



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

Estudio de la viabilidad de materiales derivados de 3-(4-aryl-1,2,3-triazol-1-yl)-cumarina para su utilización como parte de la capa activa en una celda solar orgánica

TESIS:

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES**

PRESENTA:

Físico José Elías Angulo Cervera

TUTOR PRINCIPAL

Dra. Ma. Del Pilar Carreón Castro
Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

Dra. Margarita Rivera Hernández
Instituto de Física, UNAM

Dra. Liudmila Fomina
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

Ciudad de México, Marzo de 2017



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.

A Mayra, porque esto lo construimos juntos.

A mi Mamá, quien nunca recibirá suficiente por todo lo que me ha dado.

A mi tía Martha y mi Abuela, mis segundas madres.

A Carina y Hamesh, que no solo fueron buenos compañeros sino una amistad invaluable e inesperada.

A Miguel, Amauri, Toño, Silvia y Hector: juntos recorrimos esta senda.

A Erik, por el Jura.

A la Doctora Pili, por lo que aprendí con ella y la atención que siempre tuvo durante esta etapa.

Agradecimientos

Agradezco tanto a la Dra. Ma. Del Pilar Carreón Castro como a las Doctoras Lioudmila Fomina y Margarita Rivera Hernández quienes formaron el comité tutor que dirigió y supervisó el presente trabajo de tesis.

También agradezco al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México que me permitió realizar la maestría y me apoyo con material y recursos durante esta. Así mismo agradezco al Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM por permitirme el uso de sus instalaciones y equipo así como por el apoyo económico brindado para la realización de la estancia y el congreso.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) que me apoyó económicamente mediante la beca nacional de inversión en el conocimiento durante la duración de la maestría.

Finalmente agradezco a aquellos que dieron algo de su tiempo para revisar y corregir esta tesis, especialmente a los Doctores Rafael Omar Arcos Ramos y Maykel González Torres, así como al jurado designado para evaluar este trabajo, los Doctores Ricardo Vera Graziano, José Norberto Farfán García, Joaquín Palacios Alquisira y Braulio Rodríguez Molina.

R e s u m e n

En este trabajo se presenta el estudio de tres derivados de 3-(4-aril-1,2,3-triazol-1-il)-cumarina, cuya síntesis es realizada mediante química clic multicomponente, con la finalidad de evaluar su potencial para ser utilizados como materiales donadores o aceptores en la capa activa de una celda solar orgánica. Para estos, se caracterizaron sus propiedades ópticas y de fluorescencia por medio de espectroscopia UV-Vis y fluorimetría para evaluar tanto la energía de su banda prohibida como comparar su capacidad de conducción.

La caracterización se hizo tanto en disolución como en película delgada, las cuales fueron depositadas mediante el método de Langmuir-Blodgett (LB), logrando el depósito para el compuesto ATC-C. Los derivados en disolución dieron rendimientos cuánticos de entre 15% y 34% en disolución con valores de entre 2.75 y 2.91 eV para la banda prohibida óptica. En el caso del compuesto ATC-C, su agregación en película delgada mejoró sus propiedades electrónicas al disminuir su banda prohibida a 2.3 eV.

Los resultados muestran que los derivados de 3-(4-aryl-1,2,3-triazol-1-yl)-cumarina son viables para su uso como material aceptor en combinación de ciertos electrodos cuya función de trabajo sea cercana a los valores de HOMO obtenidos.

A b s t r a c t

In this work we present the study of three derivatives of 3-(4-aryl-1,2,3-triazol-1-yl)-coumarin whose synthesis is carried out by 2-step click chemistry, in order to evaluate its potential to be used as donor or acceptor materials in the active layer of an organic solar cell. For those, their optical and fluorescence properties were characterized by UV-Vis spectroscopy and fluorimetry to evaluate both, their bandgap energy and compare their conductivity.

The characterization was done in both, dissolution and thin film, which were deposited by the Langmuir-Blodgett (LB) method although the deposit was only achieved for 1 of the 3 coumarin derivatives. The derivatives in solution showed quantum yields between 15% and 34% with optical bandgaps between 2.75 and 2.9 eV. For the compound ATC-C that managed to be deposited, its thin-film aggregation improved its electronic properties, reducing its bandgap to 2.3 eV.

The results show that 3-(4-aryl-1,2,3-triazol-1-yl)coumarin derivatives are viable for use as an acceptor material in combination with certain electrodes whose work function is close to the HOMO values obtained.

Glosario de Abreviaturas

OPEP:	Organización de los países exportadores de petróleo.
DFV:	Dispositivos Fotovoltaicos.
CSI:	Celdas Solares Inorgánicas.
CSO:	Celda Solar Orgánica.
LB:	Langmuir-Blodgett, técnica de depósito para películas delgadas.
UV:	Luz ultravioleta.
UV-Vis:	Técnica espectrofotométrica de Ultravioleta y Visible.
HOMO:	De sus siglas en inglés <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> , el orbital molecular ocupado de mayor energía.
LUMO:	De sus siglas en inglés <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> , el orbital molecular desocupado de menor energía.
h ν :	Energía de un fotón, dado por h, la constante de Plank y ν , su frecuencia.
PPV:	Polivinilo de p-fenileno.
ITO:	Oxido de estaño dopado con indio.
PV:	Derivado de tetracarboxílico de perileno.
BHJ:	“Bulk heterojunction” o heterouniones en bulto.
MEH-PPV:	Poli (2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilenevinileno).
CN-PPV:	Ciano-polifenileno vinileno.
P3HT:	Poli(3-hexiltiofeno).
PTB7:	Poli[[4,8-bis[(2-etilhexil)oxi]benzo[1,2-b:4,5-b']ditiófeno-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonil]tieno[3,4-b]tiofenediil]].
sp:	Hibridación de un orbital σ y uno π que genera dos orbitales híbridos de orientación lineal.
sp ² :	Hibridación de un orbital σ y dos π que forman tres orbitales híbridos con separación de ángulos de 120°
sp ³ :	Hibridación de un orbital σ y tres π , lo que da lugar a cuatro orbitales híbridos con estructura tetraédrica.
ATC-:	Referencia a los derivados de 3-(4-aril-1,2,3-triazol-1-il)-cumarina.
TDDFT:	Teoría del funcional de la densidad dependiente en el tiempo.
B3LYP:	Un funcional de TDDFT.

INDICE

Agradecimientos	2
Resumen	3
Abstract	4
Glosario de Abreviaturas	5
Introducción	8
Objetivos	10
Hipótesis	11
Estado del arte	12

I.GENERALIDADES

1) EL EFECTO FOTOVOLTAICO	15
Efecto fotoeléctrico	15
Efecto fotovoltaico	16
2) FUNDAMENTOS DE LAS CSO	18
Orbitales Moleculares	18
HOMO-LUMO y Banda prohibida	19
Fundamentos de operación de las celdas solares orgánicas	20
Desarrollo historico de celdas solares orgánicas	22
3) POLÍMEROS CONDUCTORES	26
Polimeros conjugados	27
Polarones y Excitones	28
Polimeros Push-Pull	29
4) ESPECTROMETRIA	30
Espectroscopia de absorción y absorbancia	30
Fluorescencia y rendimiento cuántico	31
5) PELICULAS DELGADAS	34
Langmuir-Blodgett	35

II. MATERIALES Y METODOLOGÍA

1) MATERIALES PUSH-PULL	39
Cumarinas	39
Derivados de Cumarinas	40
2) ABSORCION Y COEFICIENTE DE EXTINCIÓN	42
3) RENDIMIENTO CUÁNTICO	44
4) PELICULAS LB	47

III. RESULTADOS

1) DERIVADOS DE CUMARINA	52
2) ESPECTROMETRÍA	53
3) PELICULAS DELGADAS	63
4) ANALISIS DE RESULTADOS	70
5) CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	73
Referencias	75

Introducción¹

El mundo ha atravesado por varias crisis energéticas, la primera importante en el año de 1973 cuando ocurrió el embargo petrolero del bloque de la OPEP a los países de occidente,[1] dejando en claro que el uso de combustibles fósiles como principal fuente de energía era, cuando menos, arriesgado. En la actualidad las crisis petrolera se ha convertido en una realidad, ya no solo por cuestiones políticas sino por el desabasto que comienzan a sufrir los yacimientos en todo el mundo.[2]

Aunado a esto, el aumento acelerado en demanda energética y la certeza de que el calentamiento global[2] y el aumento explosivo en los contaminantes es debido en gran parte a la ignición de combustibles fósiles han provocado una búsqueda exhaustiva por desarrollar fuentes alternas de energía, desde la eólica hasta la nuclear, pasando por la solar. La energía solar, virtualmente inagotable en los siguientes 5 mil millones de años, es la mayor fuente de energía que tenemos en la tierra, lo que la convierte en una de las más prometedoras para satisfacer la demanda de energía que el mundo enfrenta, con el reto de desarrollar dispositivos que aprovechen esta inmensa fuente de manera eficiente. Actualmente se calcula que solo el 1% de la energía alterna que se produce proviene de dispositivos solares.[3]

Los dispositivos fotovoltaicos (DFV) aunque prometedores, aún les queda mucho camino por recorrer, siendo que las celdas solares que mejor convierten la energía solar son celdas solares inorgánicas (CSI) fabricadas de silicio cristalino y cuentan con un rendimiento de conversión de alrededor del 27%.[4] Este tipo de celdas tienen el inconveniente de ser costosas y complicadas de fabricar,

¹ Algunos de los términos relevantes usados serán aclarados en el capítulo de Generalidades

además de resultar imprácticas para ciertos usos debido a su rigidez, tamaño y peso.

Estos inconvenientes llevaron a que después de los trabajos de Shirakawa, Heeger y MacDiarmid, que los llevarían a descubrir la existencia de polímeros con propiedades semiconductoras,[5] se empezaran a desarrollar las celdas solares orgánicas (CSO) que pese a ser más baratas en su fabricación y debido a su distinta naturaleza, tienen una eficiencia de conversión mucho menor que las tradicionales celdas solares inorgánicas.[6]

La principal causa de la menor eficiencia es su principio de funcionamiento, a diferencia de las CSI que generan portadores de carga al ser excitados por fotones, los materiales poliméricos generan excitones que son electrones libres ligados a un hueco y que deben disociarse en un par electrón hueco antes de generar el portador de carga.[6] Este fenómeno disminuye la eficiencia de conversión pues no todos los excitones se pueden disociar debido a distintos factores, como son, recombinación, disipación o por interacción en el medio, que se dan en gran medida por la distancia que el excitón debe recorrer antes de poder ser disociado.[6]

El presente trabajo estudia moléculas derivadas de cumarinas capaces de acomodarse en estado sólido mediante interacciones de apilamiento π , para evaluar su potencial para ser usadas como parte de la capa activa en una CSO. El atractivo en estas moléculas es que su base son cumarinas, cuyo bajo costo y su naturaleza Push-Pull las hace excelentes candidatas para el desarrollo de mejores semiconductores orgánicos que integren la parte donadora y aceptora en el mismo material.[7] Aunado a esto, estos materiales se sintetizan con métodos clic de un solo paso, haciendo su fabricación sencilla y barata. Para su caracterización óptico electrónica se ocuparon métodos espectrofotométricos tanto en disolución como en películas delgadas, obtenidas mediante el método de Langmuir-Blodgett para predecir su viabilidad como material de la capa activa en una CSO.

O b j e t i v o s

OBJETIVO GENERAL

- Estudiar la viabilidad de compuestos derivados de 3-(4-aril-1,2,3-triazol-1-il)-cumarina mediante caracterización optoelectrónica para su uso como material donador o aceptor en una celda solar orgánica

OBJETIVOS PARTICULARES

- Caracterizar mediante espectrometría UV-Vis y fluorimetría los niveles HOMO y LUMO así como sus propiedades de fluorescencia.
- Caracterizar dichos materiales en disolución, obteniendo sus características optoelectrónicas, para evaluar su potencial para formar parte de la capa activa.
- Depositar los materiales en película delgada mediante la técnica de Langmuir-Blodgett para estudiar los cambios en sus propiedades en estado sólido.

Hipótesis

- Los derivados de 3-(4-aril-1,2,3-triazol-1-il)-Cumarina son aptos para su uso en la capa activa de una celda solar orgánica

- El comportamiento de la banda prohibida, longitud de onda de máxima absorción y desplazamiento de Stokes dependerá de la funcionalización de las 3-(4-aril-1,2,3-triazol-1-il)cumarinas

El uso de moléculas push-pull para incrementar la eficiencia de conversión en CSO ha sido ampliamente explorado en los últimos años debido a el fenómeno de transferencia de carga intramolecular que se da debido a los diferentes grupos electro atractores (GEA) y electro repulsores (GER). Una gran parte de estas moléculas son diseñadas a partir de algún material conocido por sus características idóneas para su uso en DFV para ser modificado o funcionalizado agregando tanto GER como GEA, tal es el caso del PCDTBTf, el cual se conjuga con tetrafluorofenileno como GEA, logrando mejorar sus propiedades optoelectrónicas en comparación con el PCDTBTf.[8] Entre las técnicas más usadas consiste en la inclusión de grupos con diferencia en sus electronegatividades, lo que produce bandas prohibidas pequeñas con niveles HOMO relativamente profundos que como consecuencia en la CSO se mejora la conducción e incrementa el potencial en circuito abierto (V_{oc}), aunque tienen bajos rendimientos en el factor de llenado (FF) y corriente en corto circuito (J_{sc}) debido a su pobre morfología.[9]

El incremento en la longitud de la conjugación π conlleva a batocromismo tanto en el espectro de absorción como de emisión en un material, por lo que se comenzó a extender la conjugación de tinturas tal como las cumarinas, las cuales son ya un sistema push-pull conjugado con la versatilidad de ajustar sus propiedades optoelectrónicas mediante dos caminos: funcionalizándolas con grupos altamente electroattractores o electrodonadores o extendiendo su cadena para optimizar tanto la banda prohibida como su espectro de absorción. Un ejemplo ilustrativo es el trabajo que realizaron Kothavale, et al., quienes hibridaron rodamina con cumarina obteniendo un batocromismo importante (absorción hasta en 614 nm) además de mejorar considerablemente el

² Al igual que en la introducción, términos relevantes que se encuentren serán explicados en el capítulo de Generalidades

desplazamiento de Stokes con respecto a la rodamina y cumarina por separado.[10]

Los primeros intentos exitosos se hicieron con benzocumarinas, en las cuales la inclusión de carboxilos e hidroxilo son un factor determinante para el máximo de emisión en fluorescencia.[11] En la actualidad, tinturas de cumarinas comerciales ya son ampliamente usadas en la fabricación de celdas solares, tal es el caso de la Cumarina 343 (C343), la cual debido a sus propiedades en procesos de transferencia electrónica ultrarrápida se aplica en semiconductores como el TiO_2 para su uso en fotosintetizadores.[12]–[16] Otros compuestos derivados de cumarina se han sintetizado con el objetivo de obtener absorción en el espectro visible (entre 400 y 750 nm) mediante la conjugación de GEA fuertes con el carboxilo, lo que mejora la transferencia electrónica al nivel LUMO.

Entre los trabajos más destacables se encuentra el de K. Hara, et al., los cuales modificaron la estructura de la C343 para mejorar sus propiedades y obtener compuestos aptos para CSO, obteniendo tinturas que absorben incluso alrededor del espectro del amarillo (570-590 nm), desplazamientos de Stokes cercanos a los 100 nm y altos coeficientes de extinción molar.[17] Los derivados de cumarina estudiados en la presente tesis³ son interesantes pues tienen propiedades optoelectrónicas que se aproximan o incluso mejoran tanto las propiedades de la C343 como de los derivados obtenidos por K. Hara pero con la ventaja de tener un proceso sintético mucho más simple, veloz y eficaz al ser obtenido mediante química clic de un paso.[18]

³ El diseño y síntesis fueron hechos por el grupo de trabajo del director de tesis, lo cuál puede ser consultado en la referencia [18]

I. GENERALIDADES

*“A veces la ciencia es mucho más arte
que ciencia”*

–Rick S.

1) EL EFECTO FOTOVOLTAICO

El efecto fotovoltaico fue descubierto en 1839 por Edmundo Becquerel, un físico francés que experimentaba con celdas electrolíticas y que notó que ciertos materiales producen una pequeña cantidad de corriente eléctrica cuando eran expuestos a la luz solar.[19] No fue sino hasta 1905 cuando Albert Einstein explicó el efecto fotoeléctrico, el cual sienta las bases teóricas para poder explicar el efecto fotovoltaico. A continuación se explica brevemente el efecto fotoeléctrico.

EFECTO FOTOELÉCTRICO

Este efecto se da principalmente cuando fotones de baja energía inciden en un material. El fotón incidente cede toda su energía al electrón que se encuentra en la capa más superficial (el menos ligado) del átomo, la energía del fotón se gasta en romper el enlace con su átomo y en adquirir energía cinética, por lo que este efecto solo se produce si el fotón incidente tiene la suficiente energía para vencer la energía de enlace y este adquiera energía cinética. La energía cinética (T) del electrón está dada por la energía del fotón ($h\nu$) menos la energía necesaria para romper el enlace con el átomo (E_b).[20]

El esquema de este efecto se muestra a continuación (Ilustración 1): un fotón de energía $h\nu$ golpea a un electrón con energía de enlace E_b , al cual le transfiere toda su energía y el fotón desaparece. El electrón es emitido a un cierto ángulo θ con una energía $T=h\nu-E_b$. [20]

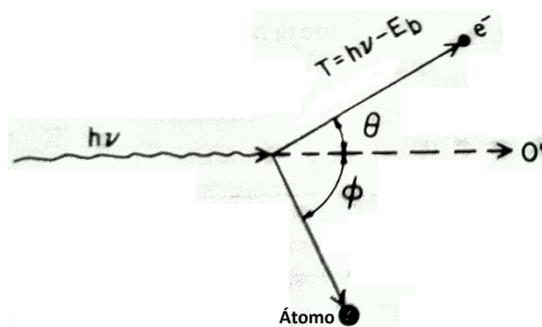


Ilustración 1 Fotón incidiendo sobre un electrón provoca el efecto fotoeléctrico

A diferencia del efecto fotovoltaico, en el efecto fotoeléctrico los electrones excitados debido a la energía transferida por los fotones son eyectados a la atmósfera o bien se relajan para regresar a su estado basal mientras que en el efecto fotovoltaico el electrón excitado y el hueco dejado en el estado base son recolectados en electrodos para poder aprovecharlos como energía eléctrica. La generación de carga se produce en 4 pasos fundamentales que serán descritos a continuación.

EFEECTO FOTOVOLTAICO

El efecto fotovoltaico se compone de 4 etapas, las cuales son absorción lumínica, generación de carga, transporte de carga y recolección de carga,[6] las cuales se describen a continuación y son representadas en la ilustración 2.

- La absorción se da en materiales semiconductores, en este proceso la energía de los fotones incidentes es absorbida por los electrones. La absorción dependerá de la brecha de energía del material y su coeficiente de extinción
- Cuando la energía es absorbida, el electrón pasa de un estado basal a uno excitado, formando así un portador libre. En el caso de semiconductores orgánicos, el electrón se desexcita ligeramente y forma un excitón, que es el electrón y el hueco que dejó en su estado base ligados mediante interacción coulombiana. En este caso, el excitón debe disociarse para formar los portadores libres de carga, lo cual sucede en la interfaz entre materiales con distinta afinidad electrónica.
- El transporte de carga se da cuando el electrón y el hueco se mueven a través de los materiales con distintas afinidades electrónicas (los materiales donador y aceptor de la capa activa).

- Finalmente, las cargas son depositadas desde el semiconductor al ánodo o cátodo según corresponda.

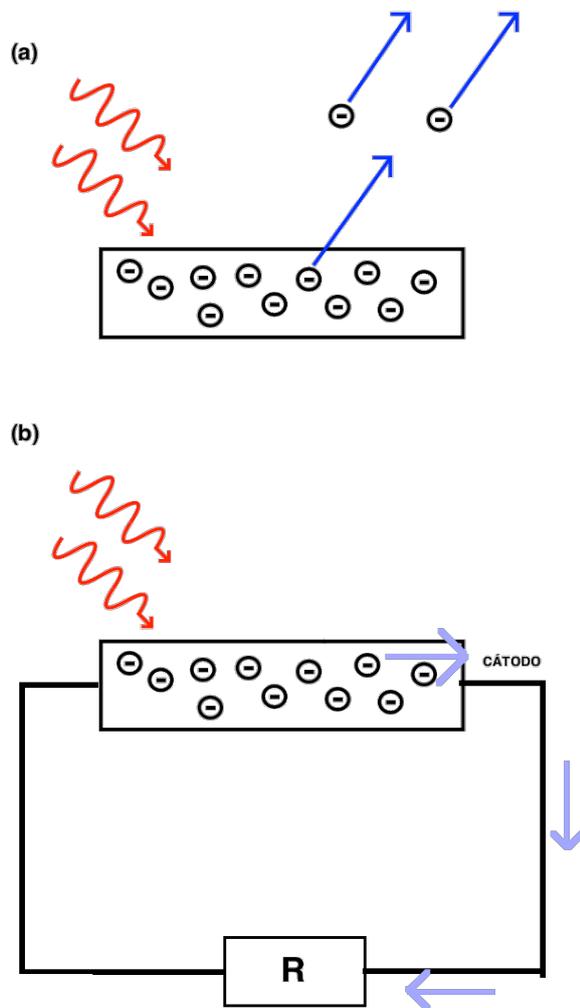


Ilustración 2 (a) En el efecto fotoeléctrico, los electrones se pierden al ser eyectados a la atmósfera. (b) En el efecto fotovoltaico, los electrones excitados producen una fotocorriente.

2) FUNDAMENTOS DE LAS CSO

ORBITALES MOLECULARES

Los orbitales moleculares son la región del espacio donde se encuentran las funciones de onda que describen la densidad electrónica de las moléculas. Estos son usados para representar las regiones donde es probable que se encuentre un electrón en una molécula además de dar información sobre la configuración electrónica de una molécula.

Los orbitales moleculares se forman cuando los orbitales atómicos interactúan al tener la simetría correcta para formarlos. Los tipos de orbital que se pueden obtener son de enlace, anti-enlace y no-enlazantes. El tipo de interacción dependerá de la superposición de las ondas y estará condicionada a que la simetría sea la correcta para poder formar o no una interacción de enlace.[21]

Entre los tipos de interacción enlazante se encuentran las interacciones σ y las interacciones π . Los enlaces sigma son los enlaces covalentes de mayor fuerza dado que el solapamiento de enlaces atómicos es directa y los electrones que se encuentran en él se conocen como electrones σ . Los enlaces sencillos están compuestos únicamente de un enlace σ , mientras que los enlaces dobles y triples también se encuentra presente un enlace σ , aunado a uno o dos enlaces π . [21]

Los enlaces π están compuestos por dos lóbulos de un mismo orbital atómico, siendo su valor cero en el plano nodal y, salvo casos excepcionales, solo se encuentran en los doble enlaces entre átomos. Los electrones que se encuentran en estos enlaces, conocidos como electrones π , son los más deslocalizados y los que mayor movilidad tienen, siendo estos los que participan en el proceso fotovoltaico debido a que se excitan para pasar del orbital molecular ocupado más alto (HOMO) al orbital molecular desocupado más bajo (LUMO). [21]

HOMO-LUMO Y BANDA PROHIBIDA

Como su nombre lo indica, el HOMO es el orbital molecular ocupado más alto,[21] es decir, el orbital molecular de menor energía que al estar en estado basal contiene electrones. Cabe mencionar que si una molécula es excitada tendrá electrones en niveles de mayor energía, sin embargo estos no serán el HOMO pues no es el estado basal de la molécula. Este orbital está estrechamente relacionado con la banda de valencia en semiconductores.

El LUMO es el orbital molecular desocupado más bajo, en otras palabras es el orbital molecular de mayor energía sin electrones en una molécula en su estado basal. En semiconductores este orbital molecular está en un nivel energético muy cercano a la banda de conducción.[21] El HOMO y el LUMO están representados en la ilustración 3.

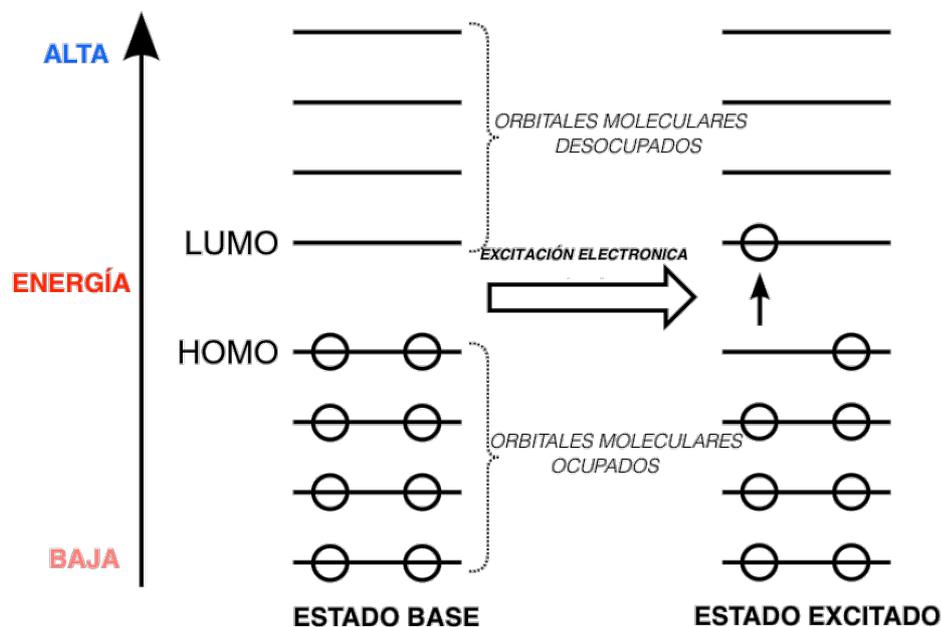


Ilustración 3 Diagrama de niveles HOMO-LUMO. En el estado base, el nivel LUMO está totalmente desocupado, mientras que en el excitado, el electrón excitado ocupa el nivel LUMO

La conductancia de un material dependerá de la facilidad con que un electrón pueda cambiar del nivel HOMO al LUMO, cuya diferencia de energía se le conoce como energía de la banda prohibida (band gap) y es la mínima energía necesaria en los fotones para generar el efecto fotovoltaico en un material.

FUNDAMENTOS DE OPERACIÓN DE LAS CELDAS SOLARES ORGÁNICAS

Como se mencionó en la sección pasada, la generación de corriente mediante el fenómeno fotovoltaico se da en cuatro pasos cada uno de los cuales tiene una eficiencia asociada, lo que conlleva a que la eficiencia total del proceso sea el producto de las eficiencias individuales:[22]

$$\eta_{ef} = \eta_{abs} * \eta_{dis} * \eta_{trans} * \eta_{col} \dots \quad (1)$$

con:

η_{abs} : Eficiencia de absorción

η_{dis} : Eficiencia de disociación

η_{tran} : Eficiencia de transporte

η_{col} : Eficiencia de recolección

Detallemos un poco más el proceso fotovoltaico en CSO, la ilustración 4 muestra el proceso y a continuación es descrito: al ser absorbida la luz por el material semiconductor orgánico, los electrones en el nivel HOMO son excitados hasta el nivel LUMO. Una vez promovido el electrón (y de manera inmediata) se liga al hueco que dejó en el nivel HOMO, esto los acerca energéticamente creando niveles virtuales muy cercanos al nivel HOMO y LUMO por los que serán difundidos, independientemente del campo eléctrico

aplicado, hasta la interfaz donde el excitón será disociado. Esta disociación se da generalmente en una interfaz de dos materiales, uno con alta afinidad electrónica, denominado donador, y otro con alto potencial de ionización, denominado aceptor. La disociación se da gracias al desfase entre los niveles HOMO de los materiales.

La difusión típica de un excitón antes de ser disociado es de entre 10 y 20 nm, corriendo el riesgo de recombinación, disipando la energía adquirida por el fotón sin ser aprovechada para generar fotocorriente.[22]

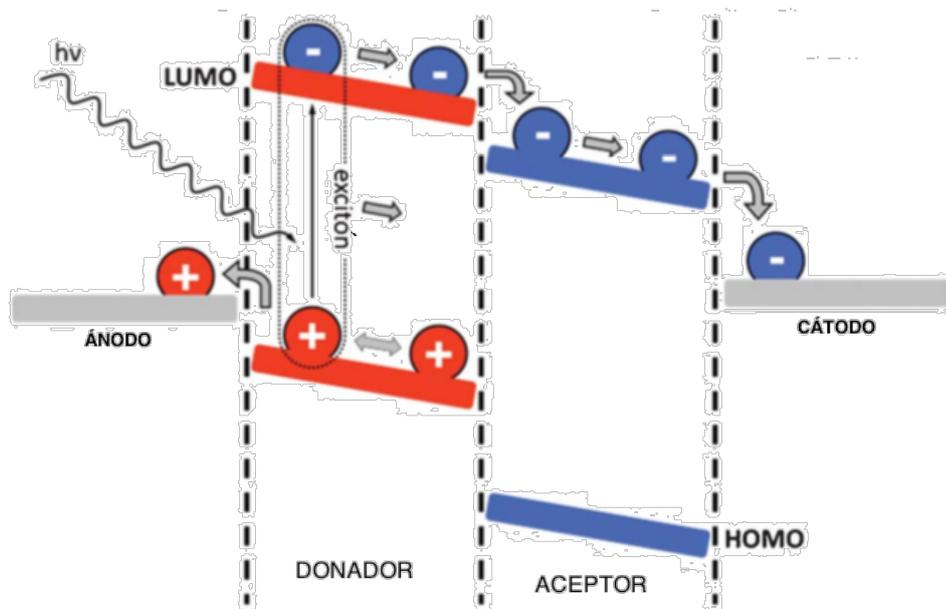


Ilustración 4 Esquema del efecto fotovoltaico en una CSO

Una vez separados los portadores de carga son transportados hasta los electrodos, el electrón se mueve a través del LUMO del material aceptor y el hueco a través del HOMO del material donador para finalmente ser recolectados por los electrodos y generar la fotocorriente.

DESARROLLO HISTORICO DE CELDAS SOLARES ORGÁNICAS

La primera CSO creada fue en la década de los 70 con un diseño simple de un polímero entre dos electrodos metálicos (ilustración 5), contaba con un rendimiento de conversión del 0.001%. [23] Este diseño se mejoró con una configuración que consistía en una capa sencilla de polivinilo de p-fenileno (PPV) encapsulado entre un ánodo de óxido de indio-estaño (ITO) y un cátodo metálico de baja función de trabajo, cuyo esquema se encuentra en la ilustración 5, obteniendo una eficiencia de conversión del 0.1%. [23] Los semiconductores orgánicos tienen una baja movilidad de cargas, típicamente de $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 6 ordenes de magnitud por debajo de semiconductores inorgánicos, esto aumenta la probabilidad de recombinación y reduce la eficiencia de conversión. Así, aunado a ser el primer dispositivo reportado, este bajo rendimiento es debido a la baja eficiencia de disociación de los excitones, fenómeno que ocurre únicamente en la interfaz del semiconductor y el cátodo, perdiendo al menos la mitad de portadores de carga en el proceso al desaprovechar los electrones como portadores de carga.

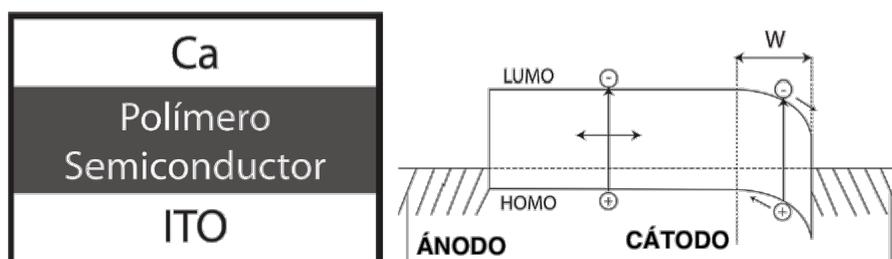


Ilustración 5 Esquema de celda monocapa con su diagrama orbital

Para mejorar la disociación del excitón y aprovechar tanto el hueco como el electrón como portadores de carga se propuso una estructura en bicapa, cuyo esquema se muestra en la ilustración 6, que adicionaba una capa transportadora

de electrones, nombrada aceptor. El primer dispositivo con esta estructura fue creado en 1985 por C. W. Tang y consistía en ITO con ftalocianina de cobre (CuPc) como donador y un derivado de tetracarboxílico de perileno (PV) como aceptor con un electrodo de plata.[24] Esta estructura mejoró la eficiencia de conversión a 1%, lo cual fue significativo pero no suficiente. El principal punto débil en esta celda es la alta tasa de recombinación de los excitones debido a su corta difusión de alrededor de 20 nm, siendo uno de los principales obstáculos a enfrentar.

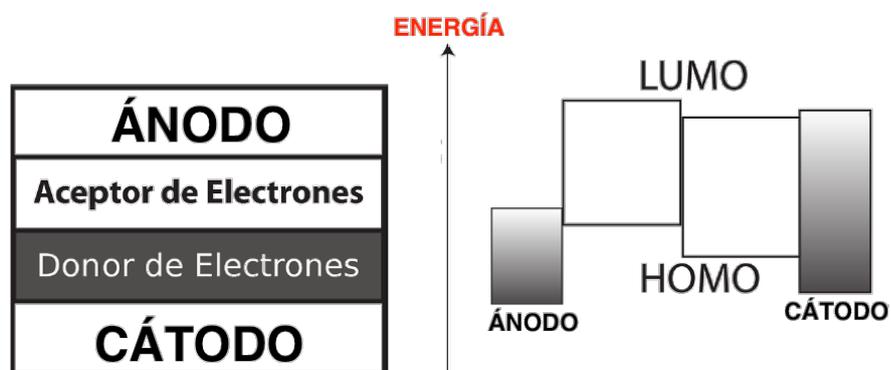


Ilustración 6 Esquema de celda bicapa con su representación de niveles HOMO-LUMO

Para superar este tipo de obstáculo se ha buscado mejorar los DFV por varios caminos, entre ellos incluir moléculas con buckminsterfulereno (C_{60}) en polímeros conjugados[25] que permitan una mayor distancia de difusión, disminuir el espesor de las películas de los materiales donador y aceptor y finalmente aumentar el área de la interfaz de contacto entre los materiales de la capa activa.

El primer gran paso para lograr aumentar el área de la interfaz de contacto fue crear composites entremezclados de material aceptor y donador conocidos como “Bulk heterojunction” (BHJ), eliminando así la estructura de “capas”. El primero en desarrollar este tipo de CSO fue Yu et al. con un composite de MEH-PPV (Poli (2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilenevinileno) como donador y CN-PPV (Ciano-polifenileno vinileno) como aceptor, mejorando 20 veces el rendimiento de conversión en comparación con las bicapa de esta combinación aceptor/donador.[26] Su esquema se muestra en la ilustración 7.

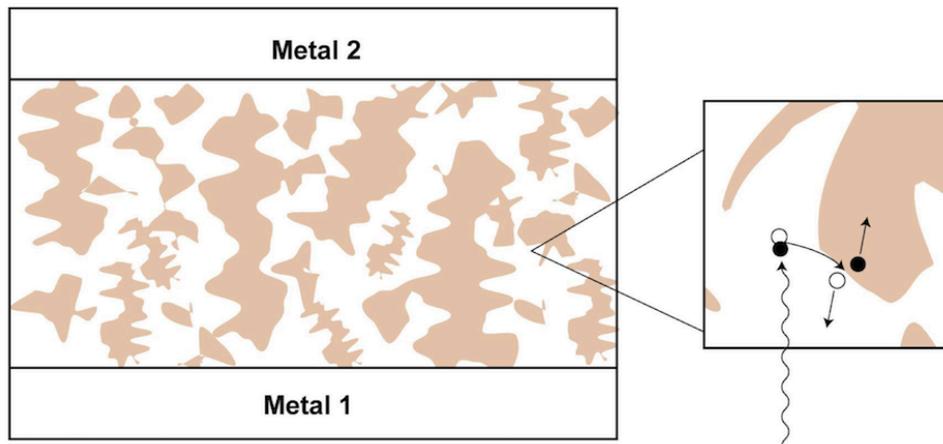


Ilustración 7 Estructura BHJ, los electrones y huecos son disociados en la interfase que tiene mayor área superficial

Los materiales en el composite han sido optimizados con diversas técnicas, entre las de mejores resultados se dio al combinar C_{60} y P3HT (poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil) cristalino. La cristalinidad aumenta la eficiencia en gran medida dado que promueve la deslocalización electrónica intermolecular. Este tipo de estructura tiene el potencial de ser altamente eficiente, sin embargo la morfología del

sistema puede afectar negativamente si existen dominios aislados que atrapen cargas, promoviendo recombinación.[25], [27]

Un enfoque alternativo es el uso de materiales que disocien el excitón y separen las cargas a nivel intramolecular, careciendo de la necesidad de ser mezclados. En estos materiales, conocidos como push-pull, la separación de cargas sucede debido a la asimetría en la carga eléctrica a lo largo de la molécula, siendo disociado el excitón por el dipolo en ella y acarreado las cargas por los diferentes grupos electroattractores y electrorepulsores en ellas, lo que permite hacer heterouniones moleculares.[25]

3) POLÍMEROS CONDUCTORES

Los materiales conjugados hacen referencia a materiales cuya estructura contiene una serie de enlaces sencillos y dobles dentro de una molécula. Generalmente contienen carbonos con hibridación sp y sp^2 que deja una nube de electrones π deslocalizados lo cual permiten en el material un comportamiento de tipo semiconductor. A continuación (Tabla 1) se muestran los polímeros conductores más representativos y usados en la fabricación de CSO.

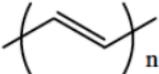
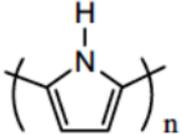
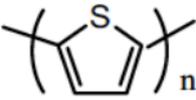
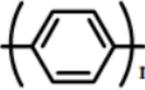
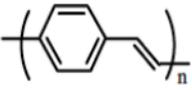
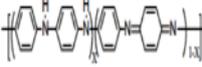
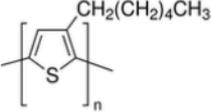
POLÍMERO	ESTRUCTURA	BANDA PROHIBIDA (eV)	CONDUCTIVIDAD (S/cm)
Poliacetileno		1.5	1.00E+04 --- 1.70E+05
Polipirrol		3.1	1.00E+03 --- 7.50E+03
Politiofeno		2	10 --- 1.00E+04
Poli(parafenileno)		3	3 --- 5.00E+03
Poli(p-fenileno vinileno)		2.5	3 --- 5.00E+03
Polianilina		3.2	30 --- 200
Poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil)		2	1.00E+04

Tabla 1 Polímeros conductores comúnmente usados en la fabricación de CSO

POLÍMEROS CONJUGADOS

Los polímeros son bien conocidos por su alta resistencia a la corriente eléctrica, por lo que han sido usados tradicionalmente como aislantes y dieléctricos en diversas aplicaciones. La razón de esto es que la mayoría de los polímeros están constituidos por carbonos con hibridación sp^3 , es decir, están ligados a sus vecinos mediante cuatro enlaces σ . Sin embargo es posible obtener polímeros con conductividad eléctrica considerable si en ellos existe conjugación, es decir, enlaces σ sencillos y enlaces dobles (σ y π) alternados.[21], [28]

Este tipo de estructura con átomos de carbono en hibridación sp^2 genera traslape de los orbitales π que a su vez provoca la formación de una banda unidimensional electrónica. Los electrones π en estos orbitales no pertenecen a un solo enlace o átomo sino que están compartidos a lo largo de toda la cadena, dichos orbitales funcionan como puente entre los enlaces sencillos σ , provocando finalmente la deslocalización electrónica. La estructura del fenol (ilustración 8) es un ejemplo típico e ilustrativo que nos permite visualizar este fenómeno.

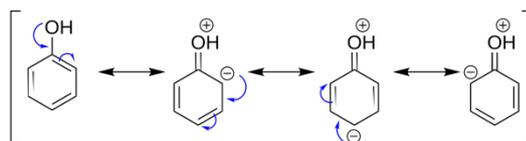


Ilustración 8 En esta representación del fenol se aprecia su estructura conjugada

POLARONES Y EXCITONES

La conducción en los materiales orgánicos no se da simplemente por el movimiento de huecos y electrones sino que se da a través de electrones y distorsiones de la red ocasionados por su deslocalización.[28] Al electrón con una distorsión de red asociada se le conoce como **polarón** y se puede entender como una partícula de spin $\frac{1}{2}$ donde la distorsión que lleva asociada es causada por el reacomodo del medio para apantallar la polarización de la vecindad por donde se mueve dicha carga (de donde proviene su nombre).[28], [29]

Los excitones son una simplificación del modelo y son usados para describir y modelar el comportamiento semiconductor en polímeros. Cuando un electrón es excitado en el nivel HOMO deja su estado basal para pasar a uno de mayor energía en el nivel LUMO y deja en su lugar un hueco que puede ser considerado como una carga positiva en el sistema. Este par de cargas se ligan por medio de interacción coulombiana y forman un **excitón**. [28], [29]

La interacción coulombiana que une a las cargas en un polarón es de energía considerable por lo que se necesita suficiente energía para poder dissociar las cargas en un excitón. Los excitones son además inestables por lo que sus tiempos de vida son cortos y suelen tener poca difusión antes de recombinarse (es decir, regresar el electrón a su estado basal).[22]

Aunque la generación de excitones en la capa activa de una CSO sucede en ambos materiales, esta se da de manera preferencial en el material donador. La razón de esto es que el nivel HOMO en el donador es de mayor energía que el del aceptor, lo que facilita la excitación de electrones con fotones de menor energía. La diferencia de afinidades electrónicas y potenciales de ionización de ambos materiales provoca la disociación del excitón en su interfase.

POLÍMEROS PUSH-PULL

Las propiedades semiconductoras en estos polímeros conjugados pueden ser modificadas si se cambia la energía de la banda prohibida (ajustes en los niveles HOMO y LUMO) lo cual es posible mediante cambios en la estructura molecular.

Entre los enfoques existentes para hacer esto, uno de los más utilizados en la actualidad es la funcionalización de los extremos de la molécula con grupos altamente electrodonadores y electrorepulsores, generando materiales denominados **push-pull**. [7], [25], [30]

Al interactuar los grupos ricos y pobres en densidad electrónica, los niveles HOMO y LUMO de cada variedad interactúan para formar nuevos niveles frontera cuya banda prohibida posee una energía menor a la de cualquiera de los dos grupos originales. Este tipo de configuración mejora mucho la capacidad de un polímero conjugado para conducir y la disociación de los excitones se da también a nivel intermolecular, mejorando el rendimiento de disociación en la capa activa. [7], [31]

4) ESPECTROMETRÍA

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y ABSORBANCIA

La espectroscopia de radiación es un conjunto de técnicas de caracterización que usan la radiación electromagnética absorbida por un material, cuya intensidad está en función de la frecuencia, para obtener información de dicho material: la intensidad de la absorción en algunas frecuencias dependerá de su estructura electrónica y molecular. Las franjas en la región de microondas se dan debido a rotaciones moleculares y las de la región infrarroja por las transiciones vibracionales a nivel molecular; finalmente, las franjas dentro de los espectros ultra violeta (UV) y visible se dan debido a las transiciones electrónicas entre niveles de distintas energías por excitación y relajación.[32]

Este último tipo de transiciones son las que nos interesa para esta tesis: las moléculas con electrones π absorben la luz visible y UV, lo que excita los electrones hacia niveles de anti enlace. Los electrones en el nivel HOMO son los más fáciles para excitar, por lo que son los que mayor cantidad de fotones pueden absorber y la transición por la banda prohibida (entre nivel HOMO y LUMO) es la que genera la mayor banda de absorción.[33] Los tipos de transición entre bandas relacionadas con absorción UV-visible pueden ser: $\sigma-\sigma^*$, $n-\sigma^*$, $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ en ese orden de probabilidad debido a sus requerimientos energéticos. La energía de la banda prohibida puede ser obtenida mediante la medición del espectro de absorción al buscar el despliegue de la banda con mayor intensidad.[32], [33]

La absorbancia se utiliza para cuantificar la atenuación lumínica que produce un material debido a la absorción y es el logaritmo de la tasa de la intensidad de radiación incidente y transmitida en un material, la cual está gobernada por la ley de Lambert-Beer:[34]

$$A = \log_{10}(I_0/I) = \epsilon cL \quad \dots \quad (2)$$

Con

- A= Absorbancia
- I₀= Potencia incidente
- I= Potencia transmitida
- ε= Coeficiente de extinción
- c= Concentración
- L=Longitud de camino óptico (Considerado el espesor de la celda)

El coeficiente de extinción, también nombrado coeficiente de atenuación molar o absorptividad, es la cuantificación de que tan fuertemente es atenuada la luz debido a una especie química a una frecuencia dada. Este puede ser determinado por medio de fluorimetría y espectroscopia UV-Vis.

FLUORESCENCIA Y RENDIMIENTO CUÁNTICO

La **fluorescencia** es un fenómeno de luminiscencia que se da cuando un fotón excita un átomo o molécula y esta pasa a un estado excitado para después relajarse a su estado basal reemitiendo en forma de fotones.[35]

Los fluoróforos son grupos funcionales que absorben fotones de una determinada energía y los reemite con una energía menor, es decir, a una longitud de onda mayor. La eficiencia con la que se mide que tan bien se reemite la luz es el rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ_F), que es la razón del número de fotones emitidos (γ_{em}) entre la de fotones absorbidos (γ_{abs}) a través de

fluorescencia, es decir, la probabilidad de que el estado excitado sea desactivado mediante fluorescencia:[35], [36]

$$\Phi_F = \frac{\gamma_{em}}{\gamma_{abs}} \dots \quad (3)$$

El rendimiento cuántico visto de esta forma es entonces la medida directa de la fracción de moléculas excitadas que regresaron a su estado base debido a la reemisión de fotones de fluorescencia.[35], [36] Esta cantidad da información tanto de las transiciones radiativas en un material como del tiempo de vida luminiscente.

El tiempo de vida de un excitón (τ_{vida} [ps]) está dado como la razón entre su decaimiento radiativo (k_R [1/ps]) y la recombinación no radiativa (k_{NR} [1/ps]):[37]

$$\tau_{vida} = \frac{1}{k_R + k_{NR}} \dots \quad (4)$$

y está relacionado con el rendimiento cuántico mediante: [37]

$$\Phi_F = \frac{k_R}{k_R + k_{NR}}$$

que al despejar queda:

$$\frac{\Phi_F}{k_R} = \frac{1}{k_R + k_{NR}} \dots \quad (5)$$

Por lo que a mayor rendimiento cuántico, el tiempo de vida medio del excitón será mayor. En la Tabla 2 podemos ver algunos ejemplos de τ_{vida} para derivados de cumarina.

Compuesto	Vida media [ns]	Referencia	Compuesto	Vida media [ns]	Referencia
C343	4	[17]	NKX-2586	0.9	[17]
NKK-2398	3.5	[17]	NKX-2195	2.5	[17]
NKX-2388	1.7	[17]	NKX-2460	3.2	[17]
NKX-2384	2.3	[17]	NKX-2475	0.9	[17]
NKX-2510	1.4	[17]	Cou-Rh-1 cyclic	2.078	[10]
NKX-2311	1.9	[17]	Cou-Rh-2 cyclic	4.973	[10]

Tabla 2 Vida media de algunos derivados de cumarina

5) *PELICULAS DELGADAS*

Las películas delgadas son capas de material cuyo espesor está en el intervalo de los nanómetros o pocos micrómetros.[38] A la acción de depositar material en forma de película delgada en un sustrato (o capas de algún material) se le conoce como **deposición** y existen varias técnicas para formar películas delgadas, entre otras, recubrimiento por centrifugación, evaporación física, pulverización catódica y deposición por Langmuir-Blodgett.[38], [39]

En el campo de celdas solares las películas delgadas han jugado un papel fundamental en su desarrollo, pues redujeron sus costos de manera significativa y en el caso de las CSO han hecho posible obtener los espesores necesarios para la correcta difusión de los excitones.[22] En esta tesis se crearon películas por medio de la técnica de deposición por Langmuir-Blodgett.

LANGMUIR-BLODGETT

Las películas de Langmuir-Blodgett son monocapas de material depositadas de manera individual que se transfieren en una interfase agua-aire hacia el sustrato. La deposición se da gracias a la inmersión (o emersión) del sustrato en un líquido cuya superficie contiene el material a depositar.[40]

Las películas son adsorbidas en forma de monocapa por cada depósito, generando películas con un espesor preciso y homogéneo pues el espesor de la capa final es la suma de espesores de cada monocapa generada. El material a depositar debe ser anfílico, es decir, tener un extremo polar y otro no polar, lo que provoca que un extremo sea hidrofóbico y el otro extremo hidrofílico (Ilustración 9). Adicionalmente, son deseables estas características:[40], [41]

- Para la formación de monocapas hay que partir de una disolución muy diluida de la molécula anfílica en un disolvente orgánico.
- Es importante que la solubilidad en el agua tanto del disolvente orgánico como de la molécula, sean despreciables.
- La volatilidad del disolvente debe ser elevada y la del soluto despreciable.
- El coeficiente de extensión del líquido orgánico sobre el agua debe ser positivo.

Al evaporarse el disolvente, tras un tiempo posterior a la dispersión, lo que queda sobre la superficie es la monocapa de la molécula orgánica sobre el líquido. Esta monocapa se comprime con la ayuda de una barrera móvil.

La naturaleza de la monocapa que permanece sobre el líquido después de que se haya evaporado el disolvente depende del área de la que puede disponer cada molécula. Si la cantidad de material es tal que la molécula puede extenderse formando una película monomolecular, se habla de monocapa. Si la cantidad de

molécula es menor se obtiene una sub-monocapa, y si es mayor se obtiene una multicapa.

La monocapa de adsorción disminuirá la tensión superficial (γ) del agua, y la presión superficial (π) será la diferencia entre la tensión superficial del agua pura sin la monocapa (γ_0) y la tensión superficial del agua recubierta de molécula(γ):[41]

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad \dots \quad (6)$$

La metodología de las técnicas de deposición será presentada en la sección correspondiente.

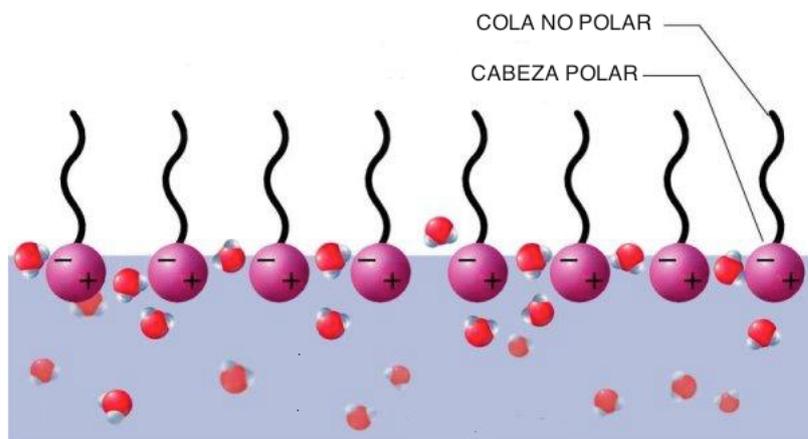


Ilustración 9 Moléculas anfífilas en un medio acuoso

II. MATERIALES Y METODOLOGÍA

*“La ciencia se compone de errores que, a su
vez, son los pasos hacia la verdad”*

—Julio Verne

La metodología esta presentada aquí en dos partes, la primera abarca la descripción de los materiales push-pull que fueron caracterizados para comprobar sus propiedades electrónicas para su uso en una CSO, los cuales son derivados de cumarinas obtenidas por el equipo de trabajo a cargo de la Dra. Carreón y cuyo método de obtención y características serán comentados en la siguiente sección.

La segunda parte esta subdividida a su vez en dos bloques. El primero dedicado a la caracterización de las cumarinas en disolución por medio de espectroscopia para la obtención de sus niveles electrónicos y la banda prohibida. El segundo bloque describe el proceso de deposición sobre vidrio de los derivados de cumarina para formar películas delgadas y caracterizar así el material en estado sólido en forma de polímero supramolecular (más adelante se verá que estos materiales muestran una tendencia teórica a formar apilamiento π en estado sólido).

1) MATERIALES PUSH-PULL

CUMARINAS

Las cumarinas (2H-cromen-2-onas), cuya estructura se muestra en la ilustración 10, son moléculas conjugadas del grupo de las benzopironas con capacidad de agregarse en forma cristalina. Aisladas por primera vez en 1820 por A. Vogel[42] a partir del haba *Coumaru* y confundidos con ácido benzoico hasta que ese mismo año J. B. Gaston aisló por su parte la cumarina y la identificó como una nueva sustancia[43], [44] hasta que finalmente fue sintetizada por W. H. Perkin en 1868.[45]

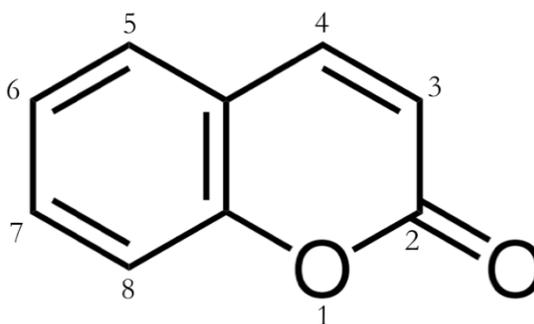


Ilustración 10 Estructura de la cumarina (2H-cromen-2-ona)

Las cumarinas son usadas principalmente en el área de las ciencias médicas debido a sus conocidas propiedades farmacológicas,[46], [47] sin embargo, su estructura puede ser ajustada para cambiar sus propiedades ópticas y electrónicas mediante la adición de grupos electroattractores o electrorepulsivos en alguna sección de la estructura π -conjugada.[18] Entre las modificaciones posibles, la inclusión de pares donador-aceptor a las posiciones C3 y C7 ayuda a mejorar el espectro de absorción mediante batocromismo (corrimiento al rojo) haciendo más eficiente la transferencia de carga.[18]

DERIVADOS DE CUMARINAS

En el grupo de trabajo del laboratorio de Química de radiaciones y radioquímica del ICN-UNAM en colaboración con otros grupos de trabajo de FQ, CINVESTAV y UAEH se desarrolló una familia de moléculas push-pull basadas en cumarinas mediante reacciones clic de un paso. Con el uso de piperidina- y Cu-catalizado se sintetizan 3-(4-aryl-1,2,3-triazol-1-yl)-cumarina (ATC) y se funcionalizan gracias a su regioselectividad en las posiciones C3, C6 y C7.

En la ilustración 11 se muestra un esquema del modelo de síntesis el cuál se encuentra detallado en la referencia [18]:

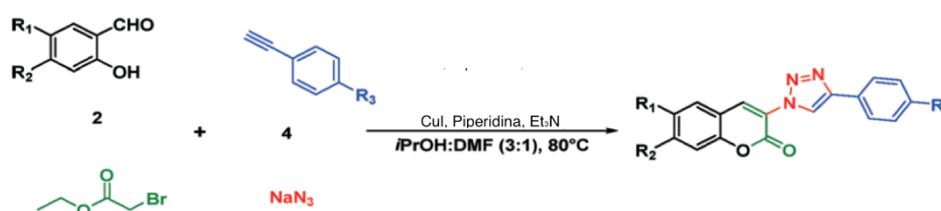


Ilustración 11 Modelo de síntesis empleada para la obtención de las ATC [18]

A continuación, se presentan las estructuras de las tres moléculas ATC usadas con distintos sustituyentes en 6 y 7 y en una posición para del triazol.

La primera es un ATC con un metoxibenceno en la posición para del triazol actuando como electrorepulsor. Este derivado se etiquetará de ahora en adelante como ATC-A:

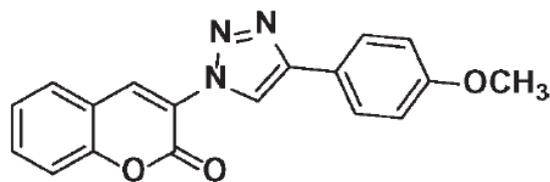


Ilustración 12 Estructura del ATC-A

Para el compuesto ATC-A se usaron los siguientes sustituyentes: $R_1=R_2=H$;
 $R_3=OCH_3$

Para la ATC-B se tiene un cloro en la posición 6:

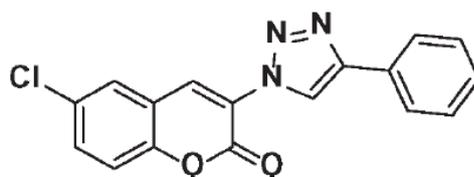


Ilustración 13 Estructura del ATC-B

Los sustituyentes fueron: $R_1=Cl$; $R_2=R_3=H$.

Para el ATC-C se tienen una dietilamina en 7:

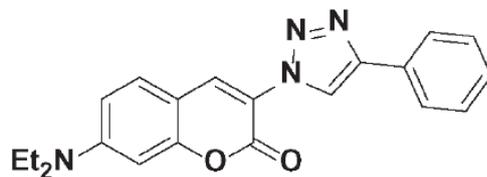


Ilustración 14 Estructura del ATC-C

Los sustituyentes fueron: $R_1=Et_2N$; $R_2=R_3=H$. Estos tres ATC son solubles
 en CH_2Cl_2 y $CHCl_3$

2) ABSORCIÓN Y COEFICIENTE DE EXTINCIÓN

De acuerdo a la ley Lambert-Beer tenemos que:[48]

$$A = \varepsilon * c * L \quad \dots \quad (2)$$

Tomando esto en consideración, podemos obtener información acerca del coeficiente de extinción en el máximo de absorción al conocer la información del espesor de la celda y los máximos de absorbancia por concentración.

El equipo usado fue un Espectrofotometro UV-Vis Perkin-Elmer lambda 200 con cubetas de cuarzo de 10 mm de camino óptico (L). Las disoluciones para las cumarinas fueron hechas en cloroformo (CHCl₃) grado HPLC con las concentraciones especificadas en la Tabla 3.

Cum/Conc	ATC-A	ATC-B	ATC-C
C1	2 PPM	2 PPM	2 PPM
C2	4 PPM	4 PPM	4 PPM
C3	-	6 PPM	6 PPM
C4	8 PPM	8 PPM	8 PPM
C5	-	-	10 PPM

Tabla 3 Concentraciones en disolución de las Cumarinas

Se toma como referencia el máximo del pico de absorción para obtener el coeficiente de extinción y se grafican la absorción en estos puntos contra la absorbancia que, recordando la ecuación (2), es proporcional a las concentraciones con el coeficiente de extinción molar como factor de escala. Se grafica λ_{max} vs $\varepsilon * C_i * l$ con C_i las concentraciones. Al tener todos los datos, se toma a $\varepsilon * l$ como la pendiente de la recta obtenida y por interpolación se puede despejar el valor de ε .

Para la obtención de la banda prohibida óptica es necesario conocer donde despliega la curva del máximo pico de absorción. Esto se calcula usando el método del gráfico de TAUC-1/2, el cual se obtiene mediante una gráfica que pone en la abscisa la energía del fotón ($h\nu$) y en la ordenada la raíz de la energía por el coeficiente de absorción $(\alpha * h\nu)^{\frac{1}{2}}$. La ilustración 15 muestra una gráfico TAUC.

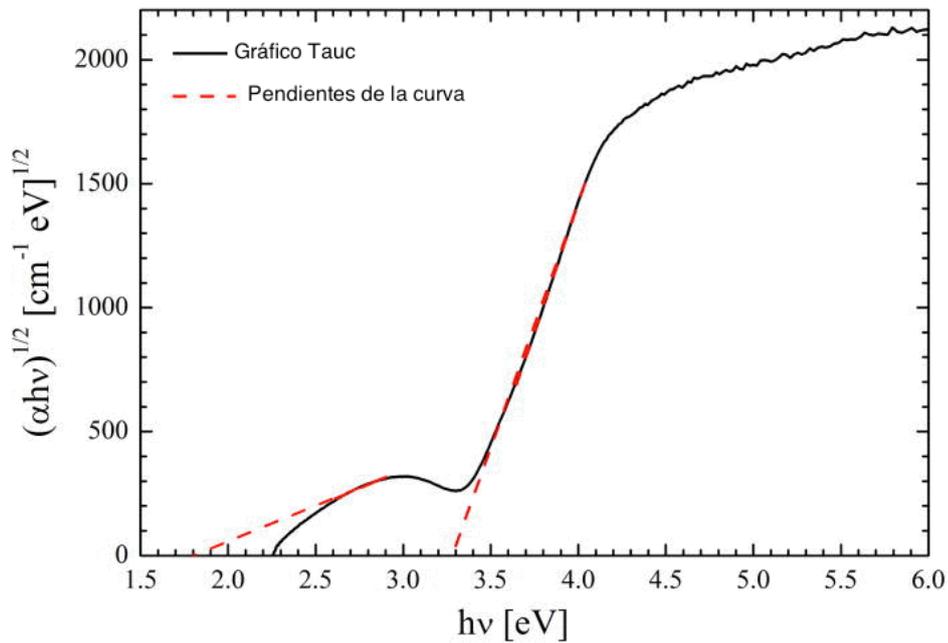


Ilustración 15 Ejemplo de Gráfico TAUC. La línea punteada corresponde a la tangente de la curva, donde corta con la ordenada es la energía de la banda prohibida óptica

Una vez obtenida la curva de TAUC se traza una curva tangente de la pendiente principal (En la ilustración 15 se representa como una línea roja punteada) la cual cortara la abscisa. La energía de la banda prohibida óptica será el punto donde la tangente intersecte la abscisa.

3) RENDIMIENTO CUÁNTICO

El rendimiento cuántico se determinó a partir de las mediciones realizadas con los siguientes equipos:

- Fluorímetro Perkin-Elmer LS55
- Espectrofotómetro Perkin-Elmer lambda 200

Para el cálculo del rendimiento cuántico de fluorescencia de manera relativa se usa la siguiente ecuación, que relaciona Φ_F de la muestra con el de un estándar y las pendientes generadas al graficar la absorbancia en el máximo de excitación y la curva integrada de fluorescencia tanto de la muestra como de la referencia:[36]

$$\Phi_X = \Phi_{ST} * \frac{\nabla_X}{\nabla_{ST}} * \left(\frac{\eta_X}{\eta_{ST}} \right)^2 \quad \dots \quad (7)$$

- Donde Φ es el rendimiento cuántico
 - ST hace referencia al estándar
 - X a la muestra
- ∇ es el gradiente de la curva lineal de intensidad vs absorbancia
- η es el índice de refracción del solvente “testigo”.

El procedimiento experimental es el siguiente:

- Se hacen 5 disoluciones del material para obtener su Φ_F .
- Se obtiene el espectro de emisión y excitación en fluorescencia con la concentración más alta a usar, se toma nota del máximo pico de excitación. Si el espectro no se está saturando, se procede a obtener el espectro de las otras 4 concentraciones.
- Se calcula el área bajo la curva de cada espectro obtenido: esta integración se hizo por medio del entorno SciLab.
- Se obtiene el espectro UV-Vis para las 5 disoluciones y el disolvente “testigo”, tomando nota de la absorbancia en la longitud de onda con la máxima emisión de fluorescencia.
- Se realiza una gráfica con los datos de absorbancia contra emisión integrada. Se debe obtener una línea recta con gradiente ∇ que intersecta al cero (Ilustración 16).

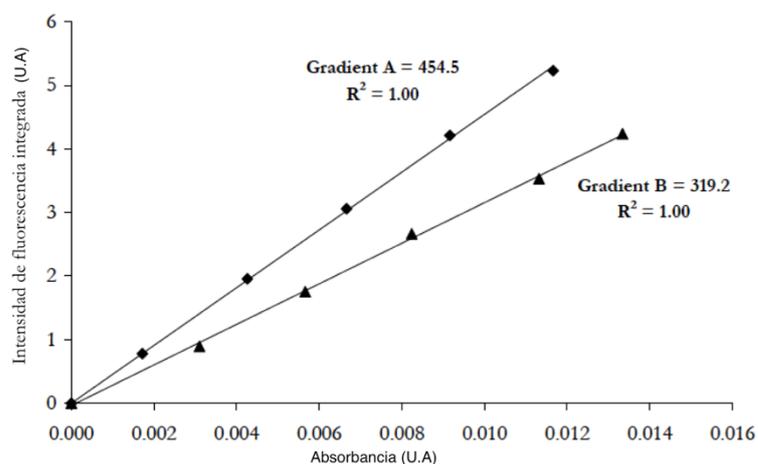


Ilustración 16 Ejemplo de gráfica obtenida al obtener los datos de Absorbancia vs. Fluorescencia integrada para dos distintas muestras A y B.

- Se calcula la pendiente de la recta obtenida y se procede a hacer el cálculo del rendimiento cuántico con la ecuación (7).

Las disoluciones que se ocuparon para todas las muestras fueron las mismas que para espectro de absorción, las muestras se alternaban de fluorimetría a absorción conforme iban saliendo con lo que se aseguraba que las concentraciones fueran las mismas en ambas espectroscopias y que no se generara algún problema por quenching en las muestras.

4) PELÍCULAS LANGMUIR-BLODGETT

Para la obtención de películas LB se utilizó un equipo KSV-5000 (Ilustración 17) el cual cuenta con dos cubas de inmersión. Antes de iniciar la deposición, el primer paso es hacer la disolución de los compuestos, la cual se realizó con una concentración 1mg/ml en cloroformo HPLC.

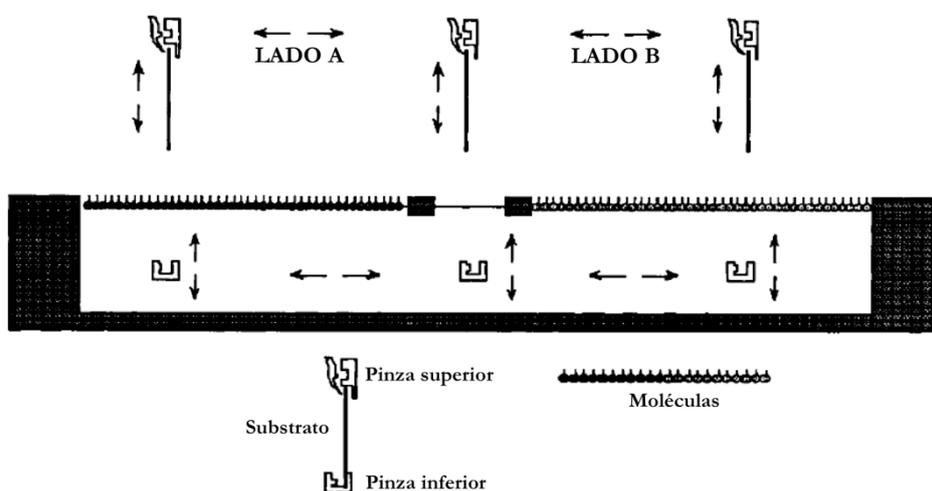


Ilustración 17 Esquema de KSV-5000, reproducido de Ulman (2013) [49].
En el caso experimental de esta tesis solo la piscina del lado A contiene compuesto en la superficie.

Una vez obtenida la disolución, se depositan mediante goteo 180 μl de la disolución lo más homogéneamente posible a lo largo de toda la cuba que se usara para la deposición, lo cual crea una capa de moléculas dispersas en estado de gas bidimensional en la superficie del agua (Ilustración 18).

Las barreras del dispositivo se cierran para comprimir las moléculas del compuesto, aumentando la tensión superficial, por lo que estas pasan a un estado sólido en el cual las moléculas están suficientemente cercanas entre sí, generando una capa mono molecular en la interfase agua-aire.

Para asegurarse de que la fase del compuesto es la correcta, se toma una isoterma que muestra la presión superficial contra el área ocupada por cada molécula. Este tipo de curva muestra donde se halla el cambio de fase y asegura que es posible proceder al depósito.

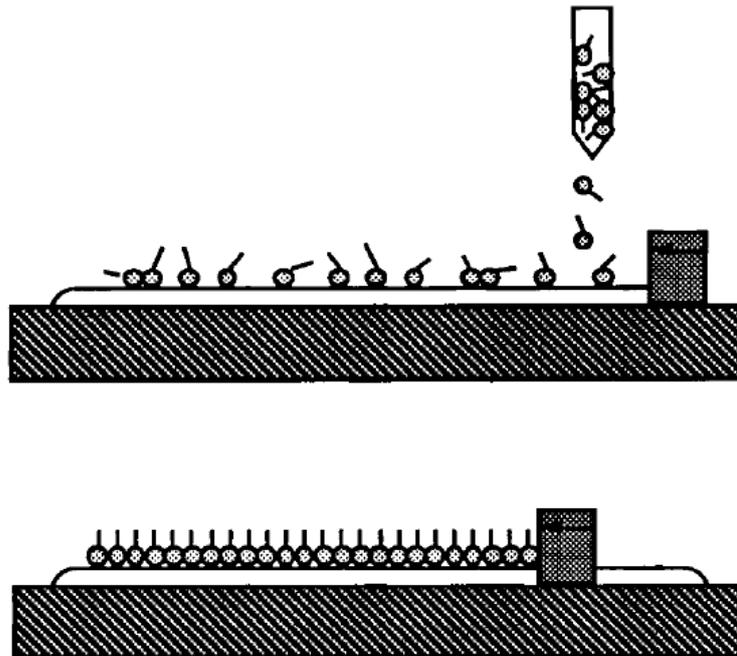
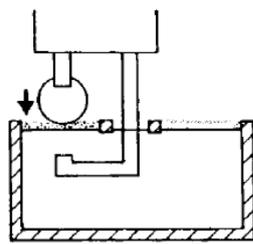


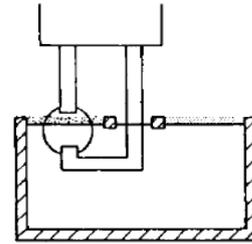
Ilustración 18 Depósito de compuesto en la interfase agua-aire y su compresión mediante las barreras. Reproducido de Ulman (2013)[49] Cuando las moléculas se dispersan en la piscina su separación es grande por lo que se considera un gas bidimensional (arriba). Al cerrarse, la distancia entre ellas disminuye, acomodándose en estado sólido. (abajo)

Una vez obtenida la capa, se procede a hacer el depósito. Este se inicia con la colocación del sustrato de vidrio en la pinza de depósito y se inicia el descenso del sustrato a través de la superficie con el compuesto (Ilustración 19).

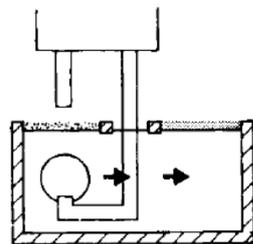
La transferencia se realiza en una interfase de agua-aire a una velocidad de inmersión de 10 mm/min.



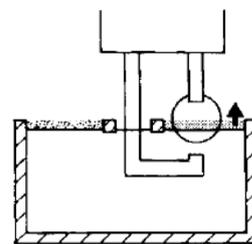
Paso 1



Paso 2



Paso 3



Paso 4

Ilustración 19 Proceso de deposición mediante inmersión. Reproducido de Ulman (2013)[49]:

Paso 1, La pinza superior baja el sustrato lentamente (10 mm/min). En este paso las moléculas se depositan en el sustrato. **Paso 2**, El sustrato es sujetado por la pinza inferior. **Paso 3**, La pinza inferior cambia el sustrato de la piscina 1 a la 2. **Paso 4**, la pinza superior sujeta el sustrato y lo extrae de la piscina.

Con cada inmersión se deposita una capa de compuesto sobre el sustrato, lo que se ve en la gráfica de transferencia contra capa. La transferencia se puede hacer de manera sucesiva para obtener una película de varias capas. En nuestro caso, el depósito se hace seis veces, aunque más adelante se verá que el depósito solo fue posible para un compuesto.

III. RESULTADOS

“El que ha llegado tan lejos que ya no se confunde, ha dejado también de trabajar”

—Max Planck

Los resultados aquí presentados se dan por secciones análogas a las presentadas en metodología, iniciando por las propiedades de las cumarinas ya obtenidas independientemente al trabajo de esta tesis por de la Cerda, et al.[18] para después presentar la caracterización hecha a los compuestos en disolución. Después, se presentaran las características de las películas delgadas depositadas y su respectiva caracterización. Una vez presentados los resultados, sigue el análisis y discusión de estos para finalmente hacer las conclusiones sobre el trabajo.

1) DERIVADOS DE CUMARINA

Las propiedades electrónicas fueron calculadas mediante la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT) por el método B3LYP con el software Gaussian'09 para obtener los niveles HOMO y LUMO. Los resultados se muestran en la Tabla 4, y fueron extraídos de la referencia [18].

	ATC-A	ATC-B	ATC-C
HOMO	-5.23 eV	-5.77 eV	-5.04 eV
LUMO	-2.99 eV	-3.13 eV	-2.06 eV
BP (eV)	2.24	2.64	2.98

Tabla 4 Niveles HOMO y LUMO obtenidos numéricamente mediante TDDFT[18]

Así mismo, el estudio teórico de los compuestos que realizaron de la Cerda-Pedro, et al.[18] muestra que estos compuestos son capaces de formar apilamiento π según los cálculos hechos en base a los difractogramas de mono cristal que obtuvieron.

2) ESPECTROMETRÍA

A continuación se muestran los espectros de absorción y fluorescencia obtenidos para los derivados de cumarina, iniciando con los ATC-A:

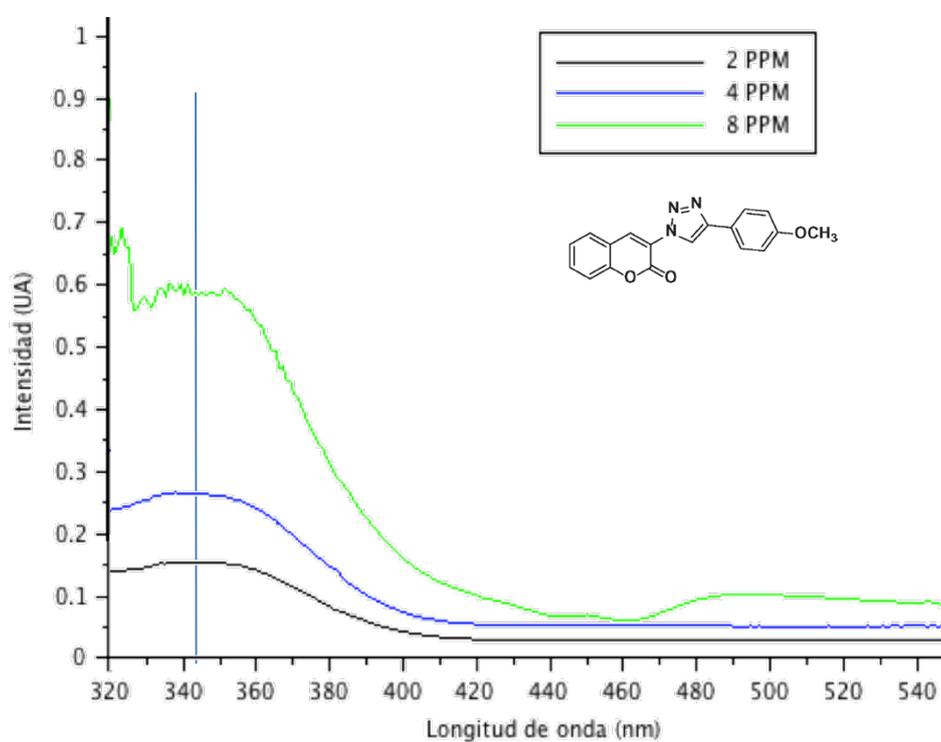


Figura 1 Espectro de absorción de ATC-A para tres concentraciones

Aquí se aprecia que el máximo de absorción se encuentra en 347 nm. El despliegue del máximo de absorción corresponde a 2.88 eV, lo cual puede deberse a la gran deslocalización generada por la longitud de conjugación de la molécula.

El espectro de fluorescencia muestra que el máximo de emisión se encuentra a los 501 nm, mientras que el máximo de excitación obtenido está a los 405 nm.

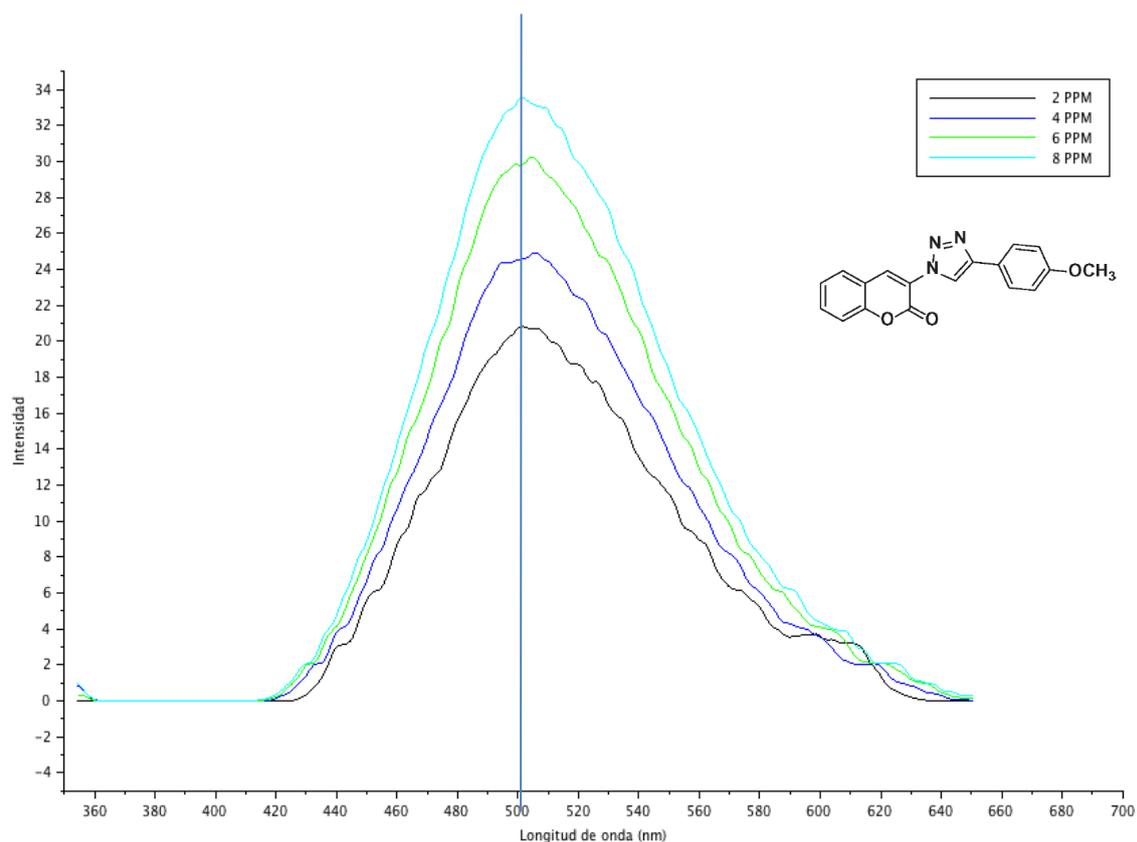


Figura 2 Fluorimetría del ATC-A para varias concentraciones

En este espectro podemos observar que la emisión es cercano al verde y su absorción ronda en el ultravioleta cercano. De nuevo, la gran deslocalización electrónica induce un gran desplazamiento de Stokes.

Para el compuesto ATC-B se tiene el espectro de absorción:

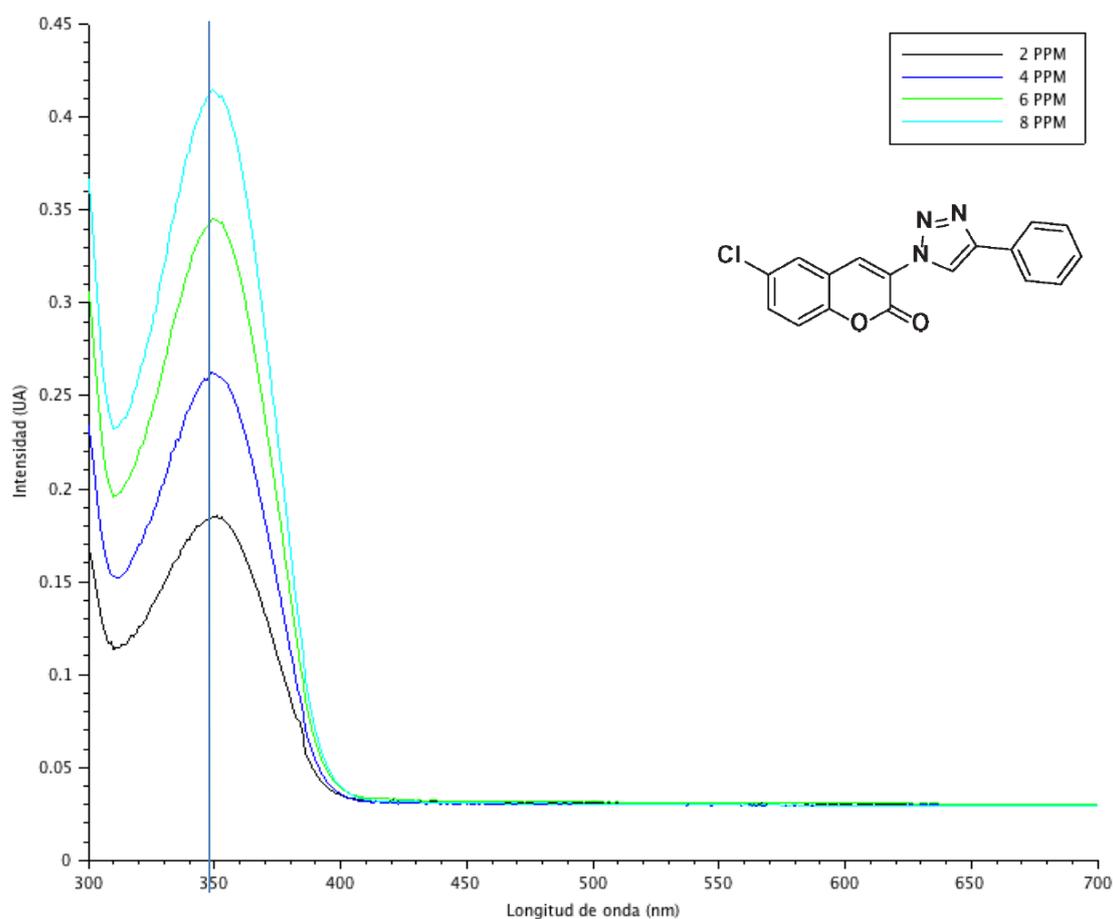


Figura 3 Espectro de absorción de ATC-B para varias concentraciones

El máximo de absorción es más definido en este compuesto, el cual se encuentra en 349 nm y su despliegue corresponde a 2.91 eV. En este caso, la deslocalización electrónica es ligeramente menor dado una menor longitud de la conjugación molecular lo que aumenta la banda prohibida.

Podemos ver el espectro de fluorescencia de ATC-B:

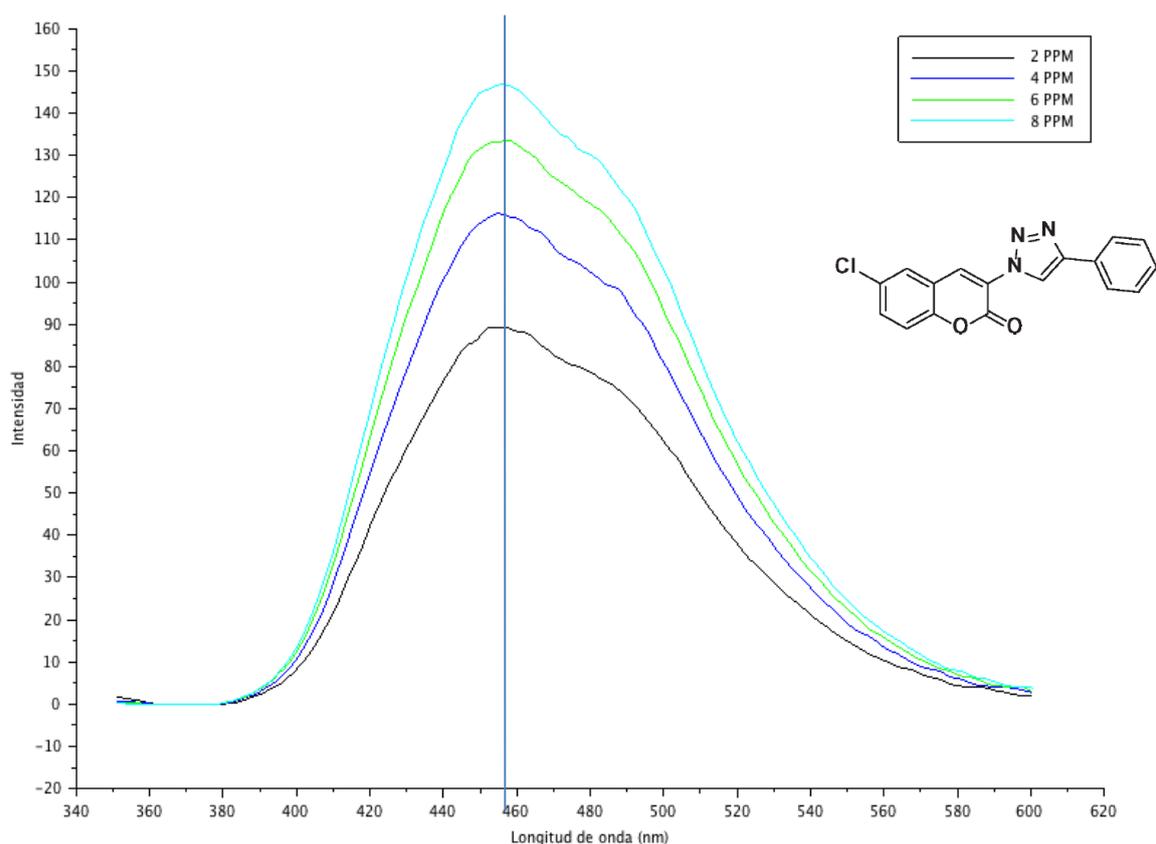


Figura 4 Espectro de fluorescencia del ATC-B para varias concentraciones

Esta fluorimetría muestra que el máximo de emisión está en 455 nm y se encontró que el pico máximo de excitación se encuentra en 406 nm. La reducción de la deslocalización conlleva a una emisión más cercana al azul, aunado a la estructura push-pull más débil (no tenemos un grupo electro repulsor fuerte cercano al carboxilo como en la ATC-A) disminuye el desplazamiento de Stokes.

Espectrometría de ATC-C. Espectro de absorción:

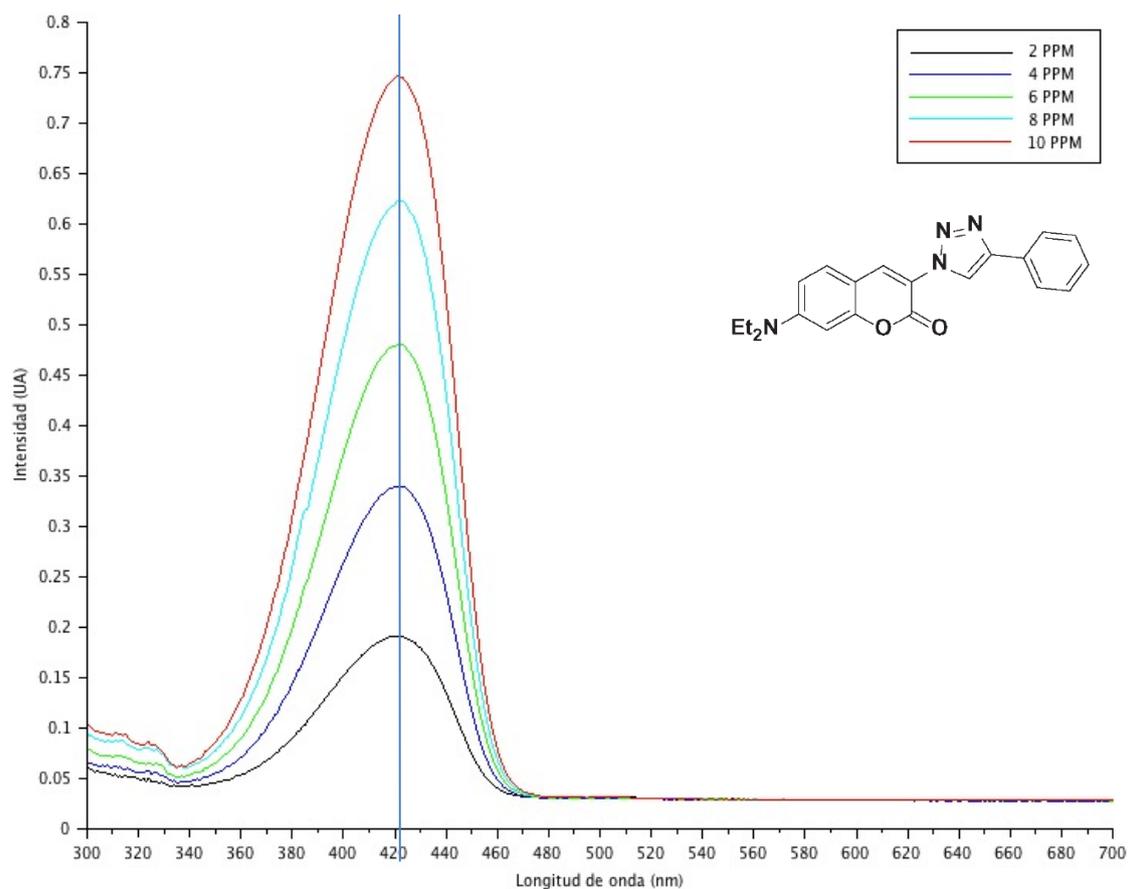


Figura 5 Espectro de absorción del ATC-C para varias concentraciones

En el espectro se puede ver que el máximo de absorción está en la longitud de onda de 423 nm. En esta muestra el despliegue es el de menor energía, rondando los 2.7 eV; esto se da debido a la fuerte estructura push-pull al tener dos grupos fuertemente electroattractores en 3 y 7, posiciones paralelas entre sí, ayudando mucho a promover electrones al nivel LUMO.

Finalmente tenemos el espectro de fluorescencia de emisión del ATC-C:

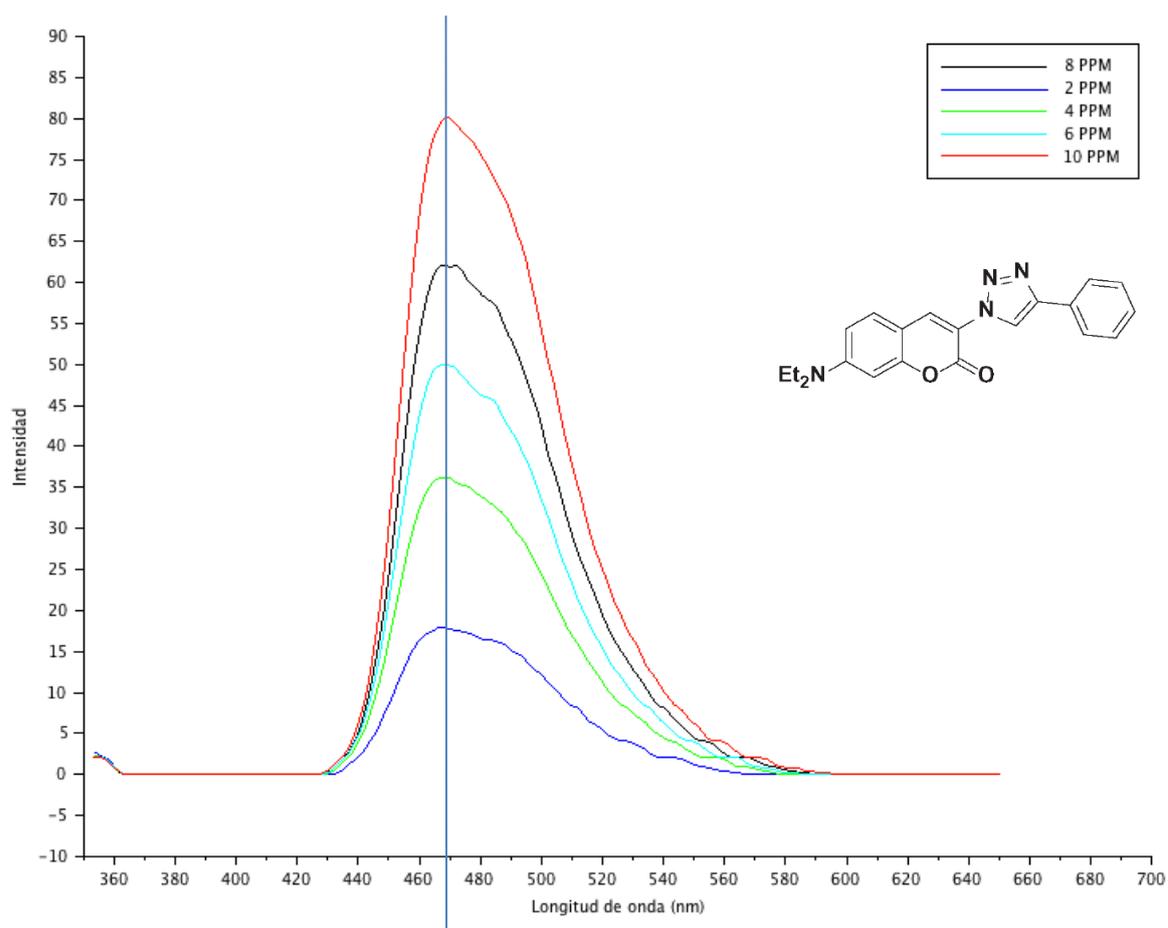


Figura 6 Espectro de fluorescencia del ATC-C para varias concentraciones

En esta figura se observa que el máximo de emisión se encuentra en 468 nm. El máximo de excitación se encontró en 387 nm y no se observan indicios de quenching debido al disolvente. Este es el derivado con menor desplazamiento de Stokes lo cual puede deberse a una corta extensión en la conjugación, cuya consecuencia es la disminución en el rendimiento cuántico debido a retrodispersión y auto extinción.[10], [50], [51]

Con los datos anteriores se buscó el despliegue del máximo de absorción mediante el método gráfico de TAUC para obtener la energía de la banda prohibida, así como la determinación de los rendimientos cuánticos de fluorescencia, corrimiento de Stokes y coeficiente de extinción con los métodos descritos en el capítulo anterior. En la tabla 5 se encuentran condensados los resultados sobre rendimiento cuántico (Φ_F), coeficiente de extinción molar (ϵ), la banda prohibida óptica (ΔE) y el corrimiento de Stokes de los compuestos:

Comp/Prop	ATC-A	ATC-B	ATC-C
Φ_F	0.314	0.157	0.287
ΔE (eV)	2.88	2.91	2.75
$\epsilon((M*cm)^{-1}) \times 10^4$	6.7	5.8	3.8
D. Stokes (nm)	154	106	45

Tabla 5 Resultados condensados de la caracterización fotofísica de los compuestos ATC en disolución

Al revisar estos resultados observamos que los compuestos tienen un rendimiento cuántico considerable, lo cual se traduce en un mayor tiempo de vida de los excitones dentro del material.

Si lo comparamos con materiales estándares como P3HT y MEH-PPV, cuyos rendimientos cuánticos están por debajo del 2%, [52]–[54] los ATC tienen rendimientos mucho más altos que rondan entre el 15% y 31%, siendo mucho mejores en la estabilidad del excitón que los materiales de referencia comunes, aunque quedándose por debajo de materiales de alto rendimiento para CSO como el PTB7, cuyo rendimiento cuántico está por encima del 50%. [55]

Aunado a los altos rendimientos cuánticos, el tiempo de vida del excitón está relacionado con la energía de la banda prohibida óptica mediante la “*ley de la banda prohibida*” que establece que la vida media será mayor para bandas prohibidas de mayor espesor. [56]–[58] Las bandas prohibidas ópticas encontradas en los ATC son considerablemente más grandes que los materiales de referencia como el MEH-PPV (2.11 eV), el P3HT (1.95 eV) o el PTB7 (1.65 eV), [59] lo que facilita la promoción de electrones del nivel HOMO al LUMO en comparación con estos materiales.

Adicionalmente se aprecia un desplazamiento de Stokes considerable, lo que indica que gran parte de la energía absorbida por el fotón es aprovechada antes de que este sea reemitido y es reafirmado por los coeficientes de extinción que revelan un alto índice de atenuación de la intensidad lumínica, es decir, gran parte de los fotones son absorbidos. Los mecanismos específicos en los que se aprovecha la energía obtenida del fotón requieren mayor estudio.

En la tabla 6 podemos comparar los valores de las propiedades fotofísicas de derivados de cumarina hechos por otros grupos de investigación con las estudiadas en esta tesis.

Compuesto	λ_{max} (abs) [nm]	ϵ [M ⁻¹ *cm ⁻¹]	λ_{max} (emis) [nm]	ΔE (eV)	D. Stokes [nm]	Φ_F	Ref
C343	442	15100	470	2.48	28	63%	[11], [17]
NKK-2398	451	45800	505	2.25	54		[17]
NKX-2388	493	44200	540	2.18	47		[17]
NKX-2384	477	22600	600	1.98	123		[17]
NKX-2510	480	49800	535	2.05	55		[17]
NKX-2311	504	51900	560	1.97	56		[17]
NKX-2393	486	42000	520	2.07	34		[17]
NKX-2586	506	59100	610	1.85	104		[17]
NKX-2195	539	52200	580	1.85	41		[17]
NKX-2460	616	103000	490	1.71	-126		[17]
NKX-2475	578	59800	673	1.72	95		[17]
MS-C	478	23000	714	2.1	236		[60]
MS-F	472	31000	625	2.14	153		[60]
MS-M	464	30000	617	2.19	153		[60]
Cou-Rh-1 cyclic	371	38100	430	3.67	59	15.10%	[10]
Cou-Rh-2 cyclic	371	29900	435	3.58	64	5.80%	[10]
Cou-Rh-1 open	610	89100	678	2.37	68		[10]
Cou-Rh-2 open	614	50900	668	2.14	54		[10]
ATC-A	347	67000	501	2.88	154	31.40%	
ATC-B	349	58000	455	2.91	106	15.70%	
ATC-C	423	38000	468	2.75	45	28.70%	

Tabla 6 Comparativo de propiedades fotofísicas de derivados de cumarina en literatura con los ATC estudiados en este trabajo

De acuerdo al contenido de la tabla 6, podemos observar que los compuestos estudiados en esta tesis (ATC) son equiparables con otros materiales desarrollados recientemente. La absorción es cercana al espectro visible para los compuestos A y B con grandes desplazamientos de Stokes y coeficientes de extinción molar; al compararlos vemos que estos compuestos tienen bandas prohibidas y coeficientes de extinción (ϵ) muy cercanos al C343 y los desarrollados en la referencia [17] aunque con desplazamientos de Stokes mucho mayores. Una situación análoga sucede al compararlos con los compuestos desarrollados a partir de cumarina y rodamina por S. Kothavale [10] pero con la ventaja de tener rendimientos cuánticos considerablemente más altos. Su

utilidad en aplicaciones optoelectrónicas es viable aunque es de considerar el hecho de que el máximo de absorción se encuentre más cercano al espectro UV cercano que al visible; considerando que su emisión se encuentra en el espectro visible es probable que sean de mayor utilidad en aplicaciones como OLED o sensores, pues sus estrechas bandas prohibidas y altos desplazamientos de Stokes aunado a sus niveles LUMO de alta energía son aptos como materiales transportadores de electrones.[61]

ATC-C tiene su absorción y emisión en el espectro visible, con la banda prohibida más estrecha. A diferencia de los derivados ATC-A y B, el desplazamiento de Stokes es cercano al de las referencias [10] y [17], así como el coeficiente de extinción y el pico de absorción, siendo el que más se acerca a las características obtenidas por otros grupos de trabajo. Esto es indicativo de un material con propiedades asequibles para aplicaciones optoelectrónicas, especialmente para CSO al tener la absorción en el espectro visible.

Haciendo un repaso final, vemos que los tres derivados ATC tienen propiedades optoelectrónicas cercanas a las de otros grupos de investigación, con buenos rendimientos cuánticos y coeficientes de extinción. La energía de las bandas prohibidas son cercanas a las de otras referencias [10], [17], [60]. Se debe considerar que los compuestos ATC tienen la ventaja de poder ser sintetizados de manera mucho más sencilla, en menor tiempo y con mayores rendimientos de síntesis, lo que los hace mejores candidatos a la hora de elegirlos para la construcción de una CSO o algún otro dispositivo optoelectrónico.

3) PELÍCULAS DELGADAS

A continuación se muestran las isothermas que se obtuvieron para el depósito de las películas así como sus tasas de transferencia. Cabe mencionar que esto solo se realizó para los compuestos ATC-A y ATC-C debido a que la estructura de ATC-B no cumple con los requerimientos para esta técnica de deposición al no ser anfifílico.

ATC-A:

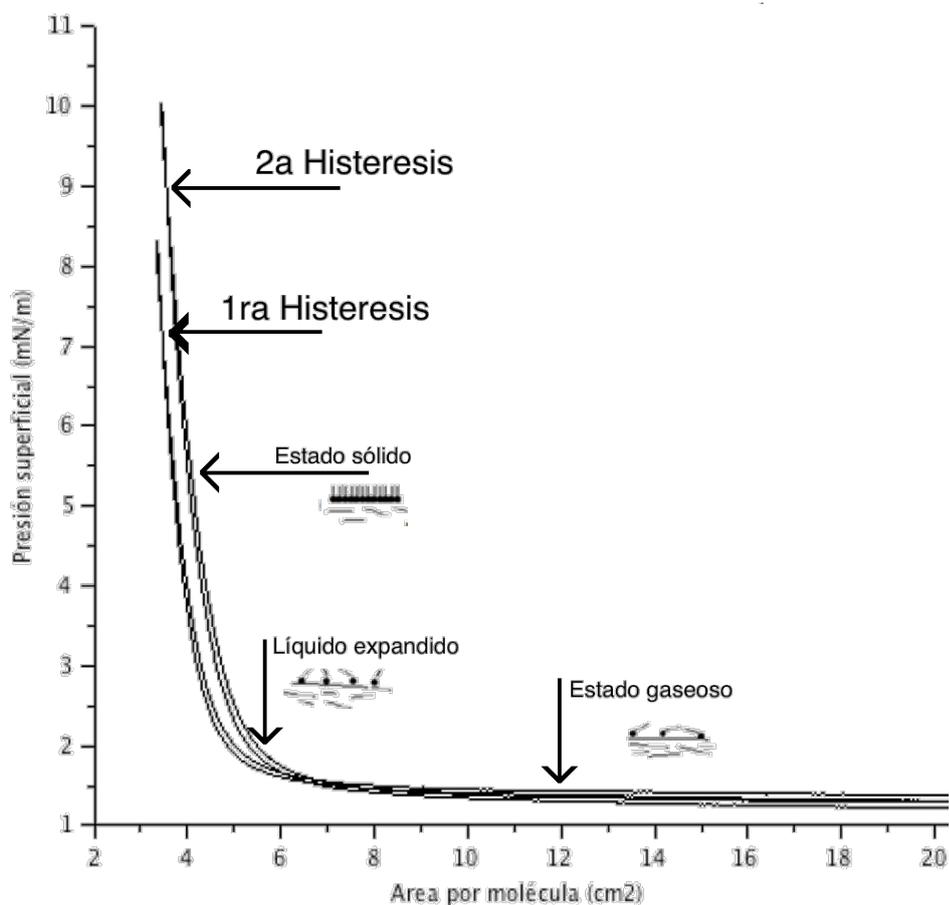


Figura 7 Isothermas de la histéresis del compuesto ATC-A

En la figura 7 se aprecia el cambio de fase gaseoso a sólido, pasando por líquido expandido, por debajo de los 4.5 cm^2 . Las dos histéresis muestran comportamiento elástico del compuesto al pasar por las mismas fases en aproximadamente las mismas áreas y presiones.

Pese a que se aprecia el cambio debajo de los 4.5 cm^2 y la histéresis en la isoterma (temperatura ambiente) reporta un comportamiento elástico, al tratar de crear la película el compuesto colapsaba⁴ provocando que la película se rompiera antes de terminar la deposición.

ATC-C:

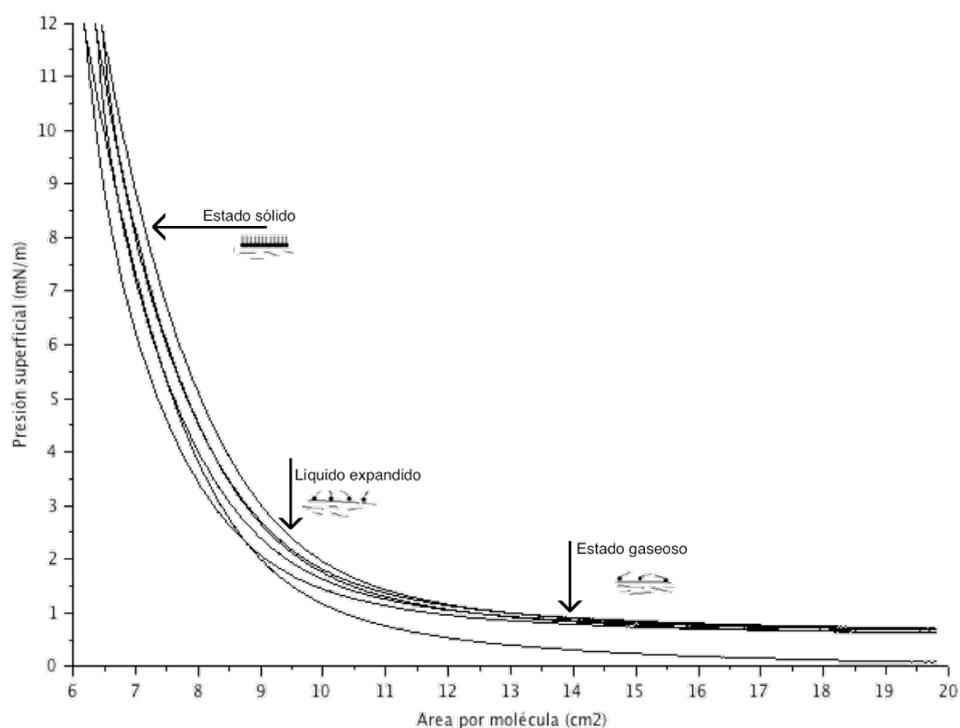


Figura 8 Isoterma de la histéresis del compuesto ATC-C

⁴ El colapso en los compuestos se da cuando las moléculas dejan de existir como una capa mono molecular ordenada y comienza a existir apilamiento desordenado.

En la figura 8 se puede apreciar el cambio de fase gaseoso a sólido, pasando por líquido expandido, por debajo de los 10 cm². Las tres histéresis muestran comportamiento elástico del compuesto al pasar por las fases aproximadamente en las mismas áreas y presiones aunque con menor presión en el estado gaseoso en la primera histéresis. Esto se debe a que las moléculas no recuperan completamente toda el área por molécula cuando las placas se abren pues no se mueven a su posición original, sin que esto signifique un comportamiento inelástico. Después de esto, se hizo un depósito sucesivo de 6 películas.

Se muestran las gráficas de transferencia de manera individual pues en ellas se puede ver como la razón de transferencia⁵ (R.T.) va disminuyendo conforme aumenta el número de capas (figuras 9 a 14).

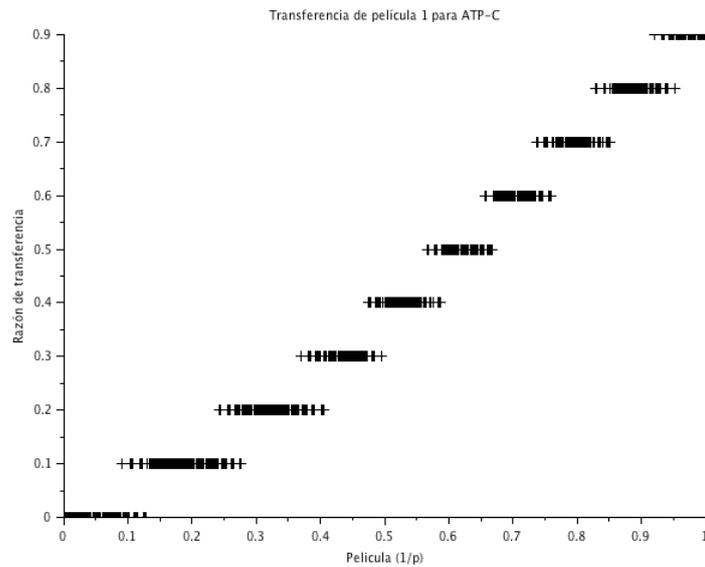


Figura 9 R.T. de capa 1

⁵ La razón de transferencia nos da información sobre la cantidad de material que se está depositando en comparación con el primer depósito. Por ello la primera transferencia es igual a 1.

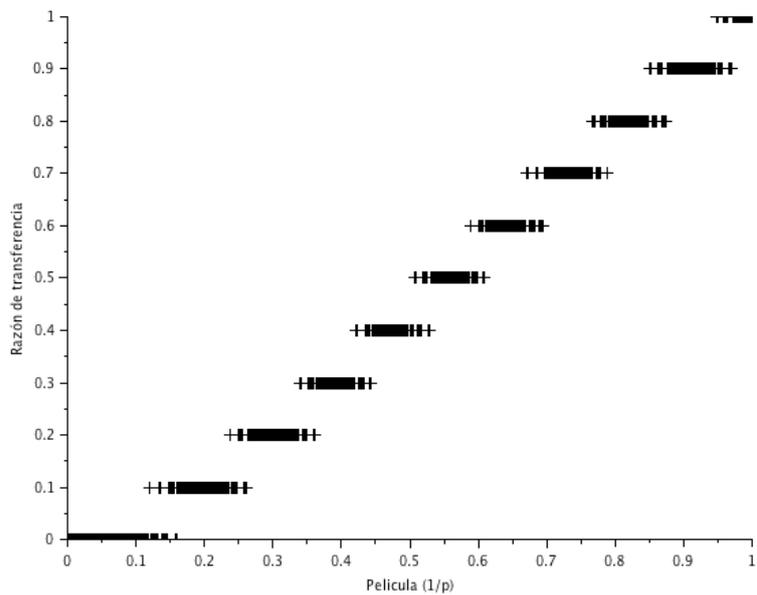


Figura 10 R.T. de capa 2

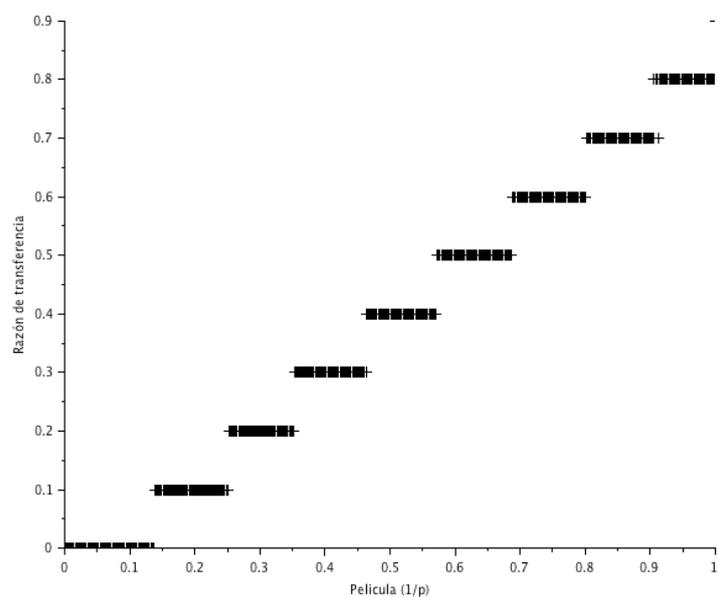


Figura 11 R.T. de capa 3

En las figuras 10 y 11 vemos que aun en la 3ª capa se tiene una buena transferencia al tener un 100% en la 2ª capa y un 80% en la 3ª.

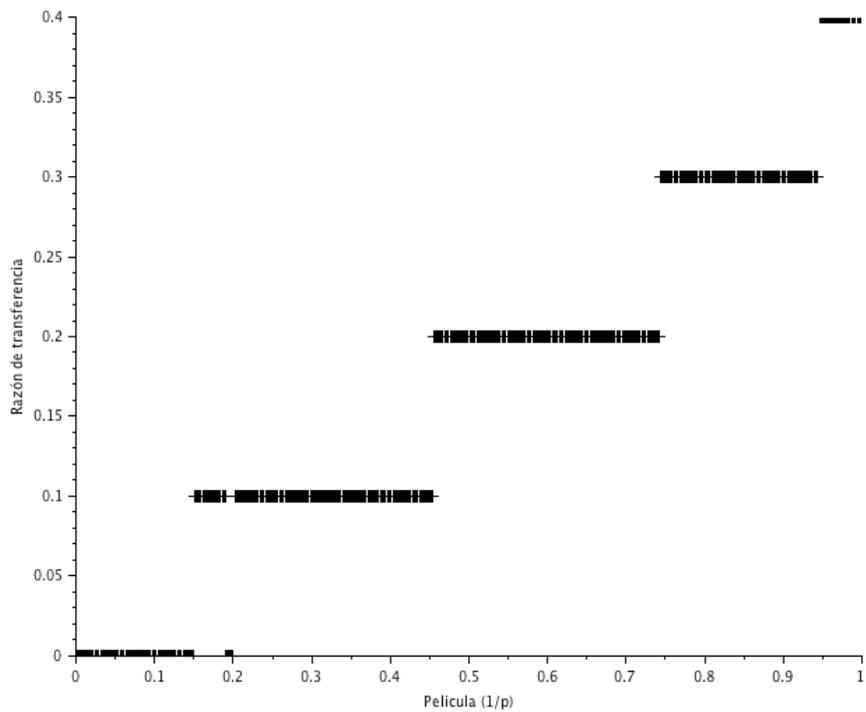


Figura 12 R.T para capa 4

A partir de la 4ª capa podemos ver que la razón de transferencia cayó por debajo de la mitad, teniendo una tasa de transferencia del 40% con respecto a la primera capa en las 4ª y 5ª capas (figuras 12 y 13) y finalmente para la 6ª capa ya solo se transfiere un 30% del compuesto con respecto a la primera capa (figura 14).

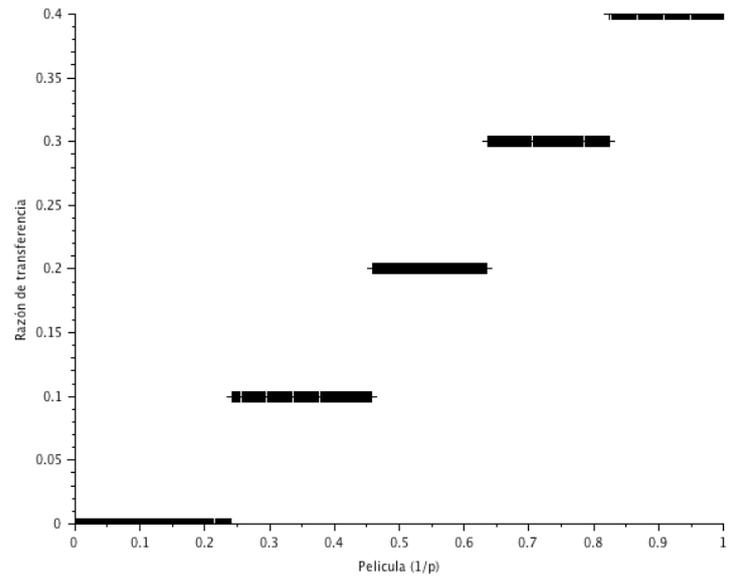


Figura 13 R.T para capa 5

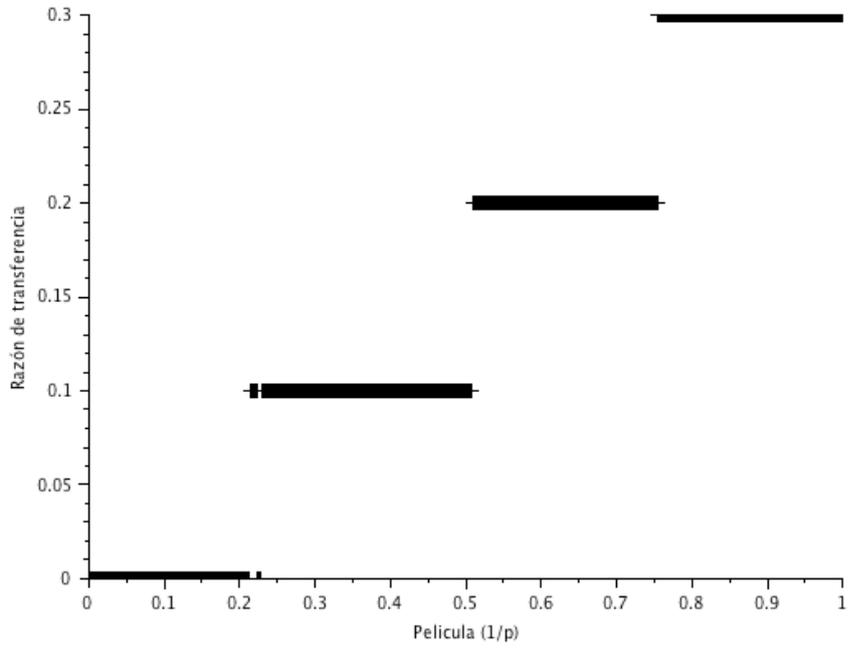


Figura 14 R.T para capa 6

Finalmente se obtuvo el espectro de absorción de la película con 6 capas, el cual se muestra en la figura 15.

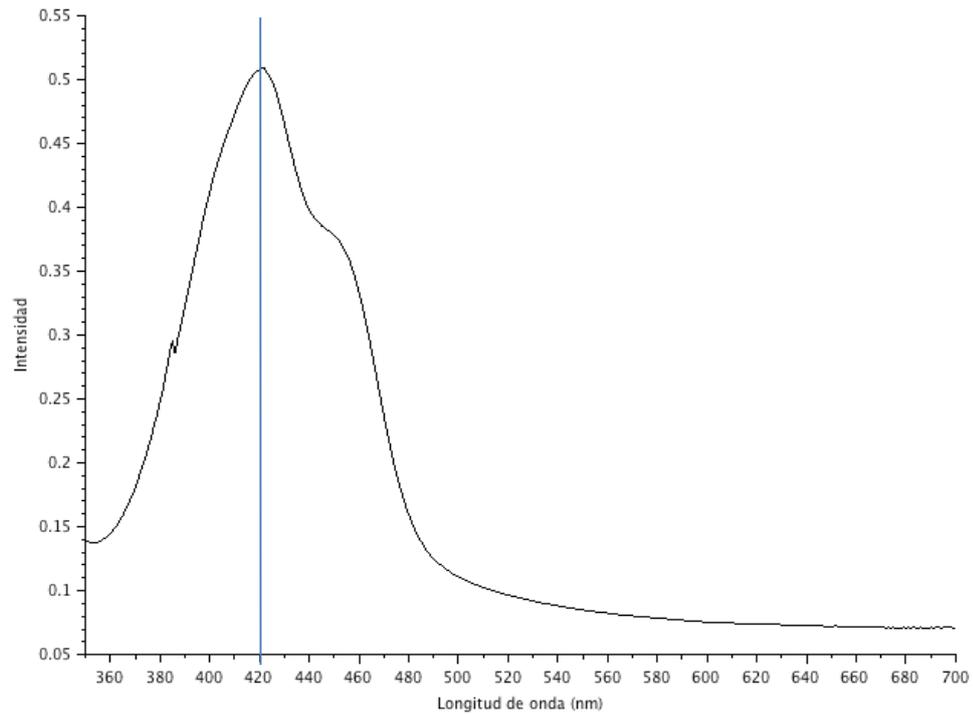


Figura 15 Espectro de absorción para ATC-C depositado en película delgada.

Se puede apreciar que el máximo de absorción está en 422 nm, mismo que corresponde al máximo de absorción que en disolución. Por otro lado el análisis TAUC muestra que la banda prohibida óptica disminuye hasta una energía de 2.3 eV, 16.23% menos con respecto a los 2.75 eV que mostraba en disolución.

4) ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los análisis de resultados se dividen por compuesto

ATC-A

Este es el compuesto con el mayor rendimiento cuántico, con una fluorescencia de aproximadamente el 31% de los fotones que inciden sobre él, lo que lo hace más fluorescente incluso comparado con los reportados en la literatura, indicando que gran parte de los fotones son reemitidos. El coeficiente de absorción molar es el más alto de los tres compuestos, atenuando mucho el paso de la luz a través de él.

Para su uso en CSO se puede considerar que energía de la banda prohibida es estrecha con un nivel de HOMO muy cercano a la función de trabajo del oro (-5.1 eV), haciéndolo adecuado para ser un material aceptor. El nivel LUMO está cerca de las funciones de trabajo del cesio (-2.14 eV) y el potasio (-2.29 eV), pudiendo ser un donador con electrodos de alguno de estos elementos. Sin embargo, su espectro de absorción nos dice que su aplicación podría estar mejor enfocada en otros dispositivos optoelectrónicos como OLED's.

No fue posible realizar película de este compuesto por medio de deposición Langmuir-Blodgett.

ATC-B

Este es el compuesto de menor rendimiento cuántico, reemitiendo apenas el 15.7% de los fotones que inciden sobre él. Su coeficiente de absorción es, al igual que con ATC-A, bastante alto: esto indica que atenúa considerablemente la intensidad lumínica que pasa por él.

La energía de la banda prohibida es la más pequeña de los tres compuestos, es decir, es el mejor semiconductor de los tres. Su nivel HOMO es muy cercano a la función de trabajo del Paladio (-5.6 eV) así como del Níquel (-5.35 eV), pudiendo ser un aceptor con alguno de estos electrodos. Su nivel LUMO es cercano al Bario (-2.7 eV), Litio (-2.93 eV), Calcio (-2.87 eV) y Potasio (-2.29 eV), pudiendo ser usado como donador con alguno de estos metales como electrodo. Al igual que con el anterior compuesto su espectro de absorción nos dice que su aplicación podría estar mejor enfocada en otros dispositivos optoelectrónicos.

No fue posible realizar película de este compuesto por medio de deposición Langmuir-Blodgett.

ATC-C

Para este compuesto se observa que es el de menor energía en la banda prohibida, indicando ser el que mayor viabilidad tiene para su uso en una CSO debido tanto a su estrecha banda prohibida y su absorción en el espectro visible. Su nivel HOMO es muy cercano a la función de trabajo del hierro (-4.81 eV) y del cobre (-4.7 eV) si planea ser usado como donador, sin embargo, su nivel LUMO es lejano a cualquier función de trabajo de un metal, siendo la más cercana la del cesio (-2.14 eV), siendo un material poco adecuado para su

aplicación como aceptor. Pese a que el rendimiento cuántico de este compuesto no es bajo, reemitiendo casi el 29% de los fotones, su coeficiente de extinción es muy bajo, por lo que no atenúa mucho la intensidad lumínica incidente, lo que indica poca permanencia del fotón en el material que podría reflejarse en una menor tasa de producción de excitones.

Para este compuesto se logró crear una película delgada mediante LB, donde el espectro de la figura 15 muestra una disminución en la banda prohibida óptica de manera considerable, en un 16.3%. Esta disminución puede ser explicada si nos referimos a los estudios hechos por De la Cerda, et al.,[18] quienes reportan apilamiento π para estos compuestos en estado sólido. El apilamiento π promueve la deslocalización electrónica reduciendo su banda prohibida y facilitando la transferencia electrónica.

5) CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Se estudiaron tres derivados 3-(4-aril-1,2,3-triazol-1-il)-cumarina mediante la caracterización de propiedades optoelectrónicas en las que se observan bandas prohibidas en disolución de entre 2.75 y 2.91 eV y para el caso del ATC-C una banda prohibida óptica de 2.3 eV en estado sólido. Al comparar con otros derivados de cumarina diseñados para su uso en CSO encontrados en la literatura, tenemos que estos compuestos tienen propiedades optoelectrónicas muy cercanas a ellos, principalmente en los niveles HOMO, LUMO y banda prohibida, así como su coeficiente de extinción pero con desplazamientos de Stokes considerablemente mejores. Para los compuestos ATC-A y B tenemos que su máximo pico de absorción en el UV cercano los hace buenos candidatos para otros dispositivos optoelectrónicos, además de celdas solares orgánicas.

Los coeficientes de extinción nos dicen que la probabilidad de interacción de los fotones dentro de los materiales ATC-A y ATC-B es muy alta, atenuando mucho la intensidad lumínica que pasa por ellos, siendo el ATC-A el que tiene el mayor rendimiento cuántico y por lo tanto en el que más fácil se desexcitan los electrones y menor tiempo ocupan el nivel LUMO. El ATC-C es considerablemente el mejor candidato para diseñar una CSO y ser usado como material aceptor debido a su baja banda prohibida tanto en disolución como en estado sólido.

Finalmente, se comprobó que estos tres compuestos tienen el potencial para formar parte de la capa activa de una CSO, y con el diseño correcto se espera que podría ser de alto rendimiento. La simplicidad y economía del método lo hace prometedor para el desarrollo de materiales para una CSO de bajo costo.

Este trabajo puede profundizarse más adicionando técnicas de depósito y caracterización para conocer mejor algunas propiedades tanto del compuesto como de las películas formadas por él. Para depositar películas que fueron

inaccesibles para el LB podrían ocuparse técnicas tales como evaporación física y spin-coating, adicionando técnicas de caracterización para las películas.

Entre las técnicas de caracterización que serían deseables para las películas se encuentran perfilometría para conocer el espesor; voltamperometría cíclica y resistencia de cuatro puntas para conocer mejor el perfil eléctrico de la película; y microscopía electrónica o de fuerza atómica para conocer su morfología. Adicional a esto, sería interesante comprobar el uso de estos materiales en una capa activa, construyendo una CSO y midiendo su perfil de eficiencia mediante AM 1.5, obteniendo sus curvas de voltaje y corriente para calcular su eficiencia de conversión.

El fin de este trabajo era estudiar una pequeña parte de un proyecto a mayor escala, por lo que los compuestos aquí presentados pueden ser estudiados con la finalidad de su uso en otras aplicaciones, sin embargo, para el proyecto para la construcción de celdas solares orgánicas con el uso de materiales push-pull se sabe ahora que la técnica de síntesis clic usada puede ser utilizada para la obtención de mejores materiales para el proyecto y los ya obtenidos pueden ser usados como materiales donadores o aceptores, por lo cual su implementación es el siguiente paso en el proyecto.

References

- [1] R. Barsky and L. Kilian, "Oil and the Macroeconomy Since the 1970s," *J. Econ. Perspect.*, vol. 18, no. 4, pp. 115–134, 2002.
- [2] Kristin Seyboth *et al.*, *Renewables 2016 Global Status Report*. 2016.
- [3] E. Martinot, "REN21 Renewables Global Futures Report," p. 76, 2013.
- [4] National Renewable Energy Laboratory, "Best Research-Cell Efficiencies," http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg. NREL, 2016.
- [5] S. Hideki, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, "Synthesis of Electrically-Conducting organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x," *J.C.S., Chem. Commun.*, pp. 1–5, 1977.
- [6] S. B. Darling and F. You, "The case for organic photovoltaics," *RSC Adv.*, vol. 3, pp. 17633–17648, 2013.
- [7] F. Bureš, "Fundamental aspects of property tuning in push–pull molecules," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 102, pp. 58826–58851, 2014.
- [8] J. Kim *et al.*, "Syntheses of PCDTBT containing tetrafluorobenzene as electron-withdrawing group with deep HOMO energy level and applications for photovoltaics," *Polym. (United Kingdom)*, vol. 102, pp. 84–91, 2016.
- [9] K. Kranthiraja *et al.*, "New benzodithiophene- and benzooxadiazole/benzothiadiazole-based donor-acceptor pi-conjugated polymers for organic photovoltaics," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 54, no. 17, pp. 2668–2679, 2016.
- [10] S. Kothavale, A. G. Jadhav, and N. Sekar, "Deep red emitting triphenylamine based coumarin-rhodamine hybrids with large Stokes shift and viscosity sensing: Synthesis, photophysical properties and DFT studies of their spirocyclic and open forms," *Dye. Pigment.*, vol. 137, pp. 329–341, 2017.
- [11] M. Nakashima, R. C. Clapp, and J. A. Sousa, "Benzocoumarins, a New Family of Laser Dyes," *Nature*, vol. 243, pp. 124–126, 1973.

- [12] W. Wu, Z. Cao, and Y. Zhao, “Theoretical studies on absorption, emission, and resonance Raman spectra of Coumarin 343 isomers,” *J. Chem. Phys.*, vol. 136, no. 11, p. 114305, 2012.
- [13] J. Li, I. Kondov, H. Wang, and M. Thoss, “Quantum dynamical simulation of photoinduced electron transfer processes in dye-semiconductor systems: theory and application to coumarin 343 at TiO₂,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 27, no. 13, p. 134202, Apr. 2015.
- [14] Y. H. Lee, J. Y. Park, S. Thogiti, R. Cheruku, and J. H. Kim, “Application of CBZ dimer, C343 and SQ dye as photosensitizers for pn-tandem DSCs,” *Electron. Mater. Lett.*, vol. 12, no. 4, pp. 524–529, 2016.
- [15] A. Morandeira, G. Boschloo, A. Hagfeldt, and L. Hammarström, “Photoinduced ultrafast dynamics of coumarin 343 sensitized p-type-nanostructured NiO films,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 41, pp. 19403–19410, 2005.
- [16] J. Wachtveitl, R. Huber, S. Spörlein, J. E. Moser, and M. Grätzel, “Ultrafast photoinduced electron transfer in coumarin 343 sensitized TiO₂-colloidal solution,” *Int. J. Photoenergy*, vol. 1, no. 3, pp. 153–155, 1999.
- [17] K. Hara *et al.*, “Molecular design of coumarin dyes for efficient dye-sensitized solar cells,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 2, pp. 597–606, 2003.
- [18] J. E. de la Cerda-Pedro *et al.*, “Engineering organic semiconducting solids. Multicomponent access to crystalline 3-(4-aryl-1,2,3-triazolyl)coumarins,” *CrystEngComm*, vol. 18, no. 29, pp. 5562–5571, 2016.
- [19] R. Williams, “Bequerel photovoltaic effect in binary compounds,” *J. Chem. Phys.*, vol. 32, no. 5, pp. 1505–1514, 1960.
- [20] H. Young and R. Freedman, *University physics with modern physics*. 2007.
- [21] P. W. Atkins, “Química Física,” *Ediciones Omega, S.A.* pp. 1–1018, 1999.

- [22] W. Cai, X. Gong, and Y. Cao, "Polymer solar cells: Recent development and possible routes for improvement in the performance," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, no. 2, pp. 114–127, 2010.
- [23] G. A. Chamberlain, "Organic solar cells: A review," *Sol. Cells*, vol. 8, no. 1, pp. 47–83, 1983.
- [24] C. W. Tang, "Two-layer organic photovoltaic cell," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no. 2, pp. 183–185, 1986.
- [25] H. Spanggaard and F. C. Krebs, "A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 83, no. 2–3, pp. 125–146, 2004.
- [26] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, "Polymer Photovoltaic Cells - Enhanced Efficiencies Via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions," *Science (80-.)*, vol. 270, no. 5243, pp. 1789–1791, 1995.
- [27] H. Choi and C. C. M. Mody, "The Long History of Molecular Electronics: Microelectronics Origins of Nanotechnology," *Soc. Stud. Sci.*, vol. 39, no. 1, pp. 11–50, 2009.
- [28] M. D. Archer and M. A. Green, *Clean electricity from photovoltaics*, vol. 4, no. 2. 2015.
- [29] G.-J. Wetzelaer, "Charge Transport and Recombination in Organic-Semiconductor Diodes," University of Groningen, 2014.
- [30] Z. Zhu *et al.*, "Design Rules for Efficient Organic Solar Cells," in *High-Efficient Low-Cost Photovoltaics: Recent Developments*, V. Petrova-Koch, R. Hezel, and A. Goetzberger, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009, pp. 195–222.
- [31] R. C. Jemison and R. D. McCullough, "Techniques for the molecular design of push-pull polymers towards enhanced organic photovoltaic performance," *ACS Symp. Ser.*, vol. 1161, pp. 71–109, 2014.
- [32] D. A. Skoog; F James Holler; Stanley R.; Crouch, *Principles of Instrumental analysis*, vol. 53. 2007.
- [33] B. Faust, "Ultraviolet/visible spectroscopy," in *Modern Chemical Techniques*, vol. 3, no. 1, 1997, pp. 92–115.

- [34] G. Gauglitz, "Ultraviolet and Visible Spectroscopy," in *Handbook of Analytical Techniques*, vol. 1–2, 2008, pp. 419–463.
- [35] A. M. Brouwer, "Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 83, no. 12, pp. 2213–2228, 2011.
- [36] C. Würth, M. Grabolle, J. Pauli, M. Spieles, and U. Resch-genger, "Relative and absolute determination of fluorescence quantum yields of transparent samples.," *Nat. Protoc.*, vol. 8, no. 8, pp. 1535–50, 2013.
- [37] N. J. Turro, V. Ramamurthy, and J. C. Scaiano., *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*. 2010.
- [38] M. Ohring, "Materials Science of Thin Films," *Mater. Sci.*, pp. 95–201, 2001.
- [39] K. Seshan, *Handbook of Thin Film Deposition*. 2012.
- [40] I. R. Peterson, "Langmuir-Blodgett films," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 23, no. 4, pp. 379–395, 1990.
- [41] A. Ulman, "PART TWO – LANGMUIR–BLODGETT FILMS," in *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, 1991, pp. 101–236.
- [42] A. Vogel, "Darstellung von Benzoessäure aus der Tonka-Bohne und aus den Meliloten - oder Steinklee - Blumen," *Ann. Phys.*, vol. 64, no. 2, pp. 161–166, 1820.
- [43] N. J.-B. G. Guibourt, *Histoire naturelle des drogues simples: ou cours d'histoire naturelle*, vol. 4. JB Bailli{è}re, 1851.
- [44] G. Guibourt, "Gaston Guibourt et les quinquinas: Bibliographie."
- [45] W. H. Perkin, "VI.- On the artificial production of coumarin and formation of its homologues," *J. Chem. Soc.*, vol. 21, pp. 53–63, 1868.
- [46] C. S. Lino, M. L. Taveira, G. S. B. Viana, and F. J. A. Matos, "Analgesic and antiinflammatory activities of *Justicia pectoralis* Jacq and its main constituents: Coumarin and umbelliferone," *Phyther. Res.*, vol. 11, no. 3, pp. 211–215, 1997.
- [47] L. K. A. M. Leal, A. A. G. Ferreira, G. A. Bezerra, F. J. A. Matos, and G. S. B. Viana, "Antinociceptive, anti-inflammatory and bronchodilator activities of Brazilian medicinal plants containing

coumarin: A comparative study,” *J. Ethnopharmacol.*, vol. 70, no. 2, pp. 151–159, 2000.

- [48] Na, “Ultraviolet -Visible Spectroscopy (UV),” *Rsc*, p. 68, 2014.
- [49] A. Ulman, *An introduction to ultrathin organic films : from Langmuir-Blodgett to self-assembly*. San Diego: Academic Press, 1991.
- [50] Z. Li, A. Zhu, and J. Yang, “One-Pot Three-Component Mild Synthesis of 2-Aryl-3-(9-alkylcarbazol-3-yl)thiazolin-4-ones,” *J. Heterocycl. Chem.*, vol. 49, no. Scheme 1, pp. 1458–1461, 2012.
- [51] Y. Zhao *et al.*, “Through-bond energy transfer cassettes based on coumarin–Bodipy/distyryl Bodipy dyads with efficient energy efficiencies and large pseudo-Stokes’ shifts,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 35, p. 13168, 2011.
- [52] S. Cook, A. Furube, and R. Katoh, “Analysis of the excited states of regioregular polythiophene P3HT,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 1, no. 2, pp. 294–299, 2008.
- [53] N. C. Greenham *et al.*, “Measurement of absolute photoluminescence quantum efficiencies in conjugated polymers,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 241, no. 1–2, pp. 89–96, 1995.
- [54] G. J. Hedley *et al.*, “Determining the optimum morphology in high-performance polymer-fullerene organic photovoltaic cells,” *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 2867, 2013.
- [55] M. Ariu, D. G. Lidzey, M. Sims, A. J. Cadby, P. A. Lane, and D. D. C. Bradley, “The effect of morphology on the temperature-dependent photoluminescence quantum efficiency of the conjugated polymer poly(9, 9-dioctylfluorene),” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 14, no. 42, pp. 9975–9986, Oct. 2002.
- [56] R. Englman and J. Jortner, “The energy gap law for radiationless transitions in large molecules,” *Mol. Phys.*, vol. 18, no. 2, pp. 145–164, 1970.
- [57] W. Siebrand, “On the relation between radiative and nonradiative transitions in molecules,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 9, no. 2, pp. 157–159, 1971.
- [58] M. Bixon, J. Jortner, J. Cortes, H. Heitele, and M. E. Michel-Beyerle,

“Energy Gap Law for Nonradiative and Radiative Charge Transfer in Isolated and in Solvated Supermolecules,” *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 30, pp. 7289–7299, 1994.

- [59] S. Dimitrov *et al.*, “Singlet Exciton Lifetimes in Conjugated Polymer Films for Organic Solar Cells,” *Polymers (Basel)*., vol. 8, no. 1, p. 14, 2016.
- [60] B. Liu, R. Wang, W. Mi, X. Li, and H. Yu, “Novel branched coumarin dyes for dye-sensitized solar cells: significant improvement in photovoltaic performance by simple structure modification,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 30, p. 15379, 2012.
- [61] A. Buckley, *Organic light-emitting diodes (OLEDs). Materials, devices and applications*. Philadelphia: Woodhead Publishing Limited, 2013.