría comercial. b) Montaje experimental de espectrofluorimetría, Figura 2.11.

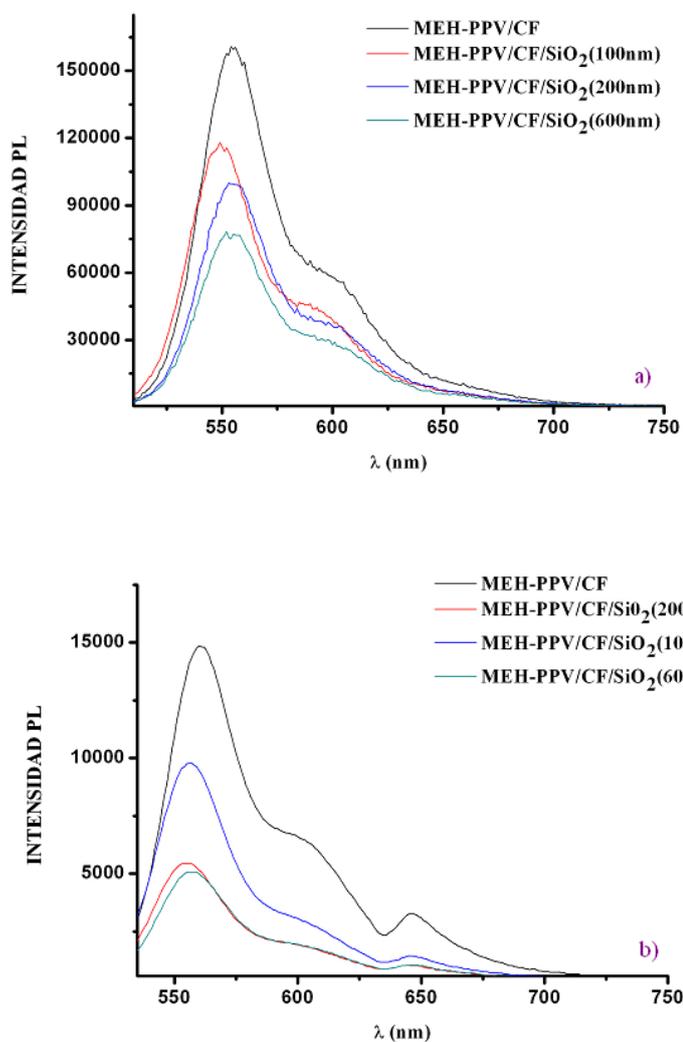


Figura 3.16: Espectros de fotoluminiscencia obtenidos con a) Técnica de espectrofluorimetría comercial. b) Montaje experimental de espectrofluorimetría, Figura 2.11.

a concentraciones altas ( $9.09 \times 10^{-5} \text{M}$ , aproximadamente), las partículas de SiO<sub>2</sub> actúan como medio esparsor para el material emisor (en este caso el MEH-PPV).

Al igual que para los sistemas a base de MEH-PPV/CF, en los sistemas MEH-PPV/THF (Figura 3.17) también se tiene una disminución en la intensidad de emisión cuando se adicionan partículas de SiO<sub>2</sub>. Cada vez de mayor tamaño, a

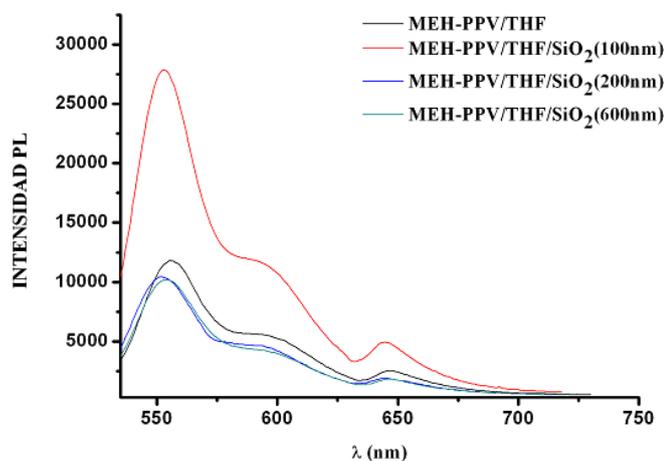


Figura 3.17: Espectros de luminiscencia obtenidos con el montaje experimental, Figura 2.11.

una concentración de polímero de  $1.82 \times 10^{-5} \text{M}$ .

Como se muestra en la Tabla 3.2, el espectro de emisión para sistemas con cloroformo como solvente siempre muestra un corrimiento de aproximadamente  $10 \text{nm}$  hacia el rojo, en comparación a los sistemas que fueron disueltos con tetrahidrofurano.

### 3.4 Calorimetría Diferencial de Barrido Modulada (MDSC) Q100

La técnica de calorimetría diferencial de barrido modulado nos proporcionó el dato de la temperatura de transición vítrea. La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) se entiende que es un punto intermedio de temperatura entre el estado fundido y el estado rígido del material. El estudio de  $T_g$  es más complejo en el caso de polímeros que en de cualquier otro material de moléculas pequeñas.

En la Figura 3.18, se muestra la temperatura de transición vítrea para el MEH-PPV, la cual está en el intervalo de temperatura de  $-9.05^\circ\text{C}$  a  $-3.45^\circ\text{C}$ . Teniendo en cuenta que conforme disminuye la temperatura, el polímero se contrae porque las cadenas se mueven menos y se atraen más, como consecuencia de la disminución del

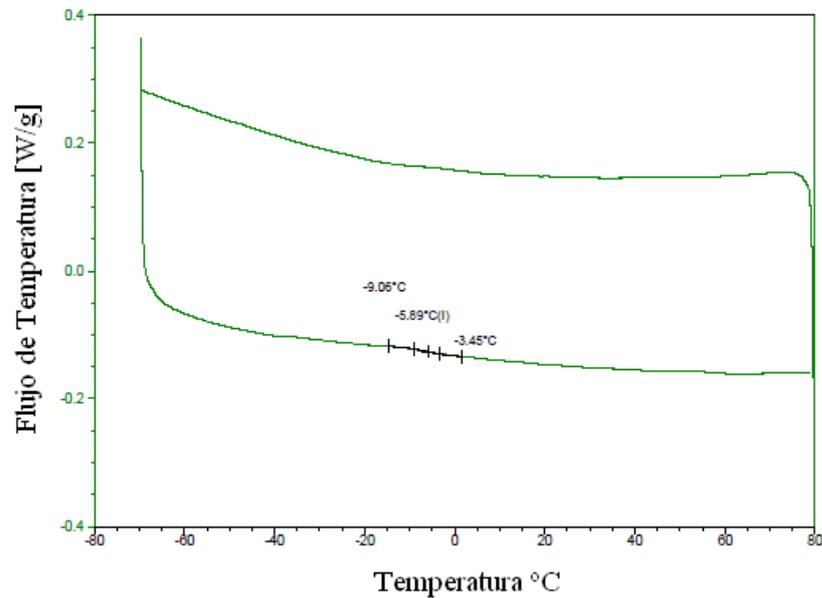


Figura 3.18: Gráfico de un análisis DSC para una muestra de MEH-PPV (1.03mg).

volumen libre, es decir, existen una menor cantidad de espacios entre moléculas; los segmentos de las cadenas tienen cada vez menos lugar para girar, hasta que llegan a  $T_g$ , donde dejan de girar. En consecuencia el material se pone rígido y en estas condiciones se vuelve vítreo (frágil), puesto que sus cadenas no vibran y no tienen manera de amortiguar los impactos. Por esta razón, la temperatura de transición vítrea es un valor de extrema importancia en ingeniería de polímeros, pues indica la temperatura de trabajo del plástico y, por ende, determina si un plástico concreto puede ser utilizado para una aplicación dada.

El MEH-PPV es un material ideal para los propósitos del presente trabajo, puesto que todos los experimentos se llevaron a cabo a temperaturas muy por encima de su  $T_g$  (de aproximadamente 25°C a 30°C).

### 3.5 Fotografías de SEM (Microscopio Electrónico de Barrido)

Para dar una explicación a los fenómenos ocurridos en las Figuras 3.19 y 3.20, primero se deben establecer conceptos fundamentales de las interacciones polímero-solvente.

Las soluciones con polímeros son, obviamente, mezclas líquidas de largas cadenas de polímeros y pequeñas moléculas de disolvente. Dependiendo de la estructura química los polímeros pueden ser: solubles en agua, dispersables en agua, solubles en disolventes orgánicos o dispersables en disolventes orgánicos. Las propiedades de los polímeros en solución están determinadas por las características estructurales de la cadena macromolecular solvatada.

Un compuesto químico será un disolvente para otro material si las moléculas de los materiales son compatibles; es decir, ellos pueden coexistir a escala molecular y no hay tendencia a separarse. Con esto, podemos recordar una frase que dice: “lo similar disuelve a lo similar”. Con un buen solvente, la cadena de polímero se expande en gran cantidad, mientras que para un mal solvente, los segmentos de la cadena se mantienen cerca unos de otros. En el límite de un muy mal solvente, la cadena de polímero simplemente colapsa para formar una esfera dura, en cambio, con un buen solvente, la cadena se hincha hasta maximizar el contacto entre el fluido y el polímero.

La disolución de un polímero es un proceso lento que acontece en fases. Primero, las moléculas de disolvente se difunden lentamente dentro del polímero produciendo un gel hinchado. Esto puede ser todo lo que ocurra si por ejemplo, las fuerzas intermoleculares polímero-polímero son grandes debido a la reticulación o cristalinidad. Pero si estas fuerzas pueden superarse por la introducción de interacciones intensas polímero-disolvente puede tener lugar una nueva fase de la disolución. En ella el gel se desintegra gradualmente en una verdadera disolución.

En otras palabras, la diferencia entre varios solventes es su capacidad de solvatar a un soluto (que en este caso es el polímero MEH-PPV). La solvatación es el proceso de asociación de moléculas de un disolvente con moléculas o iones de un soluto. Al disolverse los iones en un solvente, se dispersan y son rodeados por moléculas de solvente. Los solventes polares (como el tetrahidrofurano y el cloroformo) son aquellos con una estructura molecular que contiene dipolos. La solvatación involucra a diferentes tipos de interacciones moleculares: puente de hidrógeno, ion-dipolo, atracción dipolo-dipolo o fuerzas de London.

En la Figura 3.19 se muestran las micrografías de los sistemas de polímero di-

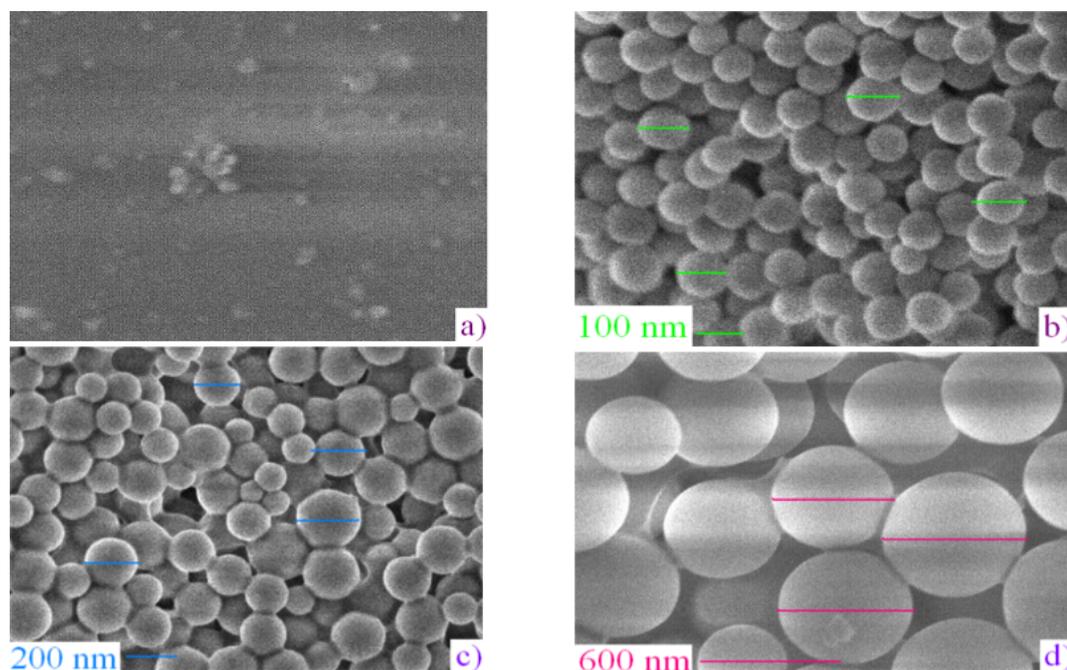


Figura 3.19: Micrografías de SEM para los distintos sistemas de estudio, a) MEH-PPV/CF, b) MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub> (100nm), c) MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub> (200nm), d) MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub> (600nm).

suelto en cloroformo (con y sin adición de partículas de SiO<sub>2</sub>). El sistema del inciso (a), está compuesto solo por polímero disuelto en cloroformo; el depósito fue uniforme y la superficie se ve transparente debido a que el cloroformo disolvió completamente al MEH-PPV, hasta tener una solución verdadera. Esto quiere decir que las cadenas de polímero se encuentran completamente solvatadas por las moléculas de cloroformo. Esto permite la completa separación de cadenas de polímero; lo que trae como consecuencia la homogeneidad del depósito. Entonces, las interacciones intermoleculares de polímero-polímero fueron superadas por las interacciones polímero-disolvente provocando la desintegración del gel hinchado, para dar paso a la obtención de una solución verdadera.

En los incisos (b), (c) y (d) de la Figura 3.19 se presentan las morfologías de las películas depositadas a partir del polímero disuelto en cloroformo con la adición de partículas de SiO<sub>2</sub> (100nm, 200nm y 600nm respectivamente). Se puede notar que el SiO<sub>2</sub> se deposita en el sustrato de una manera bastante ordenada, formando capas de partículas de SiO<sub>2</sub>, bañadas de polímero. Este hecho es esencial para la emisión de las películas delgadas (como las mostradas en la Sección 3.1). Debido a

que el polímero está perfectamente diluido por el cloroformo, las partículas de  $\text{SiO}_2$  interactúan físicamente con el polímero, y teniendo capas de partículas ordenadas en el depósito, la luz que entra del láser de Nd:YAG provoca la emisión en sólido de las películas delgadas. Así es como el depósito se lleva a cabo de manera favorable, y se pueden formar películas homogéneas, con capacidad de emitir en un intervalo de  $605\text{nm}$  a  $620\text{nm}$ , aproximadamente. Por esta razón, los sistemas hechos a base del polímero disueltos en cloroformo son candidatos para la fabricación de dispositivos láser aleatorio.

En la Figura 3.20, inciso (a) se observa que el tetrahidrofurano produce un hinchamiento en las cadenas del polímero, pero a diferencia del cloroformo, no logra

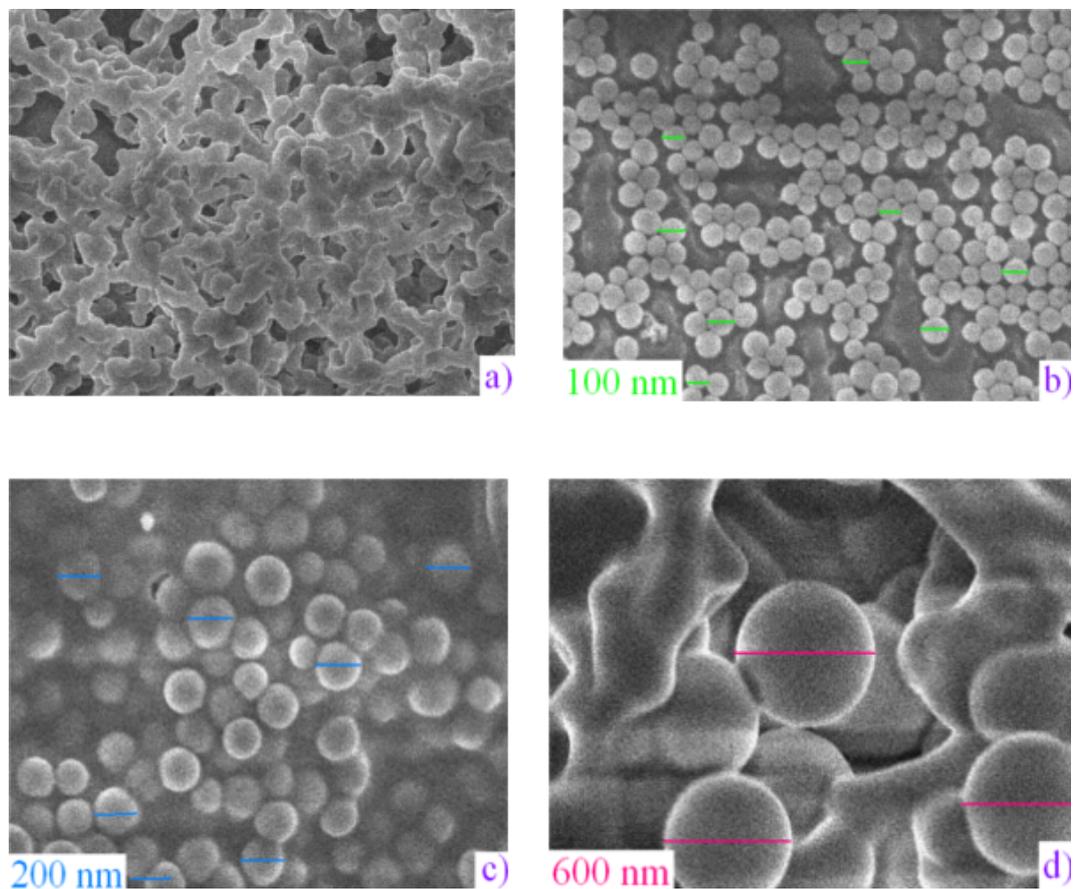


Figura 3.20: Micrografías de SEM para los distintos sistemas de estudio, a) MEH-PPV/THF, b) MEH-PPV/THF/ $\text{SiO}_2$  ( $100\text{nm}$ ), c) MEH-PPV/THF/ $\text{SiO}_2$  ( $200\text{nm}$ ), d) MEH-PPV/THF/ $\text{SiO}_2$  ( $600\text{nm}$ ).

generar una nueva fase de disolución. En otras palabras, el tetrahidrofurano no permite la separación intermolecular del polímero y la disolución no es verdadera, es decir, el tetrahidrofurano no es tan buen solvente como el cloroformo para el MEH-PPV.

Al adicionar las partículas de  $\text{SiO}_2$  el polímero las atrapa y evita que se depositen de forma ordenada en el sustrato. Esto genera un efecto negativo al momento del depósito, puesto que como se describió en la Sección 3.1, las películas formadas a partir de estos sistemas presentan una emisión pobre y en algunos casos nula. Así, los sistemas a base de MEH-PPV disuelto en tetrahidrofurano no se pueden aplicar en dispositivos láser aleatorio.

Los resultados de las distintas caracterizaciones indican que para ninguno de los sistemas hay un empalme entre las bandas de absorción y emisión. Esto implica que la emisión del polímero no se apaga, y por tanto, los sistemas podrían ser útiles para lograr emisión en un láser aleatorio. Sin embargo, como veremos en la siguiente Sección, no en todos los casos se logra este efecto.

### 3.6 Fenómeno de láser aleatorio

En la caracterización previa dos fueron los resultados más relevantes: el primero consistió en confirmar que los sistemas propuestos emitieran con bombeo externo (láser de Nd:YAG). En segundo lugar se descubrió qué sistemas son candidatos para elaborar dispositivos láser aleatorio en estado sólido. Los espectros de emisión láser aleatorio se obtuvieron para dos sistemas: MEH/CF/ $\text{SiO}_2$  (100nm) y MEH-PPV/CF/ $\text{SiO}_2$  (600nm).

Las muestras fueron bombeadas con un láser pulsado de Nd:YAG con una longitud de onda de emisión de  $\lambda_{emision} = 531nm$ . Este es el efecto láser que se desea tener a través de sistemas como los tratados en este trabajo. El reto es obtener una emisión láser también en estado sólido (película delgada).

En la Figura 3.22, se muestran los espectros láser obtenidos a partir del sistema MEH-PPV/CF/ $\text{SiO}_2$  (100nm), con una concentración de  $2.43 \times 10^{13}$  partículas de  $\text{SiO}_2/ml$ (polímero). El ancho espectral (FWHM, *Full Width at Half Maximum*) oscila entre 4.1nm y 5.5nm. Las longitudes de onda máximas de emisión tienen una ligera variación  $< 1nm$  al aumentar la energía de bombeo.

El gráfico de doble eje mostrado en la Figura 3.23, indica por un lado, la tendencia lineal que existe entre la potencia de bombeo respecto a la densidad espectral. A partir de esta curva puede calcularse un ajuste lineal, que da una pendiente de 0.8979. Además, la potencia de umbral tiene un valor de 78.46mW, obtenida

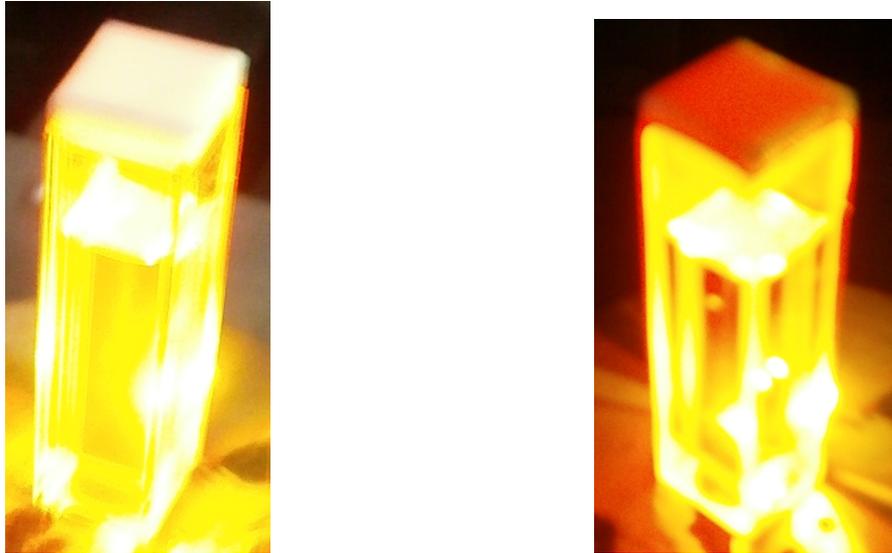


Figura 3.21: Emisión del sistema MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub>(100nm).

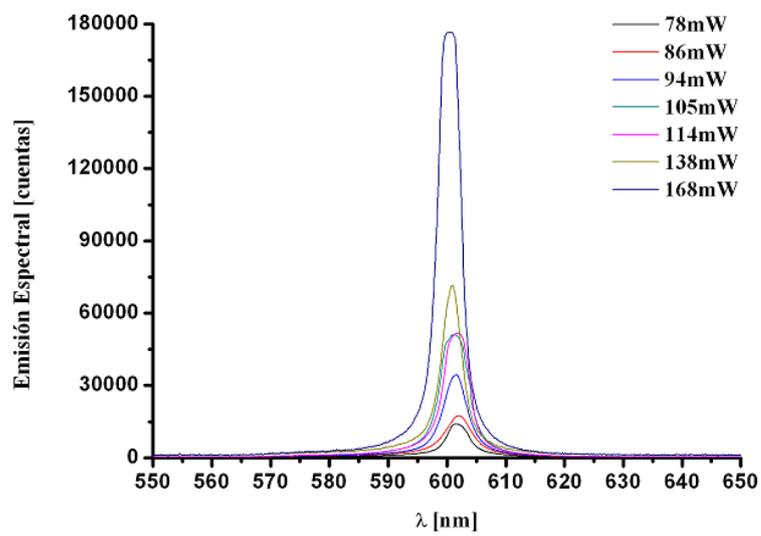


Figura 3.22: Espectros de emisión láser con efecto aleatorio obtenidos para el sistema MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub> (100nm), con  $2.43 \times 10^{13}$  partículas de SiO<sub>2</sub>/ml(polímero).

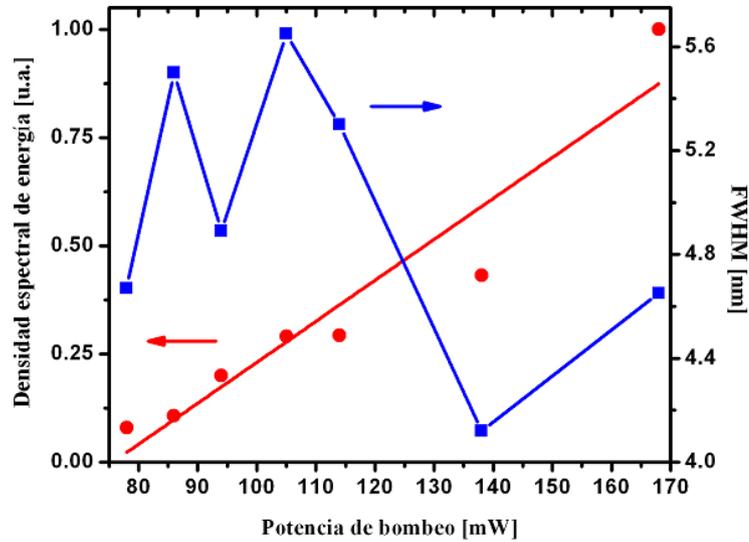


Figura 3.23: Relación entre la potencia de bombeo, densidad espectral y FWHM para el sistema MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub> (100nm), con  $2.43 \times 10^{13}$  partículas de SiO<sub>2</sub>/ml(polímero).

con la ordenada al origen del ajuste. El segundo eje hace referencia a la relación FWHM-Potencia de bombeo. De una manera ideal, lo que se desea es tener un comportamiento exponencial decreciente, sin embargo, los datos experimentales no muestran este comportamiento, esto se puede deber a un defecto de alineación en el montaje utilizado, que trae como consecuencia un láser inestable.

En la Figura 3.24, se tienen los espectros de emisión láser para el sistema MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub> (100nm), con  $4.86 \times 10^{13}$  partículas de SiO<sub>2</sub>/ml(polímero). El FWHM oscila de 4.2nm a 7.4nm, la longitud de onda de emisión láser se encuentra en los  $601.9nm \pm 0.65nm$ .

La relación entre la potencia de bombeo y la densidad espectral (Figura 3.25) presenta una tendencia lineal para el sistema MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub> (100nm), con  $4.86 \times 10^{13}$  partículas de SiO<sub>2</sub>/ml(polímero). La pendiente del ajuste es de 0.9493 y la potencia de umbral se encuentra en 77.25mW. Por otro lado, la FWHM decae exponencialmente al aumentar la potencia de bombeo, el ajuste a los datos experimentales es de la forma:

$$P_{out} = FWHM_o + Ae^{-\gamma P_{pump}}, \quad (3.3)$$

donde  $FWHM_o = 4.4846$  es una constante asintótica,  $A = 6837.6079$  una constante de escala del ajuste y  $\gamma = 0.0999$  un factor de decaimiento del angostamiento de

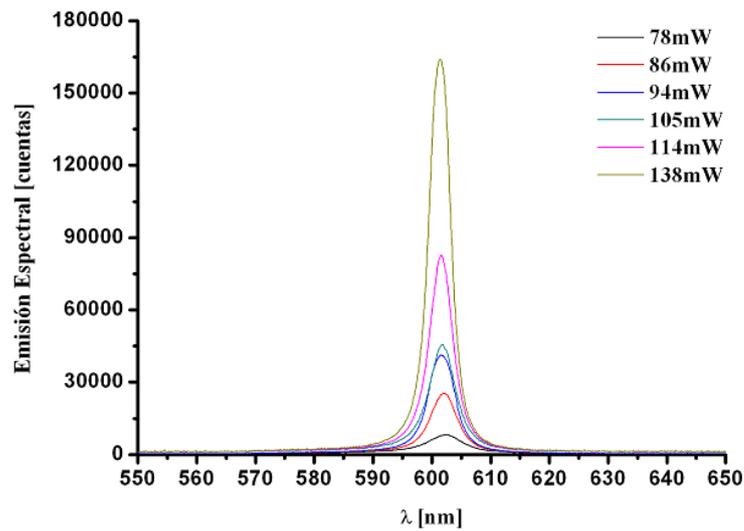


Figura 3.24: Espectros de emisión láser con efecto aleatorio obtenidos para el sistema MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub> (100nm), con  $4.86 \times 10^{13}$  partículas de SiO<sub>2</sub>/ml(polímero).

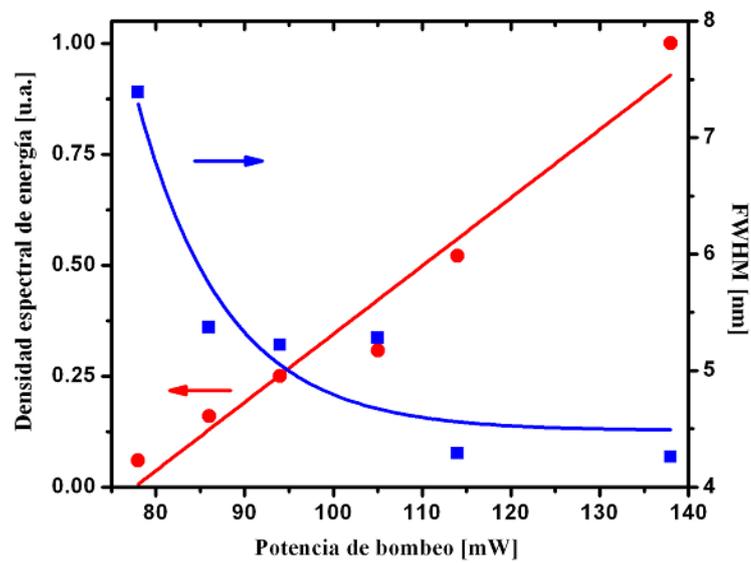


Figura 3.25: Relación entre la potencia de bombeo, densidad espectral y FWHM para el sistema MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub> (100nm), con  $4.86 \times 10^{13}$  partículas de SiO<sub>2</sub>/ml(polímero).

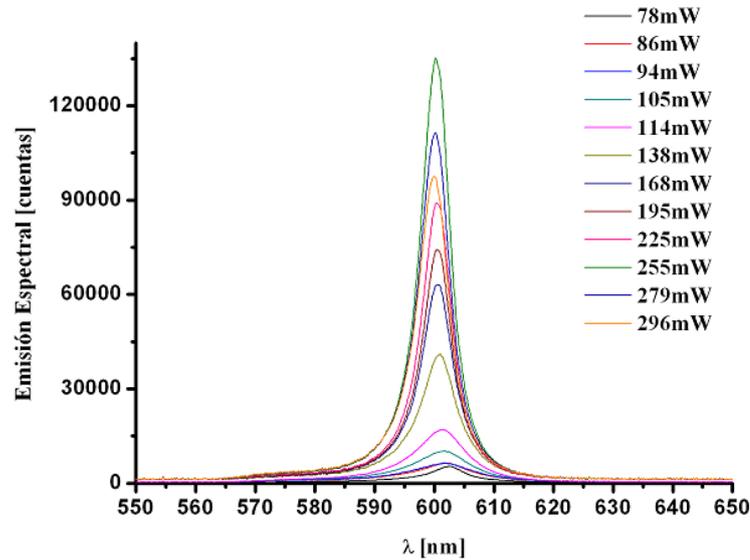


Figura 3.26: Espectros de emisión láser con efecto aleatorio obtenidos para el sistema MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub> (600nm), con  $1.34 \times 10^{10}$  partículas de SiO<sub>2</sub>/ml(polímero).

la emisión por unidad de energía de bombeo. Los parámetros  $FWHM_o$  y  $\gamma$  están relacionados con la coherencia del láser; el ancho medio espectral cero ( $FWHM_o$ ) indica qué tan angosto puede ser la emisión del láser antes de saturarse, mientras que  $\gamma$  indica qué tan rápido la emisión láser se acerca al valor de  $FWHM_o$ .

Para el sistema MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub> (600nm), con  $1.34 \times 10^{10}$  partículas de SiO<sub>2</sub>/ml(polímero), se tiene una variación de FWHM que va desde 5.7nm a 12.7nm. Además la longitud de emisión láser está en los  $601.3nm \pm 1.25nm$ , los espectros se muestran en la Figura 3.26.

En la Figura 3.27 se observa nuevamente una tendencia lineal con un valor en la pendiente del ajuste de 0.9627, entre la densidad espectral y la potencia de bombeo. El umbral se encuentra en 75.4mW. El gráfico de FWHM vs potencia de bombeo presenta un comportamiento exponencial decreciente al aumentar la potencia de bombeo, el ajuste de los datos experimentales tiene la forma dada por la Ecuación 3.3; donde  $FWHM_o = 5.9303$ ,  $A = 271.8174$  y  $\gamma = 0.0371$ .

Los espectros de emisión láser para el sistema MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub> (600nm), con  $2.69 \times 10^{10}$  partículas de SiO<sub>2</sub>/ml(polímero), Figura 3.28, muestran una variación de FWHM de 3.9nm a 7.72nm. Las longitudes de onda de emisión láser están en los  $600.98nm \pm 0.95nm$ .

El valor de la pendiente del ajuste lineal para el sistema MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub>

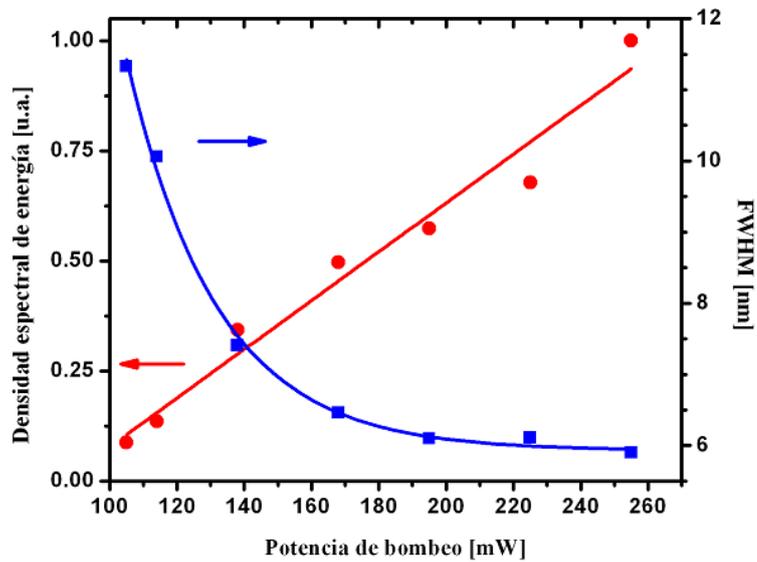


Figura 3.27: Relación entre la potencia de bombeo, densidad espectral y FWHM para el sistema MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub> (600nm), con  $1.34 \times 10^{10}$  partículas de SiO<sub>2</sub>/ml(polímero).

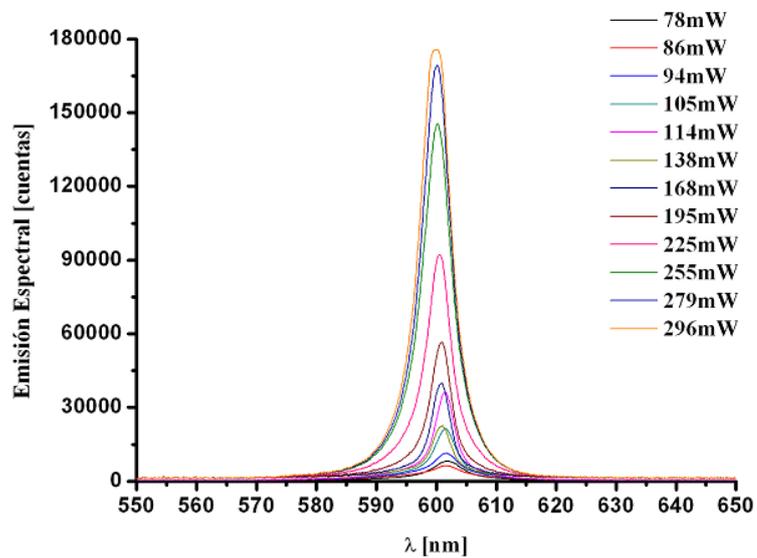


Figura 3.28: Espectros de emisión láser con efecto aleatorio obtenidos para el sistema MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub> (600nm), con  $2.69 \times 10^{10}$  partículas de SiO<sub>2</sub>/ml(polímero).

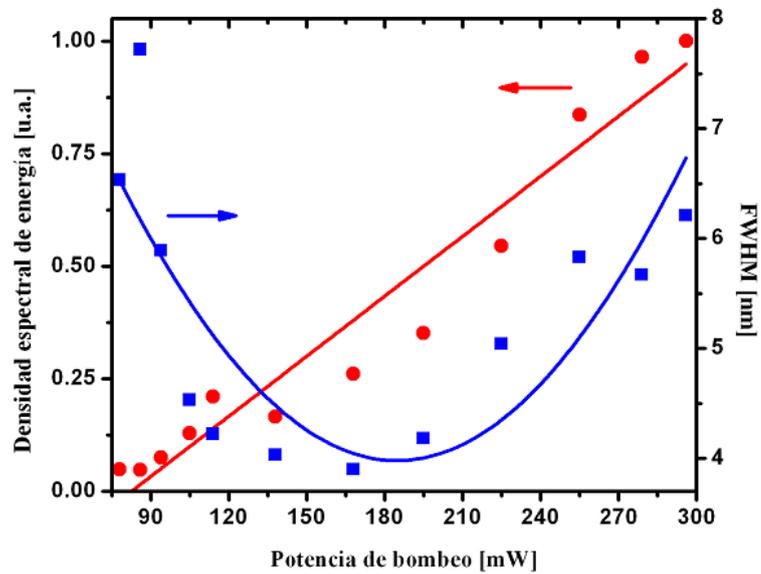


Figura 3.29: Relación entre la potencia de bombeo, densidad espectral y FWHM para el sistema MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub> (600nm), con  $2.69 \times 10^{10}$  partículas de SiO<sub>2</sub>/ml(polímero).

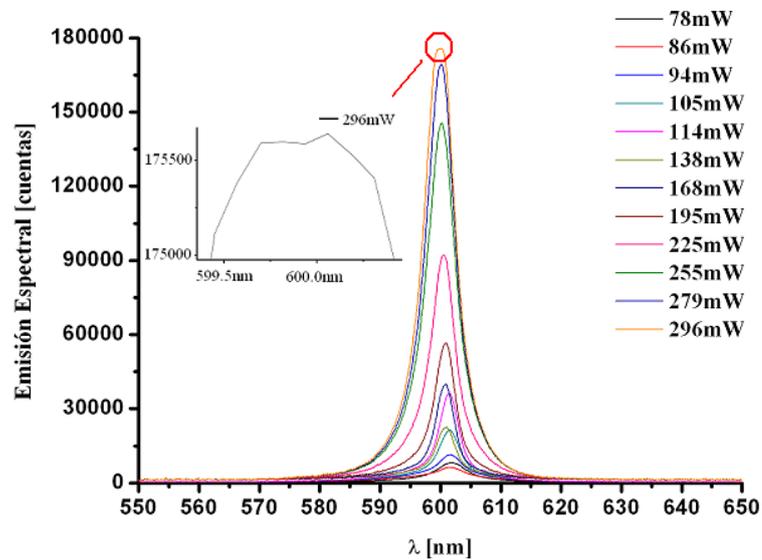


Figura 3.30: Espectros de emisión láser con efecto aleatorio obtenidos para el sistema MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub> (600nm), con  $2.69 \times 10^{10}$  partículas de SiO<sub>2</sub>/ml(polímero), “zoom”.

(600nm), con  $2.69 \times 10^{10}$  partículas de  $\text{SiO}_2/ml$ (polímero) es de 0.9397, esto se exhibe en el gráfico de densidad espectral vs potencia de bombeo. Del mismo gráfico, mostrado en la Figura 3.29, se obtiene el valor de umbral de  $82mW$ . El gráfico de FWHM vs potencia de bombeo presenta un comportamiento distinto en comparación a las Figuras 3.25 y 3.27. Esto se debe a la existencia de dos modos de oscilación, como se muestra en la Figura 3.30.

Dada la aparición de los dos modos de oscilación a potencias de bombeo altas ( $296mW$ ), se optó por proponer un ajuste lorentziano a los datos experimentales obtenidos. El ajuste propuesto no es fácil de describir, lo cual no es sorprendente puesto que el fenómeno de láser aleatorio se rige por una matemática compleja.

Es importante mencionar que en el intervalo de potencias de  $78mW$  a  $195mW$  el comportamiento es exponencial decreciente, similar al de los gráficos de las Figuras 3.25 y 3.27.

## Conclusiones y perspectivas

### Conclusiones

La caracterización que se realizó para los distintos sistemas fue útil para:

- Obtener las bandas de absorción para los sistemas de estudio. De los espectros de absorción se identificaron bandas correspondientes a la existencia de agregados tipo-H. Los agregados tipo-H son benéficos en los sistemas que contienen polímeros conjugados, ya que favorecen la longitud de cadena efectiva de electrones  $\pi$ , que saltan a lo largo de los enlaces dobles y simples de la cadena, o bien, entre dos cadenas principales adyacentes (Sección 3.2). Por tanto, la presencia de agregados es un fenómeno positivo si se desea obtener emisión en estado sólido de los sistemas expuestos en este trabajo.
- Con los espectros de emisión (Sección 3.3), se confirma que la adición de partículas de  $\text{SiO}_2$  no provoca un apagamiento en la emisión del polímero, en cambio, tienen la función de actuar como medio dispersor en el medio amplificador (MEH-PPV). La interacción de las partículas de  $\text{SiO}_2$  con el MEH-PPV, en determinadas proporciones (como las mostradas en el proyecto) resultan en el fenómeno de láser aleatorio.
- Identificar la importancia y la diferencia que existe entre utilizar un solvente y otro para la disolución de un polímero. Como se pudo observar en las micrografías de SEM (Sección 3.5), cuando se deposita la solución de polímero teniendo como solvente al tetrahidrofurano, éste no logra solvatar por completo a las moléculas de MEH-PPV, lo que tiene como consecuencia que la cadena del polímero no se extienda, debido a que el THF no vence las fuerzas intermoleculares, y así, la cadena polimérica sigue interaccionando con otras cadenas; en el caso de los sistemas que tienen adición de  $\text{SiO}_2$ , se puede observar que las partículas quedan atrapadas en las cadenas del MEH-PPV, Figura 3.20, incisos (b), (c) y (d). Teniendo al polímero hinchado e interaccionando con el  $\text{SiO}_2$ , al momento de hacer el depósito se obtienen superficies completamente inhomogéneas, sin capacidad de emisión. Por último, debido a que no se

tiene emisión en estado sólido a partir de los sistemas MEH-PPV/THF/SiO<sub>2</sub> (100nm, 200nm y 600nm); éstos no son candidatos para aplicarse en dispositivos láser aleatorio en estado sólido.

- Para los sistemas de polímero disuelto en cloroformo (con y sin adición de partículas de SiO<sub>2</sub>), se obtuvo emisión en estado sólido (Sección 3.1). Esto se debe a que el cloroformo solvata por completo a las moléculas de MEH-PPV, tal evento indica, que cuando se diluye el MEH-PPV en cloroformo, se presentan las dos etapas de disolución del un polímero, que son: la interacción inicial solvente-polímero que produce el inchamiento del MEH-PPV; y en segundo lugar, el rompimiento de enlaces débiles (fuerzas intermoleculares), que se caracteriza por causar la extensión del polímero y la obtención de una solución verdadera. Así, teniendo las cadenas de MEH-PPV extendidas, al adicionar partículas de SiO<sub>2</sub>, se obtienen depósitos completamente homogéneos y superficies uniformes para las películas delgadas, (Sección 3.5). Al bombear con un láser de Nd:YAG, las películas hechas a partir de los sistemas a base de MEH-PPV/CF, se tiene una emisión que va de 605nm a 620nm, aproximadamente. Esto dió paso a estudiar con mayor detalle estos sistemas y generar un láser aleatorio en estado líquido, el cual se expone en la Sección 3.6 del trabajo presente.

Con respecto al láser aleatorio formado a partir del sistema MEH-PPV/CF/SiO<sub>2</sub>, se tienen las siguientes conclusiones:

- Para los sistemas con tamaño de partícula de 600nm se tiene un mejor efecto de dispersión, en comparación con los sistemas con adición de partículas con diámetro de 100nm.
- En cuanto al tamaño y la concentración de las nanopartículas de SiO<sub>2</sub> se observó lo siguiente: en principio, cuando se adicionan partículas con diámetro de 100nm el láser tiende a ser inestable, y logra la estabilidad a potencias de bombeo muy altas. Además, también se requieren de potencias elevadas de bombeo para lograr la energía de umbral y poder afirmar que en realidad se esta logrando el fenómeno de láser aleatorio. Esto se puede compensar aumentando la concentración de SiO<sub>2</sub> a la solución de polímero, que nos es tan conveniente debido a que a determinada concentración de partículas la solución se vuelve gelatinosa y pierde su capacidad de emitir.

En cambio, con tamaños de partículas mayores como el de 600nm de diámetro, la energía de umbral se alcanza con potencias de bombeo bajas y, conforme se aumenta la potencia de bombeo se presentan fenómenos muy peculiares e interesantes como la aparición de dos modos de oscilación Figura 3.30; lo cual

no pasa con tamaños de partícula pequeños. El aumento de la concentración de  $\text{SiO}_2$  provoca una mayor emisión, y en consecuencia también se llega a una energía de umbral con potencias de bombeo bajas.

## **Perspectivas**

Se busca ocupar técnicas como las mencionadas en el presente trabajo, con el propósito de estudiar otros sistemas elaborados a partir del MEH-PPV, pero ocupando otros solventes (polares, no polares, que tengan aromaticidad, etcétera). Esto para tener un mejor entendimiento de las interacciones polímero-solvente.

Posteriormente, añadir partículas tanto de  $\text{SiO}_2$  como de  $\text{TiO}_2$ , en distintos tamaños de partícula para optimizar el fenómeno de láser aleatorio. Por último, adicionar una variante a este tipo de sistemas, como por ejemplo: PDMS, y así elaborar películas flexibles para obtener películas delgadas biocompatibles.

## Apéndice A

# Solventes

1) Tetrahidrofurano: es un compuesto orgánico heterocíclico, el cual presenta en su conformación molecular un componente de su ciclo distinto al carbono, que en este caso es el oxígeno (Figura A.1). El solvente es un líquido transparente, con baja viscosidad, es polar aprótico protofílico (capaz de aceptar protones, dados los pares de electrones no compartidos del átomo de oxígeno que le dan características de base de Lewis).



Figura A.1: Estructura molecular del Tetrahidrofurano. Tetrahidrofurano calidad espectro, Sigma-Aldrich.

El reactivo fue provisto por Sigma-Aldrich, con fórmula  $C_4H_8O$ , peso molecular  $72.11g/mol$ , punto de fusión  $-1080^{\circ}C$ , punto de ebullición  $65-66^{\circ}C$ , densidad  $0.89g/cm^3$ , con grado espectro  $\geq 99.5\%$ .

2) Cloroformo: su fórmula química es  $CHCl_3$ , a temperatura ambiente es un líquido volátil, no inflamable, incoloro (Figura A.2). Presenta una estructura cristalina

tetraédrica, peso molecular  $119.38\text{g/mol}$ , punto de fusión  $630^{\circ}\text{C}$ , punto de ebullición  $60.5\text{-}61.50^{\circ}\text{C}$ , calidad grado espectro  $\geq 99.8\%$ , con origen de los laboratorios Sigma-Aldrich.

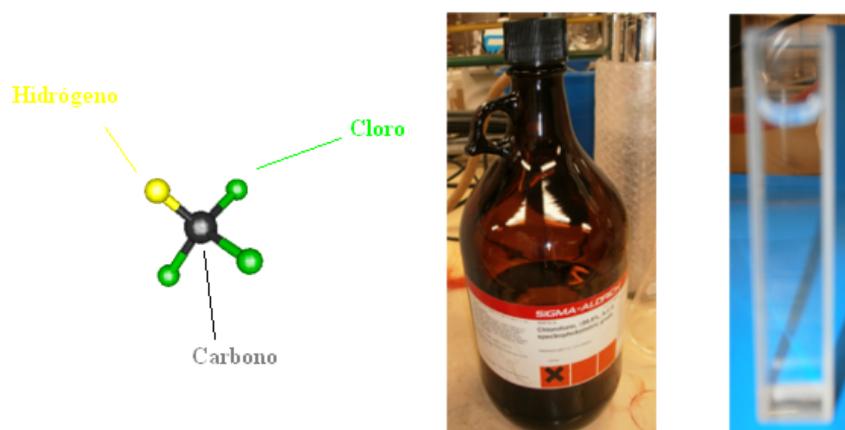


Figura A.2: Estructura molecular del Cloroformo. Cloroformo calidad espectro, Sigma-Aldrich.

## Apéndice B

# Nanopartículas de SiO<sub>2</sub>

El SiO<sub>2</sub> o silica es uno de los compuestos más abundantes del planeta, comúnmente se encuentra en forma de arena o cuarzo. Su estructura atómica puede ser cristalina (con orden de largo alcance) o bien amorfa (orden de corto alcance). El compuesto está formado por fuertes enlaces covalentes direccionales que le dan una estructura local bien definida: cuatro átomos de oxígeno formando una estructura tetragonal alrededor del átomo central de silicio. El SiO<sub>2</sub> es un material estudiado ampliamente, en la actualidad hay un gran interés en la síntesis y aplicación de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> en diversas áreas de la tecnología e investigación.

Desde el punto de vista óptico las nanopartículas de silica funcionan como medio dispersor de luz coherente, en soluciones diluidas de polímeros con efecto láser. En este trabajo se ha estudiado la modificación en los espectros de absorción y emisión en muestras diluidas de MEH-PPV cuando se le añaden nanopartículas esféricas de SiO<sub>2</sub>. Las nanopartículas utilizadas fueron elaboradas en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) por el método de Stöber modificado que a continuación se describe [18].

El método consiste en la obtención de nanopartículas esféricas de SiO<sub>2</sub> mediante soluciones acuosas de alcohol con alcoxidos de silicio usando como catalizador hidróxido de amonio, el tamaño de las nanopartículas depende del tipo de alcóxido y alcohol usado.

En el procedimiento típico, se mezclan 50ml de etanol anhidro, 3ml de solución de amoníaco al 25% y 1.5ml de *tetraethylorthosilicate* (TEOS), la mezcla se agita durante 24 horas para obtener una solución homogénea. En otras síntesis, el etanol fue sustituido por metanol, isopropanol, butanol o acetona. Todas las reacciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente (20°C).

El tamaño de las partículas varía de acuerdo al tipo de alcohol utilizado, para

el metanol se obtienen partículas con diámetro de  $20nm$ , etanol  $100nm$ , isopropanol  $450nm$ , butanol  $520nm$  y acetona  $610nm$ . Para los sistemas propuestos se utilizaron nanopartículas de SiO<sub>2</sub> con diámetros de  $100nm$ ,  $200nm$  y  $600nm$ .

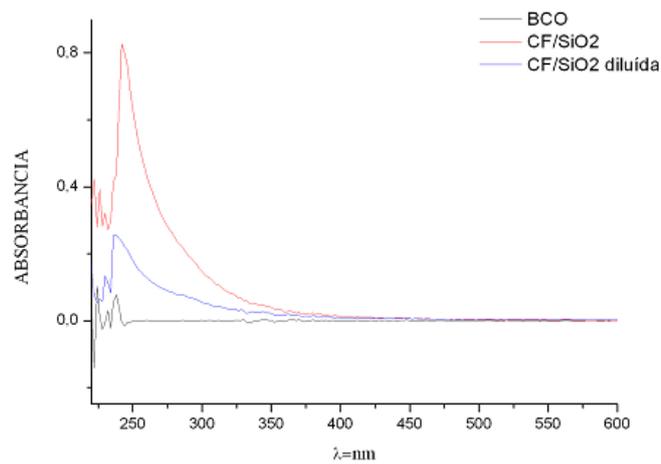


Figura B.1: Espectros de absorción para nanopartículas de SiO<sub>2</sub> disueltas en cloroformo.

Con la finalidad de analizar el efecto de las nanopartículas de SiO<sub>2</sub> en los es-

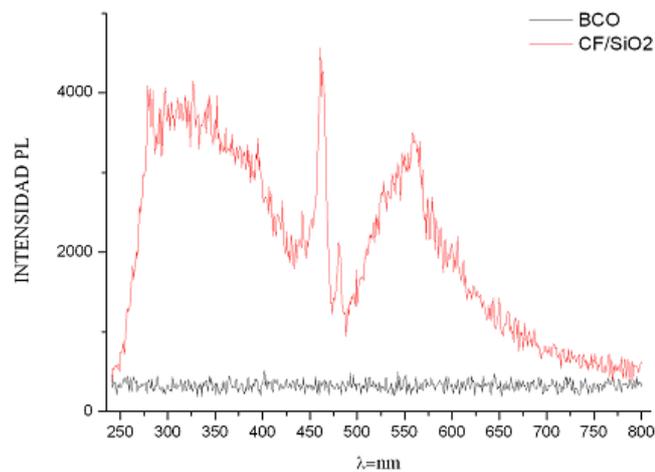


Figura B.2: Espectro de emisión para nanopartículas de SiO<sub>2</sub> disueltas en cloroformo.

pectros de emisión y absorción en los distintos sistemas, se realizó una pequeña caracterización de las mismas.

En la Figura B.1, se hace evidente que las partículas de SiO<sub>2</sub> no hacen interferencia alguna con las bandas de absorción para los sistemas de estudio. Por otro lado, se puede observar que las partículas absorben a una longitud de onda máxima de  $260nm$  aproximadamente, esto confirma el hecho de la formación de una nueva especie, creada a partir de la adición de partículas de SiO<sub>2</sub> a la solución de polímero en el solvente correspondiente.

Se obtuvieron espectros de emisión para las partículas de SiO<sub>2</sub> diluidas en cloroformo, con el fin de ratificar que éstas juegan un papel exclusivamente de medio dispersor en las soluciones de polímero. Los sistemas a base de MEH-PPV/CF son los únicos que presentan las características necesarias para la obtención de laser con efecto aleatorio, tanto en solución como en estado sólido. Por esta razón, solo se realizó la caracterización para las partículas disueltas en cloroformo.

# Bibliografía

- [1] C. Mandas, *Introduction to polymer science and chemistry: A problem solving approach.*, First edition, CRC Press, USA (2006).
- [2] L. H. Sperling, *Introduction to physical polymer science.*, Fourth edition, John Wiley and Sons, USA (2006).
- [3] G. Kranzelbinder and G Leising, Rep. Prog. Phys. **63**, 729 (2000).
- [4] P. P. Chamorro, G. J. Martín, R. P. Martín, G. L. M. Navas, *Fundamentos de la tecnología OLED.*, Primera Edición, Mata Digital, España (2008).
- [5] E. Riande and R. Díaz, *Electrical propierties of polymers.*, First edition, Marcel-Dekker Inc., USA (2004).
- [6] D. W. Samuel and G. A. Turnbull, Matter. Tod. , 28 (2004).
- [7] C. A. Barbero, Asoc. Arg. Matter. , 1 (2005).
- [8] A. Kraft, A. C. Grimsdale and A. B. Holmes, Angew. Chem. Int. Ed. **37**, 402 (1998).
- [9] R. S. Quimby, *Photonics and lasers an introduction.*, First edition, John Wiley and Sons, USA (2006).
- [10] B. E. A. Saleh and M. C. Teich, *Fundamentals of photonics.*, Second edition, John Wiley and Sons, USA (2007).
- [11] I. D. W. Samuel and G. A. Turnbull, Chem. Rev. **107**, 1272 (2007).
- [12] O. Svelto and D. C. Hanna, *Principles of lasers.*, Third edition, Plenum Press, USA (1989).
- [13] D. S. Wiersma, Nat. Phys. **4**, 359 (2008).

- [14] M. A. Noginov, *Solid-State Random Lasers.*, First edition, Springer, USA (2005).
- [15] A. Marletta, V. Gonçalves and D. T. Balogh, *Braz. Jour. Phys.* **34**, 697 (2004).
- [16] G. A. Turnbull, *Organic Semiconductor Lasers.*, First edition, American Chemical Society, USA (2007).
- [17] Wen-Chung, Ou-Yang, Tzi-Yi Wu, and Yuan-Chung Lin, *Iran. Poly. Jour.* **18**, 453 (2009).
- [18] J. O. Flores and R. Sato, Unpublished , (2012).
- [19] S. H. Yang, P. L. Rendu, T. P. Nguyen and C. S. Hsu, *Rev. Adv. Matter. Sci.* **15**, 144 (2007).
- [20] M. D. McGehee, M. A. Díaz-Gracia, F. Hide, R. Gupta, E. K. Miller, D. Moses and A. J. Hegger, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1536 (1998).
- [21] W. E. Galen, *Métodos instrumentales de análisis químicos.*, Primera edición, McGraw-Hill, México (1978).
- [22] E. Rivera, M. P. Carreón-Castro, I. Buendía and G. Cedillo, *Dyes. and Pigm.* **68**, 217 (2006).
- [23] E. Rivera, M. Belletête, A. Natanshon and G. Durocher, *Can. J. Chem.* **81**, 1076 (2003).
- [24] Wen-Chung Ou-Yang, Tzi-Yi Wu, and Yuan-Chung Lin, *Supramolecular Structure of MEH-PPV (poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1, 4-phenylene vinylene) Probed Using Wide-angle X-ray Diffraction and Photoluminescence*, First edition, University of Applied Sciences, Taiwan (2009).